

聚吡咯/二氧化锡杂化材料的制备及气敏性研究

耿丽娜 王淑荣 李 鹏 赵英强 张守民 吴世华*

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 化学氧化法制备了聚吡咯(PPy), 并进行了元素分析、TG-DTA 分析、FTIR 测试。讨论了氧化剂用量对 PPy 气敏性的影响。用机械共混法制备了含不同聚吡咯的聚吡咯/二氧化锡杂化材料, 研究其低温下对有毒气体 NH_3 、 H_2S 、 NO 的敏感性。结果表明, 相同条件下聚吡咯/二氧化锡杂化材料的气敏性和稳定性均优于聚吡咯、二氧化锡。60 °C 时, 当聚吡咯/二氧化锡杂化材料中聚吡咯的质量分数为 5% 时, 其对体积分数为 0.05% 的 H_2S 的灵敏度(V_g/V_0)达到了 104.52, 且响应恢复时间短。文章讨论了气体与敏感元件的相互作用机制。这一研究有助于开发低能耗、灵敏度高的气敏元件。

关键词: 聚吡咯; 二氧化锡; 杂化材料; 气敏性; 气敏元件

中图分类号: O614.43·2; TP212

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0977-05

Preparation and Gas Sensitivity Study of Polypyrrole/Tin Oxide Hybrid Material

GENG Li-Na WANG Shu-Rong LI Peng ZHAO Ying-Qiang ZHANG Shou-Min WU Shi-Hua*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Polypyrrole (PPy) was prepared by chemical oxidation polymerization and characterized by elemental analysis, TG-DTA and FTIR. The influence of oxidant amount on PPy gas sensitivity was discussed. PPy/SnO₂ hybrid materials with different PPy content were prepared by mechanical mixing, and the sensitivities of the hybrids to toxic gases NH_3 , H_2S , NO at low temperature were studied. The result showed that the sensitivity and stability of the hybrid materials were superior to those of PPy and SnO₂ under the same conditions. At 60 °C, the sensitivity of PPy/SnO₂ containing 5% PPy by mass to 0.05% H_2S by volume reached to 104.52, and the response-recovery time was very short. The interaction mechanism between gases and sensors was also discussed.

Key words: polypyrrole; tin oxide; hybrid material; gas sensitivity; gas sensor

0 引 言

进入新世纪, 人类对生存环境的要求越来越高, 使得气体传感器的研究日益重要。目前在气体传感器的研究及开发上存在的主要问题是高灵敏度、常温化、快速响应不能同时满足。金属氧化物类气敏元件(SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO)的研制以及对易燃、易爆、有毒气体的气敏性研究已有广泛报道^[1-4], 但其存在着操作温度高(350~450 °C)^[5,6]、耗能高、有安全隐患、选择性不好等缺陷。有机半导体如聚吡咯、聚苯胺、酞菁

等在常温对特定气体就有敏感性^[7]。由于聚吡咯制备方便, 相对稳定性较好, 所以研究较多。但由于聚吡咯的高度有序结构使得气体的吸附、脱吸附很慢, 导致其对气体的响应、恢复时间较长, 变化范围在几分钟至一百分钟^[7,8], 大大降低了它的使用价值。

为充分发挥有机、无机材料的优点, 将有机/无机杂化材料用于敏感元件的研究早已有报道^[9]。对于气敏元件的研究, Benjamin 等^[10]报道了聚吡咯(及其衍生物)/二氧化锡杂化材料在室温下对有机蒸气(如甲醇、乙酸乙酯等)敏感性。Suri 等^[11]制备了聚吡

收稿日期: 2004-11-08。收修改稿日期: 2005-01-23。

*通讯联系人。E-mail: wushh@nankai.edu.cn

第一作者: 耿丽娜, 女, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 有机/无机杂化材料、敏感元件的研究。

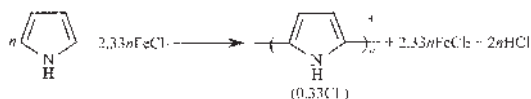
咯/氧化铁的杂化材料,并研究其气敏、湿敏性质。然而国内在这方面的研究尚未见报道。本文用机械共混法制备了聚吡咯/二氧化锡的杂化材料,首次研究其在低温下对有毒气体 NH_3 、 H_2S 、 NO 的敏感性,并与聚吡咯、二氧化锡作对比,最后讨论了敏感机理。

