



新型碳纳米管气敏传感器的研究进展

摘要: 该文综述了新型的单壁碳纳米管 SWNT、多壁碳纳米管 MWNT、多壁碳纳米管阵列气敏传感器的制备、结构特点、气敏性能和未来的发展方向。

关键词: 碳纳米管; 气敏传感器; 现状与发展

中图分类号: TP211.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-883X(2003)10-0001-05

陈长伦
刘锦淮
何建波

一、引言

1991年,日本电气公司教授 S.Iijima^[1]发现了碳纳米管,这种碳纳米管是 90 年代发现的碳家族中第五种同素异形体,由自然界最强的 C-C 共价键结合而成。碳纳米管的结构可看成是由石墨烯卷成的圆筒,碳原子在其表面呈螺旋状排列,特殊情况下可呈扶手椅和锯齿状。根据壁的层数,它可分为单壁和多壁两种;同时,根据特性矢量 (n, m) ,它又分为金属性和半导体性两种:当 $n-m$ 为 3 的整数倍时,其为金属性,其余情况下则为半导体性^[2]。因为特有的力学、电子、化学性质以及准一维管状分子结构和潜在应用价值,碳纳米管已成为化学界的一颗新星,引起了物理学家、化学家、材料学家极大的兴趣,各国皆投入了大量的精力、物力对它的性质、制备、应用进行了一系列的研究,并取得了可喜的成果。

纳米碳管具有中空结构和大的壁表面积,对气体具有很大的吸附能力。由于吸附的气体分子与碳纳米管相互作用,因而改变了它的费米能级的变化,进而引起宏观电阻发生较大改变,通过对电阻变化的测定即可检测气体的成分,因此,碳纳米管可用来制作气体分子传感器。当前, J.Kong 等人^[3]已成功地研究了单根单壁半导体碳纳米管的气敏特性,为一维碳纳米管作为敏感材料构成气敏传感器的研究打开了大门。

二、碳纳米管气敏传感器的研究现状

1、用单壁碳纳米管制作气敏传感器

J.Kong 等人^[3]用化学气相沉积法在分散有催化剂的 SiO_2/Si 基片上制得一根单壁半导体碳纳米管,如图 1 所示。其中,两种金属电极同一根半导体单壁碳纳米管 (S-SWNT) 连接, SWNT 直径 1.8nm,金属电极是由在 20 nm 厚的镍上覆盖一层 60nm 的金构成,最后形成金属 / S-SWNT / 金属结构,该结构呈现出 P 型半导体的性质,其中。现在,用气体检测试验来检测单根 SWNT 在不同气体中电阻的变化。

把一根 SWNT 样品放在一个密封的 500ml 的玻璃瓶中，通入在空气或者氩气中稀释的 NO_2 ($(2 \sim 200) \times 10^{-6}$) 或 NH_3 (0.1%~1%)，得到了单根 SWNT 的 I/V 关系曲线 (如图 2(a)和(b)所示)。

由曲线可知，在 NH_3 气氛中其电导可减小 2 个数量级，而在 NO_2 气氛中电导可增加 3 个数量级。这是因为半导体单壁碳纳米管在置于 NH_3 气氛中时，价带偏离费米能级，结果使空穴损耗导致其电导变小；而在 NO_2 气氛中时，价带向费米能级靠近，结果使空穴载流子增加从而使其电导增加。

由于金属 / S-SWNT / 金属结构类似于空穴作为主要载流子的场效应管，所以当源极和漏极之间的电压一定时，电流随着栅极电压增大而减小 (如图 3 所示)。图 3 中 b 曲线是未通入任何气体的栅电压电流关系曲线，曲线 a 和 c 的栅电压电流关系曲线分别是 NH_3 和 NO_2 气氛中测得的。未通入任何气体时，在栅电压为 0V 时，电流是 $1.5 \mu\text{A}$ ，若通入有 NH_3 的气氛中时，电流则几乎变为 0A。那么，如果测 NH_3 气，我们就将初始栅电压设置在 0V，则由此图可知样品的电导将减小两个数量级。若测 NO_2 气体，先将栅电压设置在 +4V，未通入 NO_2 气

