

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.020

# PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备及其气敏响应

朱涛,常燕,段力峰,刘成阳,张金宝,唐凯,颜华

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

**摘要:** 为了获得高灵敏度的气敏传感器,采用溶胶-凝胶法和原位聚合,将金属氧化物二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)与导电高分子聚苯胺(PANI)复合制得了 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜。利用原子力显微镜、X 射线光电子能谱、傅立叶变换红外光谱和紫外-可见光吸收光谱等对其进行分析表征,并对其气敏性能进行了研究。结果表明, PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜比表面积较纯 PANI 大,有利于其气敏性能,复合膜内各组分间存在化学键相互作用;复合膜在常温下对三甲基胺等类似的有机挥发气氛具有明显的气敏响应并能用高纯氮气脱吸,可用于构筑超敏感的化学传感器。

**关键词:** 聚苯胺; 二氧化钛; 原位聚合; 气敏响应

**中图分类号:** TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0110-05

## Preparation of PANI/TiO<sub>2</sub> Composite Membrane and Its Gas-sensing Behavior

Zhu Tao, Chang Yan, Duan Lifeng, Liu Chengyang, Zhang Jinbao, Tang Kai, Yan Hua

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

**Abstract :** In order to obtain a gas sensor with high sensitivity, by combining metal oxides titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) with conductive polymer polyaniline (PANI), PANI/TiO<sub>2</sub> composite membrane was prepared by sol-gel method and in situ polymerization and characterized by means of AFM, XPS, FTIR and UV-Vis, the gas-sensing properties were also studied. The results show that, the specific surface area of the composite membrane increases compared with pure PANI, there are chemical bond interactions among the components in PANI/TiO<sub>2</sub> composite membrane. The membrane has obvious gas sensitive response to organic volatilization atmosphere such as trimethylamine at room temperature, and can be desorbed by high-purity nitrogen, which can be used to build super sensitive chemical sensor.

**Keywords :** polyaniline ; titanium dioxide ; in situ polymerization ; gas sensitive response

随着社会对环境保护和环境治理的越来越重视,气体探测技术的需求也日益迫切,受到更多科研工作者的关注<sup>[1-5]</sup>。气体探测技术一般分为仪器分析测试法和气敏传感器法,前者主要有光谱法<sup>[6]</sup>、色质联法<sup>[7-8]</sup>、毛细管电泳法<sup>[9]</sup>和核磁法<sup>[10]</sup>等,尽管仪器分析法的精度高、选择性好,但其具有携带不便、价格较高、环境要求高、操作困难、测试周期长等缺点,一般主要用于实验室的精确检测使用;而气敏传感器法恰恰可弥补这些不足,特别是与人工智能结合的化学传感电子鼻、电子舌<sup>[11-12]</sup>感知系统可进一步扩大检测实用范围、大大提高了检测能力,所以研究和开发新型的传感材料、新的化学传感器已成为当今重点攻克的方向。

化学传感器应具有响应速度快、灵敏度高、能在常温复原、操作简单、携带方便等优点,获得这些优点的核心是高性能的感知材料和成熟的制备工艺等。当前,对于高性能感知材料的研究主要有:金属氧化物<sup>[13]</sup>、纳米材料<sup>[14]</sup>、导电有机聚合物<sup>[15]</sup>、非金属无机化合物<sup>[16]</sup>等。此外,导电高分子/无机粒子复合材料因其结合了导电性和无机粒子本身所具的特性而引起人们广泛的兴趣<sup>[17-18]</sup>。

笔者采用金属氧化物与导电高分子复合手段来合成新型的有机/无机复合气敏材料。金属氧化物选取性能良好、应用广泛、易合成的二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)溶胶,导电高分子则选取原料丰富、制备方法简单的聚苯胺(PANI)。采用溶胶-凝胶(sol-gel)

**通讯作者:** 朱涛,硕士研究生,主要从事功能复合材料研究 E-mail: zhutao@126.com

**收稿日期:** 2019-10-19

**引用格式:** 朱涛,常燕,段力峰,等. PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备及其气敏响应[J]. 工程塑料应用,2019,47(12): 110-114.

Zhu Tao, Chang Yan, Duan Lifeng, et al. Preparation of PANI/TiO<sub>2</sub> composite membrane and its gas-sensing behavior[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 110-114.

