

改性碳纳米管气体传感器*

文晓艳**

(武汉理工大学光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室 武汉 430070)

摘 要 碳纳米管气体传感器具有灵敏度高、响应速度快、尺寸小和能在室温下工作等诸多优点,是一种很有前景的气体传感器。然而本征碳纳米管气体传感器只对少数几种气体如 NH_3 、 O_2 、 NO_2 和 SO_2 敏感,检测范围有限;而且这类传感器的检测灵敏度和选择性也有待提高。研究表明对碳纳米管进行改性可以克服这些缺陷。目前已有的改性方法主要包括对碳纳米管表面有机修饰、对碳纳米管掺入无机杂原子以及径向力学变形等。本文对改性碳纳米管气体传感器研究的最新进展进行了综述,分析了上述改性方法在扩大碳纳米管气体传感器的检测范围、提高检测灵敏度和选择性方面的优势和不足,并对其研究前景进行了展望。

关键词 碳纳米管 气体传感器 改性 掺杂

中图分类号: O613.71; TB383; TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2008)02/3-0260-05

Modified Carbon Nanotube Gas Sensors

Wen Xiaoyan**

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing, Ministry of Education,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract Due to the high sensitivity, fast response time, small size and the capability of working at room temperature, carbon nanotubes (CNTs) have been demonstrated to be a kind of promising nanoscale gas sensors. However, the range of molecules that can be detected by intrinsic CNTs gas sensors is limited to a few gas molecules including NH_3 , O_2 , NO_2 and SO_2 , and the detection sensitivity and selectivity are unsatisfied. Researches have revealed that modification of CNTs can overcome these shortages. The existing modifying methods mainly include organic trim of CNTs external surface, doping inorganic impurity atoms and radial mechanical deformation. The recent progress in the study of modified carbon nanotubes gas sensors are reviewed in this paper, in which analysis about the merits and demerits of the mentioned modifying methods in expanding the detection range, improving the detection sensitivity and selectivity of CNTs gas sensors are involved.

Key words carbon nanotubes; gas sensors; modification; doping

在环境保护、医疗和工业生产中,利用传感器对 NO_2 、 O_2 、 NH_3 、 N_2 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 CO 和 H_2O 等气体分子进行实时检测具有重要意义。然而传统的金属氧化物气体传感器有较大缺陷,例如只能在较高温度下工作,需要消耗大功率,而且通常尺寸较大,使用不方便。1991 年 Iijima^[1] 发现了碳纳米管(carbon

nanotubes, CNTs)。碳纳米管是理想的一维材料,具有比表面积大、尺寸小、力学性能强、随直径和手性不同呈现金属或半导体的导电性等优良性能^[2]。由于比表面积大,碳纳米管对一些气体分子具有很强的吸附能力;吸附的气体分子与半导体性碳纳米管相互作用,改变了它的费米能级,从而引起碳纳米管

收稿:2007 年 4 月,收修改稿:2007 年 6 月

* 国家自然科学基金项目(No.60537050)资助

** 通讯联系人 e-mail:wen_xiaoyan@126.com

宏观电阻发生较大改变。通过测定这一电阻的变化即可检测气体。因此,碳纳米管可以用来制作气体传感器。更重要的是,碳纳米管在室温下就表现出上述性质,这为室温气体检测打开了大门。2000 年 Kong 等^[3]测量了碳纳米管在不同气体环境中导电性的变化,发现在 200 ppm 的 NO_2 环境下单壁碳纳米管(single walled carbon nanotubes, SWCNTs)的导电性增强了 3 个数量级,而在 1% 的 NH_3 环境下其导电性则下降了 2 个数量级,据此提出碳纳米管可以用于检测气体,为碳纳米管作为敏感材料构成气体传感器的研究开创了先河。已有研究表明基于碳纳米管的气体传感器可以检测 NO_2 ^[3-7], SO_2 ^[8], NH_3 ^[3,7,9] 和 O_2 ^[10] 等气体分子。相对于传统气体传感器,碳纳米管气体传感器具有灵敏度高、响应时间短和体积小等优点,而且还能在室温下工作,因而在工业、医疗和环境保护等领域得到了广泛的应用。

