

Preparation of Polyaniline/Carbonized Silk Fabrics Composite and Its Performance as pH Sensor

Laiyu Wang*, Xiongyu Liu, Ruili Liu

School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai
Email: *laiyu_wang@sjtu.edu.cn

Received: May 1st, 2019; accepted: May 16th, 2019; published: May 23rd, 2019

Abstract

The polyaniline/carbonized silk fabrics (PANI/CSF) composites were successfully fabricated by using carbonized silk cloth as the substrate and aniline as the precursor via chemical polymerization method. Afterward, we used this composite as work electrode to investigate its performance as a pH sensor. As a result, the as-prepared pH sensor shows excellent properties: high sensitivity (50.5 mV/pH), good linear range (pH: 3 - 11), fast response (27.52 s/pH) and good stability. Furthermore, the sensor can reserve the excellent performance even under bending state, which indicates its potential application in flexible and wearable pH sensor.

Keywords

Polyaniline, Carbonized Silk Fabrics, pH Sensor

聚苯胺/碳化丝布复合材料的制备及其用作pH传感的性能探究

王来玉*, 刘雄宇, 刘瑞丽

上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海
Email: *laiyu_wang@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2019年5月1日; 录用日期: 2019年5月16日; 发布日期: 2019年5月23日

摘要

采用电化学聚合法, 以苯胺为前驱体, 碳化丝布为基底, 成功制备了聚苯胺/碳化丝布(PANI/CSF)复合

*通讯作者。

材料。以此复合材料为工作电极，探究了其作为pH传感器的性能。结果表明，基于PANI/CSF复合材料的pH传感器具有优异的传感性能：灵敏度高(50.5 mV/pH)、线性范围宽(pH: 3~11)、响应迅速(27.52 s/pH)以及良好的稳定性。此外，该传感器在弯曲的状态下依然能够保持优异的传感性能，这证明了其在柔性和可穿戴pH传感器领域的潜在应用。

关键词

聚苯胺, 碳化丝布, pH传感器

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

实现对pH精确快速的测量对于临床医学、环境监测、食品安全以及农业生产等领域意义重大[1] [2] [3] [4]。传统的pH检测方法主要包括比色法和pH电极检测法。其中比色法操作简单，但是其准确度低，无法应用于需要高精度pH检测的领域。而pH电极检测法检测因检测结果更加精确而拥有广泛的应用价值，如商用的玻璃pH电极，但是由于玻璃电极固有的缺点如：易破损、难以微型化和柔性化、电极内阻高和难以应用于微环境的pH测定等，已无法满足现如今的高新技术的一些需求[5]。因此，新型非玻璃的pH电极的开发应运而生。

近年来，基于导电聚合物开发的新型pH传感器因其具有成本低廉、可微型化、生物相容性好等优点，而逐渐成为研究的热点[6] [7]。作为典型导电聚合物之一的聚苯胺(polyaniline, PANI)，具有低成本、制备工艺简单、良好的化学稳定性、对pH响应灵敏等优点，被广泛应用于pH电极材料的开发[8] [9] [10]。Yoon [11]等通过电化学沉积的方法将聚苯胺传感材料沉积于图案化的纳米柱上，以此作为工作电极，并以银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极，制备了具有柔性的pH传感器。Park [12]等通过化学聚合的方法将聚苯胺纳米阵列沉积在碳电极的表面，之后与Ag/AgCl参比电极组成双电极体系，实现了对pH的高灵敏度的电化学检测。

根据现有的研究基础，本研究以碳化丝布(Carbonized silk fabrics, CSF)为导电基底，采用化学聚合法，一步合成聚苯胺/碳化丝布(PANI/CSF)的复合材料。之后，以此复合材料作为工作电极，Ag/AgCl为参比电极，探究了其作为柔性pH传感器的性能。结果表明，PANI/CSF具有灵敏度高、响应快速、线性范围广、稳定性高等优点，并且在弯曲的状态下，依然可以保持稳定的灵敏度。

2. 实验

本实验所用的试剂有：苯胺，盐酸(HCl)，氢氧化钠(NaOH)，无水乙醇，十二烷基硫酸钠(SDS)，过硫酸铵，磷酸氢二钠和磷酸二氢钠。以上试剂均购于国药集团化学试剂有限公司，无需进一步纯化。实验中使用的磷酸缓冲液(PBS)是由磷酸氢二钠和磷酸二氢钠按一定比例配制而成。蚕丝织布购于SAMSILK有限公司。实验中所用的水均为去离子水。

