

聚吡咯/碳纳米管复合纳米材料的制备、表征及其气敏性能

王志敏¹, 唐新村^{1,2}, 肖元化³, 余晓静¹, 张 亮¹, 贾殿赠⁴, 谌谷春¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 3. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院 河南省表面科学重点实验室, 郑州 450002; 4. 新疆大学 应用化学研究所, 乌鲁木齐 820046)

摘 要: 通过原位化学氧化聚合法成功制备了聚吡咯(PPy)包裹酸处理多壁碳纳米管(F-MWCNTs)的复合材料(PPy/F-MWCNTs). 对所制备的 PPy/F-MWCNTs 纳米复合材料, 分别采用傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、热重分析(TGA)、X 射线衍射(XRD)、比表面分析(BET)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和透射电镜(TEM)进行表征. 实验结果表明: 在 F-MWCNTs 表面均匀包覆了一层约 25~40nm 厚的 PPy, PPy/F-MWCNTs 的比表面积较单一的聚吡咯提高了近 3 倍. 基于 PPy/F-MWCNTs 的气敏元件在室温下对 NH₃ 的气敏性能较单一聚吡咯和碳纳米管具有更高的灵敏度, 更短的响应时间以及更好的稳定性, 其中对体积浓度为 200×10⁻⁶ 的 NH₃ 的灵敏度能达到 1.9, 响应时间为 135s. 另外与 PPy 包覆未经酸处理的 MWCNTs 相比, PPy/F-MWCNTs 的灵敏度更高.

关 键 词: 气敏; 碳纳米管; PPy/F-MWCNTs; 纳米复合材料; 氨气
中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

Polypyrrole Coated Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization, and Gas-sensing Properties

WANG Zhi-Min¹, TANG Xin-Cun^{1,2}, XIAO Yuan-Hua³, YU Xiao-Jing¹, ZHANG Liang¹,
JIA Dian-Zeng⁴, CHEN Gu-Chun¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 3. State Laboratory of Surface and Interface Science and Technology, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 4. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 820046, China)

Abstract: A nanocomposite (PPy/F-MWCNTs) were successfully synthesized by the *in-situ* chemical oxidation polymerization with acid-treated multi-walled carbon nanotubes (F-MWCNTs) and polypyrroles(PPy). The as-prepared composite was characterized by Fourier transformed infrared spectra (FT-IR), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Branauer-Emmett-Teller analysis (BET), field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results reveal that the F-MWCNTs is well coated with about 25–40nm thick polypyrrole, and the surface specific areas of PPy/F-MWCNTs is about three times than that of pure PPy. The sensors fabricated by PPy/F-MWCNTs exhibit higher sensitivity, better response/reproducibility towards NH₃ vapor at room temperature than that fabricated by pure PPy or F-MWCNTs. The sensitivity is 1.9 even to 200×10⁻⁶ of NH₃ and the response time is 135s. In addition, compared with MWCNTs untreated with acid, the as-prepared PPy/F-MWCNTs also exhibits higher sensitivity than that prepared without acid-treated MWCNTs.

Key words: gas sensor; carbon nanotubes; PPy/F-MWCNTs; nanocomposites; NH₃

收稿日期: 2010-11-17; 收到修改稿日期: 2011-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(20876178) National Natural Science Foundation of China (20876178)

作者简介: 王志敏(1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: Wzm004002@yahoo.com.cn

通讯作者: 唐新村, 副教授. E-mail: tangxincun@163.com

气敏传感器广泛用于家庭安全、工业生产、环境监测等领域^[1-6]。随着人们生活水平的提高、安全意识的增强以及相关安全法规的制定,对传感器的精度、性能、稳定性等要求越来越高,这对气敏材料提出了更高要求。但目前商业化的气体传感器主要采用半导体金属氧化物材料,存在选择性差、操作温度高、稳定性也不令人满意等问题,开发新材料成为一项具有理论和实际意义的工作^[7],尤其在有易燃易爆气体存在的条件下能在室温下工作的气敏传感器就显得非常必要。当前,主要有两种气敏传感器能在室温下工作,即导电聚合物和碳纳米管^[8]。

碳纳米管(CNTs)自1991年被Iijima发现以来^[9],由于其具有典型的一维结构、较大的比表面积、良好的导电传热性、优异的强度,较好的化学与热稳定性、良好的电学性能和高效的吸附性能,引起了广泛兴趣^[8,10-13]。研究表明,在CNTs表面包覆一层导电聚合物(ICP)(主要指聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩),可以获得性能优异的新型功能复合材料,具有巨大的应用潜力^[14-16]。目前对ICP/CNTs的研究报道比较多^[3,8,12,15],其中PPy/MWCNTs的制备方法主要有气相聚合^[8],原位聚合^[12],电化学沉积^[17]等,但由于原位聚合操作简单易行而被广泛采用,他们大多对CNTs表面没有进行任何处理或需要加入各类表面活性剂。在不加任何助剂的情况下,实现ICP对CNTs的均匀包覆依然是一种挑战^[18-19],且采用酸处理CNTs包覆ICP的复合材料的气敏研究鲜有报道。

本工作采用原位化学氧化聚合法,制备聚吡咯(PPy)均匀包覆多壁碳纳米管(F-MWCNTs)的纳米复合材料,考察了CNTs酸氧化处理与否对复合材料气敏性能的影响。结果表明,该复合材料对体积浓度 200×10^{-6} NH_3 的灵敏度能达到1.9,不仅远高于单纯F-MWCNTs与PPy,同时高于文献报道的CNTs未处理的PPy/MWCNTs复合材料^[8,20]。