然而,研究表明,本征碳纳米管受自身结构和化学性质的限制,所能吸附的气体种类非常有限,仅限于几种强氧化性气体(O_2 , NO_2)和强还原性气体(NH_3 , SO_2)。而许多气体如 CO、氰化物等有毒气体,以及氢气、水分子和生物分子等无法吸附在本征碳纳米管表面,不能被检测^[11]。这是碳纳米管气体传感器的一大缺陷。而且,碳纳米管气体传感器的检测灵敏度也有待提高。此外,如何增强碳纳米管气体传感器的检测选择性,以便在有多种气体分子存在的复杂情况下实现对某一种气体分子的选择性检测也是一个重要问题。近来的实验和理论研究表明,通过对碳纳米管进行改性可以有效改进碳纳米管气体传感器的气敏性,提高检测灵敏度和选择性。目前已有的改性方法主要包括对碳纳米管表面进行有机修饰^[12-15],碳纳米管氧化处理^[16-18],在碳纳米管内掺入杂原子(如硼、氮、铝等)^[19-33],以及力学变形^[34,35]等。本文对改性碳纳米管气体传感器研究的最新进展进行了综述。

1 碳纳米管化学改性

1.1 碳纳米管表面有机修饰

对碳纳米管表面进行有机修饰是使有机分子通过共价或非共价作用被覆在碳纳米管表面。被覆的有机分子改变了碳纳米管的电子分布,从而可以改进这类传感器的检测灵敏度和选择性。

2004 年 Bekyarova 等^[12]报道了 poly(*m*-amino-benzene sulfonic acid)(PABS)共价链接的单壁碳纳米

管气体传感器,发现检测 NH_3 时其阻抗的变化幅度相对于本征碳纳米管提高了 2 倍多(图 1)。即使在 NH_3 浓度仅为 5 ppm 时也可以检测,而在气体环境转变为 N_2 时其阻抗又迅速恢复。表面有机修饰不仅能提高碳纳米管气体传感器的检测灵敏度,还可以使得传感器具有一定的检测选择性。2003 年 Qi 等^[7]指出碳纳米管表面被覆 Nafion 和 poly-ethyleneimine 后具有一定的检测选择性:在 NO_2 和 NH_3 混合气体环境中,碳纳米管表面被覆 poly-ethyleneimine 后能够排除 NH_3 的干扰,检测到浓度低于 1 ppb 的 NO_2 ;而被覆 Nafion 后则能排除 NO_2 的干扰检测 NH_3 。

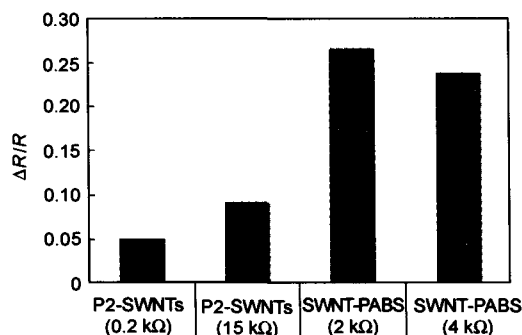


图 1 本征和 PABS 官能化的碳纳米管传感器在 100 ppm NH_3 环境下电阻的变化^[12]

Fig.1 Response of P2-SWNTs and SWNTs-PABS devices to 100 ppm NH_3 ^[12]

对 HCl 、 H_2O 、 HCOH 、 C_6H_6 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ 等分子,表面有机修饰的碳纳米管也表现出了良好的敏感性。Valentini 等^[13]的研究表明,碳纳米管表面经 poly(*o*-anisidine)(POAS)修饰后,POAS 在碳纳米管上物理吸附,两者之间发生电荷转移,改变了碳纳米管的传导性,使得传感器对 HCl 气体的检测灵敏度显著增强,其电阻变化由修饰前的小于 4% 增加到修饰后的 28%(图 2)。而 Nafion 被覆的 SWCNTs 对于水分子则具较为敏感^[14]。此外,方向生等^[15]发现经过乙二胺、十二胺或联苯胺等修饰的 MWCNTs 在常温下具有较高的灵敏度,而且还具有一定的选择性,可分别用于定性和定量检测复杂气体环境中的组分如甲醛、苯、甲苯和二甲苯等气体。