2.1. 材料制备

如图1所示，PANI/CSF复合材料的是以碳化后的丝布为基底，苯胺为前驱体，通过化学聚合的方法制备而成的。具体实验步骤如下所示。

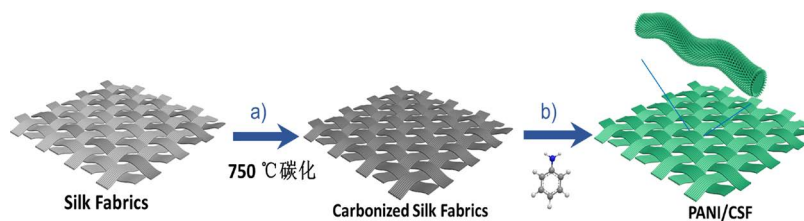


Figure 1. Schematic of the preparation of PANI/CSF

图 1. 制备 PANI/CSF 过程的示意图

碳化丝布的制备：将一块蚕丝织布用无水乙醇和去离子水超声清洗 10 分钟后，于烘箱中烘干后放置在管式炉中，在 750 °C，氩气(50 sccm)的环境下，焙烧 2 小时，即可得到碳化丝布。

聚苯胺/碳化丝布的制备：在 200 ml 0.1 M 的 HCl 水溶液中，加入 20 mmol 苯胺和 5 mg SDS，搅拌 30 分钟。之后，将上述制备的碳化丝布置于混合溶液中，静置 1 小时，使得丝布与溶液充分接触。接下来，迅速加入包含 20 mmol 的过硫酸铵溶液，搅拌均匀。将上述的体系置于 0 °C~5 °C 的环境下，反应 12 小时。之后将碳布从溶液中取出，使用去离子水冲洗干净后烘干，即可制得聚苯胺/碳化丝布(PANI/CSF)。

2.2. 材料结构表征与性能表征

PANI/CSF 样品的微观形貌选用德国蔡司的 UltraPlus 场发射扫描电镜(FE-SEM)进行观测。采用 IR/Nicolet6700 红外光谱仪对样品进行红外吸收光谱测试；采用 SenterraR 200-L 拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试，激光激发波长为 532 nm。

所有的性能表征测试在上海辰华电化学工作站中进行，型号为 CHI 660E。性能测试体系中，电解液为 0.1 M 的 PBS 溶液。溶液的 pH 值由一定浓度的 HCl 和 NaOH 溶液调节，溶液的 pH 值由梅特勒-托利多公司的 pH 计来确定。

3. 结果与讨论

3.1. PANI/CSF 复合材料的结构表征

图 2 为 PANI/CSF 复合材料的在不同放大倍率下的 SEM 图，从图 2(a)到图 2(d)，放大倍率由低到高依次表征了 PANI/CSF 的微观形貌。图 2(a)展示了复合材料整体的结构，依托于碳化丝布基底，呈典型平纹纤维编织结构。图 2(b)展示了单根碳化丝布纤维表面的微观结构，其表面已经被聚苯胺均匀包覆。进一步放大，如图 2(c)所示，可以发现聚苯胺纳米纤维呈尖刺状纤维阵列生长在碳化丝布的表面。图 2(d)为 PANI/CSF 截面的 SEM 图，从图中可以看出，约 80 nm 聚苯胺纳米阵列层平铺在丝布纤维表面，且贴合紧密。电镜表征结果证明了 PANI/CSF 复合材料的成功制备，呈尖刺状的聚苯胺纳米阵列均匀的生长于碳化丝布的表面。

通过红外光谱测试和拉曼光谱测试进一步探究 PANI/CSF 复合材料的组成成分。图 3(a)为 PANI/CSF 的红外吸收光谱图，如图所示，在 1581 cm^{-1} 和 1490 cm^{-1} 的吸收峰对应于聚苯胺中苯环和醌环的 C=C 键的伸缩振动，1299 cm^{-1} 处的吸收峰对应于二芳基胺上 C-N 键的伸缩振动[13]。值得注意的是，1226 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 处的吸收峰对应于聚苯胺翠绿亚胺形式的 C-N⁺和 C=N 键的振动[14]，这两个特征峰的存在证明了 PANI/CSF 中的聚苯胺为翠绿亚胺形式。PANI/CSF 的拉曼光谱图如图 3(b)所示，在 1171 cm^{-1} 和 1171 cm^{-1} 处的衍射峰对应的是苯环中的 C-H 键和 C-C 键。此外，在 606 cm^{-1} 和 571 cm^{-1} 的两个衍射峰是聚苯胺重要的特征峰[15]。而 1334 cm^{-1} 处的衍射峰则对应于聚苯胺中翠绿亚胺盐中的 C-N⁺键，证明了 PANI/CSF 中翠绿亚胺式聚苯胺的存在，这与红外光谱测试结果一致。上述表征证明了复合材料中聚苯胺的存在，并且聚苯胺为翠绿亚胺形式。

