

文章编号: 1000-5862(2016)06-0561-05

P(St-co-AN)/MWCNT-OH 气敏传感器的制备与性能研究

邱宏伟^{1,2}, 曹江平^{1,2}, 邹蕊^{1,2}, 马小红¹

(1. 宁夏师范学院化学化工学院, 宁夏 固原 756000;

2. 宁夏师范学院六盘山资源工程技术研究中心, 宁夏 固原 756000)

摘要: 以羟基多壁碳纳米管(MWCNT-OH)为导电材料,采用原位自由基溶液聚合方法制备了苯乙烯-丙烯腈共聚物(P(St-co-AN)为基体的P(St-co-AN)/MWCNT-OH导电复合材料.利用MWCNT-OH与P(St-co-AN)间的共价键相互作用组装成一种对有机溶剂具有强烈响应性能的气敏传感薄膜.用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及扫描电镜(SEM)对材料结构及形貌进行了表征.结果表明:MWCNT-OH与P(St-co-AN)间主要通过共价键相互作用形成紧密包覆,改善了相容性.气相性能试验表明:有机溶剂的响应行为主要受相似相容产生的膨胀模型控制.原位法构筑的传感薄膜表现出快速的响应性、良好的恢复性及重复稳定性.

关键词: 苯乙烯-丙烯腈共聚物; 羟基多壁碳纳米管; 气敏响应性; 导电复合材料

中图分类号: TM 216 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.03

0 引言

随着石油化学工业、煤化学工业迅速发展,在带来可观的经济效益的同时,也存在安全隐患.石油化学工业、煤化学工业产生的有毒、易燃、易爆气体一旦发生泄漏,可能会引发火灾、爆炸、中毒等安全事故,严重危害人民的生命、财产安全.因此,及时检测空气中存在的有毒有害气体,采取有效措施避免因气体泄漏引发的安全事故非常必要^[1-2].高分子气敏传感器是检测化工生产中的有毒、有害、易燃、易爆气体的有效手段之一^[3-5].

利用高分子气敏材料的气体传感器近年来得到了很大的发展.当升高材料温度,材料的导电能力下降,电阻值随之上升,这种现象称为正温度系数(PTC)效应.具备这种性质的高分子材料称为正温度系数高分子材料.此外,当聚合物处于某些溶剂的蒸汽环境中时,材料的导电能力快速下降,电阻值随之急剧增加,产生于PTC效应相似的正蒸汽系数(PVC)效应.如果随着时间的增长或溶剂蒸汽浓度的增加,材料的电阻值急剧变小,称为负蒸汽系数(NVC)效应.这是因为,当高分子材料处于某些溶剂蒸汽中时,材料因吸收溶剂蒸汽而导致其部分溶

解或溶胀,材料的电阻突然发生几个数量级的增大.当材料被重新放到空气中,由于材料吸收的溶剂挥发,溶解或溶胀的材料又恢复到原状,材料的电阻值随之下降,甚至恢复到初始值.因此,一般认为某些溶剂蒸汽对导电高分子材料的“溶解”和“解溶解”,“溶胀”和“解溶胀”是引起复合材料电阻变化而产生气敏响应行为的根本原因.高分子基导电复合材料的响应行为主要表现出PVC或NVC效应.目前,对PVC现象的研究较多,对NVC现象的研究较少^[6].

羟基化多壁碳纳米管(MWCNT-OH)不仅具有MWCNT的特性,而且经化学修饰后,团聚现象消失,长度变短,比表面积增大,且MWCNT端口会被打开,开口的MWCNT的顶端含有一定量的活性基团,可作为物理吸附中心,所以改性后的MWCNT对气体吸附能力明显增强.此外,碳纳米管具有庞大的界面,提供了大量气体通道,灵敏度得到提高.同时,用碳纳米管做填充材料制备气敏材料可以降低传感器所需的工作温度,缩小了传感器的尺寸^[7],这是其他气敏材料所没有的性能,用碳纳米管制作的传感器具有常规传感器不可替代的优点^[8-9].

