

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720101150082

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于导电聚吡咯和多孔陶瓷基底的  
氨气气体传感器的研制与应用

Development and Application of Ammonia Gas Sensors  
Based on Conductivity PPy and Porous Ceramics

叶何兰

指导教师姓名: 熊兆贤 教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩日期: 2013 年 6 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(熊兆贤 教授)课题(组)的研究成果,获得(熊兆贤 教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(熊兆贤 教授 课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

气体传感器在工业、家庭、医疗等市场上正迅速发展。本论文从传感器的气敏材料制备和氨气敏感性能这两方面开展研究工作,包括气敏材料和基底的种类选择、合成制备、分析表征、氨气敏感特性和气敏机理的探讨等研究内容。

首先,采用化学聚合法制备聚吡咯,不同反应溶剂制得的聚吡咯微观形貌差别很大,但从红外光谱和 XRD 分析可知,其结构组成并没有受到较大影响。在系统实验的基础上,构建了聚吡咯导电模型,对其导电机理进行了初步讨论。

其次,用化学聚合法在以氧化硅和硅酸镁不同材料不同形状的基体上制备聚吡咯传感元件,并对其氨气敏感行为进行测试。分别得到六方状二氧化硅基底的响应拟合曲线  $y = -1.69 * \exp(-\frac{x}{136.81}) + 2.56$ ,  $R^2 = 0.968$ , 圆柱状二氧化硅基底的响应拟合曲线  $y = 1.40 + 4.37 \times 10^{-3} x$ ,  $R^2 = 0.984$ , 测试范围均为 30-400ppm。对于硅酸镁平板基底。气敏元件在高温工作环境下有相对较高的灵敏度,且重复性良好。

同时,论文通过在聚吡咯中添加  $\text{SnO}_2$  制备 PPy/ $\text{SnO}_2$  复合材料来提高聚合物传感器的性能并对复合材料进行表征。PPy/ $\text{SnO}_2$  作为气敏材料有利于缩短传感元件的响应时间, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  基底响应时间亦短于  $\text{SiO}_2$  基底。传感元件时间稳定性良好,在 120 天后仍保留有最初响应的 80%。论文也讨论了  $\text{SnO}_2$  的气敏机理以及复合材料对氨气敏感性和响应时间的影响。

最后,为了使传感器结构更加集成化和应用更加便携式,本论文实验中整合电源、传感元件和数据采集卡,搭建氨气气体传感系统并设计电路及信号转换流路。以此为硬件平台,通过拟合标准公式和分析算法编制软件,用于氨气气体的检测。实验得到氨气浓度检测的标准公式为:  $y = -315.197 + 6886.68x$ ,  $R^2 = 0.996$ , 测试范围为 98~488ppm。该气体传感系统实用性和可操作性较强。将气体传感系统作为“卫生间智能保健检测系统”的一部分,应用在“智能卫生间”,测试结果与氨气试纸显示结果的相对误差约在 30% 以内。

**关键词：**气体传感器 聚吡咯 聚吡咯/二氧化锡 氨气

厦门大学博硕士论文摘要库



## Abstract

Recently, additional notion has been placed to a gas sensor, owing to its promising application in daily life, industrial application and medical diagnosis. In this work, a polypyrrole (PPy) based ammonia (NH<sub>3</sub>) sensor was developed. Material synthesis, characterization, sensing performance as well as sensing mechanism were investigated.

PPy materials were fabricated via chemical polymerization route. Effect of synthesis conditions, such as precursor concentration, reaction pressure, temperature as well as time on the electrical conductivity were focused. As-synthesized PPy samples were characterized by TG-DTA, FTIR, XRD and SEM. PPy with highest electrical conductivity was obtained by using of the precursor solution of Py/APS/DBSNa/p-NPh at a ratio of 3.75/1.25/0.15/0.3 synthesised at 0 °C for 4 hours. SEM, FTIR and XRD analysis shown that the morphology of PPy varies with different solvent applied, but maintain almost the same composition and crystal structure. Based on the experimental data, an electrical conducting model for PPy was established and its conduction mechanism was proposed.

