

文章编号: 1000-324X(2007)03-0524-05

# 聚吡咯 / 二氧化钛复合薄膜的制备及气敏性研究

太惠玲, 蒋亚东, 谢光忠, 赵明静

(电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

**摘要:** 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吡咯 / 纳米二氧化钛 (PPy/TiO<sub>2</sub>) 复合薄膜, 并进行了紫外-可见光谱分析和原子力显微镜分析. 采用平面叉指电极制备了 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器, 研究了其在常温下对有毒气体 NH<sub>3</sub> 和 CO 的敏感性. 最后测试了该传感器的温度湿度特性. 结果表明, 该传感器对 NH<sub>3</sub> 具有较高的灵敏度, 对 CO 几乎没有响应. 同时讨论了复合薄膜沉积时间对气敏特性的影响, 实验表明当沉积时间为 20min 时, 该传感器的 NH<sub>3</sub> 敏感特性最好.

**关键词:** PPy/TiO<sub>2</sub>; 复合薄膜; 气体传感器; NH<sub>3</sub>

**中图分类号:** TP212, TN304 **文献标识码:** A

## Fabrication and Gas Sensitivity Study of Polypyrrole/Titanium Oxide Composite Thin Films

TAI Hui-Ling, JIANG Ya-Dong, XIE Guang-Zhong, ZHAO Ming-Jing

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

**Abstract:** Polypyrrole/Titanium Oxide (PPy/TiO<sub>2</sub>) nanocomposite thin films prepared by *in situ* chemical oxidation polymerization and electrostatic self-assembly combined technique were investigated. The films were characterized with UV-Vis spectroscopy and atomic force microscope. With the assistance of interdigitated electrodes, gas sensors using PPy/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films were achieved. The sensitivities of sensors to toxic gases NH<sub>3</sub> and CO at room temperature were studied. Temperature and humidity sensitive properties were also tested. The results show that the sensor can detect NH<sub>3</sub> with high sensitivity, whereas can not recognize CO almost. The investigation of the effects of film depositing time on sensor sensitivities shows that the sensors with the composite thin film deposited for 20min possess the highest sensitivity to NH<sub>3</sub>.

**Key words** PPy/TiO<sub>2</sub>; nanocomposite thin films; gas sensor; NH<sub>3</sub>

## 1 引言

进入 21 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. 金属氧化物类气敏元件的研制及对易燃、易爆、有毒气体的气敏性研究已有广泛报道, 但其存在着工作温度高、耗能高、选择性不好等缺陷<sup>[1,2]</sup>. 有机半导体聚吡咯、聚苯胺等在常温下对特定气体具有敏感性. 其中聚吡咯由于合成简便, 抗氧化性能良好, 与其他

导电高分子相比电导率较高、易成膜、柔软等优点而日益受到人们的关注<sup>[3]</sup>. 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, 因此大大降低了它的使用价值<sup>[2]</sup>.

为充分发挥有机、无机材料的优点, 近年来, 以聚合物为基的有机-无机复合材料通过二者的协同作用、纳米尺寸效应、大的比表面积而成为材料科学研究的热点<sup>[4]</sup>, 其中将有机/无机复合材料用

收稿日期: 2006-06-12, 收到修改稿日期: 2006-07-24

基金项目: 国家自然科学基金 (60372002; 60425101)

作者简介: 太惠玲 (1980-), 女, 博士研究生. E-mail: taihuiling@163.com

于敏感元件的研究已有报道. Ram 等<sup>[5]</sup>报道了聚苯胺 / 二氧化锡 (二氧化钛) 复合材料在室温对 CO 的敏感性, 同时还报道了聚噻吩 (及其衍生物) / 二氧化锡复合材料对 NO<sub>2</sub> 具有很高的灵敏度<sup>[1]</sup>. 耿丽娜等人<sup>[2]</sup>采用机械共混法制备了聚吡咯 / 二氧化锡杂化材料, 研究了低温下对 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 及 NO 的敏感性. 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吡咯 / 纳米二氧化钛 (PPy/TiO<sub>2</sub>) 复合薄膜, 研究了其在室温条件下对有毒气体 NH<sub>3</sub> 和 CO 的敏感性, 并讨论了复合薄膜沉积时间对气敏性的影响. 最后对复合薄膜气体传感器的温湿度特性进行了测试.

