

聚苯胺/二氧化锡杂化材料的制备、表征及气敏性测试

耿丽娜^{*,1} 吴世华²

(¹ 河北师范大学化学学院, 石家庄 050016)

(² 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 文章采用水热法、苯胺原位聚合法制备了聚苯胺/二氧化锡(PAn/SnO₂)杂化材料,用 FTIR、XRD、TEM、XPS 等多种手段对产物进行表征,并在较低操作温度下(室温、60 ℃和 90 ℃)测试其对乙醇、氢气、一氧化碳和氨气的气敏性能。结果表明,苯胺单体在 SnO₂ 的表面发生原位聚合,得到核壳型 PAn/SnO₂ 杂化材料。气敏性实验发现,当测试温度升高到 90 ℃时,PAn/SnO₂ 杂化材料对乙醇气体表现出较好的选择性,并且响应、恢复时间短,可逆性好,适于在较宽浓度范围对乙醇气体进行检测。

关键词: 聚苯胺/二氧化锡; 杂化材料; 气敏性能; 透射电镜; X-射线光电子能谱

中图分类号: O614.43²; TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0047-06

Preparation, Characterization and Gas Sensitivity Study of Polyaniline/SnO₂ Hybrid Materials

GENG Li-Na^{*,1} WU Shi-Hua²

(¹Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

(²Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: PAn/SnO₂ hybrid materials were prepared by hydrothermal and polymeric method, and characterized by FTIR, XRD, TEM and XPS. The gas sensitivity of PAn/SnO₂ hybrid to ethanol, H₂, CO and NH₃ was also studied at low temperature (room temperature, 60 ℃ and 90 ℃). It was found that An polymerized at the surface of SnO₂ and core-shell type PAn/SnO₂ hybrids formed. When the operating temperature reached 90 ℃, PAn/SnO₂ hybrid materials had selectivity to ethanol gas, showed short response-recovery time and good reversibility, and could detect ethanol gas at a wide concentration range.

Key words: PAn/SnO₂; hybrid material; gas sensitivity; TEM; XPS

0 引 言

目前,用于气体传感器的敏感材料大致可分为两类:无机材料和有机材料。以 SnO₂、ZnO 和 Fe₂O₃ 为代表的无机气敏材料,制备方法简单、原料成本低,有的已商品化,但这类传感器的致命缺点是操作温度高(300~450 ℃)^[1-3]、选择性差。有机气敏材料

以聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)、金属酞菁(MPc)为代表,这类材料操作温度低,制备简单,但缺点是加工性差、响应恢复时间长、选择性差^[4-5]。

为补偿单一有机、无机气敏材料的缺陷,充分发挥有机/无机杂化材料的功能优势,Lin 等^[6]于 1991 年首次用溶胶-凝胶法、旋涂法制备了有机/无机杂化膜,并研究其气敏性。结果表明,该杂化膜具

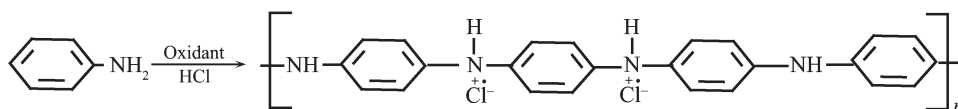
收稿日期:2010-07-12。收修改稿日期:2010-08-25。

中国博士后科学基金(No.20070410866),河北省自然科学基金(No.B2010000378),河北师范大学博士基金(No.L2006B18),河北师范大学青年基金(No.L2009Q09)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: genglina0102@126.com

有交叉敏感性低,对温度和湿度的依赖性低,可逆性好等特点。1996 年, Benjamin 等^[7]报道了掺杂不同阴离子的聚吡咯(及其衍生物)/二氧化锡的杂化材料的气敏性能。进入 21 世纪,聚吡咯/氧化铁^[8]、钴卟啉/二氧化锡^[9]、聚吡咯/三氧化钨^[10-11]等杂化材料的气敏性研究相继报道。上述研究均表明,杂化材料能补偿单一材料在灵敏度、选择性等方面的不足。

