

摘 要

本文主要研究了碳粉掺杂聚合物的气体化学阻抗传感器及由其组成的传感器阵列的优化、构建及应用。主要包括 3 部分内容：

(1) 以甲苯、水蒸气作为目标分析物考察了电极间距、敏感膜厚度、敏感膜组成、频率对碳粉-PECH (polyepichlorohydrine) 为敏感膜的化学阻抗传感器的影响, 同时采用压电法测定了碳粉对吸附的贡献。综合了各种响应因子, 得出了最优传感器的条件是电极间距 1.50 mm, 碳粉含量 52.3 wt%, 频率 150 KHz, 敏感膜厚度(以电阻值表示) 200-1000 Ω 。

(2) 使用该传感器对大量可挥发性有机气体 (VOCs) 进行了测试, 结果显示具有良好的线性关系。同时也考察了湿度对传感器的影响, 在高湿度下电阻电容响应模式是不同的。使用 Neugebauer 和 Webb 模型对电阻响应模式进行了新的解释, 对其在高湿度下的电阻对水和有机气体的负响应进行了发展性的解释。对电容响应机理也作了解释, 指出电容响应主控因素是膨胀而非传统认为的介电常数, 只有在很高的湿度下, 如 65% RH 时介电常数的影响才能看到。

(3) 采用 5 种聚合物 PIB(poly-isobutylene)、OV-25(poly-phenylmethylsilicone)、PECH、PU(polyurethane)、POTT(poly (3-octylthiothene-2, 5diyl)) 和碳粉构成的复合物做敏感膜构成一个 5 电极的传感器阵列, 经过测试, 筛选出一个由 PECH、PU、POTT 碳粉复合物三电极构成的传感器阵列。用该阵列对四种不同极性的可挥发性有机物正庚烷、甲苯、二氯甲烷、乙醇进行了测定, 并采用化学计量学方法主成分分析 (PCA) 对其进行了分类, 同时也采用主成分回归 (PCR) 和偏最小二乘 (PLS) 对由正庚烷、甲苯、二氯甲烷混合物进行了分析, 得到了比较理想的结果。

关键词：气体化学阻抗传感器；传感器阵列；碳粉掺杂聚合物；电阻电容响应机理；Neugebauer 和 Webb 模型；化学计量学方法

Abstract

Chemiresistor sensors and sensor array were fabricated with carbon black(CB)-doped insulator composites as sensing interface, and applied for the analysis of volatile organic compounds(VOCs) and VOC mixtures. The main work is as below:

(1) The sensor parameters including the film thickness, interdigital electrode gap, membrane compositions, and signal frequency were optimized with toluene and water vapor as target. The optimum parameters are: electrode gap: 1.50mm, weight percent of CB: 52.3 wt%, signal frequency: 150 kHz, coating thickness represented as resistance: 200-1000 Ω . The contribution of CB to the absorption was also tested using QCM.

(2) A serial of VOCs were analyzed with the as-prepared sensor, and both the resistance and the capacitance responses were measured. A good linearity was obtained. The humidity effect on sensor responses was investigated. The results show that at high humidity, the resistance and capacitance response mode is different. The response mechanism was illustrated using Neugebauer and Webb theory. Based on our results not the permeability change resulting from the sorption but the film swelling governs the capacitance change at low humidity. Only at humidity over 65%, the permeability change contributes to the capacitance response.

(3) The mixtures of CB with 5 kinds of polymers (PIB (polyisobutylene) , OV-25(polyphenylmethylsilicone),PECH(polyepichlorohyron),PU(polyurethane), POTT(poly(3-octylthiothene))) were tested as the sensing interface, and three (PECH, PU, POTT) among them were finally chosen to construct a sensor array. The sensor array was employed to detect 4 kinds VOCs, including heptane, toluene, dicloromethane and ethanol. Chemometrics methods such as Principle Compounds Analysis (PCA), Principle Compounds Regression (PCR), Partial Least Squares (PLS) were used to classify and recognize these VOCs as well as their mixtures.

Key words: chemiresistor, sensor array, carbon black-doped polymer, resistance and capacitance response, chemometrics

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的科研成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：郭宗瑞

日期：05年7月1日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密□，在_____年解密后适用本授权书。

2、不保密□。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：郭宗瑞 日期：05年7月1日

导师签名：蔡青云 日期：05年7月2日

第 1 章 绪 论

随着我国国民经济的快速发展和国家安全的需要,及时、准确地对易燃、易爆、有毒、有害气体进行检测、预报和自动控制,是煤炭、石油、化工、电力、国家安全部门等急待解决的重要课题。同时,随着人们生活水平的提高,家用燃料结构的改变,交通运输事业的发展,工厂废气物的排放,人类对净化生态环境的需要,要求能够开发出性能优良、方便耐用、小型多功能的新型气体检测装置。传感分析技术由于其低能耗、低成本、检测快速、操作简单,易实现小型化、远程分析、在线现场分析等特点,在近半个世纪内获得了高速发展。