1 实验部分

1.1 实验试剂

吡咯(Pyrrole),国药集团化学试剂有限公司,分析纯,使用前经减压蒸馏;过硫酸铵(APS),天津市大茂化学试剂厂,分析纯;碳纳米管($\phi(40\sim60)\text{nm} \times (5\sim15)\mu\text{m}$),深圳纳米港,纯度>98%;浓盐酸、浓硫酸和浓硝酸均为市售(A.R.)。

1.2 MWCNTs的处理

实验采用混酸氧化MWCNTs制备

F-MWCNTs^[21]。将1.0g MWCNTs加入到80mL混酸(浓硫酸与浓硝酸体积比3:1)中,超声分散1h,然后50℃下磁力搅拌22h。分离固相,经蒸馏水和无水乙醇洗涤至滤液中性,70℃真空干燥24h后备用。

1.3 PPy/F-MWCNTs复合材料的制备

采用原位化学氧化聚合法制备PPy/F-MWCNTs复合材料^[22]。将F-MWCNTs(0.05g)加入40mL HCl(1mol/L)溶液中,超声30min,加入吡咯单体(pyrrole, 0.45g),再超声10min后用冰盐浴冷却至0~5℃。称取APS(1.53g,与pyrrole的摩尔比为1:1)加入20mL HCl(1mol/L)溶液中完全溶解。维持反应体系为氮气气氛。磁力搅拌下,将配好的APS盐酸溶液缓慢滴加到上述反应体系中,维持反应温度在0~5℃之间,反应6h后得到黑色沉淀,过滤并用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤至滤液为中性。将产物在70℃下真空干燥24h。作为比较,不加F-MWCNTs的条件下,单一聚吡咯(PPy)采用与上面相同的方法制备。

1.4 材料表征

采用NICOLET380傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)分析;采用UV-2450紫外可见漫反射光谱仪进行紫外可见漫反射分析(UV-Vis DRS);样品晶体结构采用Rigaku D/Max2500VB+ X射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.1154056\text{nm}$,管电压40 kV,管电流250mA,扫描范围 2θ 为5°~80°,步长0.02°;热重-示差分析(TG-DSC)在德国NETZSCH公司STA449热分析仪上进行(N_2 气氛下,升温速率10℃/min); N_2 吸附/脱附等温线采用Micromeritics Tristar 3000型比表面积孔径分析仪测定,由BET方程计算样品的比表面积;用场发射扫描电镜(FE-SEM, FEI Sirion)和透射电镜(TEM, Tecnai G2 20 ST, 加速电压100kV)对样品的形貌、尺寸等进行观察;气敏性能测试采用HW-30A气敏测试仪在室温下进行测试。

1.5 气敏元件制作与气敏测试

元件制作与测试原理参照文献[23]的方法,气敏测试使用HW-30A气敏测试仪测试。定义元件灵敏度(S)为 $S=\Delta R/R_a=[(R_g-R_a)/R_a]$,其中 R_g 、 R_a 分别为元件在测试气体与在空气中的电阻。定义元件响应-恢复时间为元件电阻达到或恢复到之前电压的90%。

2 结果与讨论

图1为MWCNTs(a)与F-MWCNTs(b)的红外光谱图,从图中可以看出,MWCNTs在 3434cm^{-1} 处有

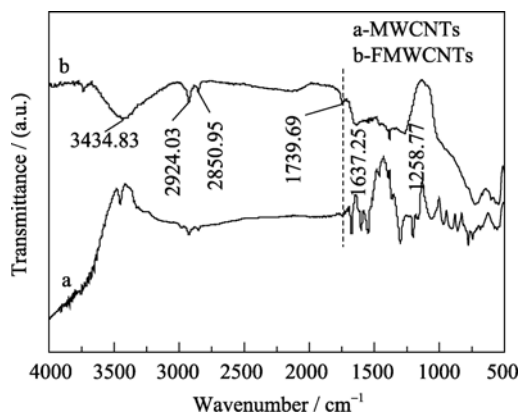


图1 碳纳米管处理前(a)后(b)的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the MWCNTs (a) before and (b) after acid-treatment

一个较小的吸收峰,说明碳纳米管本身存在一些-OH,酸化处理后 F-MWCNT 在 3434 cm^{-1} 处的吸收峰明显加强,说明在碳纳米管表面又引入了一些-OH^[24-25]; 2924 与 2850 cm^{-1} 处的微弱吸收是由 C-H 伸缩振动引起的,说明采用 CVD 法制备的碳纳米管表面残留有 CH 或 CH_2 基团^[26]; 1740 和 1637 cm^{-1} 处的吸收峰为不同状态的 C=O 伸缩振动吸收峰^[27-29]; 1258 cm^{-1} 处为 C-C-O 伸缩振动^[26]; 综上所述表明碳纳米管在混酸处理后表面引入了一些羧基和羟基等功能基团. 另外,较 MWCNTs 而言, F-MWCNTs 在 2924 与 2850 cm^{-1} 处的吸收峰有所加强,可能在酸化处理过程中引入了新的 CH 或 CH_2 基团.