1.2 碳纳米管氧化处理

研究表明,对碳纳米管进行氧化处理也会改变碳纳米管的电子分布,进而改进这类传感器的气敏性。2003 年 Valentini 等^[16]揭示出经氧气氧化处理

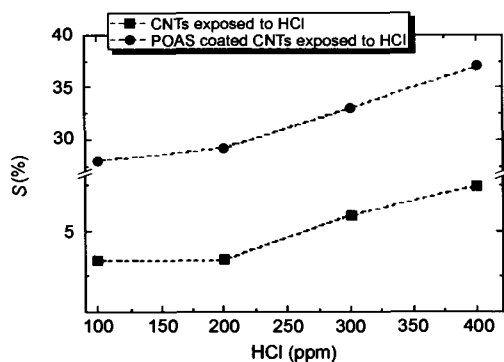


图 2 本征和 POAS 被覆的碳纳米管传感器在室温下对 HCl 气体的灵敏性^[13]

Fig.2 Sensitivity vs. HCl of intrinsic and POAS-coated devices at room temperature^[13]

后,碳纳米管薄膜的电导性发生显著变化,从半导体型转变成金属型。将该薄膜传感器暴露在 NO_2 浓度低于 1 ppm 的气体环境下其电阻显著下降。这一结果一方面说明氧气修饰的碳纳米管可以用来检测低浓度的 NO_2 气体,另一方面也说明原来在空气环境中测量到的碳纳米管气敏性能很可能不是其本征特性,而是与氧气有关。碳纳米管气敏性能受空气中氧气的影响,这一结论早在 Collins 等^[10]的报道中就提到过。类似地,Ionescu 等^[17]从实验和理论上也证明经氧气氧化后的多壁碳纳米管在室温下能够检测低浓度的 NO_2 和 NH_3 。此外,Huang 等^[18]还揭示出经高氯酸锂处理后的多壁碳纳米管 (multiple walled carbon nanotubes, MWCNTs) 具有湿敏效应,可以用来检测水分子。

1.3 碳纳米管无机掺杂

对碳纳米管化学改性除了可以利用有机分子进行表面修饰和氧化处理之外,还可以对碳纳米管进行掺杂。掺杂主要有两种方式:一种是将杂质原子修饰在碳纳米管表面;另一种是将杂质原子直接引入到碳纳米管骨架中去。碳纳米管掺杂主要包括 Pd、N、B、Al 以及 CuCl_2 、KOH 等掺杂。掺入的杂原子成为活性中心与待测气体分子发生相互作用,从而使得传感器对这些气体分子敏感。实验和理论研究均表明掺杂可以很好地改进碳纳米管的气敏性能。

许多文献报道了基于 Pd 掺杂碳纳米管的 H_2 传感器,这类传感器对浓度较低的 H_2 表现出良好的敏感性,但是对工作温度具有不同的要求。Kong 等^[19]用 Pd 纳米颗粒修饰单壁碳纳米管表面,发现修饰后的碳纳米管对 H_2 十分敏感(图 3),即使在 H_2 浓度

很低的情况下其电阻也发生较大变化,而且在 H_2 释放后电阻又迅速恢复。Wong 等^[20]设计制作了基于 Pd/CNTs/ n^+ -Si 的气体传感器并测量了其对于 H_2 的敏感性,发现该传感器在室温和 80°C 下对 H_2 敏感。Sayago 等^[21]的研究则表明,本征和直接掺入杂质 Pd 的 SWNTs 传感器在室温下不能检测 H_2 ,在温度高于 200°C 时才对 H_2 敏感;然而如果用 Pd 对 SWNTs 表面进行修饰,则在室温下就对 H_2 表现出良好的敏感性。Krishna^[22]也揭示出 Pd 掺杂的多壁碳纳米管对 H_2 敏感,在 H_2 环境中其电阻可逆性增加。

