

QCM Gas Sensor of Polyaniline/ Indium(III) Oxide Composite Thin Films *

YAN Xiao-lei, XIE Guang-zhong^{*}, DU Xiaosong, TAI Hui-ling, JIANG Ya-dong
{ State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,
University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, China }

Abstract : Polyaniline/ Indium (III) Oxide (PANi/ In₂O₃) composite thin film was prepared by combined techniques of electrostatic self-assembly and in situ chemical oxidation polymerization at 10 °C, which was characterized by UV-Vis spectroscopy and SEM. The PANi/ In₂O₃ thin film gas sensor was fabricated by using AT-Shearing mode quartz crystal microbalance (QCM) with Ag electrodes, and the sensitive properties of the sensor to CH₄ and CO, the major compositions of coal mine gas, and to NH₃, which was the regular interfering gas, were also characterized and analyzed. The results indicated that the PANi/ In₂O₃ thin film gas sensor showed very good linear sensitivity to CH₄ and CO, but non-linear sensitivity to NH₃.

Key words : PANi/ In₂O₃ composite thin film; gas sensor; self-assembly; QCM

EEACC :8280T;7230L

聚苯胺/ 氧化铟复合薄膜 QCM 气体传感器 *

严晓磊, 谢光忠^{*}, 杜晓松, 太惠玲, 蒋亚东

(电子科技大学 光电信息学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要 : 在 10 °C 条件下, 运用静电力自组装和原位化学氧化聚合相结合的方法制备了聚苯胺/ 氧化铟 (PANi/ In₂O₃) 复合薄膜, 并通过紫外-可见光谱分析和扫描电镜 (SEM) 对薄膜进行了分析表征。采用 AT-切型 Ag 电极石英晶体微天平 (QCM) 制备了 PANi/ In₂O₃ 气体传感器, 常温下研究了它对瓦斯中主要成分 CH₄ 和 CO 气体以及常见干扰气体 NH₃ 的敏感特性。结果表明, PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CH₄ 和 CO 均呈现出较好的线性敏感性能, 而对 NH₃ 则表现为非线性。

关键词 : PANi/ In₂O₃ 复合薄膜; 瓦斯气体传感器; 自组装; 石英晶体微天平

中图分类号 : TP212.2

文献标识码 : A 文章编号 : 1004-1699(2008)12-1963-05

煤矿中含有大量的 CH₄ (甲烷) 及 CO (一氧化碳) 等易燃易爆气体, 一旦发生事故不但造成巨大的经济损失, 甚至危及矿工的生命。因此, 对矿井中气体进行快速准确的检测显得尤其重要。近年来, 气体传感器的研究和开发不断取得新的进展。目前在气体传感器的研究中存在的主要问题是高灵敏度、常温化及快速响应不能同时满足。金属氧化物类气敏元件的研制及其对易燃、易爆、有毒气体的气敏性研究已有广泛报道, 但它存在着工作温度高、响应慢、功耗大及选择性不好等缺陷^[1-2]。因此对应用于煤矿报警系统、灵敏度高、选择性好和稳定性好的传感器的研究就显得极为

迫切。

导电活性聚合物是 20 世纪 70 年代发展起来的一个研究新领域, 其电子性质和某些可调化学性质的结合, 已对发展新型传感器产生了巨大的影响。聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等在常温下对特定气体具有敏感性。其中聚苯胺由于其独特结构所赋予的可逆的氧化-还原特性、不同的掺杂机制、易于廉价合成和良好的环境稳定性等优点, 使其在可充电电池、有机发光器件、化学传感器等多个领域得到广泛的应用。目前它已成为一种有很大应用潜力、处于发展中的聚合物^[3-5]。

为充分发挥有机、无机材料的优点, 近年来, 以

基金项目 : 国家高技术研究发展计划资助 (2007AA03Z422); 国家自然科学基金资助 (60766005)

