

## 研究简报

# 大范围高灵敏度纳米尺度氨气传感器的制备

陈大竞 雷 声 王仁慧 潘 敏 陈裕泉\*

(浙江大学生物工程学院生物传感器国家专业实验室, 杭州 310027)

**摘 要** 介绍了基于碳纳米管与聚苯胺纳米纤维的两种氨气传感器的制备与测试, 综合运用两种传感器, 兼顾了高灵敏度和大范围测量两项互相制约的要求。使用近场电纺技术制备单根聚苯胺纳米纤维传感器, 对  $1 \times 10^{-6}$  氨气灵敏度达到 2.7%, 比较了聚苯胺纳米纤维结构和薄膜结构的响应特性。纳米纤维的立体结构可提升传感器性能。使用双向电泳技术制备碳纳米管传感器, 对浓度大于  $20 \times 10^{-6}$  (V/V) 的氨气有良好的线性响应。分析了主要功能材料的微结构, 阐述了制备技术, 比较了响应特性, 分析了纤维中气体三维扩散模型, 通过计算和测试值, 表明响应时间与纤维直径存在反相关性。

**关键词** 碳纳米管; 聚苯胺纤维; 氨气; 传感器

## 1 引 言

氨气是一种较常见的刺激性气体, 在化工、农业等领域广泛应用, 对人体皮肤和粘膜有腐蚀和刺激作用。人体在  $35 \times 10^{-6}$  (V/V) ( $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气的质量-体积浓度为  $0.758 \text{ mg/m}^3$ ) 氨气下暴露时间不宜超过 15 min,  $25 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气下暴露时间不宜超过 8 h。氨气在空气中体积浓度达到 15% ~ 28% 时, 极易引发爆炸, 是一种需实时现场监测的气体<sup>[1,2]</sup>。聚苯胺导电材料和纳米碳管对氨气具有较好的响应特性, 同时自身材料结构具有良好的稳定性, 已成为氨气传感器的研究热点。研究人员针对氨气检测提出了许多检测方法。如 Christie 使用电化学技术制备了聚苯胺薄膜, 利用薄膜的近红外吸收光谱变化实现对氨气的检测, 检出限为  $6 \times 10^{-6}$  (V/V)<sup>[3]</sup>。Zhang 等使用聚间-氨基苯磺酸修饰单壁碳纳米管, 检出限小于  $1 \times 10^{-6}$  (V/V), 但响应时间、脱附时间较慢, 一次检测耗时约 30 min<sup>[4]</sup>。Li 等在微电极间通过气相化学沉积法生长单壁碳纳米管阵列, 对  $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$  (V/V) 氨气有灵敏响应, 对超过  $40 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气出现响应饱和<sup>[5]</sup>。

纳米尺度气敏传感器近来日益受到关注。如何将纳米材料与微纳尺度传感器结合一直是制约其发展的瓶颈, 使用了纳米材料的传感器整体尺寸仍然较大<sup>[6]</sup>。本研究介绍了基于碳纳米管 (CNT) 与聚苯胺 (Pani) 纳米纤维的两种氨气传感器, 通过双向电泳和近场电纺技术制备获得两种纳米立体结构传感器<sup>[7,8]</sup>, 过程易于操作, 避免了传统微纳尺度加工中需要的昂贵光刻工艺。通过测试不同浓度氨气, 比较了两种传感器的灵敏度、响应特性、重复特性等指标。发现聚苯胺纳米纤维对氨气响应灵敏, 最低浓度达到  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 以下, 碳纳米管对  $20 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气有较好的线性响应。两种传感器可组成阵列形式进行氨气检测, 较好地解决了灵敏度和测量范围的矛盾。

## 2 实验部分

### 2.1 双向电泳制备

研究了纳米碳管在叉指金电极上双向电泳制备技术和工艺优化。采用叉指金电极的叉指宽度和叉指间距均为  $40 \mu\text{m}$ , 共 13 对叉指, 基底材料为陶瓷。

取  $0.5 \text{ mg}$  酸化处理后的多壁碳纳米管, 置于  $5 \text{ mL}$  无水乙醇中, 制成  $0.1 \text{ g/L}$  多壁碳纳米管混合

