

聚苯胺基 LB 膜的制备及气敏特性的研究*

谢 丹¹ 蒋亚东¹ 李 丹² 吴志明¹ 李言荣¹

(¹电子科技大学信息材料工程学院 成都 610054)

(²南京理工大学 313 教研室 南京 210094)

摘 要 以聚苯胺(PAN)为原料,利用 LB(Langmuir-Blodgett)超薄分子膜技术,制备了不同层数的纯聚苯胺 LB 膜及聚苯胺与乙酸(AA)混合(PAN-AA) LB 膜,对其进行了紫外-可见光光谱分析研究,并对不同层数的聚苯胺基 LB 膜的二氧化氮(NO_2)气敏特性进行了研究,发现 PAN LB 膜较 PAN-AA LB 膜具有更好的敏感性、响应性和可逆性,3 层和 15 层 PAN LB 膜对相对百分比为 $20 \times 10^{-6} \text{NO}_2$ 的响应时间分别为 10s 和 30s,15 层 PAN LB 膜的恢复时间约为 4min.

关键词 聚苯胺, LB 膜, 二氧化氮, 气敏特性

近年来对导电聚合物的研究越来越引起人们的高度重视.在导电聚合物中,聚苯胺(PAN)独特的热稳定性、易于制备以及对气体的敏感性等特殊性能使之具有诱人的发展前景.研究聚苯胺有序多层膜的相关特性对于它在分子电子器件及化学传感器器件等方面的应用具有非常重要的价值^[1,2].

Langmuir-Blodgett(LB)技术是制备聚苯胺超薄有序多层膜的方法之一.它具有分子尺度排列取向和人工分子组装的特点,同时 LB 膜的组分、压力、厚度等条件都可以严格加以控制,由此制成的敏感膜较一般的敏感膜具有更好的敏感性和更快的响应性,并可在常温下工作,因而更具有应用价值^[3,4].

同时,由于二氧化氮(NO_2)气体是大气中对环境和人类健康危害十分严重的污染物,因此研制简便使用、成本低的 NO_2 气体传感器是近几年气体传感器领域中最重要研究课题之一.本次实验中,我们制备了不同层数的纯聚苯胺 LB 膜和聚苯胺与乙酸混合的 LB 膜,并对其 NO_2 气体敏感特性进行了研究,这对制备价格低廉,且能在室温下工作的 NO_2 气体传感器提供了一种可行的方法.

1 实验部分

中间氧化态聚苯胺(Emeraldine base form)由 MacDiarmid 等提供的方法制得^[5,6].以 N-甲基吡

咯烷酮(NMP)作为溶剂,配制两种铺膜液:其一为聚苯胺的 NMP 溶液(PAN/NMP),其二为聚苯胺与乙酸(AA)以 10:1 的比例混合的 NMP 溶液(PAN-AA/NMP).其浓度为 0.1mg/mL .在 Langmuir 拉膜槽中,以去离子水作为亚相溶液,保持一定的亚相 pH 值,对于纯聚苯胺和聚苯胺与乙酸的混合溶液分别为 6.0 和 4.0^[7].

实验中采用 MC-1 型 LB 拉膜机对单分子膜进行研究以及对多层 LB 膜进行淀积.分别以石英和硅片作为基片,对 PAN/NMP LB 膜和 PAN-AA/NMP LB 膜的相关特性进行研究.为了便于电特性的测量,硅片上刻有间距为 $20 \mu\text{m}$ 的叉指电极.

采用 UV1100 紫外-可见(UV-Vis)分光光度计对不同层数的 LB 膜进行吸收光谱的测量,以便研究聚苯胺基 LB 膜的光谱特性.并采用 L116C 型椭圆偏仪对聚苯胺单分子膜的厚度进行测量,以检验制备聚苯胺 LB 膜是否在纳米数量级范围.

NO_2 气体由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体粉末加热分解制得.在 LB 膜气敏特性的测试中,使用的气体相对百分比为 1×10^{-6} 到 200×10^{-6} .通过对电阻的相对变化进行测量来研究聚苯胺基 LB 膜对 NO_2 的敏感特性和响应特性.