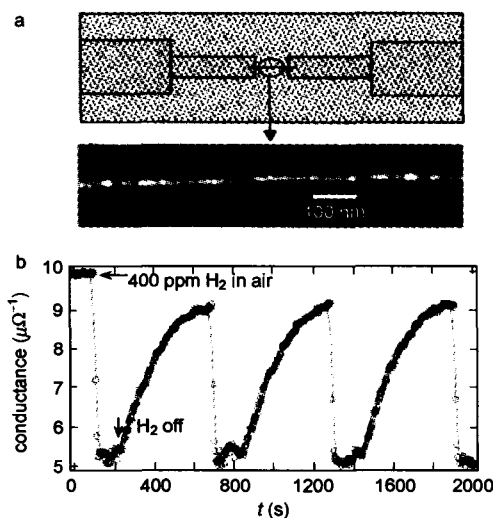


图 3 Pd 掺杂碳纳米管的 AFM 扫描图(a)及其对 H_2 的敏感性(b)^[19]

Fig.3 Schematic structure of SWNTs electrical device with $\sim 5 \text{ \AA}$ Pd coating (a) and the response to H_2 (b)^[19]

除了 Pd 掺杂,硼和氮也可以掺入到碳纳米管中去。理论模拟计算在这类传感器的研究中做出了重要贡献。利用实验和理论计算相结合,Peng 等^[11]证明本征 SWCNTs 表面不能与 CO 和水分子发生相互作用。然而对于 B 或 N 掺杂的碳纳米管,以及合成的 B、C、N 复合碳纳米管 ($\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$),CO 和水分子都能经由掺入的杂原子与碳纳米管键合(表 1)。由此提出硼、氮掺杂的碳纳米管和硼、碳、氮复合碳纳米管都可以用来检测 CO 和水分子,并且检测灵敏度可由掺杂程度控制。此外,基于氮掺杂碳纳米管 (CN_x) 的传感器阵列由于表面形成了类似于吡啶的位点,因而能够有效检测低浓度的毒性气体如氨气、丙酮和乙醇等气体,检测的响应时间仅为 0.1—0.5 s,并且掺氮浓度越高灵敏度越强;理论计算证实掺氮后碳纳米管表面的确形成了吡啶型位点,正

表 1 CO 在硼(氮)掺杂碳纳米管及 $B_xC_yN_z$ 复合碳纳米管上吸附的计算结果^[11]

Table 1 Calculated data for adsorption of CO on doped carbon nanotubes or $B_xC_yN_z$ nanotubes^[11]

	E_g (eV)	configuration	E_b (eV)	D (Å)	E_T (eV)
CNT	0.56	CO		no binding	
		OC		no binding	
B-CNT	0.44	CO	-0.85	1.52	0.59
		OC	-0.27	2.83	0.02
N-CNT	0.43	CO	-0.22	2.99	0.05
		OC	-0.18	2.82	0.08
BC ₃	0.61	CO	-1.72	1.50	0.50
		OC	-0.28	2.53	0.04

是这类位点与氨气、丙酮和乙醇分子键合,从而使得碳纳米管密度态发生了变化^[23,24]。Zhang 等^[25]用密度泛函理论计算研究发现硼掺杂的碳纳米管对氰化物有很高的检测灵敏度,其灵敏性远高于本征碳纳米管,为碳纳米管氰化物传感器的研究指明了方向。Zhou 等^[26]用密度泛函计算了 B、N 掺杂对 SWCNTs 吸附氢原子和氢气分子的影响,发现 B 掺杂后在碳纳米管中形成了一种缺电子的六元环结构,氢原子吸附在硼原子上与硼结合形成了一种类似于 B—H 键的结构,氢原子吸附能增加;而氮掺杂的碳纳米管内形成的则是电子富余的六元环结构,氢原子的吸附能降低。Wang 等^[27]还用密度泛函理论计算了甲醛与本征和硼掺杂单壁碳纳米管的相互作用,揭示出相对于本征 SWCNTs,掺杂在 SWCNTs 中的 B 与 HCOH 上富含电子的氧原子之间存在强化学相互作用,因而 B 掺杂的 SWCNTs 可以用来检测 HCOH。