法和原位化学氧化聚合法制备 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜。在此基础上,将 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜制作成气敏元件,研究探讨该类材料的气敏性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

四正丁氧基钛、硝酸、无水乙醇、苯胺、过硫酸铵、盐酸(37%):分析纯,市售;

三甲基胺、三乙基胺、甲胺:化学纯,市售;

高纯氮气、氦气:市售。

### 1.2 主要设备及仪器

恒温磁力搅拌器:JB-2型,上海雷磁新经仪器有限公司;

原子力显微镜(AFM):AFM5100N,天美(中国)科学仪器有限公司;

X射线能谱(XPS)分析仪:PHI-5300型,美国珀金-埃尔默公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Magna-IR750型,美国尼高力仪器公司;

紫外可见分光光度计:LAMBDA850型,美国珀金-埃尔默公司;

源测量单元:Keithley236型,泰克科技(中国)有限公司。

### 1.3 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备

在磁力搅拌下,将10 mL四正丁氧基钛滴加到75 mL无水乙醇中,搅拌15 min后,依次逐渐加入10 mL去离子水、10 mL无水乙醇、2 mL硝酸,待搅拌均匀后即获得TiO<sub>2</sub>溶胶。

将等物质的量的苯胺和过硫酸铵的盐酸溶液混合,添加少量的TiO<sub>2</sub>溶胶(质量分数为10%),用超声波使溶液混合均匀,此时溶液的颜色逐步变蓝,将其自然静置24 h后得PANI/TiO<sub>2</sub>胶液,经涂敷干燥即制得PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜。

### 1.4 测试与表征

#### (1) 表面形貌表征。

采用AFM对样品表面进行微观结构分析。扫描分辨率为横向0.2 nm、纵向0.05 nm,扫描速率3.0 Hz。分析前将样品溶入适量无水酒精中,超声处理5 min左右分散,然后取少许涂到云母晶片上,干燥后即可进行分析。

#### (2) 能谱分析。

用XPS分析仪测定样品表面Ti元素的分布情况,测试条件为Mg K<sub>α</sub>靶,分析器能量分谱125.36 eV,通能选用35.75 eV,分辨率为0.8 eV,

计数率为80kCPS。

#### (3) 光谱测试。

采用FTIR仪分析判断样品的结构,测试范围350~4000 cm<sup>-1</sup>,精度0.01 cm<sup>-1</sup>;

利用紫外可见分光光度计获得样品的紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)谱图,波长范围200~900 nm。

#### (4) 气敏性测试。

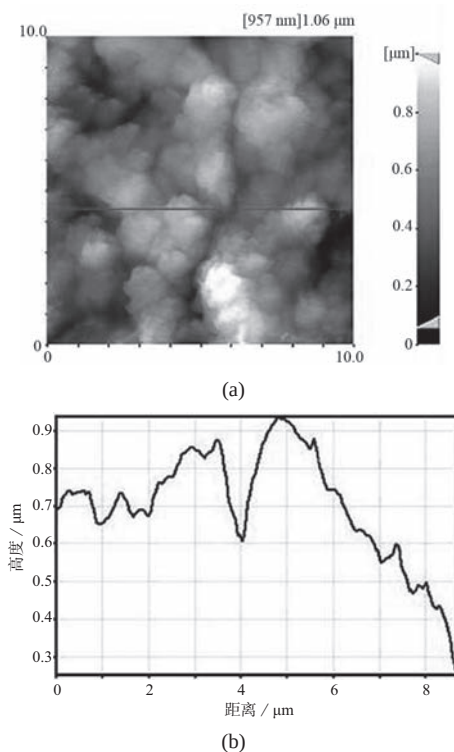
将AT切割的石英晶片片引上电极,采用厚膜技术将PANI/TiO<sub>2</sub>胶液涂敷在用无水乙醇清洗过的石英晶片片上以构筑质敏传感器,然后使用源测量单元仪器,在电压不变的条件下,测量薄膜通过的微电流值。

测试过程如下:在常温下,将待测传感器置于密闭的测试盒(容积约2.5L)中,先通入高纯N<sub>2</sub>使其脱吸至稳定的基线,然后用注射器取一定量( $5.14 \times 10^{-7}$  mol/mL)的待测挥发气氛注射于测试盒中,将测量时间段设置好后由计算机自动控制源测量单元进行传感器件的微电流测量。