我们已研究并报道了聚吡咯/二氧化锡杂化材料的气敏性能^[12],发现在相同条件下,聚吡咯/二氧化锡杂化材料的气敏性和稳定性均优于纯聚吡咯和二氧化锡。我们还报道了,机械共混法制备的聚苯胺/二氧化锡杂化材料,其气敏性能综合了聚苯胺和二氧化锡的优点,在较低温度下对有机易挥发化合物有极好的选择性^[13]。在此基础上,本文采用水热法、苯胺原位聚合法制备聚苯胺/二氧化锡杂化材料,用 FTIR、XRD、TEM、XPS 等多种手段对其进行表征,并考察其低温(<100 °C)气敏性能。



配制 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺水溶液于圆底烧瓶中,用 HCl 调节溶液中 H^+ 的浓度约为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,通 N_2 除氧,20 min 后,滴加一定量的过硫酸铵水溶液($n_{\text{An}}:n_{\text{APS}}=1:1$),滴加完后再在 N_2 中反应 4 h,整个反应均在室温下进行。将墨绿色产物抽滤,分别用稀 HCl 和丙酮洗涤数次,再用大量蒸馏水洗至中性,将滤饼在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱(真空度为 0.1 kPa)干燥 12 h。

1.2.2 PAn/SnO₂ 杂化材料的制备

取 50 mL 蒸馏水,用 HCl 调节其 H^+ 的浓度约为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入几滴苯胺,将溶液超声分散 30 min。再加入一定量的商品 SnO_2 (粒径为 15 nm)($m_{\text{An}}:m_{\text{SnO}_2}$ 分别为 1:99、3:97、5:95、10:90、20:80、30:70),将混合物搅拌、超声各 30 min 后,转入反应釜,再加入氧化剂过硫酸铵($n_{\text{APS}}:n_{\text{An}}=1:1$)。将反应釜置于 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中,水热反应 4 h,反应完毕,取出反应釜,自然冷却至室温,将沉淀过滤,分别用去离子水、乙醇、丙酮洗涤数次,最后将产物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。

根据反应物中苯胺质量分数的不同,将所得产物分别标记为 PAn (1%)/ SnO_2 、PAn (3%)/ SnO_2 、PAn (5%)/ SnO_2 、PAn (10%)/ SnO_2 、PAn (20%)/ SnO_2 和 PAn (30%)/ SnO_2 。PAn/ SnO_2 杂化材料的微观形貌和气敏性能以 PAn(3%)/ SnO_2 和 PAn(30%)/ SnO_2 为代表进

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过硫酸铵(A.R.,天津市文达稀贵试剂化工厂),氧化锡(A.R.,天津市化学试剂三厂),苯胺(A.R.)、无水乙醇(A.R.)和丙酮(A.R.)均购自天津市化学试剂一厂。

X-射线粉末衍射仪(D/max-2500,日本理学电机公司),傅立叶红外分析仪(Avatar 360,尼高力公司),高分辨透射电镜 (Philips T20ST, Philips 公司),X-射线光电子能谱仪 (PHI-1600, Perkin Elmer 公司),气敏元件测试仪(HW-30A,河南汉威电子有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 PAn 的制备

苯胺(An)在使用前减压蒸馏提纯,备用。其他试剂均为分析纯,没有进一步纯化。实验采用过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS)作氧化剂,化学氧化法制备 PAn。反应式为:

行相关表征和测试。

1.2.3 气敏性能测试

将水热法制备的一系列 PAn/ SnO_2 杂化材料及单一 PAn 和 SnO_2 制成旁热型气敏元件,采用电压检测法,分别在 R_t 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 种工作温度下,测试其对乙醇、氢气、一氧化碳和氨气的气敏性。实验中气体浓度为体积分数。

测试电路图如下(图 1): V_c 是回路电压,即测试电压; V_h 是加热电压; R_L 是与气敏元件串联的负载电阻; V_{out} 是负载电阻 R_L 上的电压。通过负载电阻的电压 V_{out} 来间接地反映气敏元件上电压的变化。灵敏度用 S 表示, $S=V_g/V_a$, 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。