## 2 实验部分

### 2.1 主要原材料及试剂

聚二烯丙基氯化铵 (PDPA)、聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS, 分子量为 70000) 及吡咯单体 (Py) 购于 ACROS 公司, 使用前未做进一步处理; TiO<sub>2</sub> 溶胶 (5wt%, 粒径 <40nm, pH=2~3) 购于 Aldrich 公司; 六水氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、对甲苯磺酸 (P-TSA) 购于成都科龙化工, 分析纯.

### 2.2 基片的预处理

实验采用表面抛光的石英片作为基片. 基片预处理包括清洗基片和表面处理<sup>[6]</sup>. 将基片放入 7:3 浓硫酸 / 过氧化氢溶液及 1:1:5 氨水 / 过氧化氢 / 水溶液中各超声清洗 0.5h 使得表面清洁, 同时通过这一步使基片表面亲水, 处理后的基片存放在超纯水中待用.

将清洗好的基片和金叉指电极放入 1%PDPA 水溶液中浸泡 15min, 取出后用去离子水洗涤, 并用氮气吹干, 此时基片表面呈正电性; 并将基片浸入 PSS 溶液 (2mg/mL) 中 15min, 取出后用去离子水洗涤并吹干, 此时基片表面呈负电性.

### 2.3 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备

用移液管取 0.2mL TiO<sub>2</sub> 溶胶, 加去离子水稀释至 0.1wt%; 加盐酸调节 pH=1. 超声 10min 备用.

在室温下, 称取一定量的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、P-TSA 和 Py 单体, 加去离子水搅拌直至完全溶解. 在剧烈搅拌下, 将超声过的 TiO<sub>2</sub> 溶胶和吡咯水溶液加入到 P-TSA 溶液中; 为了避免吡咯单体快速氧化, 在避光条件下, 边搅拌边将 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液缓慢滴入到混合液中. 稍加搅拌后, 用 0.45μm 的有机过滤器过滤, 得黄绿色滤液. FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、P-TSA 和 Py 单体物质的量之比为 3:1:1.

运用芬兰 KSV 公司的自组装系统制备 PPy/TiO<sub>2</sub> 自组装纳米复合薄膜. 将预处理后的基片和叉指电极浸入到 PPy/TiO<sub>2</sub> 滤液中, 反应 20~60min, 取出基片, 用氮气吹干. 滤液由黄绿色逐渐变为绿色, 墨绿, 最后呈现黑色. PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的自组装原理图如图 1 所示.

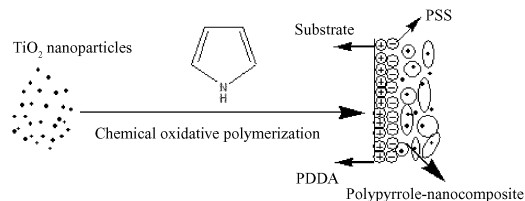


图 1 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的自组装原理图

Fig. 1 Schematic of self-assembled process of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin films

对于经过聚电解质 (PSS) 处理后的基片, 聚电解质自组装膜在基片表面引入了极性基团, 在聚合反应的开始阶段, 基片上 SPS<sup>-</sup> 基团与酸性条件下吡咯单体和聚吡咯低聚合物上的 N<sup>+</sup> 通过静电吸引作用形成离子对<sup>[7,8]</sup>, 将其吸附在基片表面, 形成均匀的聚合中心, 进行链生长. 而随着聚合的进行, 氧化剂 FeCl<sub>3</sub> 引发单体在 TiO<sub>2</sub> 溶胶中继续聚合, 通过范德华引力沉积在基片表面, 从而获得 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面覆盖 PPy 的复合薄膜.

## 3 结果和讨论

### 3.1 测试与表征

采用 UV1100 紫外 - 可见分光光度计对石英基片上的 PPy/TiO<sub>2</sub> 薄膜的紫外 - 可见光谱进行表征. 运用 SE850 椭偏仪对不同沉积时间下的 PPy/TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度进行测量. 原子力显微镜图像在 SPI-300 型原子力显微镜上进行.