图 2 为 PPy(a)、PPy/F-MWCNTs(b)与 PPy/MWCNTs (c)的红外光谱图. 对于纯的 PPy(a), 1543 与 1462 cm^{-1} 左右的吸收峰分别为 PPy 环的反对称与对称伸缩振动吸收峰^[28]; 1037 与 1296 cm^{-1} 分别为 $=\text{C-H}$ 的变形振动与 C-N 的伸缩振动峰^[29]; 1180 与

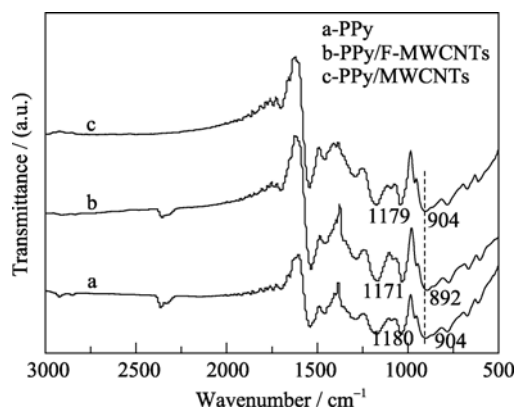


图2 PPy(a)、PPy/F-MWCNTs (b)与 PPy/MWCNTs (c)的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PPy(a), PPy/F-MWCNTs(b) and PPy/MWCNTs (c)

908 cm^{-1} 左右为掺杂态的 PPy^[29]; 2923 与 2854 cm^{-1} 比较弱的吸收峰为甲基和亚甲基的伸缩振动峰^[30]. 从图 2 中还可以看出, PPy/F-MWCNTs、PPy/MWCNTs 与 PPy 的 FT-IR 谱具有几乎相同的峰数与相近的位置,且没有表现出 F-MWCNTs、MWCNTs 的特征吸收峰,说明 F-MWCNTs、MWCNTs 已被 PPy 很好包裹起来. 但 PPy/F-MWCNTs (b)掺杂态的吸收峰 1171 与 892 cm^{-1} 较 PPy(a)和 PPy/MWCNTs (c)的 1180 、 904 cm^{-1} 有所红移,可能是因为 PPy 与 F-MWCNTs 间存在更强的相互作用.

图 3 为 F-MWCNTs(a)、PPy/F-MWCNTs (b)以及 PPy(c)的 XRD 图谱,从图中可以看出, F-MWCNTs 在 $2\theta=25.9^\circ$ 与 43° 的衍射峰源于多壁碳纳米管中的石墨状结构^[31],且 F-MWCNTs 具有结晶型结构; PPy/F-MWCNTs 与 PPy 的谱图非常相似,均未出现明显的衍射峰,只是在 $15.5^\circ < 2\theta < 32.5^\circ$ 的范围内出现了一个宽峰,说明合成的 PPy 具有无定形的结构^[8],且制备过程中并没有引入其它结晶或有序的结构,进一步说明在原位化学聚合过程中, F-MWCNTs 的表面被无定形的 PPy 薄膜覆盖.

图 4(a)~(d)分别为 MWCNTs、F-MWCNTs、PPy 以及 PPy/F-MWCNTs 的 FE-SEM 图片. 从图 4(a)、(b)中可以看出,羧基化的碳纳米管(F-MWCNTs)(b)表面变得非常粗糙,且明显变短,表明混酸处理后的碳纳米管被截断,长径比降低,在其石墨壁表面会形成一些缺陷,还可能会形成一些羧基等官能团. 从图 4(c)中可以看出单一 PPy 为球形结构,直径约 $200\sim 400\text{ nm}$,且 PPy 纳米球堆积在一起,表面比较粗糙,这与 Sahoo 等报道的结果比较类似^[29]. 图 4(e)与(f)分别为 PPy/F-MWCNTs 在低倍和高倍下的 TEM 照片. 从图 4(d)、(f)中可以看出,PPy 均匀包裹

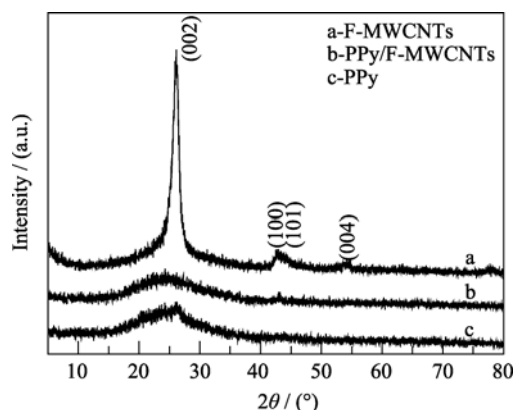


图3 F-MWCNTs(a)、PPy/F-MWCNTs(b)和 PPy(c)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the F-MWCNTs(a), PPy/F-MWCNTs (b) and PPy(c)