2011-05-09 收稿; 2011-07-22 接受

本文系国家十一五科技支撑计划项目 (No. 2006BAD30B03) 资助

\* E-mail: yqchen@mail.bme.zju.edu.cn

液。将混合体在超声振荡清洗器中振荡 2 h, 获得稳定的碳纳米管分散液。取 500  $\mu\text{L}$  0.1 g/L 多壁碳纳米管分散液, 滴入反应容器中, 将  $\text{H}_2\text{O}_2$ -浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合溶液清洗处理后的叉指金电极浸没在多壁碳纳米管分散液中, 连接频率 10 MHz、幅值 10 V 的交流正弦信号于叉指电极两端, 双向电泳沉积 5 min 后, 从溶液中取出叉指金电极, 干燥后获得样品。图 1A 为叉指电极双向电泳碳纳米管装置示意图; 图 1B 为空白电极、双向电泳、涂膜法的比较图片。由图 1 可见, 双向电泳法制备的碳纳米管叉指电极整体形貌具有良好的平整度和均匀度, 形成了较好的碳纳米管薄膜, 且沉积的碳纳米管的数量较多; 用滴涂法制备的碳纳米管叉指电极的平整度和均匀度较差, 由于电极疏水效应, 呈现出中间薄、两边厚的分布。

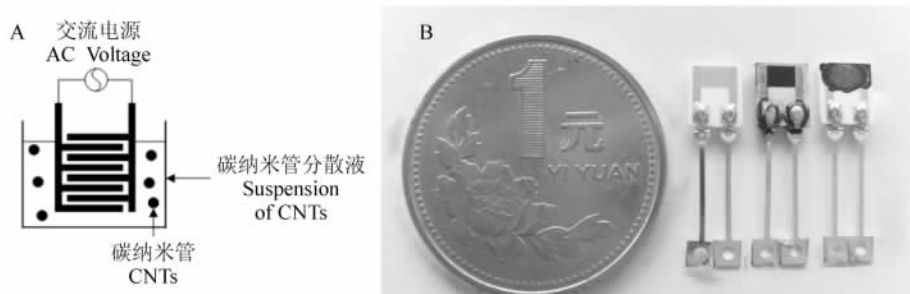


图 1 叉指电极双向电泳碳纳米管装置示意图 (A) 从左至右: 空白电极、双向电泳法、涂膜法制备的碳纳米管叉指电极 (B)

Fig. 1 (A) Schematic of carbon nanotube dielectrophoresis deposition and blank interdigital electrode (Left), CNT deposited on interdigital electrode by dielectrophoresis, CNT deposited on interdigital electrode by dip-coating (Right).

## 2.2 单纤维近场电纺制备

近场电纺最早提出于 2004 年 Nanoletter 期刊, 其对纳米纤维排布的控制能力较其它电纺方法强<sup>[8]</sup>。聚苯胺单纤维电纺对材料配比和过程参数调控具有更高的要求, 特别是在材料可纺性设计和电纺参数及基底匹配上更具挑战性。在硅片表面生长二氧化硅层, 二氧化硅层上制备得金电极结构作为单纤维聚苯胺的基底。聚苯胺 ( $M_w = 100000$ ) 与樟脑磺酸 ( $M_w = 232$ ) 按摩尔比 1: 0.6 混合, 以 1.5% 溶于氯仿溶液中, 磁力搅拌 4 h 后, 加入 0.5% 聚环氧乙烯 ( $M_w = 600000$ ), 继续搅拌 2 h, 以增加溶液粘稠度, 提高电纺质量。

抽取混合溶液 10 mL 于针筒内, 通过调整优化电纺参数, 精密注射泵施加 0.5 mL/h 持续推力, 针尖连接 1 kV 高压, 金电极作为收集端接地置于二维移动平台上。针尖聚合物溶液在电场力作用下克服表面张力形成射流。针尖距接收电极距离为 2 mm, 较短的接收距离使得射出纤维能快速沉积在接收电极上, 二维步进平台带动金电极以预编程轨迹进行运动, 由此获得纤维有序排布。实验中通过控制接收电极运动路径, 获得单根纤维横跨两电金极。图 2 为近场电纺制备单根纳米纤维装置示意图。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米材料表征

