

三维石墨烯/聚苯胺纳米线复合材料合成 及室温气敏性能

田俊峰 陈 哲 韩光鲁 尹志刚*

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450001)

摘 要 以三维石墨烯和苯胺为原料,使用化学氧化聚合法制备二元复合材料三维石墨烯/聚苯胺纳米线(3D-rGO/PANI),石墨烯既是气敏材料的组成部分,又是聚苯胺的生长模板。复合材料的结构表征使用扫描电镜、红外光谱仪和比表面测试仪。结果表明:PANI是线状结构,复合材料有大量空隙,比表面积大。室温下,和纯 PANI 相比,3D-rGO/PANI 对 H_2 表现出较好的气敏性能, H_2 浓度为 500×10^{-6} 时,灵敏度达到 10.6。复合材料的大比表面积和协同效应有助于气敏性能提高。

关键词 三维石墨烯,聚苯胺纳米线,气敏性能,室温

Preparation of 3D-rGO/PANI nanofiber and its H_2 sensitivity at room temperature

Tian Junfeng Chen Zhe Han Guanglu Yin Zhigang

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001)

Abstract A hydrogen gas sensor based on three dimensional graphene/polyaniline (3D-rGO/PANI) hybrid was presented. PANI nanofibers were anchored on the surface of 3D-rGO sheets by using 3D-rGO as templates. The developed hybrid was characterized by SEM, FT-IR and BET analysis. H_2 gas sensing performance of hybrid was studied and compared with that of sensor based on bare PANI nanofibers. It shown that the synergetic behavior and large surface area of hybrid allowed excellent sensitivity. 3D-rGO/PANI sensor showed better response to H_2 gas than that of bare PANI nanofiber. The sensitivity could reach 10.6 for H_2 of 500×10^{-6} .

Key words 3D-rGO, PANI nanofiber, gas sensing property, room temperature

随着现代工业的发展,有毒有害气体排放量逐渐增加,比如 H_2 无色无味、易燃易爆,如果泄露,不易被人发现,有一定的危险性,因此,需要研制常温气体检测仪器。传统的金属氧化物(比如 TiO_2 、 SnO_2 等)制备的气敏元件,可以用于检测 H_2 ,有许多优点,比如:响应恢复性能较好、灵敏度高、稳定性高、环境友好等。但是,其工作温度高(大于 $300^\circ C$),需要额外的升温设备,增加了检测设备体积^[1]。室温下,导电聚合物聚苯胺(PANI)可以检测 H_2 ^[2],但是,恢复时间很长、灵敏性也比较低,不能用于实用。石墨烯具有优良的电导性、大比表面积等优点,与导电高分子组成的复合材料仍具有大的

比表面积,机械、电学和热性能均有改善,石墨烯纳米片不仅为聚合物了提供电子转移通道,还作为载体为聚合物提供了更多的活性成核位点,利用其制备的电化学传感器、电磁材料^[3]、超级电容器^[4]等已见报道。有些已经用于气敏领域,比如利用化学氧化聚合法合成的石墨烯/聚吡咯,常温下对 NH_3 有气敏性,而且,二元材料的灵敏性有较大提高^[5]。近年来,三维石墨烯(3D-rGO)逐渐引起重视,相比二维石墨烯,它的比表面积更大,含有三维石墨烯的二元材料的表面积也比较大,其常温气敏性得到改善^[6]。本研究利用原位化学氧化聚合法制备了二元材料三维石墨烯/聚苯胺纳米线(3D-rGO/

基金项目:国家自然科学基金(21606211);河南省科技计划基础与前沿技术研究计划(152300410127);河南省高等学校重点科研项目(18B430017);郑州轻工业学院 2017 年博士科研基金(2017BSJJ056)

作者简介:田俊峰(1980-),男,博士,讲师,主要研究方向为功能材料。

联系人:尹志刚。

PANI),研究了复合材料的室温氢敏性能。

1 实验部分

1.1 三维氧化石墨烯(3D-GO)制备

分两步进行。第一步,利用改进的 Hummers 法制备出 GO^[7],第二步,称取 0.3g GO,使之均匀分散到 300mL 去离子水中,再利用超声波细胞粉碎机(BILON98-ⅢD 型,上海比朗仪器有限公司)对其剥离 1.5h(900~1000W,40min),真空干燥 4h,最后获得 3D-GO 样品。

1.2 三维石墨烯(3D-rGO)制备

将 1g 3D-GO 加入 100mL 去离子水中,得到 3D-GO 分散液,对其超声 1.5h。量取 6mL 氨水,将其逐滴加到 3D-GO 分散液中,然后超声分散 1.5h。量取 8mL 水合肼液体(80%,质量分数),同样逐滴滴入上述溶液中,对其超声 1.5h。把超声分散的混合液放置于高压反应釜中,转移至烘箱,反应温度控制在 180℃,时间 24h。反应结束,冷至室温后,超声洗涤 3 次,每次 40min,最后真空干燥 24h,即可得到 3D-rGO。