铝原子由于特殊的价电结构,理论上也可以用来对碳纳米管进行掺杂改性。Wang 等^[28]利用密度泛函理论计算了本征 SWCNTs 和 Al 掺杂的 SWCNTs 与 CO 的相互作用,结果表明本征 SWCNTs 对 CO 不敏感,而铝掺杂的 SWCNTs 则对 CO 表现出较高的灵敏性,由此提出铝掺杂的碳纳米管可以用来检测 CO。Nakano 等^[29]用第一原理分子动力学模拟方法计算了氢在铝掺杂的碳纳米管管内和管外的吸附能,发现其吸附能都大于在本征碳纳米管上的吸附,并根据计算结果探讨了 H₂ 在 CNTs 表面的吸附机理。类似地,基于从头算的计算结果,Zhao 等^[30]提出碳纳米管与金属簇 Al₁₃ 的复合物可用于制作新型分子传感器。

除了 Pd、B、N、Al 等原子掺杂方式,还可以用金属化合物对碳纳米管进行掺杂改性。例如 SnO₂/SWCNTs 杂化气体传感器在室温下对 NO₂ 有较高的

检测灵敏度和较短的恢复时间^[31]。此外,Su 等^[32]研究发现 MWCNTs 与 poly (methyl methacrylate) (PMMA)复合物的薄膜经 KOH 掺杂后可以用作湿度传感器,对湿度的响应灵敏度高、响应快、恢复时间短,而且表现出良好的稳定性。郭森等^[33]用 CuCl₂ 对多壁碳纳米管进行掺杂,发现掺杂后的多壁碳管灵敏度显著提高,响应与恢复时间明显缩短,其性能在室温下比较稳定,并推测 CuCl₂ 掺杂后多壁碳管结构缺陷增加,可能是导致掺杂后碳管气敏响应能力提高的原因。

1.4 碳纳米管力学变形

利用力学方法对碳纳米管施加压力或拉力,可以改变碳纳米管的电学性质,从而可以改进其传感特性。基于从头算的计算结果,Da Silva 等^[34,35]提出力学作用使得 SWCNTs 的径向发生形变,其电学性质相应改变,因此能够与 CO 相互作用并对其进行检测。

2 小结

诸多实验和理论研究都表明,对碳纳米管进行改性有效提高了碳纳米管气体传感器的检测灵敏性和选择性,扩展了检测范围。然而,改性碳纳米管气体传感器还存在一些不足。一方面这类传感器与某些气体分子间的相互作用仍然较弱,检测效果并不理想,改性方法有待进一步完善;另一方面,当气体分子与 CNTs 传感器相互作用较强时,两者间的键合若只是部分可逆,或是完全不可逆,会使得表面已吸附的气体分子去除较为困难,传感器的响应能力不能完全恢复到初始水平。虽然已经对碳纳米管气体传感器的选择性进行了一些研究,但是这些研究涉及的气体种类很少。如何进一步提高碳纳米管气体传感器的选择性,以便在复杂气体环境中实现选择性检测仍然是一个有待解决的问题。而且,部分改性的碳纳米管传感器在工作时对温度仍有一定要求。诸多问题使得这类传感器目前仍处于实验室研究阶段,难以实现工业化生产。如何进一步提高改性碳纳米管的传感性能,实现工业应用,仍是一项重要而艰巨的任务。

参考文献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56—58
- [2] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 1579—1581
- [3] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, Chapline M G, Peng S, Cho K, Dai H J. Science, 2000, 287: 622—625