#### 3.1.1 紫外 - 可见光谱分析

不同沉积时间下 PPy/TiO<sub>2</sub> 自组装复合薄膜的紫外光谱见图 2. 与文献<sup>[9]</sup>报道的 PPy 薄膜的紫外光谱图相比, 复合薄膜的紫外光谱在 370nm 波长处出现新的特征峰. 由于纯的 PPy 在 450nm 波长处出现特征峰<sup>[9]</sup>, 而纯的 TiO<sub>2</sub> 吸收峰在 326nm 波长处<sup>[10]</sup>, 说明 PPy 对 TiO<sub>2</sub> 并不是简单的物理包覆, 而是在形成复合材料时发生了一定的物理和化学相互作用. 由图还可以看出, 随着自组装时间的线性增加, 其吸光度线性增大, 表明自组装膜具有较好的有序结构. 对应 20、40 及 60min 的沉积时间, 椭偏仪测试复合薄膜的厚度分别约为 51、62 及 74nm, 薄膜的厚度随沉积时间近似线性增加, 进一步说明了薄膜生长的有序性.

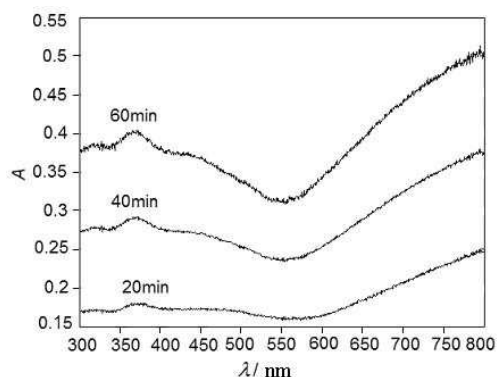


图2 不同沉积时间下 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的紫外谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of PPy/ TiO<sub>2</sub> composite thin films with different depositing time

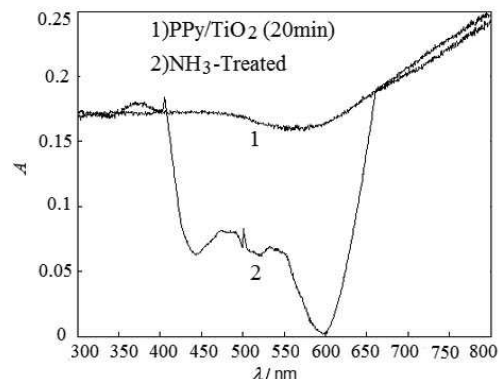


图3 PPy /TiO<sub>2</sub>(20min) 复合薄膜的紫外谱图及其在 NH<sub>3</sub>(100ppm) 中存放 12h 后的紫外谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra of PPy/ TiO<sub>2</sub> films before and after NH<sub>3</sub> treatment for 12h

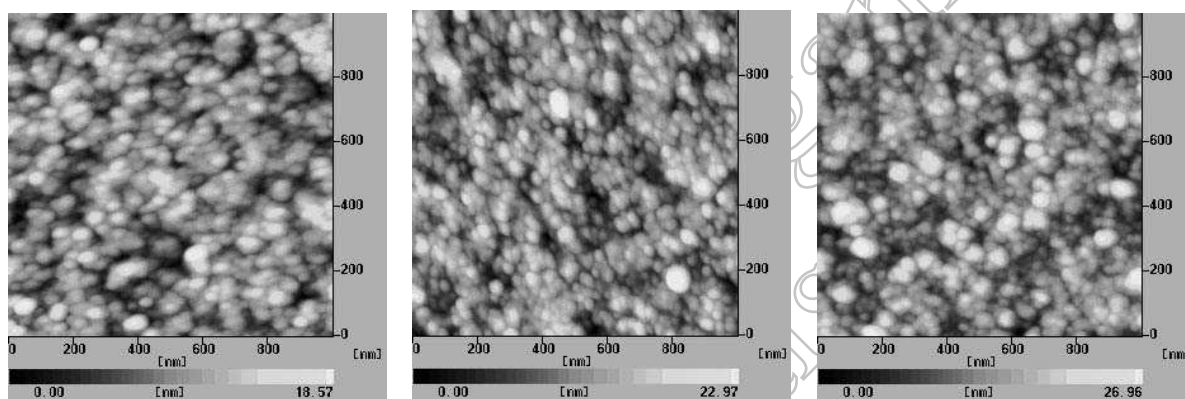


图4 不同沉积时间下 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin films with different depositing time