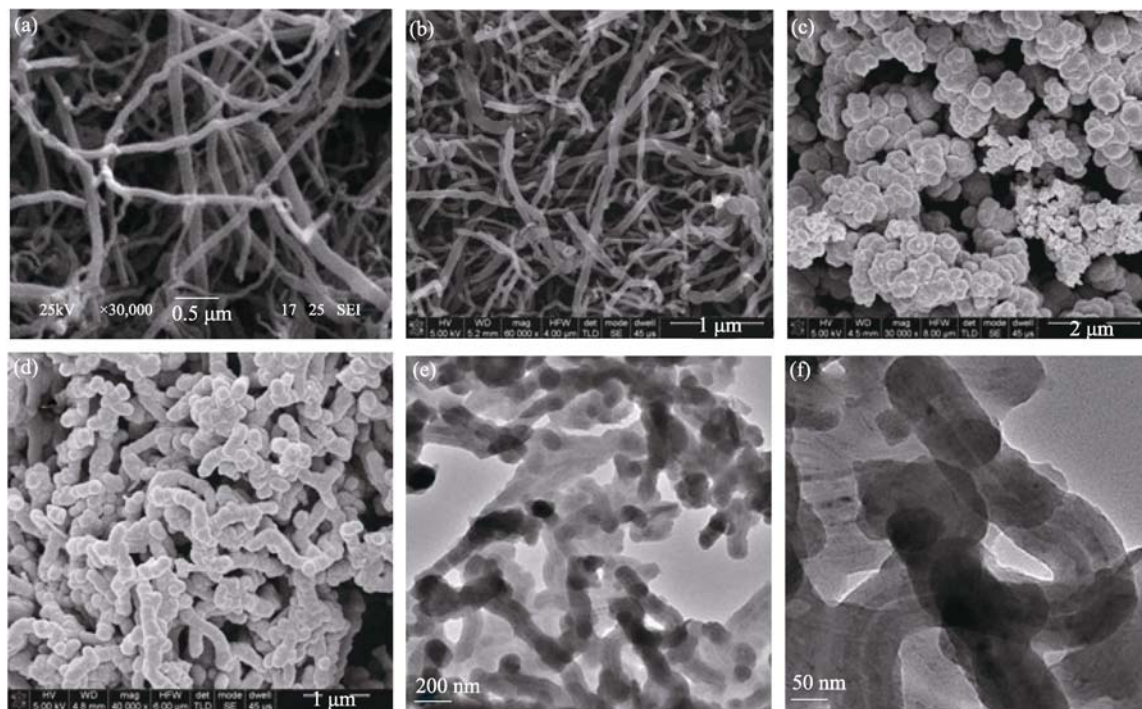


图 4 MWCNTs(a)、F-MWCNTs(b)、PPy(c)和 PPy/F-MWCNTs(d)的 FESEM 照片; (e)与(f)为不同放大倍数下 PPy/F-MWCNTs 的 TEM 图片

Fig. 4 FESEM images of the MWCNTs(a), F-MWCNTs(b), PPy(c) and PPy/F-MWCNTs(d); low-magnification TEM of (e) and high-magnification image(f) of PPy/F-MWCNTs

在 F-MWCNTs 的表面, 包覆层厚度 25~40nm. 较 Sahoo 等报道的用 FeCl_3 做引发剂的包覆要厚^[29]. 对比图 4(c)、(d)、(f)可见, F-MWCNTs 表面存在 $-\text{COOH}$ 等活性基团, 所以 F-MWCNTs 的存在对 PPy 的生长起到了支撑作用, 同时也起到了诱导作用, PPy 优先沿着 F-MWCNTs 表面生长. 结合图 2 FT-IR 说明 F-MWCNTs 被很好地包裹在 PPy 中, 这一方面能很好增强复合材料的机械性能, 同时由于两相结合得很好, 对其气敏性能的提高也会有很大的帮助.

图 5 为 PPy/F-MWCNTs(a)与 PPy(b)的 N_2 吸附/

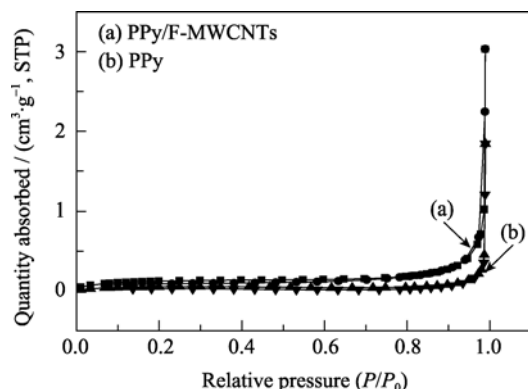


图 5 PPy/F-MWCNTs(a)与 PPy(b)的 N_2 吸附/脱附等温线
Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the PPy/F-MWCNTs (a) and PPy (b)

脱附等温线. 按照 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准^[32], 图中(a)与(b)的吸附等温线属于 II 型曲线, 且由比较低的吸附量可以看出二者均属于非孔材料. 经计算得到 PPy/F-MWCNTs(a)与 PPy(b)的 BET 比表面积不高, 分别为 9.17 和 3.64 m^2/g , 说明材料中所含孔的量不多, 这一点也可以从图 4 中看出. 但是 PPy/F-MWCNTs 复合材料的 BET 比表面积较单一 PPy 增大了近三倍, 说明 PPy 均匀包覆在 F-MWCNTs 表面后能从一定程度上增大复合材料的比表面积, 因而会增加更多气体吸附的位点, 所以对其气敏性能的提高会有很大的帮助.