两种传感器制备形貌扫描电子显微镜 (SEM) 如图 3 所示。图 3A 为双向电泳后的碳纳米管分布, 可观察到碳纳米管在陶瓷基底上均匀分布, 直径在 20 ~ 40 nm, 长度达到 1  $\mu\text{m}$  以上。图 3B 为单根聚苯胺纤维通过近场电纺制备横跨在两金电极间, 纤维直径为 400 nm, 电极间距 10  $\mu\text{m}$ , 图 3B 左下插入图为聚苯胺纤维表面形态。

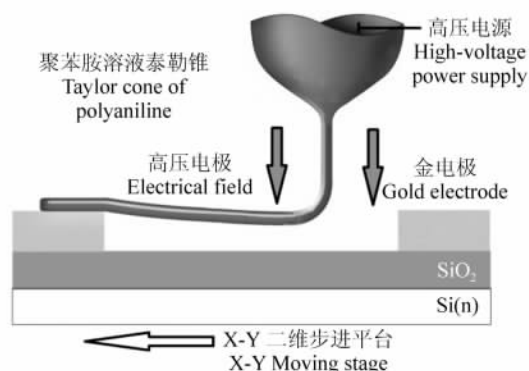


图 2 近场电纺制备单根纳米纤维装置示意图

Fig. 2 Schematic of near-field electrospinning process to deposit polyaniline fiber sensor on a substrate

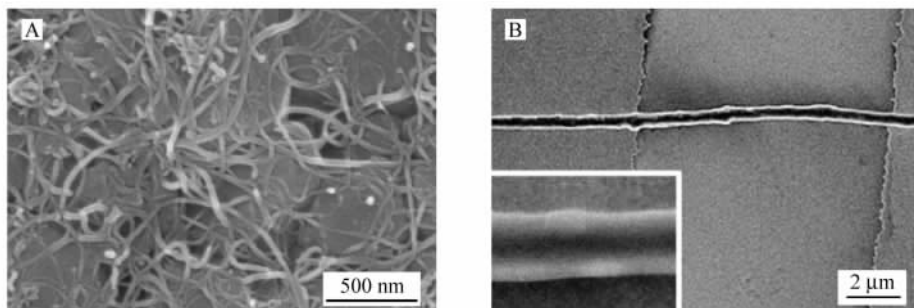


图 3 双向电泳沉积碳纳米管 SEM 图 (A) 和近场电纺聚苯胺单根纳米纤维 SEM 图 (B)

Fig. 3 (A) SEM of dielectrophoresis carbon nanotube and (B) SEM of single polyaniline nanofiber synthesized by near field electrospinning

### 3.2 传感器气敏测试

气敏实验中采用了电化学分析仪。在传感器两端施加恒定电压,运用电流-时间法( $I-t$ )测试了两种传感器对氨气的响应。测试中的灵敏度( $S$ )定义为:  $S = \Delta R/R_0 \times 100\%$ , 其中  $\Delta R$  为通入气体后阻抗变化值,  $R_0$  为传感器初始阻抗。图 4 为双向电泳碳纳米管传感器对不同浓度氨气的动态响应特性。氨气分子为还原性,吸附在碳纳米管表面,由于碳纳米管半导体特性为 P 型,氨气吸附造成空穴浓度减小,导电能力下降。随着气体浓度的升高,传感器响应变大,吸附和脱附时间变长。对  $80 \times 10^{-6}$  (V/V) 的氨气的响应时间为 18 s,恢复时间为 27 s。

图 5A 为单根聚苯胺纳米纤维对不同浓度氨气的动态响应特性,使用同样材料配比的聚苯胺滴涂在叉指金电极上形成气敏薄膜,使用不同浓度的氨气进行了测试;图 5B 比较了单根纤维和膜的气敏响应特性。氨气分子吸附在聚苯胺表面与酸掺杂的  $H^+$  形成  $NH_4^+$ ,造成脱质子反应,减少了载流子数量使得纤维整体阻抗升高。从实验数据可以计算得纤维型传感器对  $10 \times 10^{-6}$  (V/V) 的氨气响应灵敏度为 9.2%,响应时间为 15 s,脱附时间为 60 s;聚苯胺膜对  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气无明显响应,对  $10 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气的灵敏度为 5.8%,响应时间为 40 s,脱附时