2 结果与讨论

图 1 为聚苯胺 LB 膜的表面张力-单分子平均

面积($\pi \cdot A$)等温线.当单分子层稳定紧密地排列在亚相上时,PAN/NMP的单分子面积为 0.077nm^2 .而PAN-AA/NMP的单分子面积为 0.25nm^2 .但是这两种单分子层的提膜压却非常接近,前者为 18.5mN/m ,后者为 20mN/m .保持提膜压不变,采用垂直提拉法将聚苯胺单分子膜及多层膜分别转移到石英基片和硅片上.LB膜的成膜条件为:纯聚苯胺亚相 $\text{pH}=6.0$;聚苯胺与乙酸的混合亚相 $\text{pH}=4.0$;亚相温度 20°C ;提膜速度 1mm/min ;成膜沉积方式为Z型.

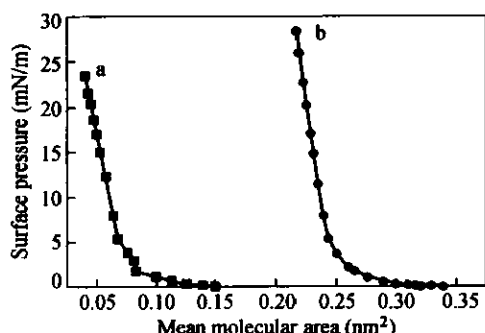


Fig. 1 Surface pressure versus area isotherm of polyaniline based monolayer

a) Pure PAN monolayer ($\text{pH}=6.0$); b) PAN-AA mixed monolayer ($\text{pH}=4.0$)

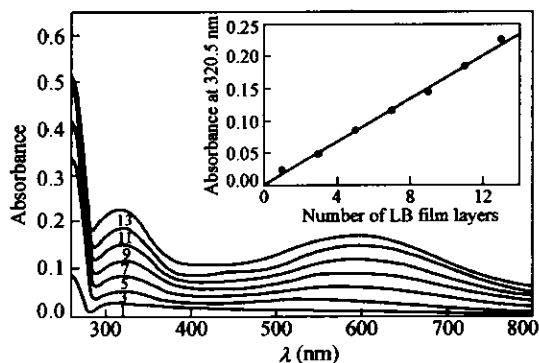


Fig. 2 The UV-Vis spectra of PAN/NMP multilayered LB films with various number of LB film layers. (insert the plot of the absorbance at 320.5nm versus the number of layers)

图2中可以看出 320nm 左右出现了由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的吸收峰,在 600nm 左右出现了由PAN主链上醌环所产生的激子吸收峰.图3是用乙酸掺杂之后的聚苯胺LB膜的UV-Vis光谱图.随沉积层数的增加,吸光率接近线性增加,根据布格朗伯定律,说明随着沉积层数的增加,薄膜的厚度基本线性增加,即每次聚苯胺及聚苯胺与乙酸的

混合溶液转移到基片上的量几乎相等,转移比约为 0.8 .聚苯胺LB膜的厚度可以通过沉积次数、沉积速度以及铺膜液在液面上铺展的均匀程度来加以控制.由椭圆仪测得的数据表明PAN/NMP单分子层厚度约为 6.15nm ,PAN-AA/NMP单分子层厚度约为 5.85nm ,均在纳米数量级范围.

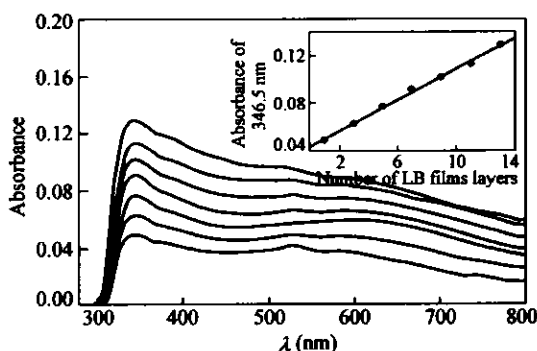


Fig. 3 The UV-Vis spectra of PAN-AA/NMP multilayered LB films with various number of LB film layers. (insert the plot of the absorbance at 346.5nm versus the number of layers)