1 实验部分

1.1 聚吡咯(PPy)的制备及分析

将吡咯(Py)减压蒸馏,收集产物,将其放入装有 0.4 nm 分子筛的干燥器中,于 0~4 °C 下蔽光保存,备用。

以无水 FeCl_3 为氧化剂,化学氧化法制备聚吡咯,按如下反应进行^[12]:



实验操作如下:在配有冷凝管的圆底烧瓶中加入 50 mL 无水乙醚,搅拌下加入一定量无水 FeCl_3 ,通 N_2 气 20~30 min,再用注射器注入 Py(FeCl_3 与 Py 的物质的量之比分别为 1:1,2:1,3:1,4:1,5:1),在 N_2 气氛中反应 1.5 h,过滤得 PPy 黑色固体,将产物用蒸馏水洗涤至中性,再用无水甲醇洗两次,室温下真空干燥 24 h。

制备的 PPy 用 FTIR(用 Nicolet Avatar 360 FTIR 红外光谱仪、KBr 压片法)、TG-DTA 分析(ZRY-2P 型热分析仪)、元素分析(C、H、N 分析用德国仪器 Elementar Vario EL, Cl 用化学方法分析)等方法进行表征。

1.2 PPy/SnO₂ 杂化材料的制备

用机械共混法制备 PPy/SnO₂ 杂化材料,所用 SnO₂ 为天津市化学试剂三厂产品(分析纯,粒径为 14.8 nm),PPy 为 FeCl_3 与 Py 的物质的量之比等于 3:1 时所得到的产物,杂化材料中 PPy 的质量分数分别为 1%、3%、5%、10%、20%、30%。

1.3 气敏性测试

将制备的 PPy、PPy/SnO₂ 杂化材料及 SnO₂ 制成旁热式气敏元件,分别在室温、60 °C 下用电压检测法进行气敏测试。取样电阻为 4.7 MΩ,环境湿度为 60%。响应(恢复)时间为从气敏元件接触(脱离)被测气体至其电压值变化为 $|V_a - V_g|$ 值的 90% 所用的时间,灵敏度用 S_n (或 S_p)表示。 (S_n, S_p) 分别代表 n、p 型半导体的灵敏度, $S_n = V_g / V_a$, $S_p = V_a / V_g$, V_g, V_a 分别代表元件在测试气氛及洁净空气中的稳态电压值)。

NH_3 、 H_2S 、 NO 自行制备,实验中所用气体体积分数分别为 0.1% NH_3 、0.05% H_2S 、0.1% NO 。

2 结果与讨论

2.1 PPy 测试分析

图 1 是 PPy (FeCl_3 与 Py 的物质的量之比为 3:1 所得产物) 的 FTIR 图,我们看到,在 1540 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 处有 PPy 的特征吸收,3400 cm^{-1} 处的谱带是 NH 的伸缩振动吸收峰。

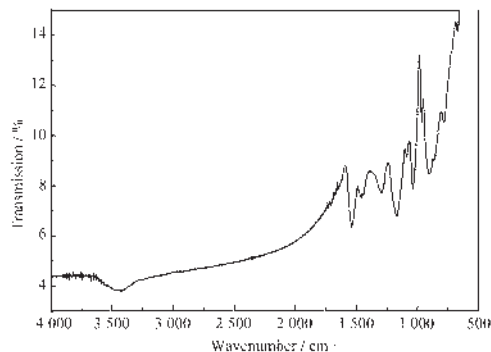


图 1 PPy 的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectrum of PPy

在空气中对 PPy 进行 TG-DTA 分析(图 2),升温速度为 10 °C·min⁻¹。由图 2 可见在 100 °C 附近有一次热失重,这是水的蒸发,在 250~300 °C 处开始有第二次热失重,这是由于 PPy 发生热分解,到 500 °C 以后呈水平状态,这表明 PPy 热分解完全。

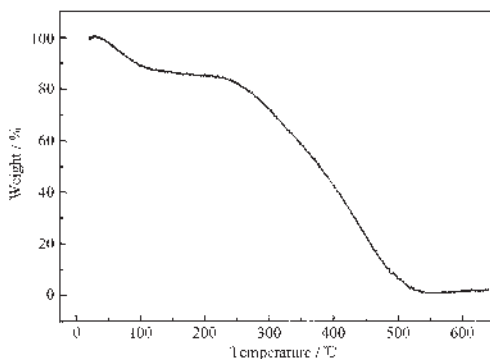


图 2 PPy 的 TG 曲线

Fig.2 TG curve of PPy

元素分析结果是:C 48.35%,H 3.63%,N 12.94%, Cl 14.14% ($\text{C}_{4.03}\text{H}_{3.63}\text{N}_{0.92}\text{Cl}_{0.4}$),样品中 Cl^- 为掺杂阴离子,本实验中 FeCl_3 不但是吡咯聚合的氧化剂,同时 Cl^- 又可作为聚吡咯的掺杂剂。