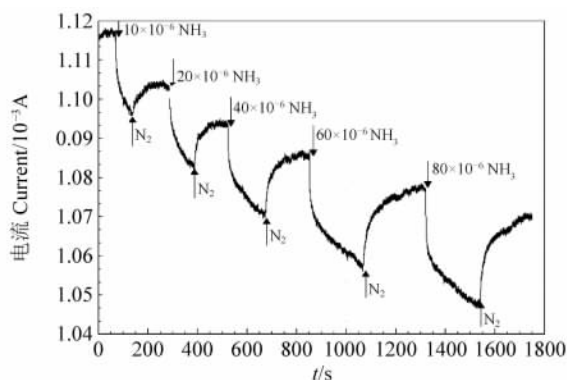


图 4 碳纳米管对氨气的动态响应电流-时间曲线,测试浓度为  $10 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$  (V/V)

Fig. 4 Dynamic response of CNT to different concentrations of ammonia

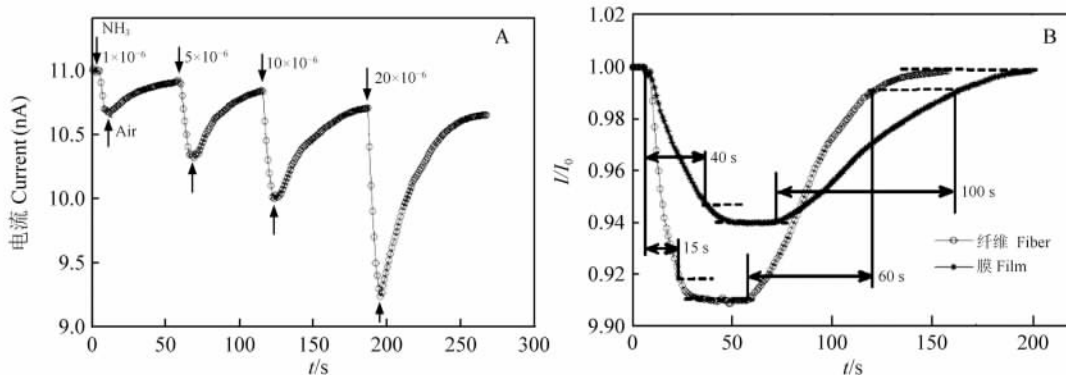


图 5 聚苯胺纤维对氨气的动态响应电流-时间曲线,测试浓度为  $1 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$  (V/V) (图 A) 和聚苯胺纤维、聚苯胺薄膜对  $10 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气的响应比较 (图 B)

Fig. 5 (A) Dynamic response of single polyaniline fiber to different concentrations of ammonia and (B) Dynamic response comparison of polyaniline fiber and film

间为 100 s。响应与脱附时间均按总变化阻抗达到 90% 时间计算。纳米纤维的三维立体结构增加了比表面积,由对比实验可得吸附时间加快了 25 s,脱附时间加快了 40 s,灵敏度相对薄膜结构提高了 58%。

聚苯胺纤维气敏传感器对  $10 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气的重复响应测试如图 6A 所示,由测试曲线可得纤维具有良好的重复性和回复性。根据图 4 和图 5 中的响应曲线计算得两种传感器灵敏度的比较如图 6B 所示。聚苯胺纳米纤维对低浓度氨气有更灵敏的响应,电流为 nA 级,适于在低功耗设备中应用。双向电泳碳纳米管对  $20 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气有良好的线性响应。由于碳纳米管导电率高,工作电流为 mA 级。