收稿日期 : 2008-07-14 修改日期 : 2008-09-05

聚合物为基的导电聚合物/无机半导体纳米复合材料以其独特的物理特性、良好的综合性能及灵活的功能结构设计成为材料科学研究的热点之一,其中将有机/无机复合材料用于敏感元件的研究已有报道。太惠玲等人制备了聚吡咯/二氧化钛(PPy/TiO₂)复合薄膜平面叉指电极微结构传感器,研究了其对NH₃和CO的敏感特性,并且指出有机无机复合薄膜的气敏特性要优于单纯的有机薄膜的气敏特性^[6]。Suri等人^[7]制备的聚吡咯/纳米氧化铁敏感膜对CH₄、CO₂和N₂具有不同的选择性。印度的Narsimha Parvatikar等人通过原位化学聚合法制备了聚苯胺/WO₃薄膜,用于探测湿度^[8]。日本一个研究小组则先用CVD将MoO₃淀积在衬底上,再通过离子交换加入聚苯胺,最终到的聚苯胺/MoO₃薄膜,该薄膜对甲醛、乙醛敏感^[9]。本文运用静电力自组装和原位化学氧化聚合相结合的方法制备了聚苯胺/纳米氧化铟(PANi/In₂O₃)复合薄膜,采用压电石英晶体微天平(QCM)作为敏感结构,通过扫描电镜(SEM)对复合薄膜进行了分析表征,并研究了它在室温条件下对CH₄、CO、和NH₃的敏感特性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

聚二烯丙基氯化铵(PDDA)、聚(对苯乙烯磺酸钠)(PSS,分子量为70 000)及苯胺单体购于ACROS公司,使用前未做进一步处理;氧化铟纳米粉体(In₂O₃ nanopowder),购于Aldrich公司;浓盐酸、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)等购于成都科龙化工厂,分析纯。

压电石英晶体Ag电极,A-T切型,中心频率8 MHz,电极直径5 mm;晶体振荡器,采用MCQ-5膜厚振荡器(沈阳超高真空应用技术研究);频率计数器,采用SS7200通用智能计数器(石家庄市无线电四厂)。

1.2 QCM的预处理

分别用乙醇、二次去离子水清洗QCM的银电极,干燥后记下QCM的初始频率。将清洗好的QCM放入1%PDDA水溶液中浸泡10 min,取出后用去离子水冲洗并用N₂吹干,此时电极表面呈正电性;再将QCM浸入PSS溶液(2 g/L)中10 min,取出后同样用去离子水冲洗并用N₂吹干,此时电极表面呈负电性。

1.3 PANi/In₂O₃复合薄膜的制备

室温下,在10 mL超纯水中加入20 mL 2 mol/L

的HCl,然后加入0.030 6 g In₂O₃纳米粉体,放入超声波清洗机中超声振荡30 min。称取0.125 4 g过硫酸铵,溶解在10 mL 2 mol/L的HCl中。10 min下,将0.1 mL苯胺单体滴加到超声过的In₂O₃悬浊液中,形成In₂O₃和苯胺单体的混合液,最后将过硫酸铵的盐酸溶液缓慢滴入到混合液中。体系的颜色首先转变为淡粉色,这和对氨基二苯胺的形成有关^[3],大约一分钟后变浅蓝,然后逐渐加深,最终转变为墨绿色。运用芬兰KSV公司的自组装系统制备PANi/In₂O₃自组装纳米复合薄膜,将预处理后的QCM浸入聚苯胺/氧化铟的混合液中,反应15 min,取出后,在空气中自然晾干。

2 结果与讨论

2.1 测试与表征

采用UV1100紫外-可见分光光度计对石英基片上的PANi/In₂O₃薄膜进行紫外-可见光谱测试,并对其表面形貌进行扫描电镜分析。

图1给出了PANi/In₂O₃复合薄膜、PANi薄膜以及In₂O₃的紫外图谱。可看到PANi/In₂O₃复合薄膜的紫外光谱在837、380、和281 nm波长处出现了特征吸收峰,而纯的In₂O₃特征吸收峰在969和277 nm波长处,且相同工艺条件下制备的PANi薄膜的特征峰分别在835和370 nm波长处。因此可以看出PANi/In₂O₃并不是简单的物理包覆,而是在自组装过程中发生了一定的物理和化学的相互作用,最终形成了有机无机复合薄膜。

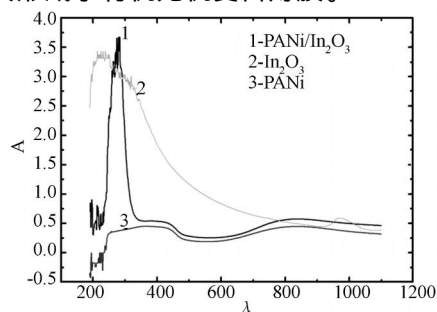


图1 PANi/In₂O₃复合薄膜、PANi薄膜及In₂O₃的紫外吸收图谱

图2是对PANi/In₂O₃复合薄膜的SEM扫描图(1 μm)。可以看出该复合薄膜表面为网状形貌,且存在很多孔洞。而纯的PANi薄膜的枝状长链交错紧密,其孔洞尺寸与PANi/In₂O₃复合薄膜相比要小很多^[6]。这表明形成了In₂O₃粒子表面覆盖PANi的复合薄膜,这也相符于文献^[6]所报导的有机物以无机纳米粒子为生长核、包覆无机纳米粒子生长的生长机理。

