

基于碳纳米管的气敏传感器研究进展

王仁慧, 牛婉婷, 杨 昊, 潘 敏

浙江大学生物医学工程系, 杭州 310027

摘要 碳纳米管(CNTs)具有独特的电学、力学、物理、化学性能,可对许多气体进行选择吸附和快速检测。近年来,碳纳米管在气敏传感领域的研究及应用取得了显著进展。碳纳米管气敏传感器具有体积小、常温下即可检测、灵敏度高、响应速度快等优点。综述了本征碳纳米管气敏传感器、碳纳米管气敏传感器的功能化修饰、碳纳米管气敏传感器在呼吸检测中的应用等研究进展。为提高碳纳米管气敏传感器的气敏性能(灵敏度、选择性、响应时间和可重复性)、增大检测气体种类,目前主要通过使用不同材料(有机聚合物、金属、金属氧化物)对碳纳米管进行合理的功能化修饰。在进一步研究中,应重视发展除加热和紫外光照射之外的新脱附技术、研究复杂气体环境中特定气体的选择性检测、将传感器阵列技术用于 CNTs 气敏传感器、实现商业化的电子器件等问题及挑战。

关键词 碳纳米管; 气敏传感器; 功能化修饰

中图分类号 TN304.92

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)21-0107-04

Research Advances of Carbon Nanotube-based Gas Sensors

WANG Renhui, NIU Wanting, YANG Hao, PAN Min

Department of Biomedical Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) have potential applications in the selective and rapid detection of various gas species due to their special electrical, mechanical, physical, chemical performance. In recent years, researches on the application of CNTs in gas sensing have made a great progress. CNTs-based gas sensors enjoy many good features, such as small size, the capability of working at room temperature, high sensitivity, and short response time. This paper reviews the recent progress on the development of intrinsic CNTs-based gas sensors, the functionalization of CNTs-based gas sensors and the applications in human breath, with the focus on how to improve the sensing performance (sensitivity, selectivity, response time and reproducibility) and increase the gas species of detecting through the rational functionalization of CNTs with different materials (organic polymers, metals and metal oxides). The new desorption method besides heating and ultraviolet radiation, the selective detection for specific gas in the complex surroundings, the technology of CNTs-based gas sensor arrays, and the implementation of commercial gas sensor devices will be issues for future

reseaches.

Keywords carbon nanotube; gas sensor; functionalization

0 引言

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)自 1991 年被 S. Iijima^[1]发现以来,以其特有的电学、力学、物理、化学性能及其潜在的应用价值引起了广泛关注。CNTs 是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管。根据 C 原子层数的不同, CNTs 可以分为单壁碳纳米管(Single Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)、多壁碳纳米管(Multi Walled Carbon Nanotubes, MWNTs)。目前, CNTs 的制备方法有石墨电弧法、激光蒸发法、催化裂解法、化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)、模板法,其中应用最多的是 CVD 法。

CNTs 具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积,对一些气体分子有很强的吸附能力。由于吸附的气体分子与 CNTs 相互作用,改变了它的费米能级,进而导致其宏观电阻发生巨大变化,而通过对电阻变化的测定即可检测气体的成分。因此, CNTs 可用来制作气敏传感器。2000 年 J. Kong 等^[2]报道了 SWNTs 在 NO₂ 和 NH₃ 环境下电阻发生改变的研究结果,标志着 CNTs 作为敏感材料构成气敏传感器的开始。

1 本征碳纳米管气敏传感器

相比起传统的金属氧化物气敏传感器,采用 CNTs 制作的气敏传感器具有体积小、常温下即可检测、灵敏度高、响应速度快等优点^[3]。

收稿日期: 2009-09-05

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD30B03)

作者简介: 王仁慧,研究方向为气敏传感器,电子信箱: renhui618@gmail.com; 潘敏(通信作者),副教授,研究方向为功能材料及气敏传感器,电子信箱: panmin@zju.edu.cn

J. Kong 等^[2]在 SiO₂/Si 基片上制得了单根 SWNTs,发现在 NO₂ 气氛中 SWNTs 电导可增加 3 个数量级,而在 NH₃ 气氛中其电导下降了 2 个数量级。S. G. Wang 等^[4]报道,用 CVD 法制备的 MWNTs 对 NH₃ 十分敏感,在 25℃ 下 MWNTs 传感器暴露于 1% 的 NH₃ 环境中,其电导有明显的降低。A. Goldoni 等^[5]发现,SWNTs 对 NO₂、NH₃ 和 SO₂ 有强烈的响应,但是对 CO、H₂O 和 N₂ 却不敏感,因此 SWNTs 可用来检测环境中的有毒气体。