(a) 20min; (b) 40min; (c) 60min

PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜 (浸入 20min, 谱线 1) 及存放在 100ppm NH<sub>3</sub> 中 12h 后 (谱线 2) 的紫外谱图见图 3. 与未在 NH<sub>3</sub> 中存放相比, 在 100ppm NH<sub>3</sub> 中存放 12h 后的复合薄膜的紫外谱图在 405、443、473、500、533 及 596nm 波长处发生了变化, 在 473 和 533nm 处出现新的特征峰. 表明复合薄膜与 NH<sub>3</sub> 发生了相互作用, PPy 的结构发生了一定的改变<sup>[1]</sup>, 从而导致了紫外光谱的变化.

### 3.1.2 原子力显微镜分析

原子力显微镜对沉积在石英基片上不同时间下的 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面形貌分析如图 4 所示, 分别对应 (a)20min、(b)40min 及 (c)60min, 其相关参数见表 1. 从图像中可以观察到 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒外包裹着聚合物. 从表 1 可见, 随着沉积时间的增加, 复合薄膜的粒径变化并不是很大, 但薄膜表面粗糙度随薄膜沉积时间的增加而变大, 这可能是因为是在聚合反应的开始阶段, 主要是通过静电力作用沉积薄膜, 薄膜生长比较均匀; 而随着氧化的进行, 薄膜主要是通过范德华引力的作用进

行生长, 作用力比较弱, 导致薄膜生长不均匀.

### 3.2 气敏特性研究

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. 实验装置包括气瓶、测试箱、Keithley 2700 数据采集表以及控制数据采集的计算机. 测试气体为 NH<sub>3</sub> 标气 (浓度 500ppm) 和 CO 标气 (浓度 500ppm), 由西南气体研究所提供.

表 1 不同沉积时间下 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜 AFM 分析的相关参数

Table 1 AFM parameters of PPy/TiO<sub>2</sub> composite films with different depositing time

Depositing time/min	RMS roughness /nm	Size (circular granular, $\phi$ )/nm
20	2.963	33.22
40	3.618	30.82
60	4.297	33.62

采用平面金叉指电极制备了复合薄膜电阻型气体传感器, 叉指电极间距和线宽均为  $50\mu\text{m}$ . 定义气敏元件灵敏度为  $(R_g - R_a)/R_a \times 100$ , 其中  $R_a$  表示传感器在正常空气 / 氮气条件下的阻值,  $R_g$  表示传感器在一定浓度的检测气体中的电阻值; 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 90% 所用的时间. 传感器的气敏特性测试分别在空气和氮气中进行, 环境温度  $25^\circ\text{C}$ , 相对湿度 50% R.H..

### 3.2.1 薄膜沉积时间对传感器气敏特性的影响

为了研究复合薄膜沉积时间对传感器气敏特性的影响, 将 3 片叉指电极分别浸入 PPy/TiO<sub>2</sub> 滤液 20、40、60min 后, 氮气吹干. 测试了在空气中样品对 30ppm NH<sub>3</sub> 的敏感特性, 结果如表 2 所示. 可见, 20min 沉积时间下薄膜的敏感特性最好, 这可能是因为是在聚合反应的初始阶段, 薄膜生长较均匀, 有利于气体的吸 (脱) 附, 同时沉积时间越短, 膜层越薄, 则气体越容易吸附于其上, 响应恢复也就越快.

表 2 不同沉积时间下, PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器对 30ppm NH<sub>3</sub> 的灵敏度 ( $S$ )、响应时间 ( $T_1$ ) 及恢复时间 ( $T_2$ )

Table 2 Sensitivity ( $S$ ), response time ( $T_1$ ) and recovery time ( $T_2$ ) of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor exposed to 30ppm NH<sub>3</sub> for different dipping time

Depositing time/min	$S(\Delta R/R \times 100)$	$T_1$	$T_2$
20	3.52	32	146
40	2.24	23	189
60	1.50	47	175

