

· 电子信息材料与器件 ·

掺杂剂对聚苯胺/二氧化钛复合薄膜氨敏特性的影响

蒋亚东, 陈璇, 太惠玲, 谢光忠, 杜晓松

(电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】室温条件下,采用平面叉指电极式器件,运用原位化学氧化聚合和静电力自组装相结合的方法分别制备了盐酸掺杂和对甲苯磺酸掺杂聚苯胺/纳米二氧化钛(PANI/TiO₂)复合薄膜气体传感器,并通过电子扫描显微镜(SEM)对薄膜进行了分析表征,研究了其在常温下对NH₃气的敏感特性。实验结果表明,盐酸掺杂PANI/TiO₂复合薄膜较对甲苯磺酸掺杂PANI/TiO₂薄膜具有更好的灵敏度和响应恢复特性以及更好的稳定性。该研究有助于开发低功耗、高灵敏度的NH₃气体传感器。

关键词 复合薄膜; 气体传感器; 盐酸; NH₃; PANI/TiO₂; 对甲苯磺酸
中图分类号 TP212 **文献标识码** A

Effect of Dopants on the NH₃-Sensitive Characteristics of Polyaniline-Titanium Dioxide Composite Thin Films

JIANG Ya-dong, CHEN Xuan, TAI Hui-ling, XIE Guang-zhong, and DU Xiao-song

(School of Optoelectronic Information, University Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract With planar interdigitated electrodes, polyaniline-titanium dioxide (PANI/TiO₂) composite thin film gas sensor doped by hydrochloric acid and para toluene sulfonic acid (PTSA) respectively were prepared by combining in situ chemical oxidation polymerization and electrostatic self-assembly technique at the room temperature. The film characterized by scanning electron microscope (SEM). The sensitive properties of sensors to NH₃ at room temperature were studied. The results show that the sensitivity, response and recovery characteristic, and the stability of PANI/TiO₂ composite thin film doped by hydrochloric acid are superior to that of PANI/TiO₂ composite thin film doped by PTSA. This study is helpful for the development of are NH₃ sensitive device with low cost and high sensitivity.

Key words composite thin film; gas sensor; hydrochloric acid; NH₃; PANI/TiO₂; PTSA

聚合物气敏材料与其他气敏材料如无机半导体材料相比,具有价格低廉、制备工艺简单、可在室温下使用等很多优点。其中聚苯胺(PANI)自身由于单体原料易得、合成方法简单、具有优异的物理化学特性和很好的稳定性以及相对好的可加工性能等优点^[1],成为近年来气敏材料研究的热点。但由于导电聚合物的高度有序结构可能使气体的吸附和脱吸附较慢,因此,为了充分发挥导电聚合物和无机气敏材料的优点,将聚合物/无机复合材料用于制作气敏元件^[2]。

苯胺聚合^[3-4]可以通过电化学方法和化学合成法制得,其中化学合成法最为常见^[5]。聚苯胺的化

学合成法是指在苯胺溶液中,直接加入氧化剂,在酸性介质中使苯胺单体发生氧化聚合。研究表明,苯胺在酸性介质中聚合一般都能得到聚苯胺,并且具有较高的电导率。由于无机酸分子较小,容易扩散,掺杂过程容易且控制简单,但是无机酸掺杂的聚苯胺的可溶性和稳定性普遍较差。而用尺寸较大的有机酸掺杂,利用有机酸对阴离子的表面活性剂作用,诱导聚苯胺融解,可以得到溶解性能好的导电聚苯胺。本文运用原位化学氧化聚合和静电力自组装相结合的方法,分别以盐酸、对甲苯磺酸作为掺杂剂,(NH₄)₂S₂O₈^[6-8]作为氧化剂制备了导电的聚苯胺/纳米二氧化钛(PANI/TiO₂)^[9]复合薄膜,并研究了其在室温条件下两种薄膜对NH₃的敏感特性。

收稿日期: 2007-06-12; 收稿日期: 2007-06-18

基金项目: 国家杰出青年科学基金(60425101)