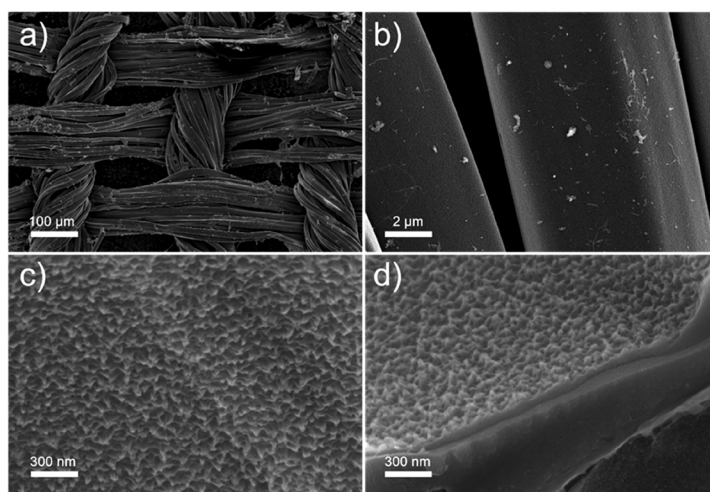


Figure 2. (a-d) SEM images of PANI/CSF with different magnification
图 2. (a-d)不同放大倍率下聚苯胺/碳化丝布的微观结构电镜图

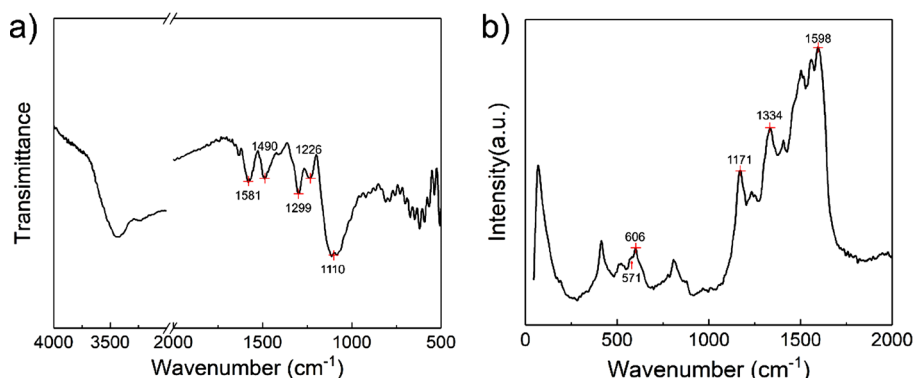


Figure 3. (a) Infrared absorption spectrum of PANI/CSF; (b) Raman spectrum of PANI/CSF
图 3. 不同放大倍率下聚苯胺/碳化丝布的微观结构电镜图

3.2. PANI/CSF 复合材料用于 pH 电化学检测的性能探究

以 PANI/CSF 复合材料为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 利用电化学工作站测量两电极之间的电势差随溶液 pH 值的变化规律来探究其对 pH 的响应性能。图 4(a)是电位随溶液 pH 变化的响应曲线, 如图所示, 随着溶液 pH 由 3 改变至 4.76, 6.56, 8.14, 9.74 和 11, 其对应电位值也随着 pH 的改变迅速改变。这是因为, 在酸性溶液中, PANI 吸收 H^+ , 其大量的氮原子位点被质子化, 从而引发了电位的改变。同样, 在碱性溶液中, PANI 吸收的 H^+ 被中和, 发生去质子化的过程。电位与其对应的 pH 值拟合曲线如图 4(b)所示, 线性拟合方程为 $E = -0.05051 \text{ pH} + 0.60112$ ($R^2 = 0.988$), 这表明在 pH 为 3 至 11 的区间, 电位对 pH 值具有良好的线性关系, 其灵敏度为 50.51 mV/pH。