In addition, PPy was polymerized onto two different substrates including SiO<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, for the demonstration of substrate effect on the NH<sub>3</sub> sensing performance. Response curves of hexagonal and cylindrical SiO<sub>2</sub> were  $y = -1.69 * \exp(-\frac{x}{136.81}) + 2.56$  and  $y = 1.40 + 4.37 \times 10^{-3} x$ , with  $R^2$  value of 0.968 and 0.984, respectively. In the case of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, the NH<sub>3</sub> sensing response was enhanced almost by 1-fold within a 30% pore-forming agent loaded substrate, compared to the bare one. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> based sensor showed a faster response time than SiO<sub>2</sub>. Sensors with greater sensitivity and longevity were obtained within a higher temperature region.

Moreover, the sensor was optimized by functionalization of SnO<sub>2</sub>, showing a

greater sensitivity and faster response/recovery time. Highest sensitivity was observed in the hybrid with 0.5 g SnO<sub>2</sub> load. The sensor shows a great stability, reserving its 80% response after 120 days storage.

Eventually, a portable sensor device that includes sensing element, integrated power system and DAQ card was constructed, with a calibration curve of  $y = -315.197 + 6886.68x$  ( $R^2 = 0.996$ ). The NH<sub>3</sub> sensor device will be exploited as a part of "Toilet cleanness monitoring system", unsurfacing its application in a "Smart toilet" in the future.

**Key words:** gas sensor, polypyrrole, PPy/SnO<sub>2</sub>, ammonia

## 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	III
目 录 .....	V
Table of Contents.....	IX
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. 气体传感器概述</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. 气体传感器分类 .....	2
1.1.2. 气体传感器的性能参数 .....	4
1.1.3. 气体传感器的发展和展望 .....	6
<b>1.2. 聚合物气敏材料研究进展</b> .....	<b>7</b>
1.2.1 导电聚合物材料的分类 .....	7
1.2.2 聚吡咯结构及其特性 .....	9
1.2.3 聚吡咯气体传感器研究现状 .....	11
<b>1.3. 聚吡咯/无机氧化物复合材料气体传感器研究现状</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4. 本论文的研究意义和主要内容</b> .....	<b>16</b>
1.4.1 本论文的研究意义 .....	16
1.4.2 本论文的主要内容 .....	16
<b>第二章 实验仪器与表征手段</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 实验试剂</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2 实验仪器</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3 实验样品的表征测试方法</b> .....	<b>20</b>
2.3.1 X 射线衍射分析方法 .....	20
2.3.2 显微结构分析方法 .....	20

2.3.3	红外光谱分析方法 .....	20
2.3.4	热重及差热分析方法 .....	20
2.3.5	电导率测定方法 .....	20
2.3.6	陶瓷基底密度测定方法 .....	21
2.3.7	陶瓷基底显气孔率测定方法 .....	21
<b>第三章 聚吡咯粉末样品制备及表征.....</b>		<b>22</b>
3.1	引言 .....	22
3.2	聚吡咯粉末制备工艺 .....	22
3.3	聚吡咯粉末样品的表征结果及其讨论.....	23
3.3.1	反应条件对聚吡咯电导率的影响 .....	23
3.3.2	聚吡咯粉末的 TG-DTA 分析结果.....	26
3.3.3	聚吡咯粉末的 FTIR 分析结果 .....	27
3.3.4	聚吡咯粉末的 XRD 结构分析结果.....	28
3.3.5	聚吡咯粉末的显微结构分析结果 .....	29
3.4	聚吡咯导电机理探讨 .....	31
3.5	本章小结 .....	34
<b>第四章 基于聚吡咯的氨气传感器敏感特性的实验结果.....</b>		<b>35</b>
4.1	引言 .....	35
4.2	基于聚吡咯的氨气传感元件的制备工艺.....	35
4.2.1	传感元件的基底制备 .....	35
4.2.2	传感元件的制备 .....	37
4.3	基于聚吡咯的氨气传感元件的敏感测试结果.....	38
4.3.1	气体敏感测试体系搭建 .....	38
4.3.2	气体敏感行为测试结果 .....	39
4.4	聚吡咯的气体敏感性机理探讨 .....	45