### 3.2.2 气敏特性研究

室温条件下, 测试了 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器 (沉积时间 20min) 对 NH<sub>3</sub> 和 CO 的气敏特性. 图 5 是 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器在空气中对不同浓度的 NH<sub>3</sub> 和 CO 气体的敏感特性曲线, 由图可见, 该传感器对 NH<sub>3</sub> 有较好的灵敏度, 灵敏度随气体浓度的增大而增大, 但对 CO 几乎没有响应. 这可能是因为 NH<sub>3</sub> 分子中 N 的孤对电子与 PPy 主链上的 H 易结合形成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>[11]</sup>, 从而 NH<sub>3</sub> 以阳离子形式吸附, 而 CO 与 PPy 主链上的 H 之间存在的氢键作用力则很弱, 因此复合薄膜对 NH<sub>3</sub> 具有更强的吸附作用, 宏观上表现出更好的敏感特性.

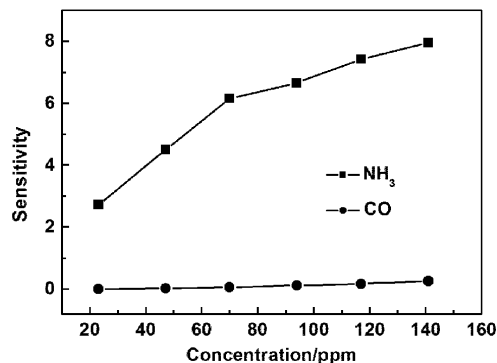


图 5 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器对不同浓度 NH<sub>3</sub> 和 CO 的敏感特性曲线

Fig. 5 Sensitivity of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor exposed to different NH<sub>3</sub> and CO concentrations

PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器在空气和氮气中对不同浓度 NH<sub>3</sub> 的灵敏度、响应时间及恢复时间见表 3. 由表可见, 在空气中传感器的灵敏度、响应时间及恢复时间均优于在氮气中的测试值; NH<sub>3</sub> 浓度 >70ppm 后, 灵敏度的增大减缓; 同时发现, 该传感器对 NH<sub>3</sub> 的响应时间随气体浓度的增大变化并不大, 但恢复时间随浓度增大而增长.

以空气为稀释气体, 将 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器放在 23ppm NH<sub>3</sub> 中, 连续测量其响应和恢复特性 (见图 6), 可见气体通入时, 电阻立即上升, 响应很快; 刚脱离气体环境时, 恢复也较快, 直至完全恢复, 表明该传感器具有良好的可逆性和稳定性. 另外, 随着通入气体和排除气体的次数增加, 响应和恢复时间总体上相应增长, 但增长幅度不大.

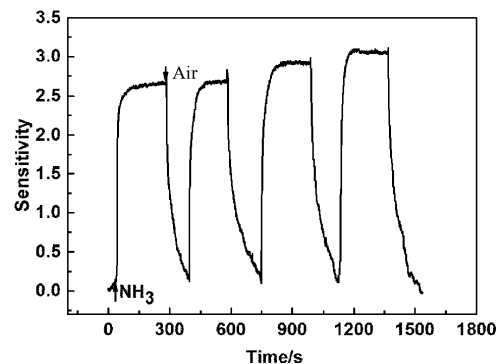


图 6 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器对 23ppm NH<sub>3</sub> 的响应特性 ( $25^\circ\text{C}$ )

Fig. 6 Response behavior of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor exposed to 23ppm NH<sub>3</sub> ( $25^\circ\text{C}$ )

表 3 室温下, PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器对不同浓度 NH<sub>3</sub> 的灵敏度 ( $S$ )、响应时间 ( $T_1$ ) 及恢复时间 ( $T_2$ )  
Table 3 Sensitivity ( $S$ ), response time ( $T_1$ ) and recovery time ( $T_2$ ) of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor exposed to different NH<sub>3</sub> concentrations at room temperature

Concentration of NH <sub>3</sub> /ppm	$S(\Delta R/R \times 100)$		$T_1$		$T_2$	
	Air	N <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>
23	2.73	2.59	26	82	128	275
47	4.5	4.08	27	52	182	340
70	6.16	4.76	31	80	146	380
94	6.65	5.10	22	73	147	348
117	7.43	5.13	30	59	151	320
141	7.95	5.24	30	64	186	378