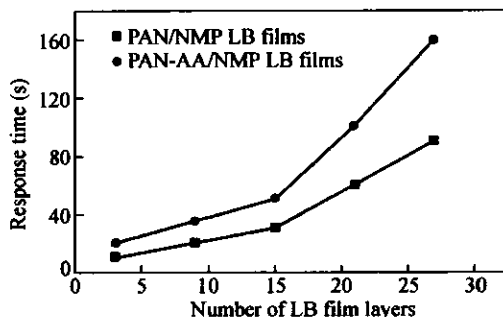


Fig. 4 Plots of response time of LB films to $20 \times 10^{-6}\text{NO}_2$ versus the number of LB film layers ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)

在敏感特性的测试过程中,我们发现纯聚苯胺LB膜对 NO_2 具有较好的敏感性.聚苯胺LB膜的敏感性及响应时间与LB膜的层数有密切关系.随层数的增加,对 NO_2 的响应时间逐渐增长.这可以从图4中看出.LB膜越薄,与气体的接触越充分,被氧化的程度也越高,因而对气体的响应也就越快.同层的PAN/NMP LB膜较PAN-AA/NMP LB膜具有更快的响应.3层聚苯胺LB膜对相对百分比为 $20 \times 10^{-6}\text{NO}_2$ 的响应时间为 10s ,但是当层数增加到27层时,响应时间就上升到 90s .而对于27层的聚苯胺与乙酸的混合LB膜,响应时间就更长,接近 3min .另一方面,响应时间还随 NO_2 气体浓度的增加而增长.图5反映了15

层聚苯胺 LB 膜的响应时间与气体浓度变化之间的关系. 在相同气体浓度下, PAN/NMP LB 膜较 PAN-AA/NMP LB 膜具有更快的响应和更好的灵敏度. PAN/NMP LB 膜对相对百分比为 20×10^{-6} NO_2 的响应时间为 30s, 而 PAN-AA/NMP LB 膜则为 50s. 当气体浓度增大到相对百分比为 100×10^{-6} 时, 响应时间分别变化到 150s 和 180s.

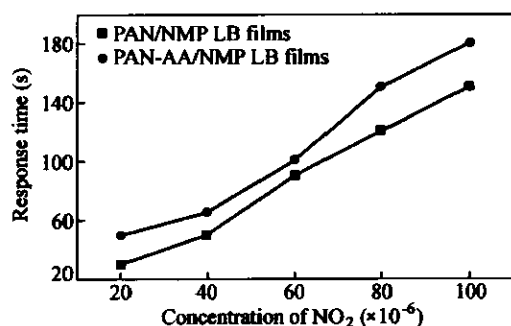


Fig. 5 Plots of response time of 15-layer LB film to NO_2 versus the concentration of NO_2 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)

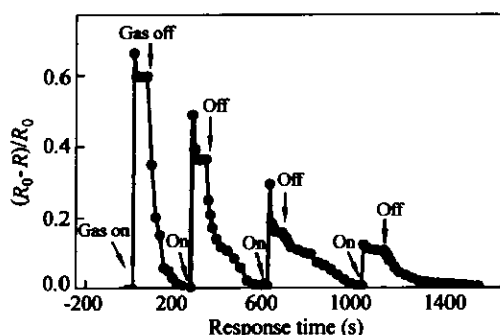


Fig. 6 Response-recovery property of 15-layer PAN/NMP LB film to 20×10^{-6} ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)

将 15 层聚苯胺 LB 膜放在相对百分比为 20×10^{-6} NO_2 气体中, 连续测量其响应与恢复特性, 发现 PAN-AA/NMP LB 膜的恢复特性不可逆; 而 PAN/NMP LB 膜在低浓度下具有一定的可逆性. 从图 6 中可以看出第一次排气后的恢复时间约为 4min, 随着通入气体和排出气体的次数增加, 响应及恢复时间都相应增长. 而每次排气后的初始恢复时间 (恢复到稳定值的 90% 所需的时间) 都较快, 但是完全恢复需要较长的时间 (见表 1). 在恢复的初期, 吸附在敏感膜表面上的 NO_2 气体分子将发生较快的脱附; 而在随后直至完全恢复的这段较长的时间里, 扩散进敏感膜体内的 NO_2 分子将发生非常复杂的脱附过程: 在 LB 膜和 NO_2 气体之间的吸附与脱附作用是一个动态

过程, 脱附的 NO_2 分子又有可能吸附于 LB 膜表面或扩散进膜内部, 尤其随着通气与排气的次数增加, 这种情况就更加复杂^[8].