作者简介: 蒋亚东(1964-),男,博士,教授,博士生导师,长江学者,主要从事电子聚合物及器件、敏感材料及传感器等方面的研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料有聚二烯丙基氯化铵(PDDA)、聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)、TiO₂溶胶(5 wt%)、盐酸、对甲苯磺酸、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)。

1.2 薄膜制备

1.2.1 平面叉指电极的预处理

配好1%PDDA溶液和PSS溶液(2 mg/ml)并超声15 min。将平面叉指电极式器件放入PDDA水溶液中浸泡15 min,取出后用去离子水洗涤,氮气吹干,此时基片表面呈正电性;再将基片浸入PSS溶液中15 min,取出后用去离子水洗涤并吹干,此时基片表面呈负电性。

1.2.2 复合薄膜的制备

取一定量浓HCl稀释至0.2 mol/L,配置0.125 4 g (NH₄)₂S₂O₈溶于10 ml HCl溶液中;用移液管取0.2 ml TiO₂溶胶,加去离子水稀释至0.1 wt%;取20 ml HCl溶液与TiO₂溶胶溶液混合,超声15 min;室温条件下,在超声过的TiO₂溶胶与HCl混合溶液中逐滴加入0.1 ml苯胺单体。为避免苯胺单体快速氧化,应在避光条件下进行。待混合液由透明逐渐变为淡蓝色,最终变为深蓝色时用0.45 μm的有机过滤器过滤。运用芬兰KSV公司的KSV-5000型自组装系统制备HCl掺杂PANI/TiO₂自组装纳米复合薄膜。将预处理后的平面叉指电极浸入到HCl掺杂PANI/TiO₂滤液中,反应20 min,取出基片,在空气中自然晾干后放置在纯净的氮气中保存。

同时,为了比较HCl掺杂与PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜的敏感特性,在相同的实验条件下制备了PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜,将上述过程中的盐酸全部换为PTSA,实验过程同上所述。

1.3 薄膜表征和特性测试

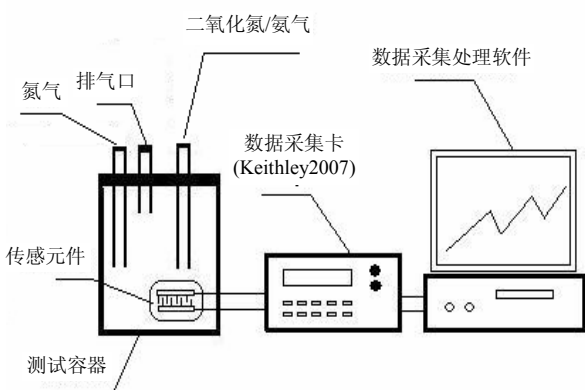


图1 气体传感器特性测试装置

为得到快速、准确的气体传感器响应值,构建

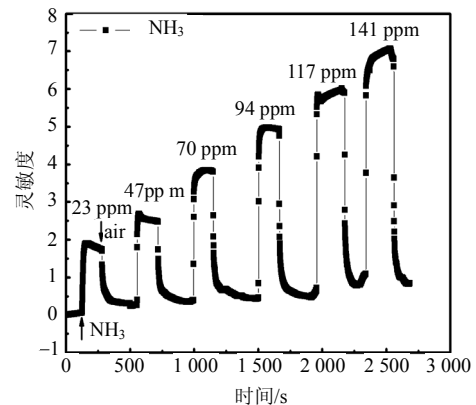
了如图1所示的气体传感器特性测试装置。测试气体为NH₃标气(浓度500 ppm),由西南气体研究所提供。在大气、室温环境下,用Keithley 2700数据采集表及控制数据采集的计算机对制备的HCl、PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜的NH₃响应恢复特性以及NH₃重复性以进行了测试;用扫描电镜(SEM)对薄膜的表面形貌进行了分析和测试。