本实验选用苯乙烯和丙烯腈原位聚合所生成的共聚物为基体,填充带羟基的碳纳米管,制成固体高分子薄膜,通过研究其导电行为,从而应用于传感器

收稿日期: 2016-06-12

基金项目: 宁夏自然科学基金(NZ12226),宁夏高等学校科学技术研究(宁教高[2011]263号文件)和宁夏回族自治区科技支撑计划(宁科计字[2015]26号文件)资助项目.

作者简介: 邱宏伟(1976-),男,黑龙江牡丹江人,讲师,博士,主要从事功能高分子材料方面的研究.

领域. 本实验将碳纳米管分散在聚合物单体中, 采用超声分散的方法使之分散良好, 再进行聚合反应, 既可以保持碳纳米管的稳定性, 也可以有效地解决碳纳米管易发生团聚、缠绕等缺点. 而且, 反应后所得产品容易成膜, 整个制作方法简单, 消耗也少. 因此, 该方法具有很好的发展前景.

1 实验部分

1.1 实验药品

苯乙烯、丙烯腈、过氧化二苯甲酰、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 以上试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 乙醇、乙腈、丙酮、苯、甲苯, 以上试剂均为分析纯, 购自西安化学试剂厂; 羟基多壁碳纳米管, 购自成都有机所有有限公司.

1.2 实验仪器

数字式万用欧姆表, 型号: VC9808, 最大量程为 $2.0 \times 10^9 \Omega$, 深圳胜利仪表厂; 集热式恒温加热磁力搅拌器, 型号: DF-401S, 巩义市英峪予华仪器厂; 真空干燥箱, 型号: DZF-6020, 上海左科仪器设备有限公司; 超声波清洗机, SY2200-T, 上海声源超声波仪器设备有限公司; 电动搅拌机, 型号: JB200-D, 上海标本模型厂.

1.3 实验过程

1.3.1 导电复合材料的制备 采用原位自由基聚合方法制备苯乙烯-丙烯腈共聚物 P(St-co-AN) 为基体的 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电复合材料.

用 2 支 10 mL 移液管分别移取 7.1 mL 苯乙烯、2.5 mL 丙烯腈加到 100 mL 三口烧瓶中, 加入 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺做为溶剂, 准确称量一定量羟基多壁碳纳米管加到 100 mL 三口烧瓶中, 超声分散 1 h. 安装实验装置, 向该三口烧瓶中加入 0.01 g 过氧化二苯甲酰引发剂, 通氮排氧, 水浴温度控制在 71 $^{\circ}\text{C}$, 反应 7 h, 冷却至室温, 将产物倒入烧杯, 并加入甲醇使之沉淀, 进行离心分离, 除去上清液, 室温下真空干燥 24 h, 得到 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电复合材料.

1.3.2 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电复合电极片薄膜的制备 称取一定量制备的 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电复合材料于小试管中, 再加入适量 *N,N*-二甲基甲酰胺, 塞上试管塞, 以防止 *N,N*-二甲基甲酰胺挥发. 把试管固定在铁架台上, 置于超声震荡器里超声 90 min, 至 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 分散均匀, 没有团聚现象. 这时, 把预先准备好的电极片依次放入上述试管中, 待电极片上面均匀覆盖上

溶液膜, 再取出电极片, 晾干, 待用.

1.4 实验表征

1.4.1 气敏性能的测定 将上述制备的电极片导电复合薄膜通过梳状电极连接到数字式万用欧姆表上(型号 VC9808, 深圳胜利仪表厂), 在室温及空气条件下测定其初始电阻值; 待万用表中电阻值稳定后, 将复合导电薄膜迅速放入充满饱和溶剂蒸汽的密闭容器(盛有各种溶剂的锥形瓶)中, 导电膜距离溶剂液面 2 cm. 室温下测定样品不同时间内对溶剂蒸汽的响应性, 再观测电阻值随时间的变化. 电阻值在较小范围内稳定 5 min 左右, 快速取出该导电薄膜, 观察并记录导电薄膜电阻值的恢复情况.

1.4.2 红外光谱表征 采用傅里叶变换红外光谱仪(瑞利公司, 型号: WQF-510), 研究 P(St-co-AN) 及 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 复合导电薄膜结构, 光谱范围: 400 ~ 7 500 cm^{-1} , 分辨率: 优于 0.2 cm^{-1} , 透过率精度: 优于 0.1% T, 信噪比: 高于 3 600: 1.