对于 NO₂ 等氧化性气体,与 CNTs 表层的 C 原子发生接触后,强烈的吸电子效应迅速使碳管表面的电子云偏向 NO₂,宏观上发生从 CNTs 到 NO₂ 的电荷转移,电子的流失增加了 CNTs 空穴载流子的浓度,使 CNTs 的电导率上升。而对于 NH₃ 等还原性气体,被 CNTs 吸附后,NH₃ 上的孤对电子作为给体,向 CNTs 转移,占据了 CNTs 的空穴载流子,导致载流子浓度下降,使 CNTs 的电导率下降^[6]。

但是,本征 CNTs(纯净的 CNTs)只对几种强氧化性气体(NO₂、O₂)和强还原性气体(NH₃、SO₂)有较强的响应,对其他气体的吸附作用比较微弱。而且,如何进一步提高 CNTs 传感器的灵敏度、增强检测选择性、缩短响应时间和恢复时间,是 CNTs 气敏传感器领域存在的问题。近年研究表明,对 CNTs 表面进行功能化修饰能够有效解决上述问题。目前,对 CNTs 表面进行功能化修饰的材料主要包括有机聚合物、金属和金属氧化物。

2 碳纳米管气敏传感器的功能化修饰

2.1 碳纳米管的氧化处理

CNTs 是非常稳定的物质,很难在其表面进行修饰。氧化处理能够使 CNTs 的表面产生羟基、羧基等活性基团,有利于在 CNTs 表面进行功能化修饰。而且能够去除制备过程中产生的杂质,提高 CNTs 的纯度和分散性。目前常用的氧化剂有 KMnO₄、H₂SO₄、HNO₃ 等强氧化性物质。

J. K. Abraham 等^[7]把 KMnO₄ 加入 CNTs 反应 2 h,加入乙酸在室温下搅拌 12 h,用 HCl 冲洗,得到的 CNTs 能够进一步进行有机聚合物的修饰。方向生等^[8]将 CVD 法制备的 MWNTs 放入 H₂SO₄ 和 HNO₃ 的混合液(体积比为 3:1)中,超声 12 h 后得到含羧基和羟基的 MWNTs。M. K. Kumar 等^[9]用 HNO₃ 氧化处理方法得到了羧基和羟基功能化的 MWNTs。Y. L. Liu 等^[10]为了清除催化裂解法制备的 MWNTs 的催化剂杂质,用 7 mol/L 的 HNO₃ 在 140℃ 下对 MWNTs 氧化 12 h。

2.2 有机聚合物修饰碳纳米管

一些导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)接触气体时,电导会发生改变,是很好的气敏材料^[11]。近年来,不少研究者报道了 CNTs 和有机聚合物结合起来的气敏传感技术。

2006 年,T. Zhang 等^[12]设计制作了用聚苯胺(PANI)修饰的 SWNTs 传感器,PANI-SWNTs 传感器对 5×10⁻⁵~3×10⁻⁶ 的 NH₃ 表现出较好的线性响应,线性度为 2.44%,而未修饰的 SWNTs 传感器同条件下的线性度是 0.04%,前者是后者的 60

多倍。E. Bekyarova 等^[13]在 SWNTs 上共价修饰了 PABS(聚氨基苯磺酸),相比起本征 SWNTs 传感器,SWNTs-PABS 传感器对 NH₃ 的灵敏度提高了 2 倍。

CNTs 表面修饰有机聚合物不但能使传感器的灵敏度得到提高,还可让传感器对气体的选择性得到改善。P. Qi 等^[14]发现,聚乙烯亚胺(PEI)和 Nafion 化学修饰的 SWNTs 具有良好的气体选择性。在 5×10⁻⁴ 的 NH₃ 环境中,Nafion-SWNTs 传感器电导性降低,但 PEI-SWNTs 传感器却没有反应。再向体系中通入 1×10⁻⁶ 的 NO₂,Nafion-SWNTs 传感器没有响应,但修饰了 PEI-SWNTs 传感器表现出明显的电导性下降。J. K. Abraham 等^[7]发现,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)修饰的聚合物 MWNTs 对二氯甲烷、三氯甲烷和丙酮气体表现出很高的灵敏度,但对己烷气体不敏感。