## 2 结果与讨论

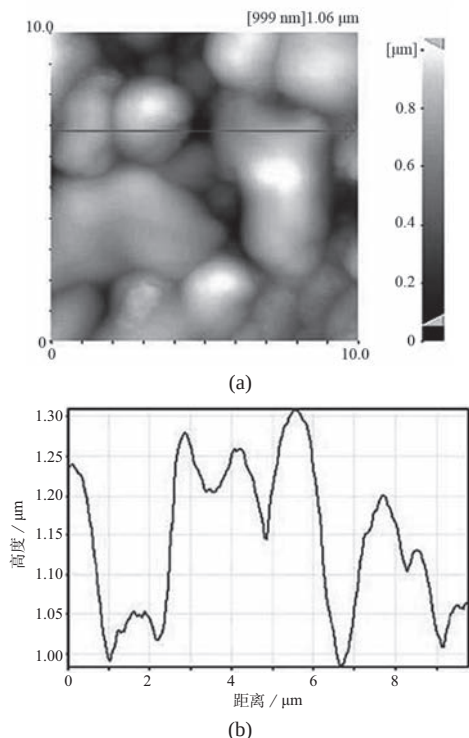
### 2.1 表面形貌分析

PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的AFM图分别见图1和图2。



a—表面形貌; b—表面起伏状况

图1 PANI膜的AFM图

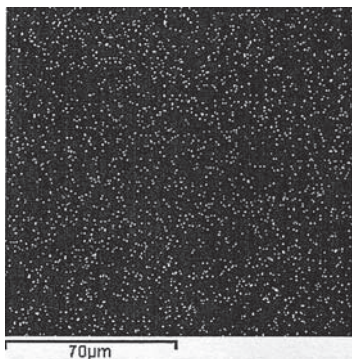


a—表面形貌; b—表面起伏状况

图2 PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的AFM图

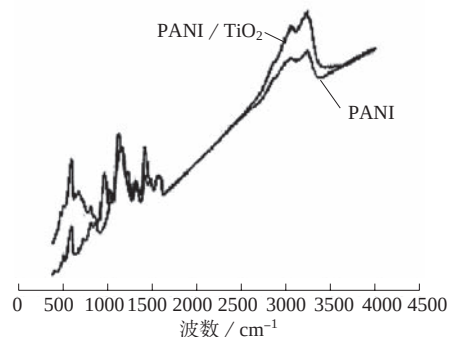
从图1、图2可以看出, PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的表面形貌差距较大,后者的表面形貌起伏状况明显大于前者,这是由于纳米TiO<sub>2</sub>球形颗粒被PANI层层包裹,造成表面粗糙。经原位化学氧化聚合后, PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的表面形貌体现出高的比表面积,对构筑超敏感的化学传感器、改善有机-无机杂化的效果等是有益的。

图3为PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的Ti元素面分布图。从图3可以看出,通过XPS得到的元素面分析结果显示PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜中Ti元素的分布比较均匀,由此可见PANI基体与纳米TiO<sub>2</sub>结合较好。

图3 PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜中Ti元素面分布图

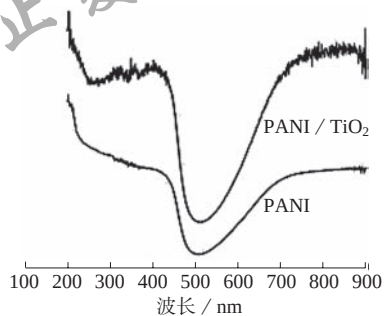
## 2.2 光谱分析

PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的FTIR谱图见图4。

图4 PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的FTIR谱图

由图4可见,复合膜在波数1171,1318,3248 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰非常明显,其分别对应C=N, C-N, N-H的伸缩振动吸收峰,同时在波数1594 cm<sup>-1</sup>处明显可见PANI的C=C吸收峰,这表明复合膜中含有PANI,即PANI合成成功。由于PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜中TiO<sub>2</sub>含量较少, PANI和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的FTIR谱图曲线线型基本一致。

PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的UV-Vis谱图见图5。

图5 PANI膜和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的UV-Vis谱图

由图5可见, PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的UV-Vis谱图中,在波长320,415,700~850 nm处分别对应 $\pi-\pi^*$ , polaron- $\pi^*$ ,  $\pi$ -polaron三个转变,但这三处在PANI的曲线中无明显的吸收峰,这主要是由于PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜内各成分间的相互化学作用造成的,间接说明PANI和TiO<sub>2</sub>之间存在化学键相互作用。此外,还可以看出, PANI和PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的UV-Vis谱图峰形基本相似。

## 2.3 气敏性分析

### (1) TiO<sub>2</sub>膜的气敏性分析。

在测试PANI/TiO<sub>2</sub>复合膜的气敏性之前,为了排除电极材质对复合膜气敏特性的影响,笔者研究了同等条件下碳、铝、金三种材质的电极对TiO<sub>2</sub>膜的气敏响应特性的影响,气敏性 $R$ 用 $R=I_g/I_N$ 表示,其中 $I_g$ 为传感器在测试气氛( $5.14 \times 10^{-7}$  mol/mL 三甲基胺)中的电流值; $I_N$ 为传感器在N<sub>2</sub>中的电流

值。对比实验结果详见图 6。由图 6 可见,不同材质的电极对 TiO<sub>2</sub> 膜的气敏性影响非常明显。由于金元素具有高的氧化催化特性,其与 TiO<sub>2</sub> 半导体膜结合传导性能较好,故采用材质金制作电极时 TiO<sub>2</sub> 膜表现出较高的气敏响应。而碳元素常温下非常稳定,其用作电极时 TiO<sub>2</sub> 膜几乎无气敏响应。

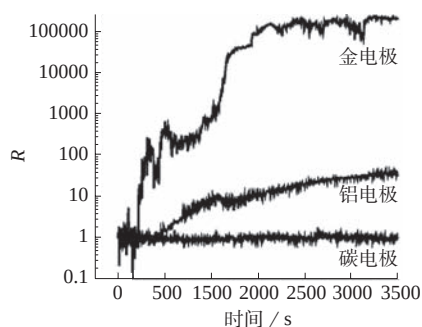
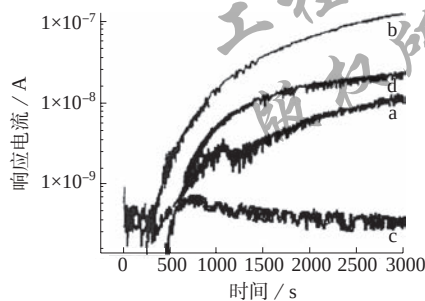


图 6 不同电极下的 TiO<sub>2</sub> 膜气敏响应特性

TiO<sub>2</sub> 膜对其它类似有机挥发气体 ( $5.14 \times 10^{-7}$  mol/mL) 的气敏性和选择性见图 7,其中电极都是铝电极。由图 7 可见,虽然 TiO<sub>2</sub> 膜对三甲基胺、三乙胺等类似有机挥发气氛的灵敏度和响应速度不高,其响应速度在 (5~10) min 时间内仅有 (1~2) 个级数的灵敏度变化,但仍表现出明显的选择性。



a—三甲基胺; b—甲胺; c—三乙基胺; d—氨气

图 7 TiO<sub>2</sub> 膜对各有机气体的气敏性和选择性

## (2) PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜的气敏性分析。

通过以上分析,为了忽略电极材质对材料气敏响应的影响,采用惰性碳作电极,研究了 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜对三甲基胺气氛 ( $5.14 \times 10^{-7}$  mol/mL) 的敏感响应特性,结果见图 8。

从图 8 可知,制备的 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜对三甲基胺具有明显的快速气敏响应,从三甲基胺有机挥发性气氛引入开始,其响应速度可达约 3 min 时间内 (3~4) 个级数的灵敏度变化,其气敏响应速度远大于 TiO<sub>2</sub> 膜 (详见图 7 的曲线 a)。

PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜脱吸曲线见图 9。由图 9 可见,常温下用高纯 N<sub>2</sub> 可使复合膜非常方便地脱吸、