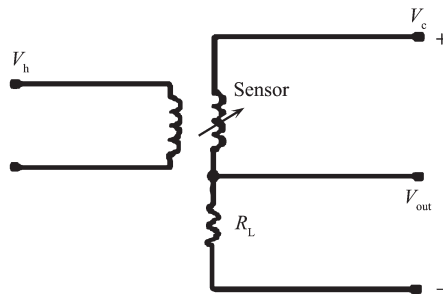


图 1 气敏元件测试电路图

Fig.1 Graphic of testing circuit of gas sensor

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析(XRD)

图 2 是 PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 杂化材料,及纯 SnO₂ 和 PAn 的 XRD 图。将 SnO₂ 的 XRD 图与 PDF 卡片做比对,发现商品 SnO₂ 为金红石型结构,另外参照晶面(110)、(101)和(211)的衍射峰,利用 Scherrer 公式计算出 SnO₂ 的平均晶粒尺寸为 15nm。从图上还看到,纯 PAn 有一定的结晶性,在 $2\theta \approx 20.44^\circ$ (100 面)和 $2\theta \approx 25.10^\circ$ (110 面)处有 2 个同等强度的衍射峰,这 2 个衍射峰在 PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 杂化材料的 XRD 图中没有出现,说明 SnO₂ 的存在在一定程度上影响了聚苯胺的结晶性。杂化材料 PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 的衍射峰均与纯 SnO₂ 的一致,说明聚苯胺的生成没有改变 SnO₂ 的晶型。这与 He^[14]及 Xia^[15]的报道结果相一致。

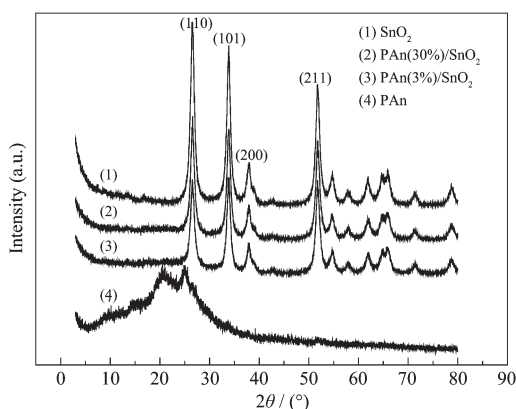


图 2 PAn(3%)/SnO₂、PAn(30%)/SnO₂、SnO₂ 和 PAn 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of PAn(3%)/SnO₂, PAn(30%)/SnO₂, SnO₂ and PAn

2.2 红外谱图分析(FTIR)

图 3 是 PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 杂化材料及 PAn 的红外光谱图。从图上看到,PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 在 1504、1300 和 1143 cm⁻¹ 处都出现了聚苯胺的特征吸收峰^[16-17];1504 cm⁻¹ 峰归属于苯环中 C=C 伸缩振动吸收,1300 cm⁻¹ 是 Ar-NH-Ar 中 C-N 键的伸缩振动模式,1143 cm⁻¹ 是 HCl 掺杂的 N-Ar-N 的摇摆振动吸收峰,其中,PAn(30%)/SnO₂ 中 C=C(1504 cm⁻¹)和 N-Ar-N(1143 cm⁻¹)的吸收峰明显比 PAn 中相应的吸收峰产生了红移,这说明杂化材料中 PAn 和 SnO₂ 之间存在氢键相互作用^[15]。聚苯胺中 796 cm⁻¹ 所代表的对位双取代苯环

上 C-H 面外弯曲变形的吸收峰在杂化材料中没有出现,这是由于 SnO₂ 的存在,使得~660 cm⁻¹ 处的 Sn-O 振动吸收^[18]掩盖了 796 cm⁻¹ 处的对位双取代苯环上 C-H 面外弯曲变形的吸收峰。