Table 1 Response-recovery time of 15-layer PAN/NMP LB film to 20×10^{-6} NO_2 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Times of gas-on/gas-off	First time	Second time	Third time	Fourth time
Response time(s)	30	40	55	80
Initial recovery time(min)	1.17	2.20	3.00	3.34
Complete recovery time(min)	4.00	5.12	6.50	7.50

聚苯胺不同于一般的导电聚合物, 它的电导主要决定于两个因素: 质子化程度和氧化程度. 为了提高聚苯胺的导电性, 不仅可以采取质子化掺杂而且还可采取氧化掺杂. 由于 NO_2 是一种氧化性气体, 当聚苯胺 LB 膜置于其中时, 这种氧化性气体与聚苯胺中的 π -电子体系接触, 电子可能发生从聚苯胺向 NO_2 气体中的转移. 聚苯胺将带正电荷, 增加了作为 P-型半导体的聚苯胺中的空穴浓度, 导电性提高^[9,10], 因而在刚接触 NO_2 时, 电阻很快减小. 但是随着 NO_2 气体浓度的增加和氧化时间的增长, 氧化程度也将极大地增加, 这便会改变聚苯胺原先半氧化半还原的状态, 使之成为更高的氧化态, 此时的导电性反而会降低 (这是因

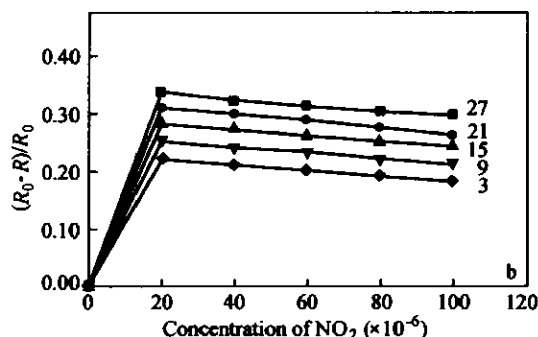
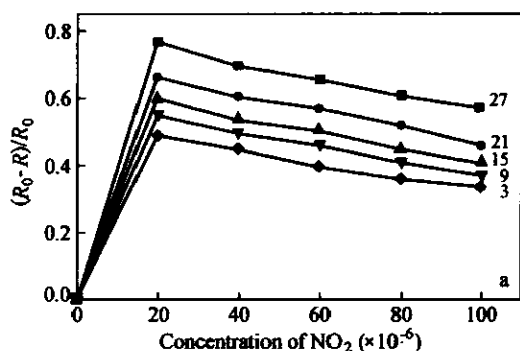


Fig. 7 Plots of the sensitivity property of LB films with various layers to different concentrations of NO_2 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)
a) PAN/NMP LB films; b) PAN-AA/NMP LB films

为当聚苯胺处于半氧化半还原的掺杂状态时电导率最高,氧化和还原程度的过度提高都将使电导率下降),因此 PAN/NMP LB 膜在与气体接触一段时间后电阻反而升高,但其并不超过在空气中的电阻,参见图 7.因而可通过测定聚苯胺 LB 膜在 NO_2 气体中电阻的变化来检测聚苯胺 LB 膜的气敏特性.

而对于聚苯胺与乙酸的混合 LB 膜,随着气体浓度的增加,电阻升高的原因可认为是在高浓度 NO_2 的氧化作用下,发生了类似于脱掺杂行为而导致的结果.同时在图 7(b)中还发现聚苯胺与乙酸的混合 LB 膜的 NO_2 气敏性减小,这可能是由于聚苯胺被乙酸掺杂后,乙酸分子占据了聚苯胺中对 NO_2 分子敏感的部位(如亚胺上的 N 原子),使得 NO_2 氧化掺杂的可能性减小,从而导致敏感程度的降低以及响应-恢复可逆性的丧失^[9].