经过有机物修饰后,CNTs 对原本不敏感的气体(如 CO、H₂、HCl、有机气体)也能检测。L. Valentini 等^[15]研究表明,修饰了聚茴香胺(POAS)的 CNTs 传感器对 HCl 的灵敏度能达到 28%,而本征 CNTs 传感器对 HCl 的灵敏度不到 4%。方向生等^[8]报道,MWNTs 经过乙二胺、十二胺和联苯胺的修饰产生的纳米颗粒,对甲醛、苯、甲苯、二甲苯等有机气体有迅速的响应,而且重复性较好。

2.3 金属修饰碳纳米管

金属纳米颗粒越来越多地被用来修饰 CNTs,以吸附更多的气体分子。金属有多种多样的结构,对不同的气体分子有着特殊的响应,因此能够修饰在 CNTs 上,作为活性中心与吸附的气体分子相互作用,从而提高灵敏度和选择性^[16]。

Pd 和 Pt 元素对 H₂ 有很高的溶解性、扩散性和耐腐蚀性,Pd 掺杂 CNTs 传感器已被成功地应用于 H₂ 的检测。U. Schlecht 等^[17]报道,本征 SWNTs 传感器在室温下对浓度高达 1.5×10⁻⁴ 的 H₂ 没有任何响应,但是电化学修饰了 Pd 的 SWNTs 传感器在 1×10⁻⁵ 的 H₂ 中阻值增大了 3%。M. K. Kumar 等^[9]发现,Pd 修饰的 MWNTs 对 H₂ 十分敏感,在 4% 的 H₂ 环境中电阻改变 8.7%,而未掺杂的 MWNTs 在相同条件下电阻仅改变 0.7%。

Pd 和 Pt 的修饰不但能提高 CNTs 传感器的灵敏度,还能降低传感器的检测极限。M. Penzaa 等^[18]在 MWNTs 表面修饰了 Pd 和 Pt,比较了本征 MWNTs、Pd-MWNTs、Pt-MWNTs 3 种传感器在 200℃ 下对 NO₂、H₂S、NH₃、CO 4 种气体的检测极限(表 1)^[18],发现修饰后的 MWNTs 能够检测到更低浓度的气体,而且 Pt-MWNTs 的效果比 Pd-MWNTs 更好。

除 Pd 和 Pt,Au,Ag 也可以修饰到 CNTs 表面,提高传感器的气敏性能。E. H. Espinosa 等^[19]发现,掺杂了 Au 或 Ag 的 MWNTs 对 NO₂ 有较好的选择性,Au-MWNTs 在室温下对浓度为 5×10⁻⁷ 的 NO₂ 的灵敏度达到 6.5%,相同条件下 Ag-MWNTs 的灵敏度是 4.4%,而这两种传感器对 5×10⁻⁵ 的 CO 的灵敏度不到 1%,对 5×10⁻⁵ 的乙醇气体的灵敏度是 0.44%,对 5×10⁻⁵ 的乙烯气体的灵敏度是 0.08%,因此,经过 Au 或 Ag 修饰的 MWNTs 可以在室温下选择性地检测 NO₂。

表 1 200℃下 MWNTs、Pd-MWNTs、Pt-MWNTs 对 NO₂、H₂S、NH₃ 和 CO 的检测极限

Table 1 Limit of detection for unmodified and Pd- and Pt-functionalized CNTs sensors to NO₂, H₂S and CO gases at the operating temperature 200℃

检测气体	MWNTs 检测极限	Pd-MWNTs 检测极限	Pt-MWNTs 检测极限
NO ₂	1.9×10 ⁻⁸	9×10 ⁻⁹	3×10 ⁻⁹
H ₂ S	4.6×10 ⁻⁸	2.3×10 ⁻⁸	4×10 ⁻⁹
NH ₃	3.8×10 ⁻⁶	1.7×10 ⁻⁶	0.2×10 ⁻⁶
CO	9.0×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁶

有研究者从理论角度分析 Al 也可修饰在 CNTs 上,对 CO、NH₃ 等气体有较好的吸附。R. X. Wang 等^[20]用密度泛函理论(DFT)计算了本征 SWNTs 和 Al-SWNTs 对 CO 的响应,从几何结构和电子性能角度看,Al-SWNTs 比本征 SWNTs 对 CO 有较高的灵敏度,表明 Al 掺杂的 SWNTs 是检测 CO 的潜在气敏材料。

2.4 金属氧化物修饰碳纳米管

金属氧化物是应用最广泛的气敏传感器材料,但是通常要在高温下才能发挥作用。最近有研究发现,SnO₂、ZrO₂、TiO₂ 等金属氧化物和 CNTs 的混合物是具有高灵敏度的气敏材料,是比纯金属氧化物更为优越的气敏材料。