1.4.3 扫描电子显微镜分析 使用 JEOLJSM-7000F 型扫描电子显微镜观察 MWCNT-OH、P(St-co-AN)/MWCNT-OH 的形貌, 加速电压为 20 kV.

1.4.4 XRD 分析 采用日本理学公司的 D/MAX-2000 PC 型全自动 X-射线衍射仪进行分析, Cu $K\alpha$ 射线, 波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率为 $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1(a) 是 MWCNT-OH 的红外光谱图, 从图 1(a) 可见, 在 3 435 cm^{-1} 处的特征吸收峰是—OH 的伸缩振动吸收峰, 1 398 cm^{-1} 处的特征吸收峰是—OH 的弯曲振动吸收峰, 1 657 cm^{-1} 处的特征吸收峰是氢键的弯曲振动吸收峰, 说明 MWCNT 上有一—OH. 图 1(b) 是 P(St-co-AN) 的红外光谱图, 从图 1(b) 可见, 在 1 490 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 处有吸收峰, 这是苯环上 C=C 双键的伸缩振动特征吸收峰; 800 cm^{-1} 附近的一个强吸收峰, 是苯环上 C—H 键弯曲振动引起的; 2 870 ~ 2 990 cm^{-1} 和 1 448 cm^{-1} 处的特征吸收峰是亚甲基的伸缩和弯曲振动吸收峰; 3 050 cm^{-1} 处是 Ar—H (=C—H) 的特征吸收峰; 在 2 240 cm^{-1} 处有一个强度微弱的峰, 这是丙烯腈上的腈基(—CN)的特征吸收峰. 图 1(b) 上同时含有苯乙烯与丙烯腈的特征吸收峰, 这说明苯乙烯与丙烯腈形成了共聚物 P(St-co-AN). 图 1(c) 是 P(St-co-AN)/

MWCNT-OH 的红外光谱图,从图 1(c) 同样可以看到 P(St-co-AN) 的特征吸收峰,这与纯 MWCNT-OH 的红外光谱图不同,这说明 MWCNT-OH 表面包覆了苯乙烯与丙烯腈形成的共聚物 P(St-co-AN)。

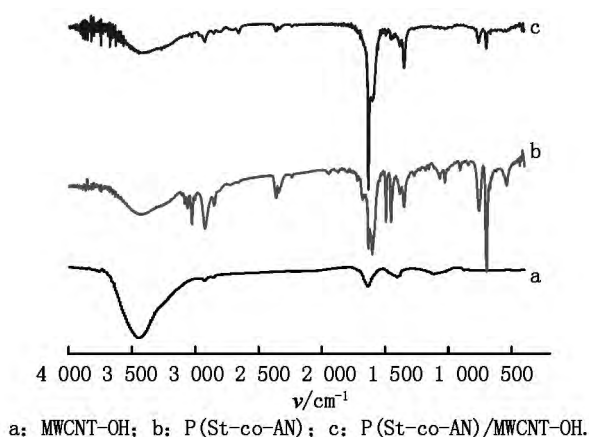
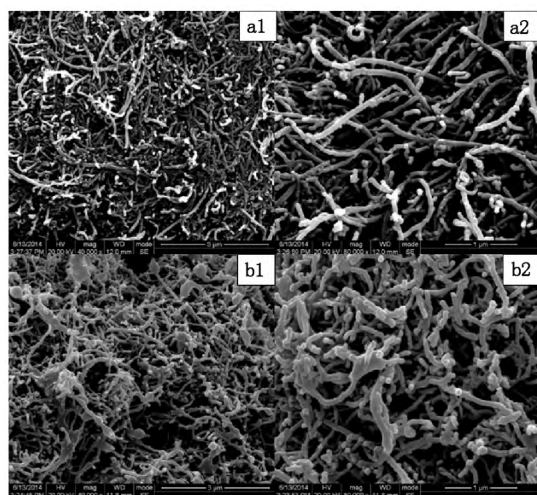