体前则电流几乎为零， NO_2 通入后，电流大大增加，其电导增加了 3 个数量级。这样可以使传感器在复杂的气体环境中具有选择性。

Zettle 研究小组^[4]发现，单壁碳纳米管的电性能与氧气的吸附有很大的关系。当单壁碳纳米管暴露于空气或氧气中时，半导体性的碳纳米管可以转变为金属性的碳纳米管。这不仅说明碳纳米管可以用做传感器的材料，也表明原来在空气中测量到的碳纳米管性能很可能与氧气有关。这就有助于更深刻认识碳纳米管作为气敏传感器敏感材料的气敏机理。

J.Zhao 等人计算了 NO_2 、 O_2 、 NH_3 、 H_2 等气体吸附在单壁碳纳米管壁及管束间电子结构的变化，从理论上说明气体吸附过程改变了碳纳米管中的电荷分布，使之产生波动和转移，从而引起单壁碳纳米管宏观电阻的改变。

J.Kong 等人^[5] 随后又作出了通过 Pt 改性的半导体单壁碳纳米管，其表面有不连续的 Pt 金属薄膜，对 H_2 更加敏感，且 H_2 减少后其电阻又迅速恢复，这种半导体性单壁纳米碳管传感器不但具有更高的灵敏度、选择性，还有可在室温下工作的优点。

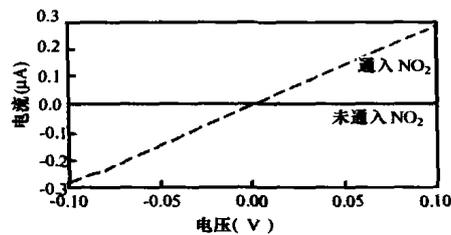
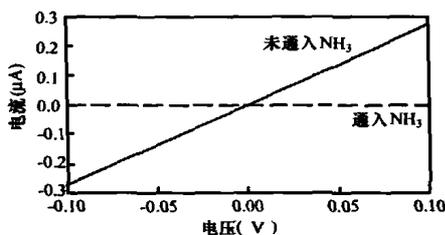


图 1 实验中的金属/S-SWNT/金属结构的原子力显微镜照片

(a) 通入 NH_3 气后，管束电流与电压的关系

(b) 通入 NO_2 气后，管束电流与电压的关系。

图 2 在 NH_3 、 NO_2 气体气氛中半导体单壁碳纳米管电阻特性

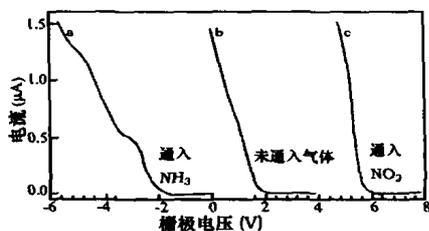
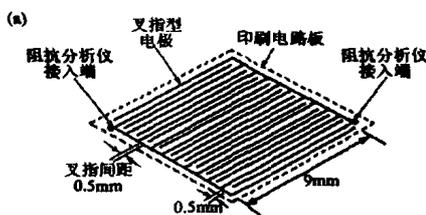
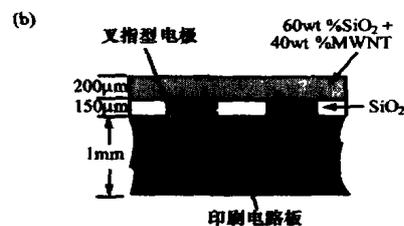


图 3 S-SWNT 的化学门效应



(a) 平板交叉指型电容电极



(b) 传感器横截面示意图

图 4 电容式传感器结构示意图

2、用多壁碳纳米管制作气敏传感器

O.K.Varghese 等人^[6]研究了用多壁碳纳米管(MWNT)制作传感器。他们设计了两种传感器形式：一种是在平面叉指型电容器上覆盖一层 MWNT/SiO₂ 薄膜的结构，称其为电容式传感器；另一种为 MWNT 弯曲电阻式，是用光刻的办法在附在硅衬底上的 SiO₂ 膜上刻出一条弯曲的槽，然后在 SiO₂ 上利用化学气相沉积法生长 MWNT，称为电阻式传感器。