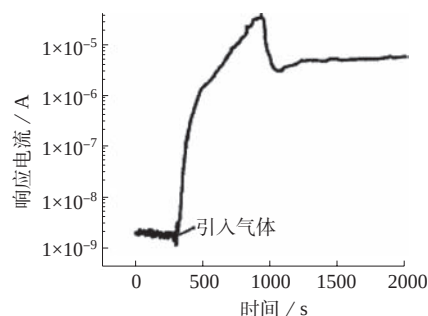


图 8 PANI/TiO<sub>2</sub> 膜对三甲基胺的气敏响应

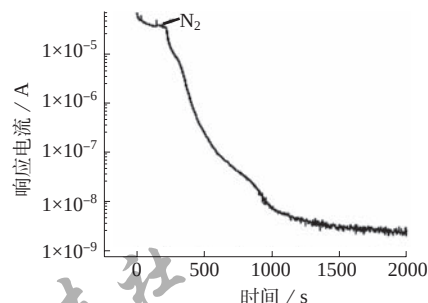


图 9 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜对 N<sub>2</sub> 脱吸曲线

复原。尽管 PANI 的添加对敏感性略有影响,但该薄膜对三甲基胺仍具有较好的响应敏感性和重现性,易于恢复。

考虑到三甲基胺为生物新陈代谢产物,同时也是火箭、导弹发射所用推进剂之一。因此,该类传感器的研究不仅对食品保鲜的检测,而且对国防工业部分推进剂泄露的检测具有实用价值。

## 3 结论

(1) 采用 sol-gel 法和原位聚合法制得了 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜,AFM 结果显示,由于纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒被 PANI 层层包裹,造成复合膜比表面积相比纯 PANI 增大,这有益于构筑超敏感的化学传感器、改善有机-无机杂化的效果等。

(2) UV-Vis 谱图间接地表明 PANI 和 TiO<sub>2</sub> 间存在化学键相互作用。

(3) 该复合膜常温下对三甲基胺等类似的有机挥发气氛具有明显的气敏响应,其响应速度可达 3 min 时间内 (3~4) 个级数的改变,能在常温下用高纯 N<sub>2</sub> 完全恢复,具有较好的稳定性和重现性。

## 参考文献

- [1] 杜嵩山,胡肇焜. 青奥会期间利用车载 DOAS 探测南京地区污染气体的分布和输送 [J]. 四川环境, 2018, 37(2):121-126.  
Du Songshan, Hu Zhaokun. Distribution and transportation of pollution gases in Nanjing during the 2014 Youth Olympic Games [J]. Sichuan Environment, 2018, 37(2):121-126.
- [2] 邢拥国,张志宾,花榕,等. 聚苯胺/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 U(VI) 吸附