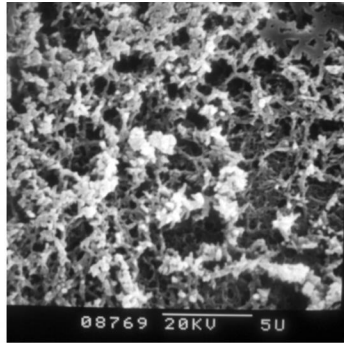


图 2 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜的表面形貌(SEM)图(1 μm)

2.2 气敏特性研究

石英晶体微天平(QCM)的频率改变 f 和电极上的质量变化 m 之间遵循 Sauerberay 方程^[10]:

$$f = - 2.26 \times 10^{-6} f_0^2 M_s / A$$

其中: f_0 为中心频率, M_s 为沉积在石英表面上的物质的质量, A 为晶片的表面积。为了得到快速、准确的气体传感器响应值, 构建了气体传感器特性测试装置, 如图 3 所示。实验装置主要由计算机、膜厚振荡器、频率计数器(ss7200), QCM 所构成。实验中的 QCM 放置在玻璃测试腔(100 mL)中, 膜厚振荡器使 QCM 起振, QCM 的振荡频率通过膜厚振荡器的输出端经频率计数器送入计算机中, 使整个实验过程中 QCM 的频率值能够被计算机实时记录。实验用待测气体为 CH₄ 标气(10 000 ×10⁻⁶)、CO 标气(500 ×10⁻⁶)和 NH₃ 标气(500 ×10⁻⁶), 由中测院化学研究所气体研究室提供。

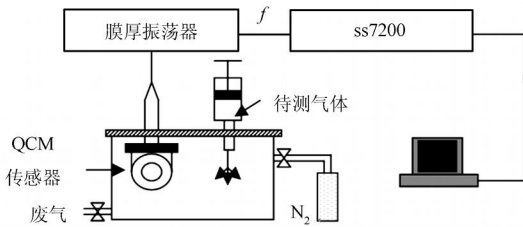


图 3 气体传感器测试装置

室温条件下, 将制备好的 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜放入测试腔, 所有实验前先通 N₂, 排空测试腔内其他气体, 待频率稳定后关闭废气排出口和 N₂ 通入口, 使玻璃测试腔密闭, 从而使测试腔内处于纯氮气氛围状态, 然后再用注射器注入待测气体, 进行实验, 待频率再次稳定后, 打开废气排出口, 同时通 N₂ 解析, 使先前的待测气体完全排出, 以便于测试腔再次恢复到纯氮气氛围, 从而保证每次测试时, 测试腔内的待测气体浓度不受前一次测试的影响。

煤矿瓦斯的主要成分有 CH₄ (甲烷) 及 CO (一氧化碳) 等易燃易爆及有毒气体^[11]。而很多有机敏感材料都对 NH₃ 具有敏感特性^[6, 12], 因此视 NH₃ 为干扰气体选为本文的待测气体。

测试该薄膜对 CH₄、CO 和 NH₃ 的响应恢复特性, 分别如图 4、5、6 所示。由图可知, 当有待测气体注入时, 涂有 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜的 QCM 振子的振动频率均迅速下降, 响应很快, 这是由于气体在薄膜表面发生了吸附效应, QCM 振子上沉积的质量增加, 频率相应下降; 随着注入时间的增加, 频率继续下降, 但下降速率变小, 这是由于气体不断地吸附在薄膜表面的同时气体分子在薄膜内发生了较慢的体扩散; 刚恢复 N₂ 气氛环境时, PANi/ In₂O₃ 复合薄膜马上对待测气体解吸附, 沉积在 QCM 振子上的质量相应立即减少, 频率立刻上升, 因此恢复很快; 随着解吸时间的增加, 石英振子的振动频率逐渐恢复到注入待测气体之前的初始值, 并保持稳定。可以看出 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对三种待测气体的解吸附基本上都比较好, 都能回到初始值, 即使不是完全相等, 相邻两次注气前的频率差值最大也只有 10 Hz。