2.2 元件气敏性能

2.2.1 FeCl_3 用量对 PPy 气敏性的影响

吡咯(Py)在氧化剂的存在下很快氧化成 PPy,但

是未掺杂(即本征态)的 PPy 没有气敏性,它必须经合适的掺杂剂掺杂才会有气敏性。实验中选用 FeCl₃ 做氧化剂,所得产物为 Cl-掺杂的聚吡咯。图 3 为室温下 FeCl₃ 用量对 PPy 气敏性影响的关系图。当 FeCl₃ 与 Py 物质的量之比为 1:1,2:1 时,PPy 对 NH₃、H₂S、NO 都没有气敏性;当 FeCl₃ 与 Py 物质的量之比超过 3:1 时才表现出气敏性,随着 FeCl₃ 用量的增加 PPy 对特定气体气敏性几乎没有增加。所以我们选择 FeCl₃ 与 Py 物质的量之比为 3:1 所得的 PPy 进行 PPy、SnO₂、PPy/SnO₂ 三者气敏性能的比较实验。

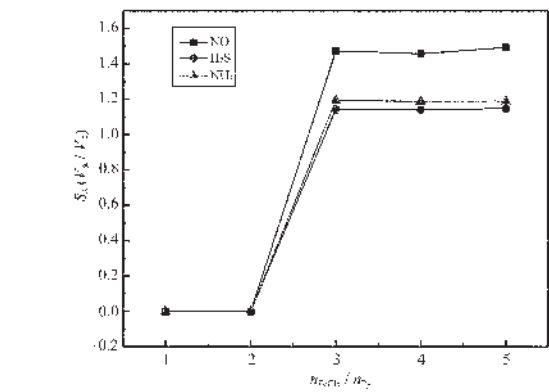


图 3 $n_{\text{FeCl}_3}/n_{\text{Py}}$ 对 PPy 气敏性的影响(室温)

Fig.3 Influence of $n_{\text{FeCl}_3}/n_{\text{Py}}$ on PPy sensitivity (at room temperature)

2.2.2 PPy 含量与杂化材料气敏性的关系

室温下,测试不同 PPy 含量的杂化材料(PPy 的

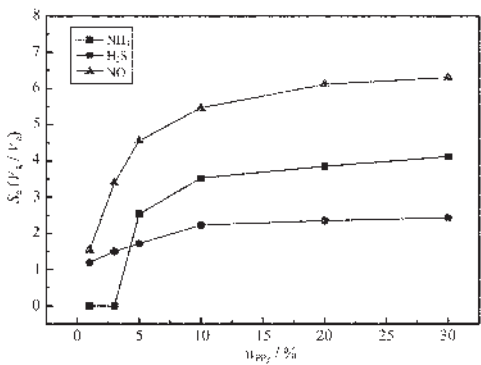


图 4 室温下 NH₃、H₂S、NO 中杂化材料灵敏度随 PPy 百分含量的变化

Fig.4 Variation of sensitivity with concentration of PPy in NH₃, H₂S, NO at room temperature

质量分数分别为 1%、3%、5%、10%、20%、30%)对 0.1% NH₃、0.05% H₂S、0.1% NO 的气敏性。由图 4 可见,对于不同 PPy 含量的杂化材料,在特定的测试气氛中,当 PPy 含量从 0 增加到 10%时,杂化材料的灵敏度显著增加,但当 PPy 含量超过 10%时,随着 PPy 含量进一步增加,其灵敏度增加趋于缓慢,甚至没有增加。

2.2.3 PPy、SnO₂、PPy/SnO₂ 的气敏性能比较及机理探讨

在室温及 60℃下,分别测试 PPy、SnO₂ 及 PPy/SnO₂(以 PPy(5%)/SnO₂ 为代表)对 0.1% NH₃、0.05% H₂S、0.1% NO 的气敏性,实验数据见表 1。

表 1 室温及 60℃下,不同元件的响应时间(T₁)、恢复时间(T₂)、灵敏度(S)

Table 1 Response time(T₁), recovery time(T₂) and sensitivity(S) for different sensors at room temperature and 60℃