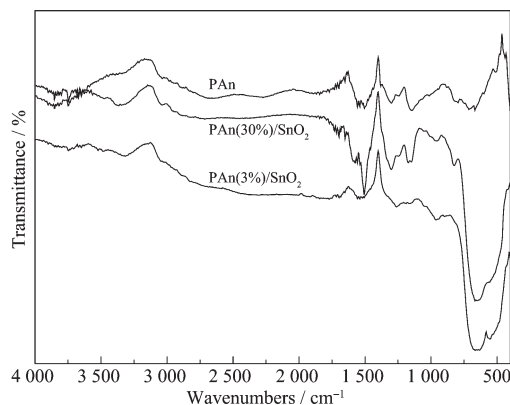


图 3 PAn(3%)/SnO₂、PAn(30%)/SnO₂ 和 PAn 的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of PAn(3%)/SnO₂, PAn(30%)/SnO₂ and PAn

2.3 透射电镜(TEM)分析

图 4(a)、(b)分别是 PAn(3%)/SnO₂ 和 PAn(30%)/SnO₂ 杂化材料的透射电镜照片。从图片(a)中可以清楚地观察到 PAn(3%)/SnO₂ 杂化材料的粒子形貌:大多数的球状粒子边界分明,晶格线清晰,这是裸露的 SnO₂ 纳米粒子,少数的球状粒子边界线和晶格线显得模糊,这是由于 SnO₂ 粒子表面裹有 PAn 无定形粒子的缘故。与 PAn(3%)/SnO₂ 材料相比较,PAn(30%)/SnO₂ 杂化材料中 PAn 的质量分数增大了 10 倍,上升到 30%,在 PAn(30%)/SnO₂ 的透射电镜照片(b)中,无定形粒子(PAn)比 PAn(3%)/SnO₂ 中的明显增多。因此,在放大倍数相同时,PAn(30%)/SnO₂ 的粒子的边界比 PAn(3%)/SnO₂ 中的更加模糊,SnO₂ 纳米粒子的晶格线几乎看不到,这是由于聚苯胺质

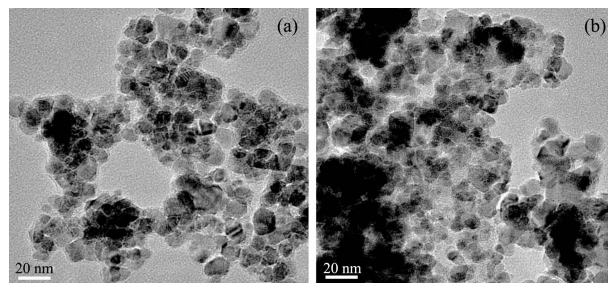


图 4 PAn(3%)/SnO₂ (a)和 PAn(30%)/SnO₂ (b)的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of PAn(3%)/SnO₂ (a) and PAn(30%)/SnO₂ (b)

量分数增大,有更多的聚苯胺包裹在 SnO_2 粒子的表面所致^[19]。

图 5 是从杂化材料 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 的透射电镜照片边界拍摄到的电子衍射图片,图中的衍射谱是典型的金红石型 SnO_2 晶体的电子衍射图片。这说明一些 SnO_2 粒子表面是裸露的,另外一些粒子表面也只是包裹了一薄层聚苯胺。这一解释也可以从下面的 XPS 分析中得到证实。

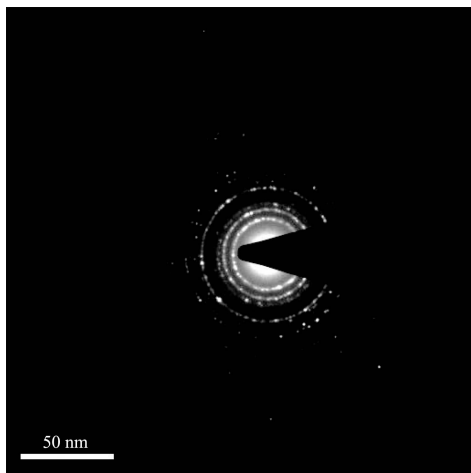


图 5 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 的电子衍射照片

Fig.5 Electron diffraction pattern of $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$

2.4 X-射线光电子能谱分析(XPS)

图 6 是 SnO_2 和 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 杂化材料的 X-射线光电子能谱图。将二者的 X-射线光电子能谱图作比较发现,图中 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 杂化材料比 SnO_2 中多了 $\text{N}1s$ 峰,这可以初步说明, SnO_2 表面有机成分 PAn 的存在;同时通过表 1 中 2 种材料的原子百分含量的比较,还可以看到, $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 杂化材料表面的 C 原子的百分含量明显高于 SnO_2 表面的,其中 SnO_2 表面的 C 是 XPS 这种测试方法本身