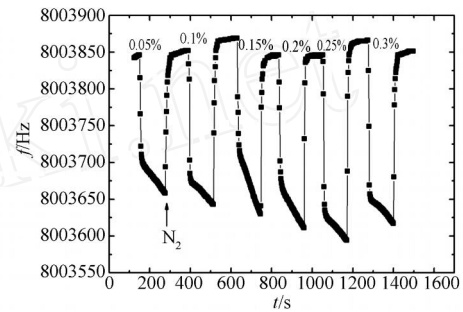


图 4 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 CH₄ 气体的响应-恢复特性

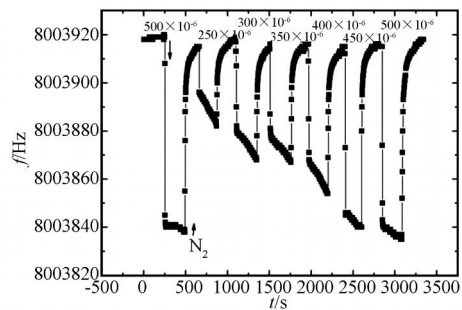


图 5 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 CO 气体的响应-恢复特性

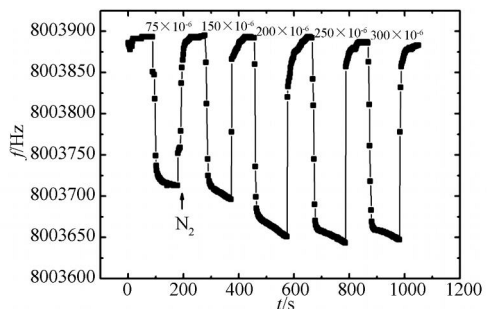


图 6 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 NH₃ 气体的响应恢复特性

图7、图8和图9分别为 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CH₄、CO、NH₃ 的敏感特性曲线及其线性度拟合。从这3幅图可以看出, PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CH₄ 和 CO 的敏感特性都呈现出比较好的线性, 相比较而言, 复合薄膜对 CH₄ 的敏感特性最好, 在 500×10^{-6} 浓度下, 平均每 1 个 $\times 10^{-6}$ 有 0.386 Hz 的频率变化, 而相同浓度下的 CO 则只有 0.16 Hz/ 10^{-6} ; 而 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 NH₃ 的敏感特性则最差, 表现为三次非线性关系, 如图9所示。

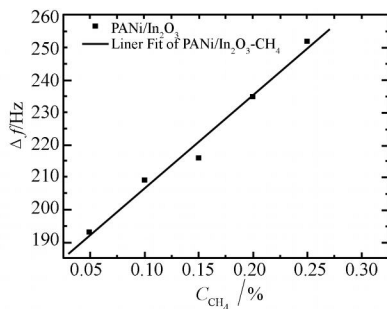


图7 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 CH₄ 气体的敏感特性

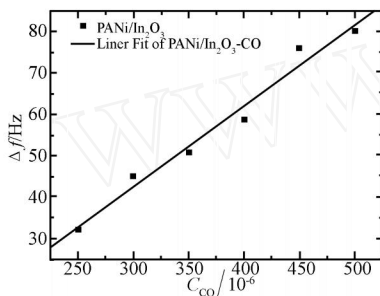


图8 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 CO 气体的敏感特性

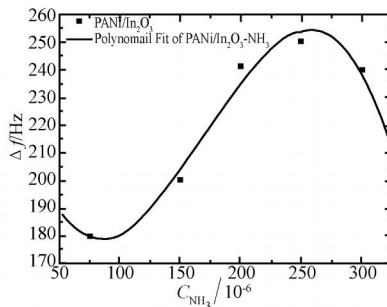


图9 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜传感器对不同浓度 NH₃ 气体的敏感特性及其非线性拟合

2.3 气敏机理分析

比较图4、图5和图6, 可以看出, 在响应时间内, PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CH₄ 和 NH₃ 的响应度均比较大, 即使是最小的频率变化也都达到百赫兹以上; 相比较而言, 虽然 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CO 气体的重复性很好, 但是响应度很小, 即使是 2 倍于前面两种气体的响应时间, 响应度最大也只达

到 80 Hz (500×10^{-6})。对于这一现象可以做如下解释, PANI 作为一种有趣的电子聚合物材料, 当它处于半氧化半还原状态时, 存在可逆的氧化还原过程^[3], 而 CH₄ 是一种还原型气体, 因此可能会与 PANI 发生可逆的化学反应, 引起 QCM 电极表面的质量变化, 从而导致频率变化, 因此在宏观上表现出良好的吸附-解吸附过程; 对于 NH₃ 而言, 可能是因为 NH₃ 分子中 N 的孤对电子与 PANI 主链上的 H 易结合形成 NH₄⁺^[13], 从而 NH₃ 以阳离子形式吸附在 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜上, 导致 QCM 上的质量增加, 引起频率下降。而 CO 与 PANI 主链上的 H 之间存在的氢键作用力很弱^[6], 因此可能只是由于 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜存在的孔洞结构而使 CO 被物理吸附在薄膜表面, 从而只引起 QCM 电极表面比较小的质量变化, 宏观上表现为较小的频率变化量。