- [4] Valentini L, Cantalini C, Lozzi L, Armanetano I, Kenny J M, Santucci S. *Mater. Sci. Eng. C*, 2003, 23: 523—529
- [5] Valentini L, Cantalini C, Lozzi L, Armanetano I, Kenny J M, Santucci S. *Sens. Actuators B*, 2003, 93: 333—337
- [6] Cantalini C, Valentini L, Armanetano I, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24: 1405—1408
- [7] Qi P, Vermesh O, Grecu M, Javey A, Wang Q, Dai H, Peng S, Cho K J. *Nano Lett.*, 2003, 3: 347—351
- [8] Goldoni A, Larciprete R, Petaccia L, Lizzit S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 11329—11333
- [9] Ahn K S, Kim J H, Lee K N, Kim C O, Hong J P. *J. Korean Phys. Soc.*, 2004, 45: 158—161
- [10] Collins P G, Bradley K, Ishigami M, Zettl A. *Science*, 2000, 287: 1801—1804
- [11] Peng S, Cho K J. *Nano Lett.*, 2003, 3: 513—517
- [12] Bekyarova E, Davis M, Burch T, Zhao B, Sunshine S, Haddon R C. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 19717—19720
- [13] Valentini L, Bavastrello V, Stura E, Armentano I, Nicolini C, Kenny J M. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 383: 617—622
- [14] Star A, Han T R, Joshi V, Stetter J R. *Electroanalysis*, 2004, 16: 108—112
- [15] 方向生(Fang X S), 郭森(Guo M), 陈文菊(Chen W J), 潘敏(Pan M), 陈裕泉(Chen Y Q), 张孝彬(Zhang X B). *传感技术学报(Chinese Journal of Sensors and Actuators)*, 2006, 19(5): 2130—2134
- [16] Valentini L, Lozzi L, Cantalini C, Armentano I, Kenny J M, Ottaviano L, Santucci S. *Thin Solid Films*, 2003, 436: 95—100
- [17] Ionescu R, Espinosa E H, Sotter E, Llobet E, Vilanova X, Correig X, Felten A, Bittencourt C, VanLier G. *Sens. Actuators B*, 2006, 113: 36—46
- [18] Huang X J, Sun Y F, Wang L C, Meng F L, Liu J H. *Nanotechnology*, 2004, 15: 1284—1288
- [19] Kong J, Chapline M G, Dai H J. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 1384—1386
- [20] Wong Y M, Kang W P, Davidson J L, Wisitsora A, Soh K L. *Sens. Actuators B*, 2003, 93: 327—332
- [21] Sayago I, Terrado E, Lafuente E, Horrillo M C. *Synthetic Metals*, 2005, 146: 15—19
- [22] Krishna K. *International J. Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2518—2526
- [23] Zhou Z, Gao X P, Yan J, Song D Y, Morinag M. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 9023—9026
- [24] Villalpando-Pérez F, Romero A H, Muñoz-Sandoval E, Martínez L M, Terrones H, Terrones M. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 386: 137—143
- [25] Zhang Y M, Zhang D J, Liu C B. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 4671—4674
- [26] Zhou Z, Gao X P, Yan J, Song D Y. *Carbon*, 2006, 44: 939—947
- [27] Wang R X, Zhang D J, Zhang Y M, Liu C B. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 18267—18271
- [28] Wang R X, Zhang D J, Sun W Q, Han Z, Liu C B. *J. Molecular Structure: Theochem*, 2007, 806: 93—97
- [29] Nakano H, Ohta H, Yokoe A, et al. *J. Power Sources*, 2006, 163: 125—134
- [30] Zhao Q, Nardelli M B, Lu W, Bernholc J. *Nano Lett.*, 2005, 5: 847—851
- [31] Wei B Y, Hsu M C, Su P G, Lin H M, Wu R J, Lai H J. *Sens. Actuators B*, 2004, 101: 81—89
- [32] Su P G, Wang C S. *Sens. Actuators B*, 2007, 124(2): 303—308
- [33] 郭森(Guo M), 方向生(Fang X S), 糜裕宏(Mi Y H), 张孝彬(Zhang X B), 陈裕泉(Chen Y Q). *传感技术学报(Chinese Journal of Sensors and Actuators)*, 2006, 19(4): 953—956
- [34] Da Silva L B, Fagan S B, Mota R. *Nano Lett.*, 2004, 4: 65—67
- [35] Fagan S B, da Silva L B, Mota R. *Nano Lett.*, 2003, 3: 289—291