SnO₂ 是应用得最多的修饰 CNTs 的金属氧化物。Y. L. Liu 等^[10]用 SnO₂ 纳米颗粒修饰在 MWNTs 的表面,发现修饰后的传感器在 335℃下对液化石油气和乙醇气体有较快速的响应,而且在待测气体释放后能够在几秒内恢复到初始值,随着气体浓度的增大,传感器的响应也呈线性递增。E. H. Espinosa 等^[19]制作了基于 SnO₂/MWNTs 的气体传感器,并测量了其 对 NO₂ 的敏感性,发现该传感器在室温下和 150℃都能检测浓度为 1×10⁻⁷ 的 NO₂,室温下的灵敏度更高。

Z. Y. Sun 等^[21]在低温下用 Zr(NO₃)₄·5H₂O 的乙醇溶液为前体,在 CNTs 表面上修饰了 ZrO₂,发现 ZrO₂-CNTs 传感器在 195℃对乙醇气体有良好的敏感性,对己烷、环己烷、四氯化碳等有机气体却没有响应,因此 ZrO₂-CNTs 传感器对乙醇气体有一定的选择性。E. Llobet 等^[22]发现,修饰了 TiO₂ 的 MWNTs 能够检测到低浓度的 O₂,其在 350℃下对 1×10⁻⁵ O₂ 的灵敏度是 6.5,是相同条件下纯 TiO₂ 传感器对 O₂ 的响应的 4 倍。

3 碳纳米管气敏传感器在呼吸检测中的应用

CNTs 气敏传感器以其体积小、灵敏度高、响应快、常温检测等优点,在气体检测的许多领域得到了应用。最近,研究者将 CNTs 气敏传感器用于病人呼吸监控、呼吸检测等方面,取得了比一般传感器更佳的效果。

Z. Y. Hou 等^[23]用 MEMS 技术制作的 CNTs 传感器对人体呼出气体进行了检测,发现传感器可以输出脉搏信号,从而

反映出人体呼吸的强度和频率,而且在 10⁻⁵ W 的低功耗情况下就可测量。O. Kuzmych 等^[24]发现,PEI-SWNTs 气敏传感器能用来探测哮喘症状,健康人的呼出气体中含有 6.7×10⁻⁹~16.6×10⁻⁹ 的 NO,而哮喘病人的呼出气体中含有 34.7×10⁻⁹~51.1×10⁻⁹ 的 NO,PEI-SWNTs 传感器能够检测到环境中 2×10⁻⁸~5×10⁻⁶ 的 NO,而且呼出气体成分中 O₂、H₂O、CO₂ 气体也并不影响传感器对 NO 的检测。目前医生对哮喘病人的病情检测,要么需要使用昂贵且体积庞大的设备,要么不能进行实时检测,而 CNTs 气敏传感器为哮喘病人提供了一种便携可行的实时监控身体状况的简单方法。Haick 研究小组^[25]发现,经过有机材料修饰的 SWNTs 传感器阵列,可通过对人体呼吸气体的检测来探测肺癌的存在,通过用气相色谱-质谱技术和固相微萃取方法,分析并比较了健康人和肺癌病人的呼出气体成分,找出了与肺癌相关的 6 种有机气体。然后在 SWNTs 上修饰了 10 种不同链长和功能基团的有机物,制成了对这 6 种有机气体敏感的传感器阵列。这种检测方法花费低廉、便携易行,而且能够实时观察。

4 结论

许多研究者用不同材料对 CNTs 进行了功能化修饰,有效地提高了 CNTs 气敏传感器的检测灵敏度、选择性和反应时间,扩大了检测的气体种类。先进的功能化修饰手段和多种多样的功能化材料,使得 CNTs 有望发展成为高性能、低功耗的微纳气敏传感器材料。CNTs 气敏传感器将会越来越多地应用于环境保护、工业生产和医疗救助等场合的气体检测中。然而,基于 CNTs 的气敏传感器还存在一些问题:① 当 CNTs 与气体分子之间的吸附作用较强时,脱附过程会比较漫长,目前常用的脱附手段是加热和紫外光照射,有待新的脱附技术出现;② 虽然经过功能化修饰,CNTs 能对某些气体具有选择性,但是条件太单一,如何在复杂气体环境中对特定气体进行选择性的检测还没有实现;③ 如何将传感器阵列技术用于 CNTs 气敏传感器中,还有待研究;④ 目前为止,CNTs 气敏传感器尚处于实验室研究阶段,如何实现商业化的电子器件还面临许多挑战。