(1) 用多壁碳纳米管制作电容式传感器

首先用高温热解法^[7]在石英管壁上得到 MWNT。然后用平板叉指型电极和 MWNT/SiO₂ 复合材料在印刷电路板上制作传感器。作为敏感材料的 MWNT/SiO₂ 复合材料，制作方法是：刮下在石英管壁上可用的 MWNT，用超声波浴法把它们分散在甲苯中，然后用异丙醇清洗并干燥，最后将 MWNT 分散到一个由 20% 的纳米 SiO₂ 颗粒分散到水中形成的 SiO₂ 体系中。MWNT/SiO₂ 复合材料中 MWNT 与 SiO₂ 的干重量比是 2:3。

电容式传感器的结构如图 4 所示。现将传感器放在一个密封的 60cm³ 气室中进行阻抗测试。选用氩气作为载流气体，总的流速是 1000sccm，用主流控制器控制测试气体的压力，用一个 Hewlett Packard 4192A 阻抗分析仪进行阻抗测量。在

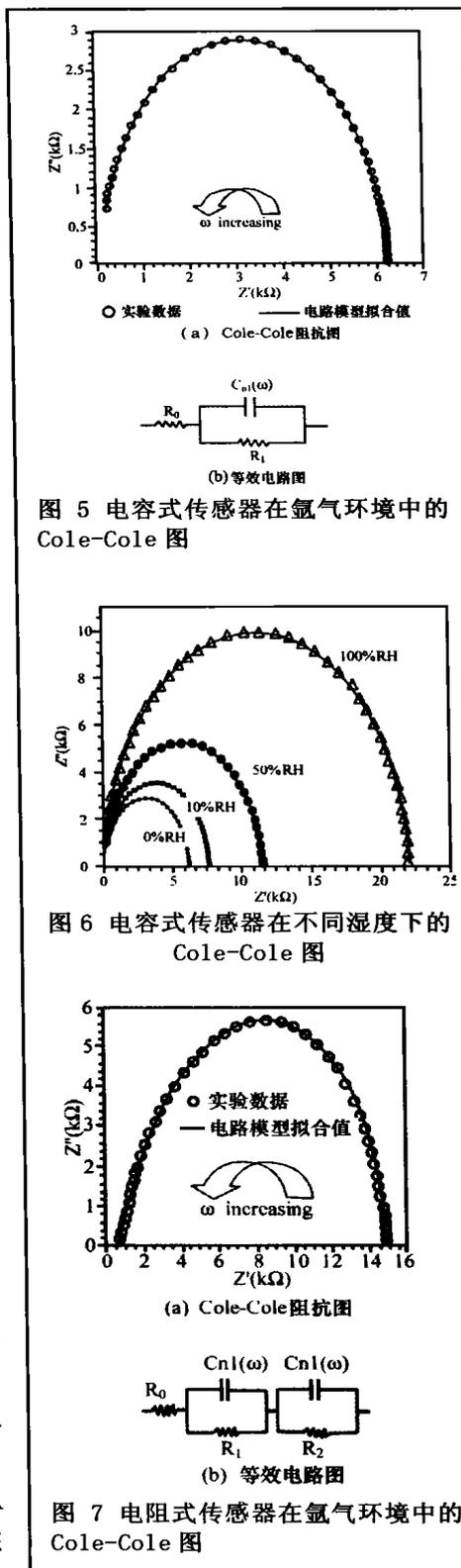


图 5 电容式传感器在氩气环境中的 Cole-Cole 图

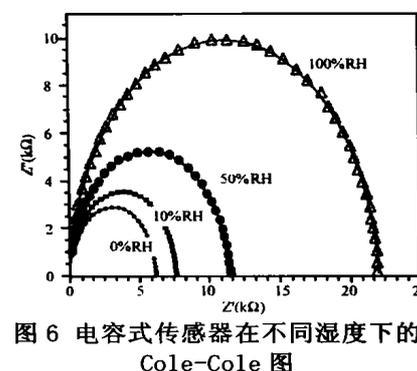


图 6 电容式传感器在不同湿度下的 Cole-Cole 图

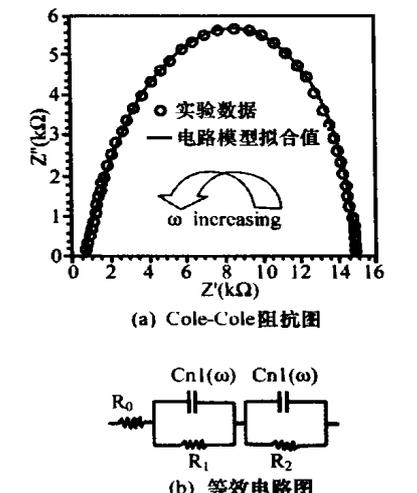


图 7 电阻式传感器在氩气环境中的 Cole-Cole 图

每次测量之前，为除去化学吸附的分子，须将传感器在真空中加热，保持温度 100℃ 1 小时。最后测得的阻抗 Z 被分成两部分：实部 Z' 和虚部 Z''，据此构成了 Cole-Cole 阻抗图（如图 5）。

图 5 中，R₀ 表示一个不依赖于频率变化的欧姆电阻，R₁ 表示不依赖于频率变化的电阻，R₁ 与一个依赖于频率变化的电容 C_{n1}(ω) 并联。

在图 6 中，随着湿度增加，Cole-Cole 阻抗图圆弧的直径也有较大改变。从这种变化可知电容式传感器对某一气体或湿度是敏感的。另外，电容式传感器对 CO₂ 也比较敏感，C.A.Grimes 等^[8]人成功利用电容式 MWNT 传感器实现了对 CO₂ 的监测。