综上所述,我们利用 LB 技术制备了不同层

数的聚苯胺基超薄膜(PAN/NMP LB 膜和 PAN-AA/NMP LB 膜).聚苯胺基 LB 膜的厚度可以通过沉积次数、沉积速度和铺膜液的均匀性控制在纳米数量级,并且在每一次沉积过程中,亚相上的铺膜液被转移的量基本相等.

纯聚苯胺 LB 膜对 NO_2 具有较好的敏感性、响应性及可逆性.这些特性都要受到 LB 膜层数的影响.随着层数的增加,响应时间逐渐增长.3 层 PAN/NMP LB 膜对相对百分比为 20×10^{-6} NO_2 的响应时间为 10s,15 层 PAN/NMP LB 膜对 20×10^{-6} 相对百分比为 NO_2 的响应时间为 30s,恢复时间约为 4min.聚苯胺 LB 膜对 NO_2 的敏感机理可解释为 NO_2 气体的氧化掺杂作用的结果,它将导致聚苯胺 LB 膜导电性的改变.对聚苯胺基 LB 膜气敏特性的研究将有利于价格低廉、可在室温下工作的化学传感器,尤其是微结构化学传感器的开发和应用.

REFERENCES

- 1 Dhanabalan A, Dabke R B, Datta S N, Kumar N P, Major S, Talwar S S, Contractor A Q. *Thin Solid Films*, 1997, 295: 255~259
- 2 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, Epstein A J. *Synth Met*, 1987, 18: 285~290
- 3 Dhawan S K, Kumar D, Ram M K, Chandra S, Trivedi D C. *Sensor and Actuators B*, 1997, 40: 99~103
- 4 Ando M, Watanabe Y, Iyoda T, Honda K, Shimidzu T. *Thin Solid Films*, 1989, 179: 225~231
- 5 Dabke R B, Dhanabalan A, Major S, Talwar S S, Lal R, Contractor A Q. *Thin Solid Films*, 1998, 335: 203~208
- 6 Li Dan. *Fabrication and Function of Properties of Self-Assembled Polyaniline Composite Films*. Ph D Thesis. Chengdu(成都): University of Electronic Science and Technology of China(电子科技大学), 1999. 9~30
- 7 Agbor N E, Petty M C, Monkman A P, Harris M. *Synth Met*, 1993, 55-57: 3789~3794
- 8 Barker P S, Petty M C, Monkman A P, McMurdo J, Cook M J, Pride R. *Thin Solid Films*, 1996, 284-285: 94~97
- 9 Agbor N E, Petty M C, Monkman A P. *Sensors and Actuators B*, 1995, 28: 173~179
- 10 Kuo C T, Chiou W H. *Synth Met*, 1997, 88: 23~30

PREPARATION AND GAS-SENSING PROPERTY OF POLYANILINE BASED ULTRATHIN FILMS BY LANGMUIR-BLODGETT TECHNOLOGY

XIE Dan¹, JIANG Yadong¹, LI Dan², WU Zhiming¹, LI Yanrong¹

(¹ Department of Material Science & Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

(² 313 Teaching and Research Section, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Pure polyaniline(emeraldine base form) Langmuir-Blodgett(LB) films and polyaniline and acetic acid mixed LB films with various layers are prepared. The LB films with various layers are characterized by ultraviolet/visible (UV-Vis) spectroscopy. The gas-sensitivity to NO_2 of polyaniline based LB films with different layers are studied. It is found that pure polyaniline LB films show higher sensitivity, responsivity and reversibility to NO_2 gas than those of polyaniline and acetic acid mixed LB films. The response time of 3-layer and 15-layer pure polyaniline LB films to 20×10^{-6} NO_2 gas is about 10 seconds and 30 seconds, respectively. The recovery time of the latter is about 4min.

Key words Polyaniline, Langmuir-blodgett films, Nitrogen dioxide, Gas-sensitive property