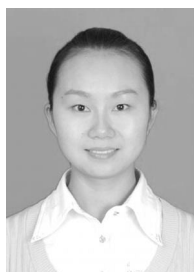
3 结论

在酸性介质中, 通过氧化剂过硫酸铵使苯胺单体在氧化钨的悬浊液中进行氧化聚合反应, 结合静电自组装技术制备出具有良好气敏特性的 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜气体传感器。实验结果表明, 氧化钨纳米粉体的存在使复合薄膜呈现出比 PANI 薄膜更有利于气体扩散的多孔洞结构, 从而在室温条件下 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜对 CH₄、CO、NH₃ 这三种气体均表现出较快的响应恢复时间。相比较而言, 复合薄膜对 CH₄ 的敏感特性最好, 呈线性, 且响应度最大; 对 CO 虽然也具有线性的敏感特性, 但响应度太小, 还不及对 CH₄ 响应度的一半; 而对 NH₃ 则表现为最差的非线性敏感特性。因此本实验制备的 PANi/ In₂O₃ 复合薄膜不适用于 CO 及 NH₃ 气体传感器的制备。而对于 CH₄ 气体的检测, 由于复合薄膜对 CO 和 NH₃ 气体也存在一定的敏感特性, 因此需要进一步改变工艺条件或可通过制备传感器阵列并与模式识别技术相结合来解决选择性问题的。

参考文献:

- [1] MANOJ K. R., OZLEM Y., MATT A. NO₂ Gas Sensing Based on Ordered Ultrathin Films of Conducting Polymer and Its Nanocomposite[J]. Synthetic Metals, 2005, 151(1): 77-84.
- [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.
- [3] 戈登 G. 华莱士, 杰弗里 M. 斯平克斯, 利昂 A. P. 凯恩-马圭尔, 等. 导电活性聚合物-智能材料体系[M]. 吴世康, 译. 第二版. 北京: 科学出版社, 2007: 21-22.
- [4] 苏碧桃, 敏世雄, 余世雄, 等. 导电聚苯胺/ TiO₂ 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, 42(4): 67-70.
- [5] 南军义, 林薇薇. 共聚物酸掺杂接枝聚苯胺的研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(3): 297-300.
- [6] 太惠玲, 蒋亚东, 谢光忠等. 聚苯胺/ 二氧化钛复合薄膜的制备及其气敏特性[J]. 物理化学学报, 2007, 23(6): 883-888.
- [7] SURI K, ANNAPOORNI S, SARKAR A. K, et al. Gas and Humidity Sensors-Based on Iron Oxide-Polypyrrole Nanocomposites[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 81(2-3): 277-282.
- [8] PARVATIKAR N, JAIN S, KHASIM S, et al. Electrical and Humidity Sensing Properties of Polyaniline/ WO_3 Composites[J]. Sensor and Actuators B, 2006, 114(2): 599-603.
- [9] WANG Jun-zhong, MATSUBARA I, MURA YAMA N, et al. The Preparation of Polyaniline Intercalated MoO_3 Thin Film and Its Sensitivity to Volatile Organic Compounds[J]. Thin Solid Films, 2006, 514(1-2): 329-333.
- [10] SASAKI I, TSUCHIYA H, NISHIOKA M, et al. Gas Sensing with Zeolite-Coated Quartz Crystal Microbalances-Principal Component Analysis Approach[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 86(1): 26-33.
- [11] 贺晓刚, 张人伟, 王亮, 等. 煤矿瓦斯爆炸的风险评价[J]. 煤矿安全, 2006, 37(9): 48-50.
- [12] 太惠玲, 蒋亚东, 谢光忠, 等. 聚吡咯/ 二氧化钛复合薄膜的制备及其气敏性研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 524-528.
- [13] JIANG Ya-dong, WANG Tao, WU Zhi-ming, et al. Study on the NH_3 -Gas Sensitive Properties and Sensitive Mechanism of Polypyrrole[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 66(1): 208-282.



严晓磊(1984-), 女, 硕士, 现就读于电子科技大学, 光学工程专业, 研究方向为低成本瓦斯传感器技术研究。jinyenz@sina.com



谢光忠(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为敏感材料与传感器, gzxie@uestc.edu.cn

www.cnki.net