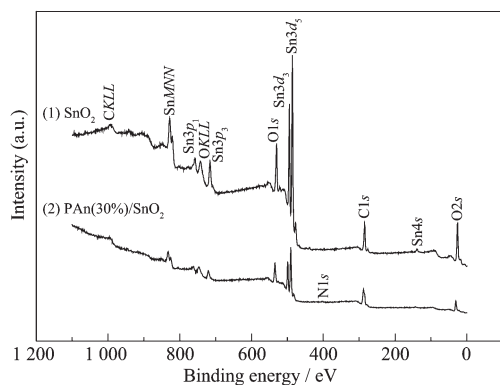


图 6 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 与 SnO_2 的 X-射线光电子能谱分析

Fig.6 XPS of $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ and SnO_2

造成的^[20];另外,除了 C、N 之外, $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 杂化材料表面,还有 O 和 Sn 存在,其百分含量明显低于 SnO_2 中的含量,这可能是 SnO_2 粒子表面包裹有一薄层聚苯胺,也可能是, SnO_2 粒子没有被聚苯胺完全包裹起来,还有一部分裸露的 SnO_2 粒子存在。

表 1 SnO_2 和 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 材料中的原子百分含量

Table 1 Atomic mass percent of SnO_2 and $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$

	C1s / %	O1s / %	Sn3d / %	N1s / %
SnO_2	49.5	35.7	14.5	0
$\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$	62.1	27.8	7.5	1.8

2.5 气敏性分析

气敏性实验发现, PAn/SnO_2 杂化材料在室温和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时对氢气、一氧化碳、氨气都没有气敏性;而在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,对乙醇气体表现出明显的气敏性,这与我们报道的采用机械共混法制备的 PAn/SnO_2 杂化材料的气敏性能相似,虽然制备方法不同,但这两种 PAn/SnO_2 杂化材料都对乙醇表现出较好的选择性。

图 7(a~f) 分别是 $\text{PAn}(1\%)/\text{SnO}_2$ 、 $\text{PAn}(3\%)/\text{SnO}_2$ 、 $\text{PAn}(5\%)/\text{SnO}_2$ 、 $\text{PAn}(10\%)/\text{SnO}_2$ 、 $\text{PAn}(20\%)/\text{SnO}_2$ 和 $\text{PAn}(30\%)/\text{SnO}_2$ 杂化材料在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时,对不同浓度的乙醇的响应恢复曲线。由图可知, PAn/SnO_2 杂化材料对乙醇气体的响应、恢复时间短,可逆性好,负载电阻上的电压均随测试气体浓度的增大而增大。乙醇是还原性气体,通入乙醇,负载电阻的电压升高,说明 PAn/SnO_2 杂化材料的电阻降低,电导率上升,这反映出 PAn/SnO_2 杂化材料具有 n 型半导体的特征。分析其敏感机理,可认为在 PAn/SnO_2 杂化材料中,有 p、n 两种竞争机制在起作用,结果是 n 型半导体性能占主导地位,这与 PPy/SnO_2 杂化材料杂化材料的敏感机理相似,即由于 p-n 异质结的存在,使电子从 SnO_2 转移到 PAn ,在 SnO_2 - PAn 交界接触表面形成了一层电偶极层,在正电荷耗尽层中,导致敏感材料对给电子气体活化能和物理吸附焓的降低^[7],从而产生了气敏效应。

在相同的测试条件下,单一 PAn 气敏元件对乙醇气体没有响应。同时由于操作温度低, SnO_2 对乙醇气体也没有气敏性。

图 8 是 PAn/SnO_2 杂化材料的灵敏度随乙醇气体浓度变化而变化的曲线。从图上可以看到,在相同的测试浓度下, PAn/SnO_2 杂化材料的灵敏度基本随 PAn 质量分数的增大而增大。随乙醇气体浓度增大,一系列 PAn/SnO_2 杂化材料的灵敏度大致都呈