2 结果和讨论

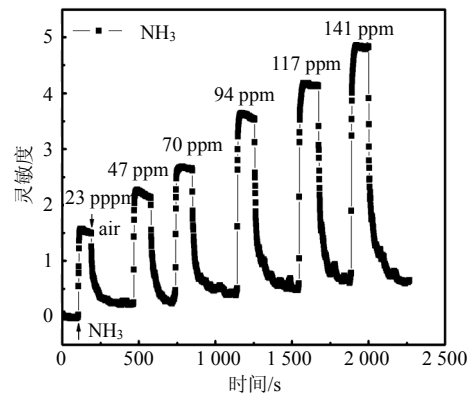
定义气敏元件灵敏度为 $(R_s - R_0)/R_0$,其中 R_0 表示传感器在正常空气条件下的初始电阻值, R_s 表示传感器在一定浓度检测气体中的稳态响应值;定义响应(恢复)时间为从传感器接触(脱离)被检测气体至其电阻值变化值的63.2%所用的时间。传感器的气敏特性测试在空气中进行,环境温度25℃,相对湿度55% R.H.。

2.1 NH₃响应恢复特性

室温条件下,将制备好的盐酸掺杂和对甲苯磺酸掺杂PANI/TiO₂复合薄膜气体传感器放入测试腔中,通入不同浓度的NH₃气体,测试了其响应恢复特性,如图2a和图2b所示。



a. 盐酸掺杂



b. 甲苯磺酸掺杂

图2 盐酸掺杂和对甲苯磺酸掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对不同浓度NH₃气体的响应-恢复特性

实验发现,当NH₃气体通入时,HCl掺杂和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器的电阻均急剧上升,响应很快,这是由于气体在薄膜表面发生了吸附效应。随着时间的增加,电阻增大,响应变慢,这是由于气体在薄膜内发生了较慢的体扩散。而刚脱离气体环境时,电阻立即下降,恢复较快。聚苯胺是P型半导体,而TiO₂为典型的N型半导体材料,将聚苯胺与TiO₂进行复合,当接触到还原性气体氨气时,由于p-n异质结的存在,使得电子从TiO₂转移聚苯胺,在TiO₂表面形成了正电荷耗尽层,从而导致了复合材料对氨气的活化能和物理吸附焓的降低^[10]。室温下,HCl掺杂和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对不同浓度NH₃的响应时间(T₁)及恢复时间(T₂)如表1所示。由表可知,HCl掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对NH₃的响应及恢复均比PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器要快,尤其恢复时间要快得多。

表1 室温下, HCl掺杂和对甲苯磺酸掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对不同浓度NH₃气体的响应时间(T₁)及恢复时间(T₂)

NH ₃ 浓度 /ppm	T ₁ /s		T ₂ /s	
	HCl掺杂 PANI/TiO ₂	PTSA掺杂 PANI/TiO ₂	HCl掺杂 PANI/TiO ₂	PTSA掺杂 PANI/TiO ₂
23	6	4	11	22
47	2	2	6	12
70	2	4	4	13
94	3	2	4	19
117	1	3	4	31
141	1	2	3	42

2.2 NH₃重复性

HCl掺杂和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对23 ppmNH₃的重复特性分别如图3a和图3b所示。由图可见,在室温条件下,HCl掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对23 ppmNH₃气体重复性均比较理想。