Sensors		NH ₃ (0.1%)	H ₂ S (0.05%)	NO (0.1%)
		$T_1/T_2, S$	$T_1/T_2, S$	$T_1/T_2, S$
PPy	Room temperature	24/-, $S_p=1.18$	135/-, $S_p=1.14$	145/*, $S_p=1.45$
	60℃	23/25, $S_p=1.20$	45/70, $S_p=1.15$	55/*, $S_p=1.47$
SnO ₂	Room temperature	No response	No response	No response
	60℃	24/33, $S_n=1.11$	25/-, $S_n=1.49$	No response
PPy(5%)/SnO ₂	Room temperature	23/-, $S_n=2.29$	45/-, $S_n=1.68$	56/*, $S_n=4.45$
	60℃	22/110, $S_n=3.78$	25/69, $S_n=104.52$	40/*, $S_n=5.22$

-: the recovery time is long, more than one day; *: irreversible.

由表 1 可见:(1) 室温下,PPy 和 PPy/SnO₂ 对 NH₃、H₂S、NO 都有不同程度的响应,但对于同种气体,PPy/SnO₂ 的灵敏度高于 PPy。两者的敏感机理都是基于接触不同性质气体(具有电子给体或受体性质)其内部电阻的变化,但室温温度低,不利于气体的脱吸附,造成元件电阻的恢复时间很长。(2) 室温

下 SnO₂ 对这三种气体均无响应,这是由于室温下 SnO₂ 内没有电子跃迁,属于绝缘体,不表现半导体的性质,没有气体敏感性。(3) 60℃下,PPy 对同种气体的灵敏度无明显差别,只是温度升高,响应恢复时间缩短,不可逆程度有所降低。SnO₂ 在该温度下只对 NH₃、H₂S 表现出一些响应。PPy/SnO₂ 在 60℃下,

对气体的灵敏度都有提高,对 NH_3 、 NO 的灵敏度分别升高至 3.78 和 5.22,特别是对于 H_2S ,灵敏度达到了 104.52,且响应恢复时间短。

图 5、图 6 分别是 60 °C 下 PPy (5%)/ SnO_2 对 0.05% H_2S 及 0.1% NH_3 、0.1% NO 的响应曲线。

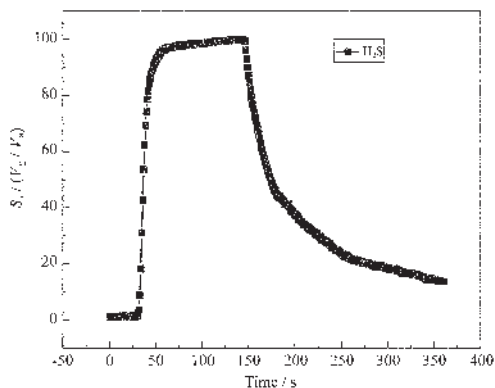


图 5 60 °C 下 PPy(5%)/ SnO_2 对 0.05% H_2S 的响应曲线

Fig.5 Response curves of PPy(5%)/ SnO_2 to 0.05% H_2S at 60 °C

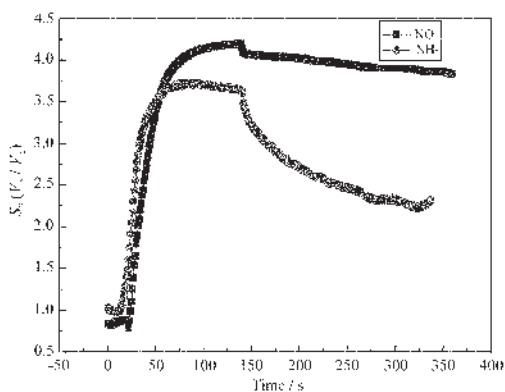


图 6 60 °C 下 PPy(5%)/ SnO_2 对 0.1% NH_3 、0.1% NO 的响应曲线

Fig.6 Response curves of PPy(5%)/ SnO_2 to 0.1% NH_3 , 0.1% NO at 60 °C

NH_3 是还原性气体,属于给电子体,聚吡咯是 p 型半导体,载流子为空穴,它与 NH_3 接触,相当于向 p 型半导体注入电子,或是从 p 型半导体抽出空穴,所以电阻增大,电导率降低。 SnO_2 是 n 型半导体,载流子为电子,遇到给电子气体时,载流子数目增加,电阻减小,60 °C 表现出与 PPy 相反的现象。当 PPy (5%)/ SnO_2 杂化材料与 NH_3 接触后,响应呈现 n 型半导体的特征,即电阻减小,电导率增大,与 SnO_2 表现相同,这是由于杂化材料中虽含有 p、n 两种半导体,但 SnO_2 含量大,在两种竞争机制中起主导作用所致^[10]。