- 性能的研究[J]. 原子能科学技术, 2018, 60(7):1 222-1 229.
- Xing Yongguo, Zhang Zhibin, Hua Rong, et al. Adsorption ability of polyaniline /  $\text{TiO}_2$  composite for U(VI) in aqueous solution[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 60(7): 1 222-1 229.
- [3] 李海涛, 赵斯琴, 刘建涛, 等. 棒状 PANI/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4):739-743.
- Li Haitao, Zhao Siqin, Liu Jiantao, et al. Preparation and photocatalysis properties of rod like PANI/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(4):739-743.
- [4] Zhuang Junyang, Lai Wenqiang, Xu Mingdi, et al. Plasmonic AuNP /  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanohybrid-based photoelectrochemical sensing platform for ultrasensitive monitoring of polynucleotide kinase activity accompanying DNAzyme-catalyzed precipitation amplification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(15):8 330-8 338.
- [5] 陈杨, 李志鑫, 段智明, 等. 基于聚酰胺树枝状分子的 QCM 甲醛传感器研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2016, 37(4):36-39.
- Chen Yang, Li Zhixin, Duan Zhiming, et al. Research on the QCM formaldehyde sensor based on polyamide dendrimers[J]. Journal of Zhengzhou University:Engineering Science, 2016, 37(4):36-39.
- [6] 郭金家, 杨德旺, 刘春昊. 基于空芯光纤增强拉曼光谱气体探测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1):96-98.
- Guo Jinjia, Yang Dewang, Liu Chunhao. Raman signal enhancement for gas detection using a hollow core optical fiber[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1):96-98.
- [7] 赵燕军, 葛春元, 梁永庆. 离子色谱法测定气体中痕量二氧化硫[J]. 化学分析计量, 2016, 25(5):77-79.
- Zhao Yanjun, Ge Chunyuan, Liang Yongqing. Determination of trace amounts of sulfur dioxide in gas by ion chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(5):77-79.
- [8] 单静, 阴杰, 王伟清. 气相色谱法定量分析氧气中气体杂质方法研究[J]. 宇航计测技术, 2018, 38(4):86-89.
- Shan Jing, Yin Jie, Wang Weiqing. Method research of analyzing trace gas impurity using gas chromatography[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2018, 38(4):86-89.
- [9] 陈颖, 吴亚君, 韩建勋. 食品真实属性表征和品质识别新技术研究[J]. 科技资讯, 2016, 11(7):174-175.
- Chen Ying, Wu Yajun, Han Jianxun. New technology for food authenticity characterization and quality analysis[J]. Science and Technoly Information, 2016, 11(7):174-175.
- [10] 李臻, 周舟, 龚尚昆, 等.  $\text{SF}_6$  分解特性及分解产物检测方法研究进展[J]. 广东电力, 2016, 29(5):67-75.
- Li Zhen, Zhou Zhou, Gong Shangkun, et al. Research development of detection method for  $\text{SF}_6$  decomposition characteristic and decomposition products[J]. Guangdong Electric Power, 2016, 29(5):67-75.
- [11] 林丽泉, 董浩, 王福园, 等. 呼气检测技术与设备的研究进展[J]. 中国医疗设备, 2016, 31(2):11-15.
- Lin Liquan, Dong Hao, Wang Fuyuan, et al. Progress in technology and equipment of exhaled breath detection[J]. Chinese Medical Equipment, 2016, 31(2):11-15.
- [12] 杨国一, 张丹丹, 邱晓红, 等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同储存年份台式乌龙茶的识别分析[J]. 福建茶叶, 2016, 11(9):11-13.
- Yang Guoyi, Zhang Dandan, Qiu Xiaohong, et al. Identification of Oolong tea in different storage years based on electronic nose and electronic tongue[J]. Tea in Fujian, 2016, 38(9):11-13.
- [13] He Yongbo, Zhang Wenjie, Dong Yushan. Temperature compensation technique of metal oxide semiconductor gassensor[J]. Machine Tool & Hydraulics Hydromechanics Engineering, 2018, 46(6):43-46.
- [14] 赵若言, 赵广超, 孙瑞, 等. 基于金纳米材料传感器的 CO 气体敏感特性研究[J]. 微型机与应用, 2017, 36(14):82-85.
- Zhao Ruoyan, Zhao Guangchao, Sun Rui, et al. Study on the sensitivity of CO gas based on gold nanoparticle sensor[J]. Microcomputer & Its Applications, 2017, 36(14):82-85.
- [15] 武泽润, 孙瑞洲, 宗继友, 等. 石墨烯-碳纳米管/热塑性聚氨酯导电高分子复合材料的气体敏感响应行为研究[J]. 塑料工业, 2018, 9(9):104-107.
- Wu Zerun, Sun Ruizhou, Zong Jiyu, et al. Study on gas-sensitive response behavior of graphene-carbon nanotubes / thermoplastic polyurethane conductive polymer composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 9(9):104-107.
- [16] 代坤, 孔威威, 展鹏飞, 等. 石墨烯 / TPU / PDMS 导电复合材料的拉伸敏感性能研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2019, 40(2):72-76.
- Dai Kun, Kong Weiwei, Zhan Pengfei, et al. A study on tensile sensitive behaviors of graphene / thermoplastic polyurethane / polydimethylsiloxane conductive polymer composites[J]. Journal of Zhengzhou University:Engineering Science, 2019, 40(2):72-76.
- [17] 徐子谦. 无机化学前沿综述[J]. 当代化工研究, 2017, 17(4):13-15.
- Xu Ziqian. Frontier review of inorganic chemistry[J]. Chemical Intermediate, 2017, 17(4):13-15.
- [18] 邱宏伟, 马小红. P(St-CO-AN)/MWCNT 高分子气敏传感材料的制备、表征与气体敏感性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(8):41-42.
- Di Hongwei, Ma Xiaohong. Fabrication, characterization and vapor sensing behavior of P(St-CO-AN)/MWCNT as gas sensing composites[J]. Guangdong Chemical, 2016, 43(8):41-42.