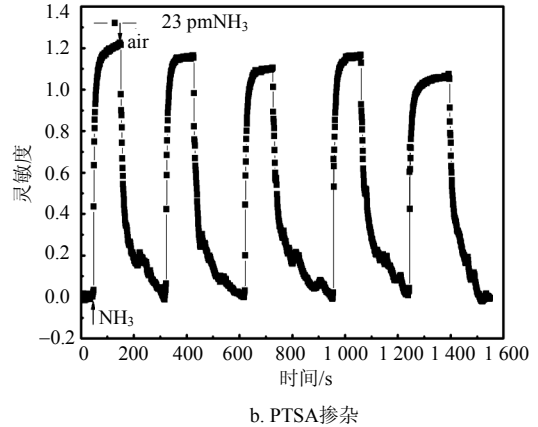
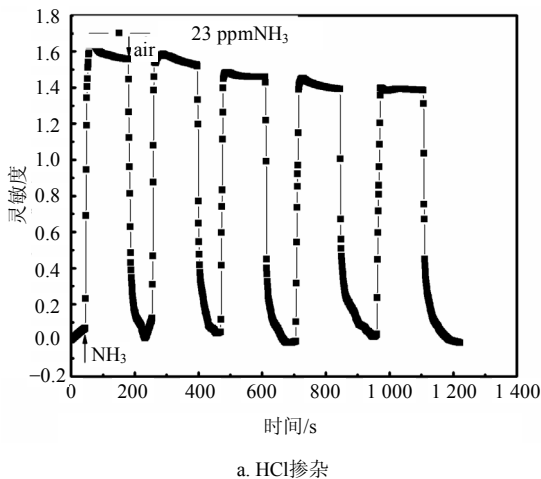


图3 室温下HCl掺杂和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜传感器对23 ppmNH₃气体的重复性

2.3 电镜表面形貌分析(SEM)

对制备的HCl掺杂和PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜进行SEM扫描电镜分析,结果如图4a和4b所示。HCl掺杂PANI/TiO₂复合薄膜表面呈现网状结构,而PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜呈现片状结构,存在许多小孔。比较两图发现,HCl掺杂PANI/TiO₂复合薄膜的网状结构更有利于气体在多孔结构中进行吸附和解析,从而在宏观上表现出更好的灵敏性。

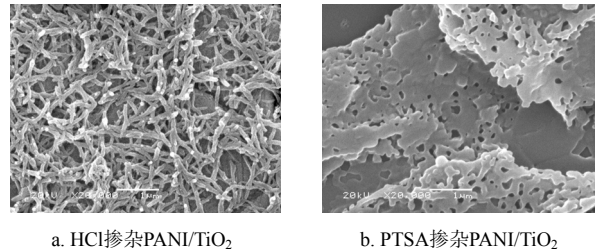


图4 HCl掺杂与PTSA掺杂PANI/TiO₂复合薄膜的表面形貌

3 结论

室温下,分别以无机小分子酸HCl和有机酸PTSA作为掺杂剂,通过氧化剂(NH₄)₂S₂O₈使苯胺单体在纳米二氧化钛溶胶中发生化学氧化聚合反应,结合自组装技术制备出PANI/TiO₂复合薄膜气体传感器,分别研究了其对NH₃的敏感特性。实验结果表明,使用HCl掺杂制备的PANI/TiO₂复合薄膜比PTSA掺杂制备的PANI/TiO₂复合薄膜呈现出更好的气敏特性及更快的响应恢复时间。这一研究有助于开发低功耗、快速响应的NH₃传感器。

参 考 文 献

[1] 陈友记,李 扬,杨慕杰. 高分子及其复合物气敏材料的研究进展[J]. 科技通报, 2005, 21(2): 226-287.
Chen You-si, LI Yang, YANG Mu-jie. The development of gas sensitive polymer and polymer composite[J]. Bulletin of Science and Technology, 2005, 21(2): 226-287.