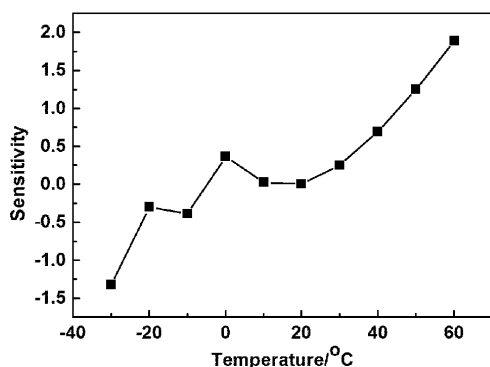


图 7 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器的温度特性  
Fig. 7 Temperature sensitivity of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor

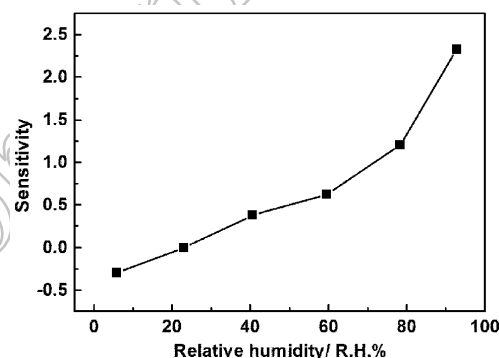


图 8 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器的湿度特性  
Fig. 8 Humidity sensitivity of PPy/TiO<sub>2</sub> composite thin film gas sensor

### 3.3 温湿度特性

无气氛条件下, 对 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器的温湿度特性进行了测试 (见图 7、8). 定义温 (湿) 度相对灵敏度为  $(R - R_0)/R_0 \times 100$ , 其中  $R_0$  表示传感器在 20°C (22.9% R.H.) 条件下的阻值,  $R$  表示传感器在不同温 (湿) 度下的电阻值. 与传感器的 NH<sub>3</sub> 气敏特性相比, 在测试范围内, 温湿度对传感器的影响很小. 因此用 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜制备的气体传感器受环境因素小, 有良好的应用价值.

## 4 结论

通过氧化剂 FeCl<sub>3</sub> 使 Py 单体在 TiO<sub>2</sub> 溶胶中发生化学氧化聚合反应, 制备出具有良好 NH<sub>3</sub> 敏感特性的 PPy/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器. 结果表明, 当复合薄膜沉积时间为 20min 时, 传感器对 NH<sub>3</sub> 的敏感特性最好. 在室温条件下, 该传感器对 NH<sub>3</sub> 有较高的灵敏度和较快的响应-恢复时间, 且稳定性好, 温湿度对传感器的影响小. 这一研究

有助于开发低能耗、高灵敏度的 NH<sub>3</sub> 气敏元件.

## 参考文献

- [1] Manoj Kumar Ram, Ozlem Yavuz, Matt Aldissi. *Synthetic Metals*, 2005, **151**: 77-84.
- [2] 耿丽娜, 王淑荣, 李 鹏, 等. 无机化学学报, 2005, **21** (7): 977-981.
- [3] 汪菊英, 张兴华, 曹有名. 塑料, 2005, **34** (6): 84-91.
- [4] 范 颖. 聚苯胺氧化钒杂化材料的合成与表征. 北京化工大学硕士论文, 2005.
- [5] Manoj Kumar Ram, Ozlem Yavuz, Vitawat Lahsangah, et al. *Sensors and Actuators B*, 2005, **106**: 750-757.
- [6] 江 涛, 曾繁涤. 功能材料, 2000, **3** (6): 577-583.
- [7] Mitsuyoshi Onoda, Kazuya Tada, Akira Shinkuma. *Thin Solid Films*, 2006, **499**: 61-72.
- [8] 丁文艳, 李 丹, 汪 信, 等. 功能材料, 2002, **33** (4): 437-439.
- [9] Rama M K, Adamib M, Faracib P, et al. *Polymer*, 2000, **41**: 7499-7509.
- [10] Baraton Marie-isabelle, Merhari Lhadi, Wang Jianzhao, et al. *Nanotechnology*, 1998, **9**: 356-359.
- [11] Jiang Yadong, Wang Tao, Wu Zhiming, et al. *Sensors and Actuators B*, 2000, **66**: 208-282.