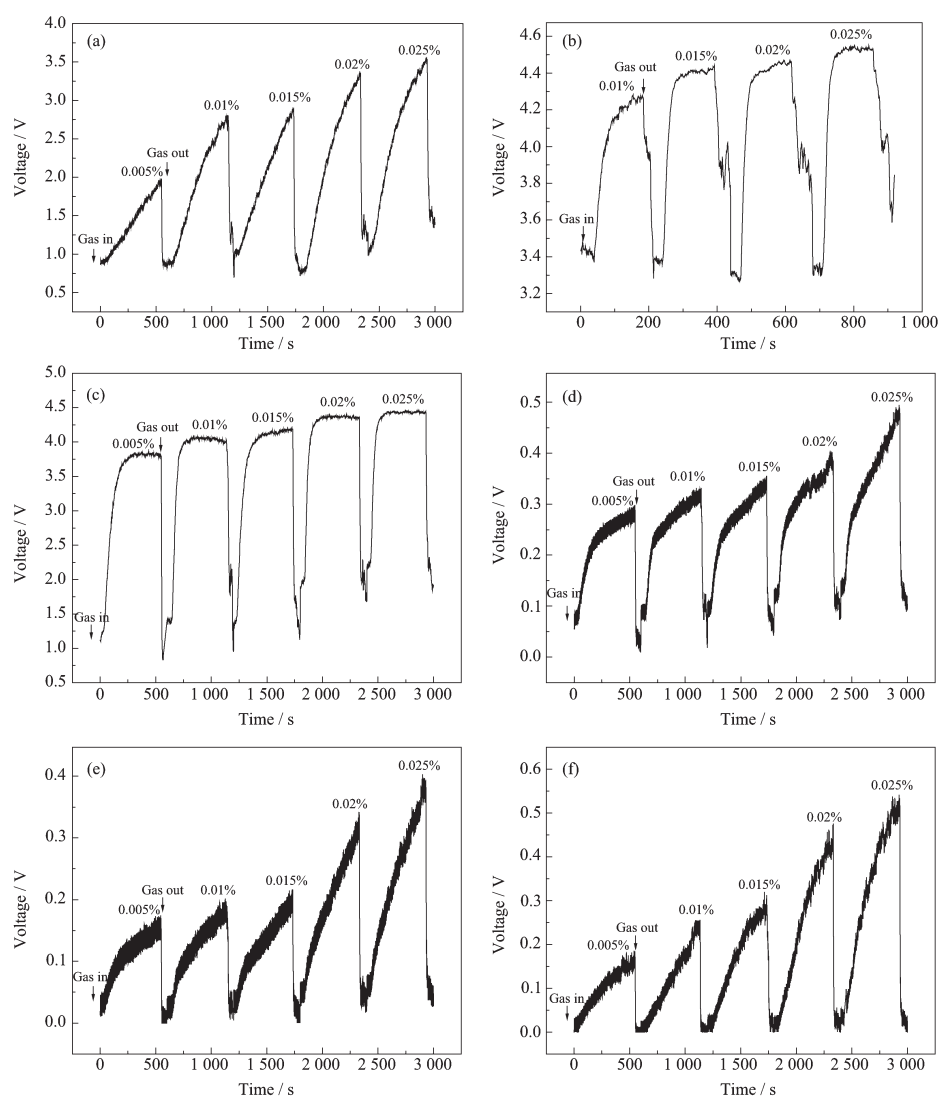


图 7 90 °C 时, PAn/SnO₂ 杂化材料(PAn(1%)/SnO₂ (a), PAn(3%)/SnO₂ (b), PAn(5%)/SnO₂ (c), PAn(10%)/SnO₂ (d), PAn(20%)/SnO₂ (e), PAn(30%)/SnO₂ (f)) 在不同浓度乙醇中的响应恢复曲线