(2) 用多壁碳纳米管制作电阻式传感器

电阻式传感器是用热氧化法在 Si 衬底上生长一厚层的 SiO₂，然后用光刻法制作出总长约 45cm、臂宽约 350μm、臂间隙为 290μm 的弯曲槽，这样，通过控制反应物剂量就可使纳米管生长在 SiO₂ 层上而不在 Si 衬底上生长。电阻式传感器的 Cole-Cole 图（图 7(a)）与电容式传感器的图类似，等效电路如图 7(b) 所示，两个随频率变化的电容分别与电阻 R₁、R₂ 并联，再与 R₀ 串联在一起。此外，电阻式传感器也可制成湿敏传感器。

上述两种传感器都对 NH₃ 比较敏感，在对 NH₃ 的探测中，它们的电阻和灵敏度几乎是完全的

线性变化, 因此可做氨气的剂量计。随着氨气浓度的增加, 此类传感器的响应时间达 2-3min, 但工作前需要在真空中加热并保持温度在 100℃, 并且好几天才可以恢复。

3、多壁碳纳米管阵列制作传感器

2003 年 7 月 10 日出版的英国科学杂志《自然》上报道美国伦斯勒工业学院(Rensselaer Polytechnic Institute) 材料科学工学系 Pulichel M.Ajayan 教授与机械工学系 Nikhil Koratkar 副教授的联合研究小组使用碳纳米管阵列成功开发出了微型气体传感器样品, 该样品能够非常灵敏地定量及定性分析大气中的各种气体。

该传感器结构非常简单(图 8^[9]), 制作方法是: 首先利用 CVD(化学气相沉积法)在硅板上生成 MWNT 阵列——每个 MWNT 的直径约 25~30nm, 长约 30μm, 各 MWNT 分别以大约 50nm 的间隔排列, 再在 MWNT 两端加上厚约 180μm 的绝缘玻璃板, 最后用铝膜覆盖起来, 制成气体传感器。图 8 所示的传感器尺寸为: 宽约 20mm, 长约 20mm, 厚约 700μm。