1.3 三维石墨烯/聚苯胺纳米线(3D-rGO/PANI)的合成

称取 100mL 1mol/L 盐酸溶液,再称量 6mg 3D-rGO,放到盐酸溶液中,将 100 μ L(102mg、1.1mmol)苯胺注入上述溶液中,混合液放到冰水浴中,磁力搅拌 40min。将 0.275mmol(62.7mg)过硫酸铵溶解到 30mL 1mol/L 盐酸溶液中。磁力搅拌下,将过硫酸铵溶液缓慢加入到冰水浴的混合液中,反应 12h。将固体沉淀过滤,用去离子水和乙醇洗涤数次。将产物 3D-rGO/PANI 放到真空干燥箱中,60℃下干燥 24h,备用。

1.4 气敏性能测试

气敏元件的衬底采用平面型陶瓷,Ag-Pd 叉指电极位于其表面,其电极间距 0.2mm。涂覆前,依次用去离子水、乙醇洗涤衬底,之后真空条件下干燥 24h。将合成的气敏材料放到玛瑙研钵中,加适量去离子水研磨均匀,将浆料涂覆于叉指电极表面。

气敏性能测试采用气敏测试系统(CGS-1TP 型,北京艾利特科技有限公司),将 2 个测量探针放在敏感材料表面,关闭测试箱后通电,气敏元件电阻逐渐稳定后,将测试气体注入测试箱,气体快速混合均匀,气敏元件的电阻发生变化,最后电阻逐渐稳定,将测试箱打开,元件重新回到空气氛围。测试时,先用干燥空气吹扫测试室,确保测试室内不含水

汽,测试温度 25℃。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 3D-rGO 和 3D-rGO/PANI 的扫描电镜(SEM)图。由图 1(a)可见,合成的石墨烯具有三维结构,由大量褶皱的片组成,片的厚度大约 10 多个纳米,内部有大量空隙和孔道。由图 1(b)和(c)可见,3D-rGO/PANI 与 3D-rGO 有明显不同,PANI 纳米线覆盖在石墨烯片上,说明二元复合材料成功合成。复合材料仍然具有大量的空隙和孔道,这源于石墨烯的支撑和分散作用,防止 PANI 团聚,大量孔道有利于气体扩散,以及减小响应时间和恢复时间,从而有利于提高灵敏度^[8]。

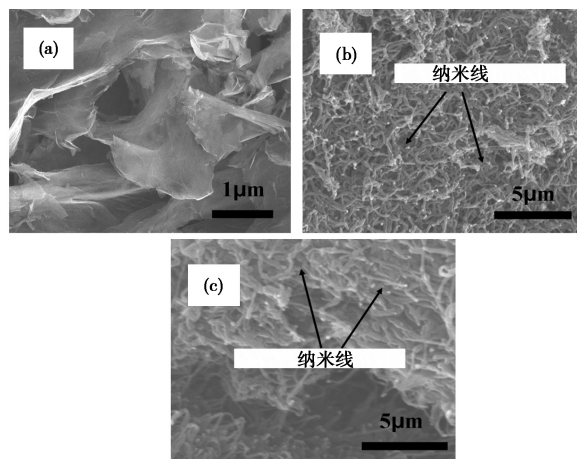


图 1 3D-rGO(a)和 3D-rGO/PANI(b—c)的 SEM 图
(图 c 显示了部分三维形貌)

2.2 红外光谱分析

图 2 为 3D-GO、3D-rGO、PANI 以及 3D-rGO/PANI 的红外光谱图。由图可知,GO 在 3490 cm^{-1} 处的吸收来源于 COO—H 的振动吸收,1720 cm^{-1} 、1400 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处吸收峰分别来源于 C=O、COO—、C—O—C 的伸缩振动吸收,1614 cm^{-1} 处的吸收峰是因为石墨烯骨架振动。而 3D-rGO 跟

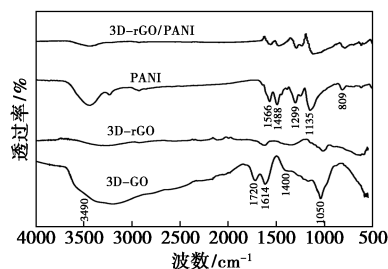


图 2 3D-GO、3D-rGO、PANI 和 3D-rGO/PANI 的红外光谱图

3D-GO 相比,含氧基团所对应的特征吸收峰均有不同程度的减弱。

PANI 的主要吸收峰如下: 1566cm^{-1} 、 1299cm^{-1} 和 1135cm^{-1} 处吸收分别为醌式 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动、 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动、 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动, 1488cm^{-1} 对应苯式 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动^[9], 809cm^{-1} 处峰对应 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动^[10]。