图 6 为 PPy / F-MWCNTs 复合材料的合成机理示意图. 首先将 F-MWCNTs 在溶液中超声分散均匀后, 加入吡咯单体再次超声, 使吡咯单体通过 $\pi-\pi^*$ 相互作用以及碳纳米管表面存在的少量羧基的氢键作用而充分富集在碳纳米管表面^[21,33], 吸附在 F-MWCNTs 表面的吡咯由于与 F-MWCNTs 间比较强的吸附作用以及 F-MWCNTs 在溶液中很好的分散性能, 所以在不加任何表面活性剂的条件下, 加入引发剂 APS 后仍能发生原位化学聚合反应. 从图 4(c)、(d)可以看出不加 F-MWCNTs 的情况下聚合成球状, 而有 F-MWCNTs 存在时 PPy 没有球状物出现, 而是均匀包覆在 F-MWCNTs 表面. 这一结果说明

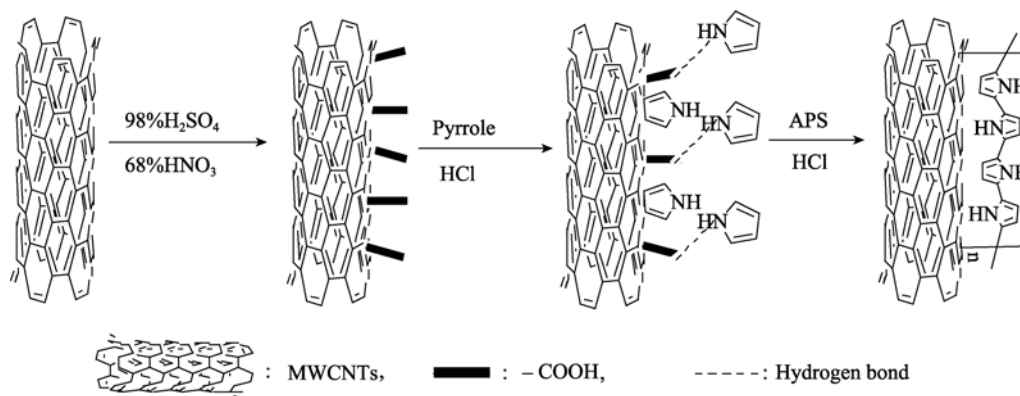


图6 PPY/F-MWCNTs 复合材料的合成机理示意图

Fig. 6 Schematic illustration for synthesizing PPY/F-MWCNTs composite

F-MWCNTs 在聚合过程中起到了很好的模板与诱导作用。

图7为F-MWCNTs(a)、PPy/F-MWCNTs(b)与PPy(c)在 N_2 气氛下的TGA曲线, 样品在 100°C 左右的失重归属于样品中吸附水与小分子HCl的脱除。从图7中可以看出F-MWCNTs具有相对较高的热稳定性, 在测试温度范围内没有明显的失重现象, 到 600°C 时才失重30%; 单一PPy球在 $20\sim 260^\circ\text{C}$ 范围内没有明显的失重, 才失重14%, 但是当温度高于 260°C 时开始迅速失重, 到 600°C 重量仅剩余30%; PPy/F-MWCNTs与单一PPy的失重平台与拐点温度基本一致, 但在温度高于 260°C 时, PPy/F-MWCNTs失重远没有单一PPy大, PPy/F-MWCNTs失重率的降低说明引入热稳定性较好的F-MWCNTs能提高PPy/F-MWCNTs的热稳定性。

图8分别为基于PPy以及PPy/F-MWCNTs复合材料制作的气敏元件在室温下对不同浓度氨气的气敏响应曲线。从图8(a)可以看出, 当基于PPy的气敏元件进入 NH_3 气氛中时, 响应电压会迅速降低,

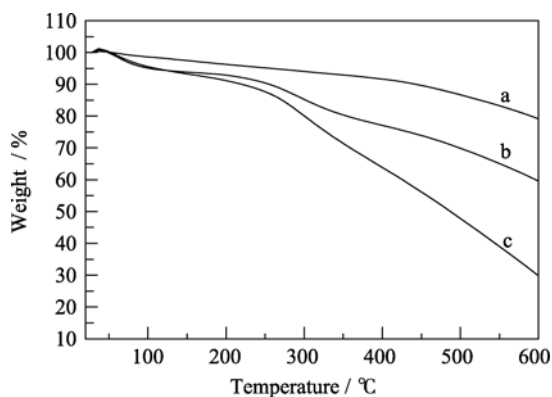


图7 F-MWCNTs(a)、PPy/F-MWCNTs(b)与PPy(c)的热重分析曲线

Fig. 7 TGA curves of the F-MWCNTs(a), PPy/F-MWCNTs (b) and PPy (c) heated at rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere

其对体积浓度为 25×10^{-6} 、 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 200×10^{-6} NH_3 的响应时间分别为340、285、272、250s, 而恢复时间却大于20min, 特别是对于高浓度的 NH_3 恢复时间就更长, 另外该气敏元件在高浓度 NH_3 下显示更大的电压变化。从图8(b)可以看出, 与单一PPy相比, 基于PPy/F-MWCNTs复合材料的气敏元件对 NH_3 的响应时间更短, 分别为230、270、230、135s, 而恢复时间较PPy更长一些, 但是PPy/F-MWCNTs的灵敏度有显著的提高, 与Nguyen^[12], 陈友沅^[8], Hernandez^[20]等做的PPy纳米线, PPy/MWCNTs, PPy/SWCNTs相比, 本实验所作的PPy/F-MWCNTs气敏材料对 NH_3 有更高的灵敏度, 这一方面可能是因为F-MWCNTs的引入增大复合材料的比表面积所致, 且F-MWCNTs能起到连接PPy增强导电的作用; 其次, 实验所用碳纳米管表面存在很多羧基等活性基团, 使得复合物中PPy与F-MWCNTs间存在较强的相互作用。由图8(c)可见, 该气敏元件灵敏度随着 NH_3 浓度的增加而增大, 且其灵敏度与 NH_3 浓度间有比较好的线性关系, 但随着气体浓度的增加斜率有所降低。而且在相同的条件下基于F-MWCNTs的气敏元件对 NH_3 也有一定的响应, 而本课题组^[34]先前基于未羧基化的MWCNTs的气敏元件则对 NH_3 在相同条件下基本没有响应, 说明经羧基化后的碳纳米管表面除了存在羧基等活性基团外还会存在一些缺陷使其活性更高, 从而对PPy/F-MWCNTs复合材料气敏性能的提高会有很大的帮助。除响应-恢复时间和灵敏度外, 气敏材料的稳定性也是衡量气敏材料好坏的一个重要参数, 图8(d)为三个月内元件对体积浓度 100×10^{-6} NH_3 的灵敏度稳定性曲线, 从图中可以看出PPy/F-MWCNTs基本保持相对稳定的灵敏度, 但PPy灵敏度有一定的降低和漂移, 这一方面可能是由于F-MWCNTs增强了PPy在 NH_3 气氛