利用气体传感器测定周围的气体成分时, 以 MWNT 端为阳极(+), 铝膜端为阴极(-), 施加直流电压。在 MWNT 顶端, 很低的电压就会产生强电场, 从而在周围离子化气体中发生介质击穿(Dielectric Breakdown)现象。试验结果显示, 发生介质击穿时的电压因气体种类的不同而明显不同, 因而可以进行定性分析(图 9a)。而且从图中可看出, 可分析的气体种类范围很广, 甚至包括氩气(Ar)和氦气(He)等惰性气体。另外, 介质击穿电压尽管不取决于气体浓度, 但已经知道的是所产生的电流值与浓度对数呈正比(图 9b), 这一结果表明气体能够被定量分析。

三、碳纳米管气敏传感器的发展方向

用一维碳纳米管作为敏感材料构成的气敏传感器具有常规传感器不可替代的优点: 一是纳米固体材料具有庞大的界面, 提供了大量气体通道, 从而大大提高了灵敏度; 二是大大降低了传感器工作

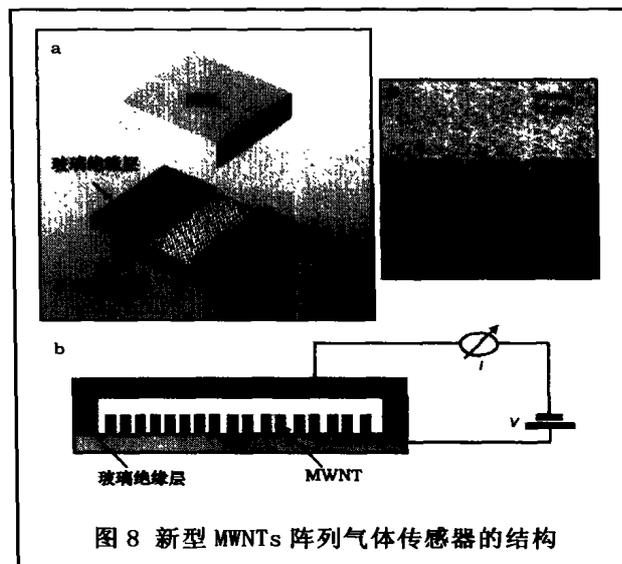


图 8 新型 MWNTs 阵列气体传感器的结构

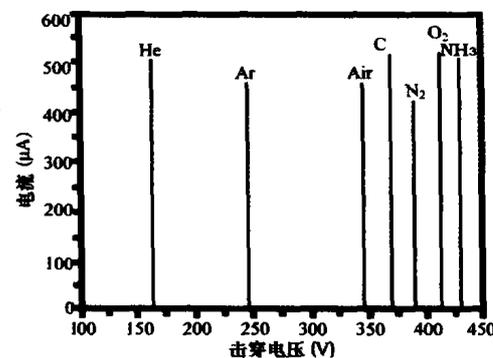


图 9 (a) 测定对象气体成分与介质击穿电压之间的关系

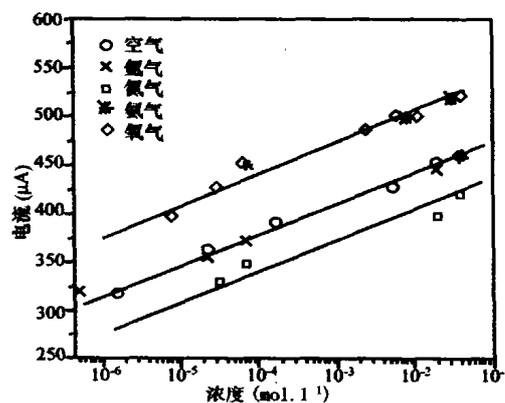


图 9 (b) 气体浓度与电流值之间的关系



温度；三是大大缩小了传感器的尺寸^[10]。因此，它在生物、化学、机械、航空、军事等方面具有广泛的发展前途。

用碳纳米管去修饰电极，可以提高对 H⁺ 等的选择性，从而制成电化学传感器。利用碳纳米管对气体吸附的选择性和碳纳米管的导电性（不同温度下吸附氧气可以改变碳纳米管的导电性），可以做成气体传感器。纳米敏感材料具有小的表面积，表面能很大，容易聚集成团，影响了其原有的特性，把纳米级光敏、湿敏、气敏、压敏等材料与碳纳米管组装，可以制成纳米级的各种功能传感器。