对于 3D-rGO/PANI,除了吸收峰位置朝低波数方向移动一些,其红外谱图与 PANI 大致相同,原因可能是:石墨烯和 PANI 之间可能有相互作用,或者新的化学键。具体来说,PANI 主链上有共轭基团,与石墨烯结合的方式有:静电作用、 $\pi-\pi$ 共轭和形成氢键^[11], $\pi-\pi$ 电子共轭结构可以增加电子传递速率,有助于提高其在检测气体方面的性能。

2.3 比表面积分析

比表面积是衡量气敏材料气敏能力的重要指标,3D-rGO/PANI 的 N_2 吸附/脱附等温线见图 3。由图可知,3D-rGO/PANI 的 N_2 吸附/脱附等温线属于典型的 IV 型,滞后环是 H3 型,SEM 也显示材料拥有大量的介孔结构,它的比表面积为 $35.8\text{m}^2/\text{g}$ 。材料具有大比表面积有两个优势,一是可以降低元件的响应和恢复时间、提高效率,原因在于比表面积大可以促进气体分子在其内部孔道的快速扩散;另一个优点是比表面积大的材料提供的活性位点多,让更多的吸附气体与化学吸附氧发生表面化学反应,增加元件的灵敏度^[12]。

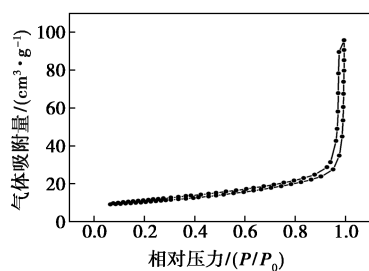


图3 3D-rGO/PANI 的 N_2 吸附/脱附等温线图

2.4 气敏性能分析

3D-rGO/PANI 对 H_2 的响应-恢复性能曲线见图 4。由图可知, 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 200×10^{-6} 和 500×10^{-6} 对应的响应时间分别为 55s、43s、54s 和 49s,恢复时间分别是 88s、115s、93s 和 126s。 H_2 浓度为 500×10^{-6} 时,灵敏度达到 10.6。响应时间和恢复时间取决于气体在材料内部的扩散速率,3D-rGO 的加入,增加了表面积,有利于气体在材料内部的扩散。

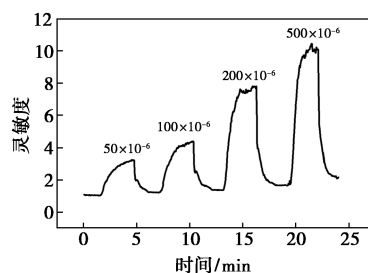


图4 3D-rGO/PANI 对 H_2 的响应-恢复曲线图

灵敏度和 H_2 浓度的关系曲线见图 5。由图可知,纯 PANI 制作的气敏元件对 H_2 没有灵敏性,不具有实用价值,原因可能是化学吸附氧与 H_2 反应生成水,材料表面的水分子阻碍了 H_2 与吸附氧的相互作用。复合材料对 H_2 表现出较大的敏感性,在 200×10^{-6} 以下,灵敏度随 H_2 浓度增加上升很快,而大于 200×10^{-6} 后,灵敏度上升趋势变慢。说明复合材料的气敏性能得到了提高,这可能是石墨烯的引入使复合材料具有较大的比表面积和较多的孔道,化学吸附氧与 H_2 反应产生的水蒸汽就比较容易脱附^[13]。

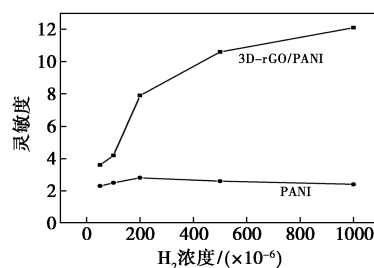


图5 3D-rGO/PANI 杂化材料的灵敏度与浓度关系图

2.5 气敏机理分析

H_2 分子与 PANI 接触后,吸附在胺基氮原子上,断开共价键后与氮原子结合,形成新的化学键 $\text{N}-\text{H}$ 键,这种电荷转移促使 PANI 处于极化状态,引起电阻下降^[14]。但是,复合材料的另一组分石墨烯含有羧酸基团和环氧基团,能够夺取吸附 H_2 的电子,这样就减少了其价带中空穴的数目,引起材料电阻增加,这一趋势和 PANI 的电阻变化趋势相反。气敏性能测试结果表明 PANI 的气敏机理占据主要方面,SEM 可以部分解释这个现象,石墨烯的表面被 PANI 纳米线覆盖,和石墨烯相比,PANI 接触 H_2 分子的机会更大,这样一来,复合材料的制备主要表现出 PANI 的气敏机理。