为进一步探究 PANI/CSF 作为 pH 传感器的平均响应时间, 将 PBS 溶液的 pH 值由 4.28 改变至 6.86, 测试其电位与时间的曲线, 结果如图 4(c)所示, 电位由其 pH 为 4.28 对应的 0.3800 V 下降至 pH 为 6.86 对应的 0.2241 V, 响应时间为 71 s, 可以计算出平均响应时间为 27.52 s/pH。图 4(d)为回复性测试曲线图, PBS 溶液的 pH 值先由 9.35 降低至 7.05, 5.58, 3.08, 然后再由 3.08 逐步升高至 9.40, 经过一个循环, 来观察相同 pH 的对应响应电位, 由图可以看出, 相同 pH 下的电位并未发生明显的变化, 这表明了 PANI/CSF 作为 pH 传感器具有良好的回复性和可靠性。

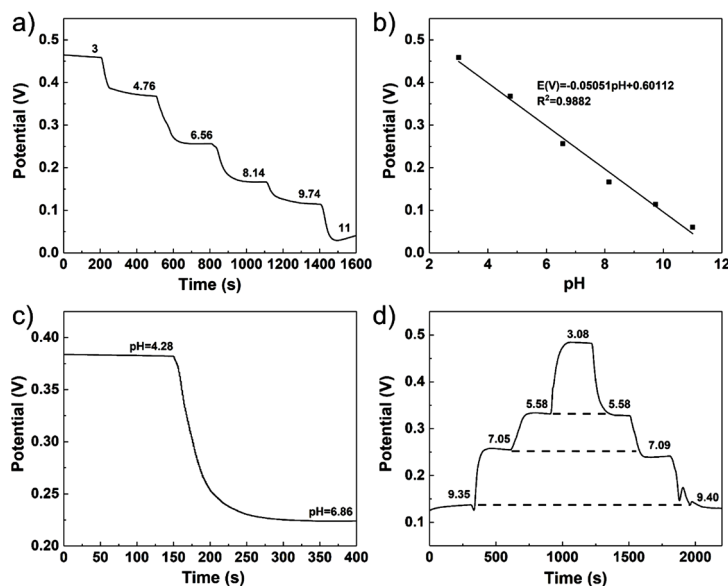


Figure 4. The performances of PANI/CSF based pH sensor (a) potential response at different pH levels; (b) the linear fitting curve of potential to pH values; (c) response time test; (d) potential response in a cycle of pH ranges

图 4. 基于 PANI/CSF 的 pH 传感的性能表征(a)不同 pH 值的电位响应; (b)电位与 pH 值的拟合曲线; (c)响应时间测试; (d)一个 pH 值循环内的电位响应

除了线性范围、灵敏度、响应时间和回复性等参数，稳定性也是评价传感性能的重要指标。因而我们对同一个 PANI/CSF pH 传感器，在 4 个不同的 pH 值下，分别记录了其在 1, 3, 5, 7 天内电压响应，进而探究其长时间稳定性。结果如图 5(a)所示，对应的电位发生的漂移量很小，这说明了该传感器具备一定的稳定性。因为选用碳化丝布作为基底，这使得该 pH 传感具备一定的柔性，为了探究其可作为柔性 pH 传感的开发，我们在 PANI/CSF 处于正常状态和一定弯曲状态下进行了连续的测试。图 5(b)表示 PANI/CSF pH 传感器在两种状态下的电位和 pH 值的线性拟合曲线，从图中可以得出，正常状态下 PANI/CSF pH 传感器的灵敏度为 48.84 mV/pH，弯曲状态下灵敏度为 48.36 mV/pH，灵敏度基本没有发生变化，从而证明了其具备进一步开发柔性 pH 传感器的潜能。

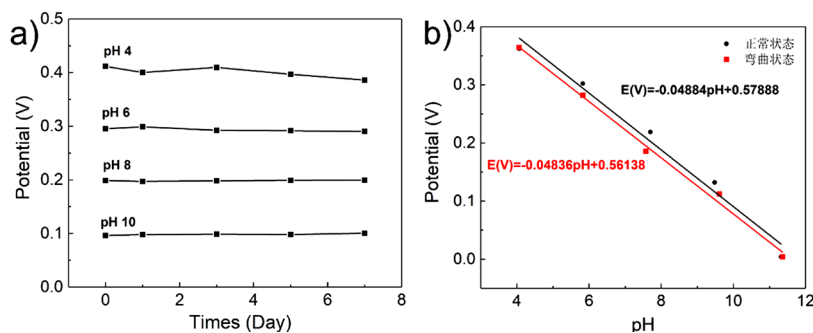


Figure 5. The stability and flexible tests of PANI/CSF based pH sensor (a) the potential response at different pH levels in a week; (b) the linear fitting curve of potential to pH value under normal state and bending state