H_2S 与 NH_3 都是还原性气体,但 PPy 与 H_2S 接触表现出与 NH_3 相反的反应,这是由于新制的 H_2S 含有少量水,常温常压下 H_2S 发生了解离生成 HS^- 和 H^+ , H^+ 对 PPy 产生了质子酸掺杂效应,增加了 PPy 中的空穴浓度,使 PPy 电导率增大,这与聚苯胺与 H_2S 的反应类似^[13]。有关 PPy 与 H_2S 的不规则反应,Emese Kriván 等^[14]专门进行了研究,发现随酸度增大,质子酸掺杂效应明显增大,PPy 电阻急剧下降。60 °C 下, SnO_2 对 H_2S 的灵敏度有所提高,但温度低气体不易脱吸附,造成敏感元件的恢复时间较长。PPy(5%)/ SnO_2 与 H_2S 气体接触,电导率迅速增大,灵敏度达到了 104.52,远远大于 PPy、 SnO_2 对 H_2S 的灵敏度,且响应、恢复时间短,这可能是 n 型半导体 (SnO_2) 效应与质子酸掺杂效应的共同体现。

对于 NO 气体,60 °C 下, SnO_2 对它没有明显的气敏性响应。而 PPy、PPy/ SnO_2 均表现出不可逆响应,这可能是由于 NO 中少量的 NO_2 封闭了 PPy 层上气体/聚合物的相互作用位点^[8]造成的。对于 NH_3 、 NO 给电子气体,相同条件下 PPy/ SnO_2 的灵敏度均高于 PPy 及 SnO_2 ,这可解释为由于 p-n 异质结的存在,使电子从 SnO_2 转移到 PPy,在 SnO_2 表面形成了正电荷耗尽层,导致敏感材料对给电子气体活化能和物理吸附焓的降低^[10]。

3 结 论

(1) 用无水 FeCl_3 作氧化剂,化学氧化法制备了 PPy。当 FeCl_3 与 Py 物质的量之比为 1:1,2:1 时,PPy 对所测气体没有气敏性;当 FeCl_3 与 Py 物质的量之比为 3:1,4:1,5:1 时;PPy 对特定气体的灵敏度相近。

(2) 用机械共混法制备了 PPy/ SnO_2 杂化材料,首次研究其对有毒气体 NH_3 、 H_2S 、 NO 的敏感性,并与 PPy、 SnO_2 作比较,结果表明,杂化材料在低温下就具有较高灵敏度,且稳定性好。

(3) 60 °C 下,PPy (5%)/ SnO_2 杂化材料对 0.05% H_2S 的选择性好,响应、恢复时间短,灵敏度达到 104.52,有良好应用价值。

参考文献:

- [1] Baratto C, Sberveglieri G, Onischuk A, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**,**100**(1~2):261~269
- [2] Ahn J P, Kim J H, Park J K, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**,**99**(1):18~24

- [3] WANG Yu-De, XU Xing-Hui, LI Yan-Feng, et al. *Solid-State Electronics*, **2004**,**48**(5):627~632
- [4] Tan O K, Cao W, Zhu W, et al. *Sens. Actuators B*, **2003**,**93**(1~3):396~401
- [5] Sberveglieri G, Depero L, Groppelli S, et al. *Sens. Actuators B*, **1995**,**26~27**:89~92
- [6] Marquis B T, Vetelino J F. *Sens. Actuators B*, **2001**,**77**:100~110
- [7] Miasik J J, Hooper A, Tofield B C. *J. Chem. Soc., Faraday Tran. 1*, **1986**,**82**:1117~1126
- [8] Karin P K. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2002**, **32**(2):121~140
- [9] Lin J, Moler S, Obermeier E. *Sens. Actuators B*, **1991**,**5**:219~221
- [10] Benjamin P J, Phillip E, et al. *J. Mater. Chem.*, **1996**,**6**(3):289~294
- [11] Suri K, Annapoorni S, Sarkar A K, et al. *Sens. Actuators B*, **2002**,**81**:277~282
- [12] JING Song(敬 松). *Huagong Xinxing Cailiao(New Chemical Materials)*, **1991**,**5**:25~29
- [13] Agbor N E, Petty M C, Monkman A P. *Sens. and Actuators B*, **1995**,**28**:173~179
- [14] Kriván E, Visy C, Dobay R, et al. *Electroanalysis*, **2000**,**12**(15):1195~1200