4.5	本章小结 .....	47
<b>第五章 基于聚吡咯/二氧化锡复合材料的氨气传感器敏感测试结果 .....</b>		<b>48</b>
5.1	引言 .....	48
5.2	聚吡咯/二氧化锡复合材料的制备工艺和表征方法.....	48
5.2.1	聚吡咯/二氧化锡复合材料的制备工艺 .....	48
5.2.2	聚吡咯/二氧化锡复合材料的表征结果 .....	49
5.3	聚吡咯/二氧化锡复合材料的氨气敏感测试结果.....	50
5.3.1	SnO <sub>2</sub> 含量对氨气敏感行为的影响 .....	50
5.3.2	PPy/SnO <sub>2</sub> 复合材料气体传感器的响应时间确定 .....	52
5.3.3	氨气敏感测试的时间稳定性测试结果 .....	55
5.4	聚吡咯/二氧化锡复合材料的气体敏感性机理探讨.....	56
5.4.1	SnO <sub>2</sub> 气敏机理的提出 .....	56
5.4.2	SnO <sub>2</sub> 对氨气敏感性能的影响 .....	57
5.4.3	SnO <sub>2</sub> 对传感器响应时间的影响 .....	57
5.5	本章小结 .....	58
<b>第六章 气体传感系统的设计与应用 .....</b>		<b>59</b>
6.1	引言 .....	59
6.2	气体传感系统的组成 .....	59
6.3	气体传感系统设计原理 .....	61
6.3.1	气体传感系统工作原理 .....	61
6.3.2	气体传感系统测试原理 .....	61
6.4	气体传感系统的调试 .....	64
6.4.1	系统自身稳定性 .....	64
6.4.2	系统测试稳定性 .....	64
6.5	气体传感系统应用于氨气检测 .....	65

6.5.1	标准公式的拟定 .....	65
6.5.2	气体传感系统应用测试 .....	72
6.6	卫生间智能保健检测系统的初步应用 .....	74
6.7	小结 .....	76
<b>第七章</b>	<b>结论与展望 .....</b>	<b>77</b>
7.1	结论 .....	77
7.2	展望 .....	78
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>79</b>
<b>致 谢</b>	<b>.....</b>	<b>84</b>
<b>攻读硕士学位期间科研成果</b>	<b>.....</b>	<b>85</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Preface .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introduction to gas sensors .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Types of gas sensors .....	2
1.1.2. Performance parameters of gas sensors.....	4
1.1.3. Progress and prospect of biosensors.....	6
<b>1.2. Progress of polymer as gas sensing material.....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Types of conducting polymer .....	7
1.2.2. Structure and performance of PPy.....	9
1.2.3. Research progress of PPy gas sensors .....	11
<b>1.3. Research of PPy/inorganic oxide as gas sensing material.....</b>	<b>14</b>
<b>1.4. Purpose and significance of the thesis .....</b>	<b>16</b>
1.4.1. Significance of the thesie.....	16
1.4.2. Contents of the thesis.....	16
<b>Chapter 2 Experimental instruments and characterization.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Reagents.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Instruments .....</b>	<b>19</b>
<b>2.3. Charcterization and measurement.....</b>	<b>20</b>
2.3.1. XRD identification .....	20
2.3.2. Observation of microstructure .....	20
2.3.3. Infrared spectroscopic analysis.....	20
2.3.4. Thermal analysis.....	20
2.3.5. Measurements of conductivity .....	20

2.3.6. Measurements of density of the ceramic basement .....	21
2.3.7. Measurements of apparent porosity of the ceramic basement.....	21
<b>Chapter 3 Preparation and characterization of PPy.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Preparation of PPy .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3. Characterization and discussion of PPy .....</b>	<b>23</b>
3.3.1. Effect of the reaction condition .....	23
3.3.2. TG-DTA analysis .....	26
3.3.3. FTIR spectra .....	27
3.3.4. XRD identification .....	28
3.3.5. Observation of microstructure .....	29
<b>3.4. Discussion of the conducting mechanism of PPy .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5. Summary .....</b>	<b>34</b>
<b>Chapter 4 Performance of ammonia gas sensors based on PPy .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Introduction .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2. Preparation of ammonia gas sensors based on PPy .....</b>	<b>35</b>
4.2.1. Preparation of the sensor basement .....	35
4.2.2. Preparation of the sensing element.....	37
<b>4.3. Performance of ammonia gas sensors based on PPy.....</b>	<b>38</b>
4.3.1. Gas sensing testing system building.....	38
4.3.2. Performance of ammonia gas sensors .....	39
<b>4.4. Discussion of gas sensing mechanism of PPy .....</b>	<b>45</b>
<b>4.5. Summary .....</b>	<b>47</b>
<b>Chapter 5 Performance of ammonia gas sensors based on PPy/SnO<sub>2</sub> composite ...</b>	<b>48</b>
<b>5.1. Introduction .....</b>	<b>48</b>



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库