3 结论

利用原位化学氧化聚合法制备了二元杂化气敏

材料 3D-rGO/PANI。在室温条件下,和 PANI 气敏元件比较,3D-rGO/PANI 对 H_2 表现出较好的灵敏度、响应性能和恢复性能, H_2 浓度为 500×10^{-6} 时,灵敏度达到 10.6。复合材料的气敏性能提高有两方面原因,一是石墨烯和导电高分子之间存在协同效应;二是 3D-rGO 起到了杂化材料的支撑作用,增加了内部孔道和比表面积,有利于 H_2 分子的快速扩散。在开发常温便携式气体检测仪器方面,该材料具有一定的潜在应用价值。

参考文献

- [1] Gong F L, Liu H Z, Liu C Y, et al. 3D hierarchical In_2O_3 nano-architectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances[J]. Materials Letters, 2016, 163: 236-239.
- [2] Xu K, Zhu L H, Li J et al. Effect of dopants on percolation behaviors and gas sensing characteristics of polyaniline film[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(2): 723-727.
- [3] Zhao J, Xie Y, Le Z G, et al. Preparation and characterization of an electromagnetic material the graphene nanosheet polythiophene composite[J]. Synthetic Metals, 2013, 181: 110-116.
- [4] Liu Y, Ma Y, Guang S Y, et al. Polyaniline graphene composites with a three dimensional array based nanostructure for high performance supercapacitors[J]. Carbon, 2015, 83: 79-89.
- [5] Tiwari D C, Atri P, Sharma R, et al. Sensitive detection of ammonia by reduced graphene oxide polypyrrole nanocomposites [J]. Synthetic Metals, 2015, 203: 228-234.
- [6] Liu X, Sun J B, Zhang X T, et al. Novel 3D graphene aerogel ZnO composites as efficient detection for NO_2 at room temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 211: 220-226.
- [7] Becerril H A, Mao J, Liu Z F, et al. Evaluation of solution processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACS Nano, 2008, 2(3): 463-470.
- [8] Qin N, Wang X H, Xiang Q, et al. A biomimetic nest like ZnO controllable synthesis and enhanced ethanol response[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 191: 770-778.
- [9] Kakarla R R, Byung C S, Chi H Y, et al. Coating of multi-walled carbon nanotubes with polymer nanospheres through microemulsion polymerization[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2009, 340(2): 160-165.
- [10] Reddy K R, Lee K P, Kim J Y. Self assembly and graft polymerization route to monodispersed $Fe_3O_4 @ SiO_2$ polyaniline core shell composite nanoparticles: physical properties [J]. Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2008, 8(11): 5632-5639.
- [11] Liu Y, Deng R, Wang Z, et al. Carboxyl functionalized graphene oxide polyaniline composite as a promising supercapacitor material[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 2(27): 13619-13624.
- [12] Gong F L, Gong Y Y, Liu H Z, et al. Porous In_2O_3 nanocuboids modified with Pd nano particles for chemical sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 223: 384-391.
- [13] Huang X L, Hu N T, Gao R G, et al. Reduced graphene oxide polyaniline hybrid preparation characterization and its applications for ammonia gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42): 22488-22495.
- [14] Laith Al Mashat, Koo Shin, Kourosh Kalantar Zadeh. Graphene polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16168-16173.

收稿日期: 2018-10-01

(上接第 50 页)

- [6] 任晓冬, 史旭洋, 尚鑫, 等. 木质纤维素预处理研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2016, 38(5): 567-570.
- [7] 丁国新, 程国君, 李亭亭, 等. 木质纤维素/蒙脱土橡胶补强剂的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 219-221.
- [8] 丁国新, 程国君, 张明旭, 等. 一种木质纤维素/蒙脱土橡胶补强剂的制备方法 & 橡胶的补强方法: 中国, 201410172402.X [P]. 2016-04-27.
- [9] 何海陆, 廖泽栋, 徐建双, 等. 木质素/蒙脱土复合物在丁苯橡胶中的应用研究[J]. 精细化工中间体, 2012, 42(2): 55-59.
- [10] 李要山, 陈朝晖, 董学腾. 羟甲基化木质素/白炭黑并用对丁腈橡胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 144-148.
- [11] 邓巧云, 李大纲, 王茹, 等. 甲壳素纳米纤维/蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1160-1166.
- [12] 徐苏华, 古菊, 罗远芳, 等. 纳米微晶纤维素对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 39-44.
- [13] 赵国璋. 橡胶基纳米复合材料制备及性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2011.

收稿日期: 2017-10-16

修稿日期: 2018-12-04