在纳米技术中，纳米器件的研究水平和应用程度标志着一个国家纳米科技的总体水平^[11]，而碳纳米管传感器恰恰就是纳米器件研究中的一个极其重要的领域。当然，在碳纳米管传感领域中尚存在很多问题，比如，碳纳米管制作技术不成熟，其性能不尽人意，用碳纳米管做的气敏传感器恢复时间较长等等。另外，单壁碳纳米管合成时生成的是金属性质管和半导体性质管的混合物，目前的制备方法尚不能生成完全半导体性质的纳米管，由于金属性管没有任何作用，故进行系统性的研究是很困难的。而且，还没有发现在复杂的气体环境下为使纳米管表面具有选择性而对纳米管进行表面修饰的灵活方法^[12]。这些问题虽然复杂，但随着碳纳米管技术的进一步发展，必将会被很好的解决，碳纳米管传感器亦将获得巨大的发展。

参考文献：

- [1] Iijima S. Material Science: The Smallest Carbon Nanotube[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] Dresselhaus M.S. Nanotechnology: New Tricks With Nanotubes[J]. Nature, 1998, 391: 19-20.
- [3] Kong J. Franklin N.R. Zhou C. et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors[J]. Science, 2000, 287: 622-625.
- [4] Collin P.G. Bradley K. Ishigami M. Zettle A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes[J]. Science 2000, 287: 1801-1804.
- [5] Kong J. Chapline M.G. Dai H.J. Functionalized Carbon Nanotubes For Molecular Hydrogen Sensors[J]. Adv Mater, 2001, 13(18): 1384.

- [6] Varghese O.K. Kichambre P.D. Gong D. et al. Gas Sensing Characteristics Of Multi-Wall Carbon Nanotubes[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 81: 32-41.
- [7] Andrews R. Jacques D. Rao A.M. et al. Continuous Production Of Aligned Carbon Nanotubes: A Step Closer To Commercial Realization[J]. Chem. Phys. Lett., 1999, 303: 467-474.
- [8] K.G. Ong, C.A. Grimes, A Carbon Nanotube-Based Sensor For CO₂ Monitoring[J]. Sensors 2001, 1: 193-205.
- [9] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, et al. Miniaturized Gas Ionization Sensors Using Carbon Nanotubes[J]. Nature 2003, 424: 171-174.
- [10] 张立德. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 486-487.
- [11] 白春礼. 中国纳米科技研究的现状及思考[J]. 物理, 2002, 31(2): 65-70
- [12] Y. Cui, Q.Q. Wei, H. Park, et al. Nanowire Nanosensors For Highly Sensitive And Selective Detection Of Biological And Chemical Species[J]. Science 2001, 293(8): 1289-1292.

Recent Development Of Novel Carbon Nanotube Gas Sensitivity Sensors

Abstract: The preparation, structure and gas sensitivity characteristic of novel gas sensitivity sensors which are made of single-wall carbon nanotube, multi-wall carbon nanotubes and multi-wall carbon nanotubes arrays are introduced in this paper. The future research trend was also discussed.

Keywords: carbon nanotube; gas sensitivity sensors; development

作者简介：

陈长伦：合肥工业大学化工学院硕士生。

联系电话：0551-5591132 邮编：230031

Email: changlunchen@sohu.com

刘锦淮：中国科学院合肥智能机械研究所研究员，博士生导师，长期从事气敏材料研究。

何建波：合肥工业大学化工学院教授，硕士生导师，长期从事电化学研究。

本文编辑 李晓延 读者服务卡编号 001□