- [2] 耿丽娜, 王淑荣, 李 鹏, 等. 聚吡咯/二氧化锡杂化材料的制备及气敏性研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(7): 977-981.
GENG Li-na, WANG Shu-rong, LI Peng, et al. Preparation and gas sensitivity study of polypyrrole/tin oxide hybrid material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(7): 977-981.
- [3] KOBAYASHI T, YONEVAMA N, TAMURA H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes[J]. Electroanal Chem, 1984, (177): 281-291.
- [4] M acD ia rm id A G, MU S L, SOMASIRIN L D, et al. Electrochemical characteristics of "polyaniline" cathodes and anodes in aqueous electrolytes[J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, (121): 187-190.
- [5] 张清华, 王献红, 景遐斌. 聚苯胺的合成及其光谱特性[J]. 化学世界, 2001, (5): 242-243.
ZHANG Qing-hua, WANG Xian-hong, JING Xia-bin. Synthesis of Polyaniline and its spectra properties[J]. Chemical World, 2001, (5): 242-243.
- [6] SU Shi-jian, NORIYUKI K. Synthesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system[J]. Synthetic Metals, 2000, 108: 212-221.
- [7] HABA Y, SEGAL E, NARKIS M, et al. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion[J]. Synthetic Metals, 1999, 106: 59-66.
- [8] 周震涛, 刘 芳, 杨洪业, 等. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系聚苯胺合成、结构与性能研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1995, 23(2): 47-51.
ZHOU Zhen-tao, LIU Fang, YANG Hong-ye, et al. Studies on the synthesis, structure and properties of Polyaniline in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ system[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 1995, 23(2): 47-51.
- [9] 苏碧桃, 敏世雄, 余世雄, 等. 导电聚苯胺/ TiO_2 复合纳米纤维的制备和表征[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2006, 44(4): 67-70.
SU Bi-tao, MIN Shi-xiong, YU Shi-xiong, et al. Synthesis and characterization of conductive polyaniline/ TiO_2 composite nanofibers[J]. Journal of Northwest Normal University(Natural Science Edition), 2006, 44(4): 67-70.
- [10] EVANS P, EWEN R J, COLIN L, et al. Novel composite organic inorganic semiconductor sensors for the quantitative detection of target organic vapour[J]. Journal of Material Chemistry, 1996, 6(3): 289-294.

编辑 漆 蓉

(上接第726页)

3 结 束 语

本文研究了突触噪声和离子通道噪声同时作用时, 非线性积分点火模型的相干共振现象。研究表明, 突触噪声和离子通道噪声均可以触发神经元的自发点火; 但两种噪声对神经元自发电火的影响不一样, 突触噪声使神经元自发电火更具有随机性, 而离子通道噪声使神经元点火具有相关性。本文的结论对在噪声环境中的神经动力学研究有一定的理论和临床意义。

参 考 文 献

- [1] HODGKIN A L, HUXLEY A F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve[J]. J Physiol, 1952, 10: 500-544.
- [2] KEENER J, SNEYD J. Mathematical physiology[M]. Germany: Springer, 1998.
- [3] LECAR H, NOSSAL R. Theory of threshold fluctuations in nerves. I relationships between electrical noise and fluctuations in axon firing[J]. J Physiol, 1971, 11: 1048-1067.
- [4] WHITE J A, RUBINSTEIN J T, KAY A R. Channel noise in neurons[J]. Trends Neurosci, 2000, 23: 131-137.
- [5] LINDER B, GARCIA-OJALVO J, NEIMAN A, et al. Effects of noise in excitable systems[J]. Physics Reports, 2004, 392: 321-424.
- [6] LONGTIN A, CHIALVO D R. Stochastic and deterministic resonances for excitable system[J]. Phys Rev Lett, 1998, 391: 4012-4015.
- [7] BENJAMIN L, SCHIMANSKY-GEIER L, LONGTIN A, et al. Maximizing spike train coherence or incoherence in the leaky integrate-and-fire model[J]. Phys Rev E, 2002, 66: 031916/1-6.
- [8] MARCIN K, MICHAEL S, PETER T, et al. Neuron firing in driven nonlinear integrate-and-fire models[J]. Mathematical Biosciences, 2007, 207: 302-311.
- [9] MCNAMARA B, KURT W. Theory of stochastic resonance[J]. Phys Rev A, 1989, 39: 4854-4869.
- [10] REIMANN P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium[J]. Physics Reports, 2002, 362: 257-265.
- [11] GOU Feng, ZHOU Yu-rong, JIANG Shi-qi, et al. Stochastic resonance in a mono-stable system with multiplicative and additive noise[J]. J Phys A Gen, 2006, 39: 13861-13868.

编辑 税 红