Fig.7 Response-recovery curves of PAn/SnO₂ hybrids (PAn(1%)/SnO₂ (a), PAn(3%)/SnO₂ (b), PAn(5%)/SnO₂ (c), PAn(10%)/SnO₂ (d), PAn(20%)/SnO₂ (e), PAn(30%)/SnO₂ (f)) material to different concentrations of ethanol at 90 °C

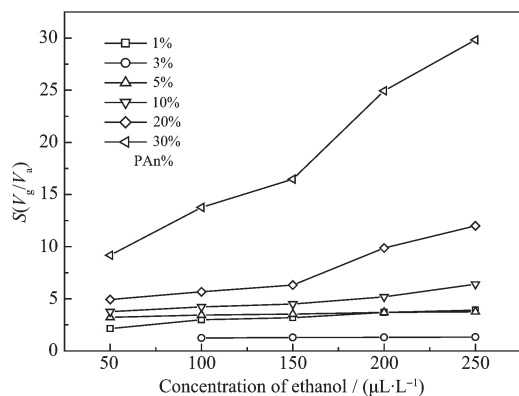


图 8 PAn/SnO₂ 杂化材料灵敏度随乙醇浓度的变化
Fig.8 Sensitivities of PAn/SnO₂ materials vs different concentrations of ethanol

线性增大趋势。一般情况下,如果气体传感器的灵敏度与被测气体的浓度呈线性关系或接近线性关系,则该传感器就可以在较大的浓度范围内进行测试、使用。因此,PAn/SnO₂ 杂化材料适于在较宽的浓度范围对乙醇气体进行检测。

3 结 论

文章采用水热法、苯胺原位聚合法制备了 PAn/SnO₂ 杂化材料,用 FTIR、XRD、TEM、XPS 等多种手段对其进行表征,并考察其低温气敏性能,结果发现,苯胺单体在 SnO₂ 粒子表面发生了原位聚合,PAn/SnO₂ 杂化材料的生成,没有影响 SnO₂ 的晶型,但 SnO₂ 的存在影响了 PAn 的结晶性。PAn/SnO₂ 杂

化材料对乙醇气体选择性好、响应恢复时间短、操作温度低、可逆性好,能在较宽浓度范围内对乙醇气体进行检测。

参考文献:

- [1] MU Yong-Yan(牟勇燕), DU Xue-Yan(杜雪岩), WANG Yuan(王远), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(1):8-12
- [2] SI Shu-Feng(司书峰), YANG Song-Lin(杨松林), YAN Xi(延玺). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**, **28**(11):2035-2039
- [3] Marquis B T, Vetelino J F. *Sens. Actuators B*, **2001**, **77**:100-110
- [4] Miasik J J, Hooper A, Tofield B C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1986**, **82**(1):1117-1126
- [5] Karin P K. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2002**, **32**(2):121-140
- [6] Lin J, Moler S, Obermeier E. *Sens. Actuators B*, **1991**, **5**:21-221
- [7] Benjamin P J, Phillip E, Richard J E, et al. *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**(3):289-294
- [8] Suri K, Annapoorni S, Sarkar A K, et al. *Sens. Actuators B*, **2002**, **81**:277-282
- [9] Nardis S, Monti D, Natable C D, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**, **103**:339-343
- [10] Hosono K, Matsubara I, Murayama N. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(2):349-354
- [11] Matsubara I, Hosono K, Murayama N, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, **77**:1231-1237
- [12] GENG Li-Na(耿丽娜), WANG Shu-Rong(王淑荣), LI Peng(李鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(7):977-981
- [13] GENG Li-Na(耿丽娜). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (Zhongguo Youse Jinshu Xuehui Huikan)*, **2009**, **19**:s678-s683
- [14] He Y J. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **92**:134-137
- [15] Xia H S, Wang Q. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:2158-2165
- [16] WEI Chun-Xiang(魏纯香). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University of Science and Technology*(南京理工大学博士学位论文). **2004**.
- [17] Monkman A P, Adams P. *Synth. Metals*, **1991**, **40**:87-96
- [18] SHI Juan(石娟). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University*(南开大学博士学位论文). **2004**.
- [19] Xu J, Li X L, Liu J F, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, **43**:2892-2900
- [20] Drew C, Liu X, Ziegler D. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(2):143-145