图1 红外光谱图

2.2 表面形貌分析

图 2(a) 是 MWCNT-OH 的形貌图,图 2(b) 是含 10% MWCNT-OH 的 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 复合材料的形貌图,和纯 MWCNT-OH 的形貌(见图 2(a)) 相比,图 2(b) 中 MWCNT-OH 包裹了一层聚合物,这可能是由于碳纳米管的缺电子性质,可以捕捉 P(St-co-AN) 共聚物链自由基电子, MWCNT-OH 与聚合物基体间形成共价键,从而使 MWCNT-OH 嵌入到聚合物基体中,显著改善了其与聚合物的相容性^[10-11];包裹了一层聚合物的 MWCNT-OH 减少了团聚,提高了 MWCNT-OH 的分散能力,并由此形成有序组装的导电薄膜^[12]。



a1, a2: MWCNT-OH; b1, b2: P(St-co-AN)/MWCNT-OH.

图2 扫描电镜图

2.3 XRD 分析

纯 MWCNT-OH 和含 10% MWCNT-OH 的

P(St-co-AN)/MWCNT-OH 复合材料的 XRD 分析如图 3 所示. 在纯 MWCNT-OH 的 XRD 图上(曲线 a), 26° 附近出现一个强的结晶衍射峰, 42.8° 处出现一个比较弱的结晶衍射峰. 而在 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 的 XRD 图上(曲线 b), 26° 处的衍射峰强度与 MWCNT-OH 相比大幅度减弱, 在 10° ~ 25° 有一个宽化的弥散峰包, 这是无定型 P(St-co-AN) 包覆 MWCNT-OH 造成的结果.

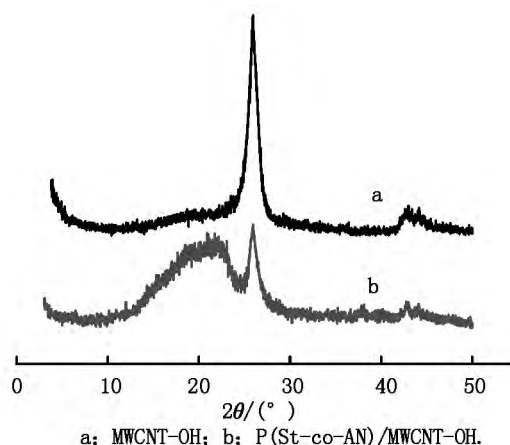


图3 X-射线衍射图

2.4 气敏材料对不同溶剂的响应行为

图 4 为 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电复合材料对不同溶剂蒸气的响应性. 其响应强度公式

$$I = R_{\max} / R_0$$

其中 R_{\max} 为导电薄膜在溶剂蒸汽中的电阻最大值, R_0 为导电薄膜在干燥空气中的电阻值.

由图 4 可见, 由 P(St-co-AN) 为基体, 添加不同含量 MWCNT-OH 所获得的导电复合材料 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 对有机溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、甲苯和苯蒸气均产生较强的响应行为. 这说明这类导电复合材料产生的响应行为主要由相似相容产生的膨胀效应所控制^[14]. 同时发现, 含 10% MWCNT-OH 的导电复合材料的气敏响应性最强. P(St-co-AN)/MWCNT-OH 复合材料在有机溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、甲苯和苯饱和蒸气中呈现正蒸气系数(PVC)效应^[6], 这是由于 P(St-co-AN) 基体吸入良性有机溶剂蒸气, P(St-co-AN) 基体开始“溶胀”, 使 P(St-co-AN)/MWCNT-OH 导电薄膜在干燥空气中形成的导电网络结构受到一定程度的破坏, 碳纳米管之间的距离增大, 电阻随之增大, 当达到饱和“溶胀”时, 复合薄膜的导电网络被破坏到最大程度, 电阻达到最大值. 而当导电薄膜重新回到干燥空气中时, 导电薄膜开始“溶解胀”, 碳纳米管之间的距离减小, 导电网络得到恢复, 电阻值下降. 所以“溶胀”和“解溶胀”过程, 造成了碳纳米