参考文献 (References)

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] Kong J, Franklin N R, Zhou C, *et al.* Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [3] 文晓艳. 改性碳纳米管气体传感器[J]. 化学进展, 2008, 20: 260-264. Wen Xiaoyan. *Progress in Chemistry*, 2008, 20: 260-264.
- [4] Wang S G, Zhang Q, Yang D J, *et al.* Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 1327-1332.
- [5] Goldoni A, Larciprete R, Petaccia L, *et al.* Single-wall carbon naotube interaction with gases: Sample contaminants and environmental monitoring [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125: 11329-11333.

- [6] Shu P, Kyeongjae C. Ab initio study of doped carbon nanotube sensor [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(4): 513–517.
- [7] Abraham J K, Philip B, Witchurch A, *et al.* A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor [J]. *Smart Materials Structures*, 2004, 13: 1045–1049.
- [8] 方向生, 郭森, 陈文菊, 等. 碳纳米管及其修饰物对挥发性有机物气敏性的研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 19(5): 2130–2134.
Fang Xiangsheng, Guo Miao, Chen Wenju, *et al.* *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(5): 2130–2134.
- [9] Kumar M K, Ramaprabhu S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2518–2526.
- [10] Liu Y L, Yang H F, Yang Y, *et al.* Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497: 355–360.
- [11] Zhang T, Mubeen S, Myung N V. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 332001.
- [12] Zhang T, Nix M B, Yoo B Y, *et al.* Electrochemically functionalized single-walled carbon nanotube gas sensor [J]. *Electroanalysis*, 2006, 12: 1153–1158.
- [13] Bekyarova E, Davis M, Burch T, *et al.* Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 19717–19720.
- [14] Qi P, Vermesh O, Grecu M, *et al.* Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 347–351.
- [15] Valentini L, Bavastrello V, Stura E, *et al.* Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(*o*-anisidine) nanocomposite material[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 383: 617–622.
- [16] Espinosa E H, Ionescu R, Bittencourt C, *et al.* Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 8322–8327.
- [17] Schlecht U, Balasubramanian K, Burghard M, *et al.* Electrochemically decorated carbon nanotubes for hydrogen sensing [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 8394–8397.
- [18] Penzaa M, Rossia R, Alvisia M, *et al.* Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 135: 289–297.
- [19] Espinosa E H, Ionescu R, Chambon B, *et al.* Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, 127: 137–142.
- [20] Wang R X, Zhang D J, Sun W Q, *et al.* A novel aluminum-doped carbon nanotubes sensor for carbon monoxide [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2007, 806: 93–97.
- [21] Sun Z Y, Zhang X R, Na N, *et al.* Synthesis of ZrO₂-carbon nanotube composites and their application as chemiluminescent sensor material for ethanol [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 13410–13414.
- [22] Llobet E, Espinosa E H, Sotter E, *et al.* Carbon nanotube-TiO₂ hybrid films for detecting traces of O₃[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 375501.
- [23] Hou Z Y, Cai B C, Xu D. Application of carbon nanotubes to human breath dynamics characterization [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 053105.
- [24] Kuzmych O, Allen B L, Star A. Carbon nanotubes sensors for exhaled breath components[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 375502.
- [25] Peng G, Trock E, Haick H. Detecting simulated patterns of lung cancer biomarkers by random network of single-walled carbon nanotubes coated with nonpolymeric organic materials [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (11): 3631–3635.

(责任编辑 陈广仁)

·学术动态·



“首届全球华人口腔医学大会暨 2010 中国国际口腔医学大会”征文

中华口腔医学会、全球华人口腔医学学术团体将于 2010 年 12 月 1–4 日在福建省厦门市召开“首届全球华人口腔医学大会暨 2010 中国国际口腔医学大会”，会议现面向广大口腔医学科技工作者投稿。

征文内容包括：口腔医学领域中基础研究，临床研究成果及口腔临床新技术，新材料、新产品应用，典型病例报告，口腔诊所的经营和管理等，所有投稿将编入“首届全球华人口腔医学大会论文汇编”。投稿截止日期：2010 年 8 月 31 日。

大会专用网址：<http://www.globalstar.org.cn>

联系方式：北京市海淀区中关村南大街甲 18 号 C 座 4 层中华口腔医学会(100081) 于硕,牛春华,孙博,卓静;电话:010-62116665-209/211/223/231/205;传真:010-62110880;电子信箱:gcdd2010@gmail.com。