图 5. 基于 PANI/CSF 的 pH 传感的稳定性和柔性测试(a)一周内不同 pH 值的对应的电位; (b)在正常状态下和弯曲状态下的响应电位和 pH 值的拟合曲线

4. 结论

在本项工作中，以碳化丝布作为柔性基底，通过化学聚合法，在其纤维表面均匀合成高密度的聚苯

胺纤维阵列, 从而制备 PANI/CSF 复合材料。由结构表征可知, 呈尖刺状的 PANI/CSF 聚苯胺纤维均匀包覆于丝布纤维表面, 并且聚苯胺属于中间氧化态的翠绿亚胺式。之后, 以 PANI/CSF 复合材料为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 探究了其作为 pH 传感的性能。结果表明其对 pH 检测具有线性范围宽(pH: 3~11), 灵敏度高(50.5 mV/pH), 响应速度快(27.52 s/pH)的优点, 同时该传感器具有良好的回复性和稳定性, 在弯曲状态下依旧保持良好的传感性能, 对应用于柔性以及可穿戴方面具有一定的开发意义。

参考文献

- [1] Zhao, R., Xu, M., Wang, J., *et al.* (2010) A pH Sensor Based on the TiO₂ Nanotube Array Modified Ti Electrode. *Electrochimica Acta*, **55**, 5647-5651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.102>
- [2] Zuaznabar-Gardona, J.C. and Fragoso, A. (2018) A Wide-Range Solid State Potentiometric pH Sensor Based on Poly-Dopamine Coated Carbon Nano-Onion Electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **273**, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.103>
- [3] Zamora, M.L., Dominguez, J.M., Trujillo, R.M., *et al.* (2018) Potentiometric Textile-Based pH Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **260**, 601-608. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.002>
- [4] Sulka, G.D., Hnida, K. and Brzózka, A. (2013) pH Sensors Based on Polypyrrole Nanowire Arrays. *Electrochimica Acta*, **104**, 536-554. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.064>
- [5] Amiri, M., Amali, E., Nematollahzadeh, A., *et al.* (2016) Poly-Dopamine Films: Voltammetric Sensor for pH Monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.012>
- [6] Rahimi, R., Ochoa, M., Tamayol, A., *et al.* (2017) Highly Stretchable Potentiometric pH Sensor Fabricated via Laser Carbonization and Machining of Carbon-Polyaniline Composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 9015-9023. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16228>
- [7] Ayad, M.M., Salahuddin, N.A., Alghaysh, M.O., *et al.* (2010) Phosphoric Acid and pH Sensors Based on Polyaniline Films. *Current Applied Physics*, **10**, 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.030>
- [8] Dhand, C., Das, M., Datta, M., *et al.* (2011) Recent Advances in Polyaniline Based Biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, **26**, 2811-2821. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.10.017>
- [9] Kulkarni, M.V. and Kale, B.B. (2013) Studies of Conducting Polyaniline (PANI) Wrapped-Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Nanocomposite and Its Application for Optical pH Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **187**, 407-412. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.106>
- [10] Crowley, K., Smyth, M.R., Killard, A.J., *et al.* (2013) Printing Polyaniline for Sensor Applications. *Chemical Papers*, **67**, 771-780. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0301-9>
- [11] Yoon, J.H., Hong, S.B., Yun, S.-O., *et al.* (2017) High Performance Flexible pH Sensor Based on Polyaniline Nanopillar Array Electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, **490**, 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.033>
- [12] Park, H.J., Yoon, J.H., Lee, K.G., *et al.* (2019) Potentiometric Performance of Flexible pH Sensor Based on Polyaniline Nanofiber Arrays. *Nano Convergence*, **6**, 9. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0179-0>
- [13] Wei, Y., Hsueh, K.F. and Jang, G.W. (1994) A Study of Leucoemeraldine and the Effect of Redox Reactions on the Molecular-Weight of Chemically Prepared Polyaniline. *Macromolecules*, **27**, 518-525. <https://doi.org/10.1021/ma00080a028>
- [14] Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., *et al.* (1987) Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, **18**, 285-290. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90893-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90893-9)
- [15] Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X.S., *et al.* (2010) Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials*, **22**, 1392-1401. <https://doi.org/10.1021/cm902876u>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org