管之间距离的变化,是导致 $P(\text{St-co-AN})/\text{MWCNT-OH}$

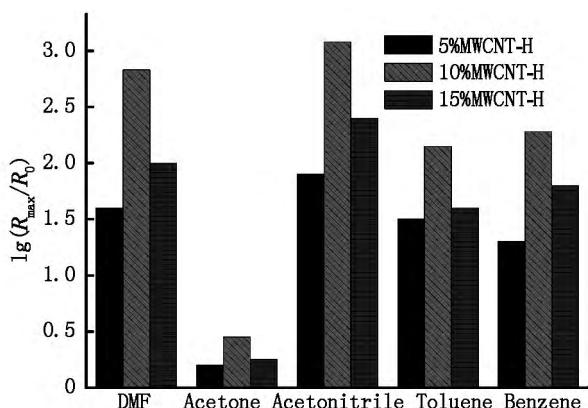


图4 气敏材料对各种溶剂蒸气的响应行为
OH 导电薄膜电阻变化的主要因素^[15].

2.5 导电复合薄膜的响应重复稳定性

响应的重复稳定性为传感器材料的另一个比较重要的指标.图5为 $P(\text{St-co-AN})/\text{MWCNT-OH}$ (含10% MWCNT-OH) 导电薄膜在 N,N -二甲基甲酰胺饱和蒸汽中的响应重复性曲线.从图5发现,在5次交替间隔暴露在 N,N -二甲基甲酰胺饱和蒸汽和干燥空气中后, $P(\text{St-co-AN})/\text{MWCNT-OH}$ 导电薄膜展现出较好的重复性.第1次测定的最大强度、稳定性、回复性均很好.同一样品随着测定次数的增多,最大响应强度逐渐变小,但变化并不是很大,回复性很好.

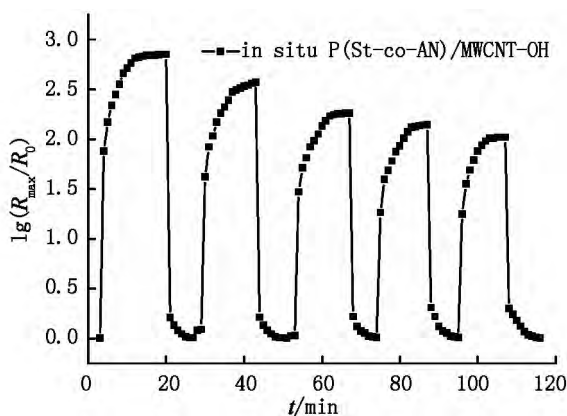


图5 响应重复性

3 结束语

采用一种简单而有效的方法组装了一种对有机溶剂 N,N -二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、甲苯和苯蒸气具有较强响应行为的 $P(\text{St-co-AN})/\text{MWCNT-OH}$ 导电复合薄膜.含10% MWCNT-OH 的导电复合薄膜气敏响应性最强.

通过 FT-IR 与 SEM 分析,发现原位溶液聚合

组装的导电复合材料中,主要通过共价相互作用使碳纳米管很好地嵌入到 $P(\text{St-co-AN})$ 基体中,显著改善了碳纳米管与聚合物的相容性或分散行为,并由此形成有序组装的导电薄膜.

原位法构筑的传感薄膜表现出快速的响应性,良好的恢复性及重复稳定性.研究证明,这种对溶剂蒸气的响应行为主要由相似相容产生的膨胀效应, MWCNT-OH、 $P(\text{St-co-AN})$ 和溶剂蒸气分子间共价键及非价键相互作用来解释.