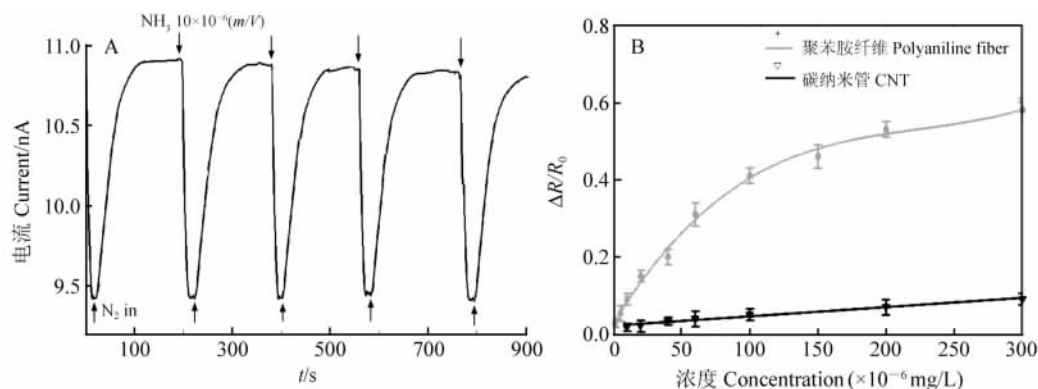


图 6 聚苯胺纤维气敏重复性测试(图 A); 两种传感器对不同浓度氨气灵敏度比较(图 B)

Fig. 6 (A) Repeatability test of polyaniline fiber gas sensing and (B) sensitivity compare of polyaniline fiber sensor and CNT sensor

### 3.3 聚苯胺响应机理

测试环境中部分  $\text{NH}_3$  分子吸附在聚苯胺纤维表面,部分通过扩散作用进入纤维内部,脱质子反应产生氨离子增大了聚苯胺纤维导电通道间的势垒,同时, $\text{NH}_3$  为还原性气体,使质子酸掺杂的聚苯胺出现了反掺杂反应,降低了导电聚合物内部的载流子数,造成阻抗增加,聚苯胺纤维的响应特性与气体浓度的关系为<sup>[8]</sup>:

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = \frac{K_a \cdot K [\text{NH}_{3\text{out}}] \cdot R_{li}}{K [\text{NH}_{3\text{in}}] \cdot r^2 e^t}$$

式中,  $R_i(t)$  为聚苯胺纤维阻抗,  $K_a$  为扩散系数,  $K [\text{NH}_{3\text{out}}]$  为测试环境中的氨气浓度,  $K [\text{NH}_{3\text{in}}]$  为氨气扩散进入纤维的浓度,  $r$  为纤维直径。将实验数据代入计算可得 300 nm 直径纤维扩散系数  $K_a$  为 0.052, 550 nm 直径纤维扩散系数  $K_a$  为 0.044, 由此可得纤维型聚苯胺传感器扩散系数、响应时间与纤维直径存在反相关性,通过调整电纺制备电压、速度等参数,可获得合适的纤维直径,从而调整传感器响应特性。纤维直径的减小使比表面积增大,提供了大量的检测气体分子与敏感材料接触的面积和通道。同时对于表面控制型气敏传感器,由于粒子的细化,晶格内部出现滑移和位错,造成材料表面活性增强,气体分子在材料表面发生的反应也更剧烈,相对应的气体传感灵敏度也更好。

### 3.4 结论

本研究采用不同制备手段获得了两种氨气传感器,其中聚苯胺纤维对低浓度氨气有灵敏响应,  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 氨气环境中灵敏度达 2.7%, 远高于目前膜结构和多纤维传感器。单根纳米纤维结构的响应时间较传统膜结构缩短<sup>[10]</sup>, 但对高浓度氨气响应出现饱和。通过双向电泳沉积的碳纳米管致密均匀,对氨气响应线性范围大更适合高浓度的氨气检测。对于低浓度的氨气检测需要高灵敏度传感器和可能达到的浓度下限,但其检测范围往往有限;而对较高浓度氨气测量中主要考虑具有高测量范围的传感器,影响了测量浓度下限和灵敏度。本研究的单纤维氨气传感器工作电流维持在 10 nA, 测试系统背景噪声为 nA 级,可以较好地区分  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 以下氨气。这两种传感器体积都很小,响应时间和恢复时间都较快且均为常温下工作,便于制作多气体传感器阵列。综合运用两种传感器可实现对大范围氨气浓度的检测,兼顾灵敏度和测量范围。两种传感器工艺技术易于操控,有利于气敏功能材料掺杂改