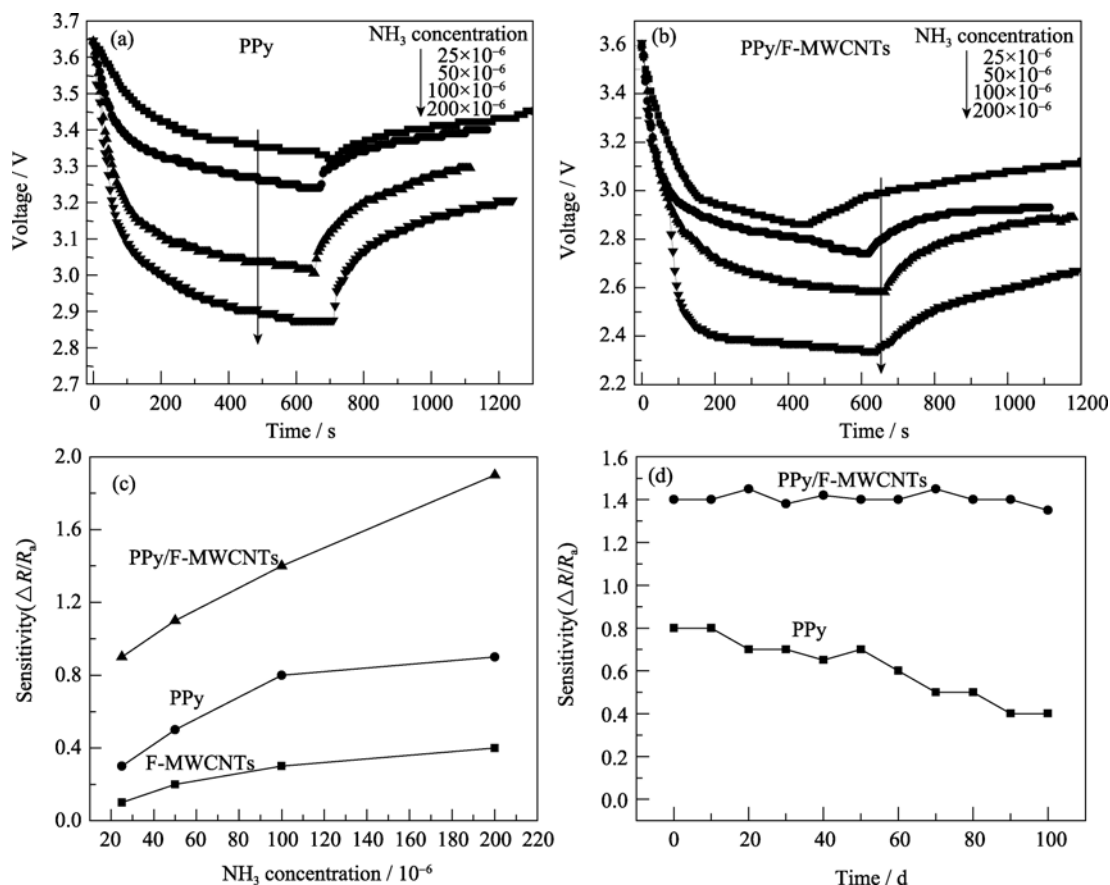


图 8 (a) PPy 与 (b) PPy/F-MWCNTs 对不同浓度氨气的动态响应曲线; (c) 基于 PPy, PPy/F-MWCNTs 和 F-MWCNTs 的气敏元件对不同浓度氨气的灵敏度曲线; (d) PPy 与 PPy/F-MWCNTs 在氨气浓度为 10^{-4} 三个月的气敏稳定性曲线
Fig. 8 (a-b) Dynamic response-recovery curves of gas sensor based pure PPy, PPy/F-MWCNTs; (c) Sensitivity of gas sensors to different ammonia concentrations at room temperature; (d) Stability of gas sensors to 10^{-4} ammonia at room temperature for three months