4 参考文献

- [1] Ionescu R, Espinosa E H, Leghrib R, et al. Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides [J]. Sensor Actuat B: Chem 2008, 131(1): 174-182.
- [2] Ellis D L, Zakin M R, Bernstein L S, et al. Conductive polymer films as ultrasensitive chemical sensors for hydrazine and monomethylhydrazine vapor [J]. Anal Chem, 1996, 68(5): 817-822.
- [3] Shamar S, Nirkhe C. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite [J]. Sensor Actuat B: Chem 2002, 85(1): 131-136.
- [4] Krasteva N, Guse B. Gold nanoparticle/PPI-dendrimer based chemiresistors: Vapor-sensing properties as a function of the dendrimer size [J]. Sensor Actuat B: Chem, 2003, 92(1): 137-143.
- [5] Suehiro J, Zhou Guangbin, Hara M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy [J]. J Phys D: Appl Phys 2003, 36(21): 109-114.
- [6] 魏清渤. 基于聚合物模板的金属纳米粒子的制备、表征及应用 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2009.
- [7] 张立德. 纳米材料与纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 486-487.
- [8] 严楠, 宋永海, 汪莉, 等. 基于包埋在 DNA-碳纳米管复合物中的 HRP 修饰电极的过氧化氢传感器的研制 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(3): 257-260.
- [9] 张新建, 苏勇, 牛莉. HTPB/MWNTs-COOH 复合导电材料气敏响应性能研究 [J]. 传感技术学报, 2013, 26(6): 769-773.
- [10] Pagona G, Sandanayaka A S D, Araki Y, et al. Covalent functionalization of carbon nanohorns with porphyrins: nanohybrid formation and photoinduced electron and energy transfer [J]. Adv Funct Mater 2007, 17(10): 1705-1711.
- [11] 武学丽. 碳纳米材料表面接枝聚合物改性 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [12] Xia Hesheng, Wang Qi, Qiu Guihua. Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated

- in situ emulsion polymerization [J]. Chemistry of Materials 2003, 15(20): 3879-3886.
- [13] Suehiro J, Hidaka S, Yamane S, et al. Fabrication of interfaces between carbon nanotubes and catalytic palladium using dielectrophoresis and its application to hydrogen gas sensor [J]. Sensor Actuat B: Chem 2007, 127(2): 505-511.
- [14] Chen Jinhua, Tsubokawa N. Electric properties of conducting composite from poly(ethylene oxide) and poly(ethylene oxide)-grafted carbon black in solvent vapor [J]. Polymer 2000, 32(9): 729-73.
- [15] Luo Yanling, Wang Bixia, Xu Feng. Effect of soft-hard segment structure on vapor responsiveness of polyurethane conducting composite thin films loaded with multi-walled carbon nanotubes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical 2011, 156(1): 12-22.

The Fabrication and Properties of P(St-co-AN)/MWCNT-OH Gas Sensor

DI Hongwei^{1,2}, CAO Jiangping^{1,2}, ZOU Rui^{1,2}, MA Xiaohong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan Ningxia 756000, China;

2. Engineering and Technology Research Center of Liupanshan Resources, Ningxia Normal University, Guyuan Ningxia 756000, China)

Abstract: P(St-co-AN)/MWCNT-OH conductive composite was prepared by an in situ polymerization avenue based on poly(styrene-co-acrylonitrile) (P(St-co-AN)), hydroxyl-functionalized MWCNT (MWCNT-OH). Vapor sensing films with intensive response to solvent vapors were assembled through an covalent or non-covalent interaction between MWCNT-OH and P(St-co-AN), as demonstrated by a fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning and transmission electron microscopes (SEM). The results show that MWCNT-OH is closely coated by P(St-co-AN) through strong covalent interaction, which improves the compatibility of MWCNT-OH. Response behavior of organic solvent is mainly controlled by expansion model of similarity and compatibility; The sensing films by an in situ polymerization avenue gave an quick response, good reversibility and reproducibility.

Key words: P(St-co-AN); MWCNT-OH; vapor responsiveness; conductive composite materials

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第560页)

- [14] Li Shasha, Ye Zhenni, Xu Songsong, et al. Highly luminescent lanthanide CPs based on dinuclear cluster: crystal

structure and sensitive Trp sensor [J]. RSC Advances, 2015, 5(88): 71961-71967.

A New Dinuclear Erbium(III) Complex: Synthesis, Single-Crystal Structure and NIR Luminescence

DING Liwen¹, LIU Xianliang², WANG Lei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Periodical Office of Journal, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: In this paper, a new dinuclear erbium(III) (**1**) complex was designed and synthesized, precise structure of **1** was characterized through single crystal structure analysis. Complex **1** was further characterized by infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermogravimetric analysis and element analysis. The investigation found that the new complex showed the near-infrared fluorescence emission at 1497 cm⁻¹, which is ascribed to the characteristic ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} transition of erbium(III) ion. Therefore, the work in this paper is expected to show potential new complex and theory for the applications in near-infrared fluorescence imaging and photodynamic therapy.

Key words: erbium(III) complex; single-crystal structure; NIR luminescence

(责任编辑: 曾剑锋)