性。本研究未对多种气体的检测和干扰因素进行测试与讨论,此问题研究可参见文献 [1]。

## References

- 1 Liu H, Kameoka J, Czaplewski D A, Craighead H. *Nano Lett.*, **2004**, 4( 4): 671 ~ 675
- 2 Zhang T, Mubeen S, Myung N V, Deshusses M A. *Nanotechnology*, **2008**, 19( 1): 332001 ~ 332014
- 3 Christie S, Scorsone E, Persaud K, Kvasnik F. *Sensor and Actuators B*, **2003**, 90( 1-3): 163 ~ 169
- 4 Zhang T, Mubeen S, Bekyarova E, Yoo B Y, Haddon R C, Myung N V, Deshusses M A. *Nanotechnology*, **2007**, 18( 1): 165504 ~ 165509
- 5 Li J, Lu Y, Ye Q, Delzeit L, Meyyappan M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, 8( 11): H100 ~ H102
- 6 Deshpande N, Gudage Y, Sharma R, Vyas J, Kim J, Lee Y. *Sensor and Actuators B*, **2009**, 138( 1): 76 ~ 84
- 7 Wang R, Li H, Pan M, Chen D. *Proc. EMBC 2009, Minneapolis, United states*, **2009**, 6046 ~ 6049
- 8 Sun D, Chang C, Li S, Lin L. *Nano Lett.*, **2006**, 6( 4): 839 ~ 842
- 9 Crank J. *The mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford, Oxford University Press, **1983**: 69 ~ 86
- 10 Deshpande N, Gudage Y, Devan R, Ma Y, Lee Y, Sharma R. *Smart Mater. Struct.*, **2009**, 18( 1): 095010/1-6
- 11 Chen D, Guo X, Wang Z, Wang P, Chen Y, Lin L. *Proc. MEMS 2011, Cancun, Mexico*, **2011**, 1369 ~ 1372

## Dielectrophoresis Carbon Nanotube and Conductive Polyaniline Nanofiber NH<sub>3</sub> Gas Sensor

CHEN Da-Jing, LEI Sheng, WANG Ren-Hui, PAN Min, CHEN Yu-Quan\*

( National Special Biosensor Lab, College of Biomedical and Instrument, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Carbon nanotube( NT) and single polyaniline nanofiber gas sensors were introduced. Carbon nanotube gas sensor was synthesized by means of dielectrophoresis. Nanofiber sensor was directly deposited as single nanofiber across two gold electrodes by means of near-field electrospinning without the conventional lithography process. The nanofiber sensor shows a 2.7% reversible resistance change to  $1 \times 10^{-6}$  ( m/V) NH<sub>3</sub> with a response time of 60 s. Carbon nanotube sensor shows good linearity in concentration range above  $20 \times 10^{-6}$  ( m/V) with a response time of 100 ~ 200 s. The fibers with smaller diameter show quicker response to NH<sub>3</sub> based on gas diffusion mechanism. Thus, CNT sensor and nanofiber-based sensors could be promising for gas sensing array and multi-chemical sensing applications.

**Keywords** Carbon Nanotube; Polyaniline nanofiber; Ammonia; Gas sensor

( Received 9 May 2011; accepted 22 July 2011)

## 颗粒粒度测量技术及应用 ( ISBN 978-7-122-08907-6)

该书结合作者多年的研究成果,总结了颗粒粒度测量技术的发展。内容包括颗粒粒度检测的基本知识、光散射理论及基于光散射原理的颗粒粒度测量技术、超声散射理论及基于光超声散射原理的颗粒粒度测量技术,以及颗粒测量应用中遇到的一些问题的解答。书中还收录了颗粒的折射率及物性参数、标准颗粒等颗粒测量中涉及到的参数和资料,便于查阅。该书对于从事颗粒制备和应用研究的科技人员具有很好的参考价值

该书由化学工业出版社出版,蔡小舒,苏明旭,沈建琪 等著,定价 68.00 元。