下的稳定性,更重要的是 PPy/F-MWCNTs 复合材料的机械性能远高于单一的 PPy,从而降低了气敏元件在长时间使用过程中由于物理变形引起的信号漂移。

图 9 为 PPy(a)、PPy/F-MWCNTs(b)与 PPy/MWCNTs (c)的 UV-vis/DRS 光谱图。从图中可以看出,在 200~850nm 的范围内(a)、(b)和(c)吸收趋势相似,都有较强的吸收。同时碳纳米管的存在使(b)、(c)吸收较(a)强些,而且它们的边带吸收较(a)有少许蓝移。在 200~630nm 的范围内(b)较(c)吸收更强些,这可能是因为处理后的碳纳米管由于存在羧基,使其与 PPy 间的相互作用更强,在分子内形成光致电子转移体系,使得 π 电子离域程度增加,分子共轭程度提高,导致电子更易于流动,则会增强其吸收峰的强度,因此导致 PPy/F-MWCNTs 对 NH₃ 的响应时间较 PPy 更短。

由于聚吡咯具有 p 型半导体的特性,在还原性气体中电导率降低,电阻升高。Gustafsson 等^[35]研究了聚吡咯对氨气的响应机理,提出聚吡咯与氨气之

间的作用可以表述为一种酸碱平衡的过程(a),或者是电子转移的过程(b)。当氨气的浓度较低时,这一过程具有可逆性,如图 10 所示。即当暴露于氨气中,聚吡咯发生脱掺杂反应,其载流子数目减少,

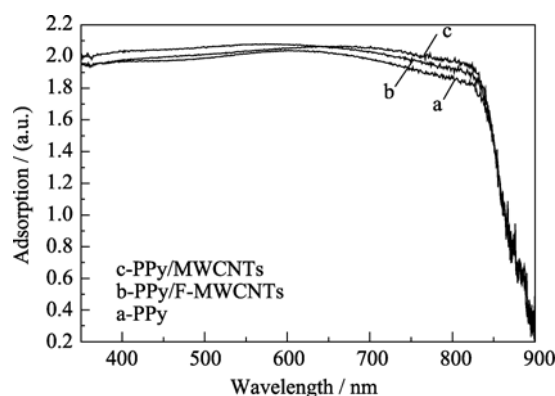


图 9 PPy (a)、PPy/F-MWCNTs (b)与 PPy/MWCNTs(c)的 UV-Vis/DRS 光谱
Fig. 9 UV-Vis/DRS spectra of PPy (a), PPy/F-MWCNTs (b) and PPy/MWCNTs (c)

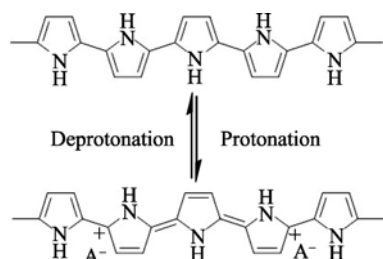
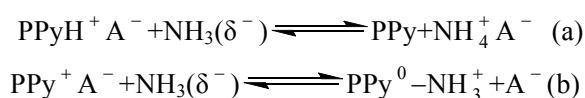


图10 PPy可逆的质子化与去质子化过程示意图

Fig. 10 Schematic illustration of reversible protonation and deprotonation process of PPy

电阻升高;当离开氨气气氛时,其吸附的氨气缓慢脱附,聚吡咯又缓慢地恢复到掺杂态,其电阻也降低到初始值。

基于以上机理,PPy/F-MWCNTs复合材料的气敏增强原因除了复合材料的形貌对其灵敏度的影响外,一方面,F-MWCNTs的引入增大了复合材料的比表面积,从而增加了气敏响应的位点;另一方面,由于复合材料中PPy与碳纳米管均为p型半导体,两者可能形成 $\pi-\pi^*$ 相互作用,有利于电荷转移,也可能提高复合材料的气敏响应的灵敏度^[8]。氨气分子中有孤对电子,氨气与碳纳米管的相互作用主要有物理吸附和化学吸附,未处理的碳纳米管主要存在物理吸附,其作用较弱,所以脱附也容易;而混酸处理后的碳纳米管由于表面存在很多缺陷,且表面存在 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{OH}$,导致氨气与碳纳米管间还存在较强的化学吸附,因此脱附困难。碳纳米管吸附氨气后,氨气向碳纳米管的价带转移电荷,使得碳纳米管中空穴数目减少,导致p型纳米碳管电阻增大,化学吸附的氨气与纳米碳管间电荷转移的作用较强,引起的电阻变化大,响应灵敏度高。但由于氨气脱附较困难,故恢复性较PPy慢些^[36-37]。

3 结论

在不加任何表面活性剂的条件下,通过原位化学氧化聚合法在酸氧化处理碳纳米管(F-MWCNTs)表面成功包覆了均匀的聚吡咯(PPy)。PPy包覆厚度在25~40nm之间,而且PPy/F-MWCNTs复合材料的BET比表面积较单一PPy增大了近三倍。气敏性能研究表明该复合材料在室温下对 NH_3 的气敏性能较纯的PPy与F-MWCNTs有更高的灵敏度,更短的响应时间以及更好的使用稳定性。同时PPy/F-MWCNTs复合材料相比于文献报道的PPy纳米线

与采用未羧基化的CNTs制备的PPy/MWCNTs复合材料的响应时间更短,灵敏度更高。

参考文献:

- [1] Jin G, Norrish J, Too C, *et al.* Polypyrrole filament sensors for gases and vapours. *Curr. Appl. Phys.*, 2004, **4(2/3/4)**: 366-369.
- [2] Doleman B J, Lewis N S. Comparison of odor detection thresholds and odor discriminabilities of a conducting polymer composite electronic nose versus mammalian olfaction. *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2001, **72(1)**: 41-50.
- [3] Hopkins A R, Lewis N S. Detection and classification characteristics of arrays of carbon black/organic polymer composite chemiresistive vapor detectors for the nerve agent simulants dimethylmethylphosphonate and diisopropylmethylphosphonate. *Anal. Chem.*, 2001, **73(5)**: 884-892.
- [4] Ha S C, Kim Y S, Yang Y, *et al.* Integrated and microheater embedded gas sensor array based on the polymer composites dispensed in micromachined wells. *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2005, **105(2)**: 549-555.
- [5] Snow E S, Perkins F K, Houser E J, *et al.* Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. *Science*, 2005, **307(5717)**: 1942-1945.
- [6] Takao Y, Miyazaki K, Shimizu Y, *et al.* High ammonia sensitive semiconductor gas sensors with double-layer structure and interface electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141(4)**: 1028-1034.
- [7] 张红芹, 谢英南, 蒋登高, 等. 聚苯胺气敏材料的研究进展. *化工新型材料*, 2007, **35(11)**: 11-13.
- [8] Chen Y S, Li Y, Wang H C, *et al.* Gas sensitivity of a composite of multi-walled carbon nanotubes and polypyrrole prepared by vapor phase polymerization. *Carbon*, 2007, **45(2)**: 357-363.
- [9] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354(6348)**: 56-68.
- [10] Ajayan P M, Zhou O Z. Applications of carbon nanotubes. *Topics Appl. Phys.*, 2001, **80**: 391-425.
- [11] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, **381(20)**: 678-680.
- [12] Nguyen V H, Nguyen Q D, Phuong D T, *et al.* Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH_3 sensor operated at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2009, **140(2)**: 500-507.
- [13] Shin H C, Liu M L, Sadanadan B, *et al.* Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition. *J. Power Sources*, 2002, **112(1)**: 216-221.
- [14] Canobre S C, Almeida D A L, Fonseca C P, *et al.* Synthesis and characterization of hybrid composites based on carbon nanotubes. *Electrochim. Acta*, 2009, **54(26)**: 6383-6388.
- [15] Long Y Z, Yin Z H, Chen Z J. Low temperature magnetoresistance

- studies on composite films of conducting polymer and multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(30): 11507–11512.
- [16] Qian D, Dickey E C, Andrews R, *et al.* Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotubepolystyrene composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (20): 2868–2870.
- [17] Lu Y, Li T, Zhao X Q, *et al.* Electrodeposited polypyrrole/carbon nanotubes composite films electrodes for neural interfaces. *Biomaterials*, 2010, **31**(19): 5169–5181.
- [18] Gong X Y, Liu J, Baskaran S, *et al.* Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(4): 1049–1052.
- [19] Zhang L, Tao T, Li C Z. Formation of polymer/carbon nanotubes nano-hybrid shish-kebabvia non-isothermal crystallization. *Polymer*, 2009, **50**(15): 3835–3840.
- [20] Sandra C H, Debangshu C, Wilfred C, *et al.* Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor. *Electroanalysis*, 2007, **19**(19/20): 2125–2130.
- [21] Wu T M, Lin Y W, Liao C S. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. *Carbon*, 2005, **43**(4): 734–740.
- [22] Zhang X T, Zhang J, Wang R M, *et al.* Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Carbon*, 2004, **42**(8/9): 1455–1461.
- [23] Kay H A, Seung Y J, Ha R H, *et al.* Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(12): 1005–1009.
- [24] 宿 凯. 聚苯胺/碳纳米管原位聚合. 哈尔滨: 黑龙江大学硕士学位论文, 2008.
- [25] Zou W, Du Z J, Liu Y X, *et al.* Functionalization of MWNTs using polyacryloyl chloride and the properties of CNT-epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(15/16): 3259–3264.
- [26] Zhang J, Zou H L, Qing Q, *et al.* Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(161): 3712–3718.
- [27] Mawhinney D B, Naumenko V, Kuznetsova A, *et al.* Infrared Spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(10): 2383–2384.
- [28] Zhang X T, Zhang J, Song W H, *et al.* Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(3): 1158–1165.
- [29] Nanda G S, Yong C J, Hyang H S, *et al.* Polypyrrole coated carbon nanotubes: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Synthetic Metals*, 2007, **157**(8/9): 374–379.
- [30] Long Y Z, Chen Z J, Zhang X T, *et al.* Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole nanocables: percolation-dominated conductivity. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, **37**(14): 1965–1969.
- [31] Wu T M, Lin S H. Characterization and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites synthesized by *in situ* chemical oxidative polymerization. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2006, **44**(10): 1413–1418.
- [32] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [33] Zhang X T, Zhang J, Wang R M, *et al.* Surfactant-directed polypyrrole/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**(7): 998–1002.
- [34] 肖元化, 唐新村, 王志敏, 等(XIAO Yuan-Hua, *et al.*) 分级结构聚苯胺/多壁碳纳米管纳米复合物的制备、表征及其气敏性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(10): 1092–1098.
- [35] Gustafsson G, Lundstormi I, Liedberg B, *et al.* The interaction between ammonia and poly (pyrrrole). *Synth. Met.*, 1989, **31**(2): 163–179.
- [36] 王会才. 高分子纳米复合气敏材料及气敏传感器. 杭州: 浙江大学博士论文, 2007.
- [37] Zhang T, Mubeen S, Myung N V, *et al.* Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*, 2008, **19**(13): 332001–1–14.