1.1 气体传感器研究现状

在气体传感器中,有几类传感器研究的比较成熟,其中有很多类产品已经投放到市场。表 1.1 列出了这几种常见的传感器:

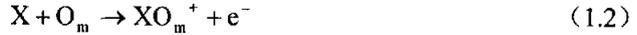
表 1.1 几种比较重要的常见的气体传感器

| 传感器类型 | 响应原理 | 灵敏度 | 优点 | 缺点 |
|----------------------|---------|-------------|---------|-----------|
| 金属氧化物传感器 (MOS) | 电导变化 | 5-500 ppm | 价廉易得 | 高温操作 |
| 场效应管传感器 (FET) | 电容电荷耦合 | ppb | 易做成集成电路 | 气味反应物要透过栅 |
| 有机金属半导体和导电 聚合物传感器 | 电导变化 | 0.1-100 ppm | 室温测定 | 湿度干扰严重 |
| 石英微天平 (QCM) | 压电 | 1.0 ng | 质量响应 | 界面行为复杂 |
| 表面声波传感器 (SAW) | 压电 | 1.0 pg | 响应灵敏 | 界面行为复杂 |
| 光纤传感器 | 荧光、化学发光 | ppb | 抗电噪声能力强 | 受光源限制 |

1.1.1 金属氧化物气体传感器

氧化物半导体传感器是由半导体氧化物,如 SnO_2 、 ZnO 等为敏感材料构成的。 SnO_2 、 ZnO 中的多数载流子为电子。这种类型的传感器响应机理可用二个公式来

表示:



在敏感膜表面上吸附 O^- , O^{2-} , O_2^- 离子, 形成一个空间电荷层, 如公式 (1.1), 电荷层的厚度与周围环境中的氧浓度有关。当其表面吸附还原性气体, 如 H_2 时, 还原性气体反应产生电子如公式 (1.2), 导致电导增加; 反之, 吸附氧化性气体, 如 NO_2 时, 消耗电子, 导致电导下降。表面发生的反应是一个复杂的催化动力学过程, 受表面状态及晶体结构影响。传感器的响应速度受制于氧化还原反应的速度, 其恢复速度受制于扩散过程。为了提高传感器的响应速度和灵敏度, 传感器一般在高温下 ($200 \sim 500^\circ C$) 工作。掺入微量的 Pt、Pd 等金属元素可以提高传感器的选择性和灵敏度。

此传感器结构有两种类型: 烧结型和厚膜型。烧结型传感器就是在陶瓷管上印刷两个测量电极, 然后涂上一层敏感材料的料浆在高温下烧结而成。厚膜型传感器就是在普通双线平行电极或叉指电极印刷一层敏感膜制成。两种传感器工作时都需要加热装置以提高响应速度和灵敏度。

目前商品氧化物半导体传感器多用于有毒有害和爆炸性气体报警及检漏, 如 $CO^{[1]}$ 、 NO 、 $NO_2^{[2-4]}$ 、 $NH_3^{[5-6]}$ 、 $H_2^{[7-8]}$ 等气体的报警、煤气泄漏报警及一些天然气测定、气味鉴别、氧化物半导体传感器具有性能稳定、使用寿命长、制作工艺简单、成本低等优点。这种传感器是目前市场上用到的最为广泛的传感器, 因为不受水蒸汽的干扰, 其唯一的不足就是需要在高温下工作。

1.1.2 场效应管气体传感器

场效应管是由 2 个 P-N 结构成的半导体元件。单纯的硅是非导体, 在其中掺入缺电子元素 B 时, 构成 p-型半导体, 其多数载流子为空穴; 掺入富电子元素 P 时, 构成 n-型半导体, 其多数载流子为电子。p-型 Si 作为基体材料, 两个 n-型硅区构成场效应管的源极 (接直流电源的负极) 和漏极 (接直流电源的正极)。源极和漏极之间的区域称 n-沟道区, n-沟道区上沉积一层金属电极构成栅极。它和 p-型 Si 基体材料之间由一层绝缘材料 (SiO_2 或/和 Si_3N_4) 阻断。加在栅极与基体之间的偏置电压称栅极电压 V_G 。当 $V_G = 0$ 时, n-沟道阻断, 漏极电流 $I_D = 0$ 。当 V_G 达到其阈值时, 在 p-型半导体的 n-沟道区产生双电层或称耗尽层, n-沟道导通。在源极-漏极电压作用下, 电子由源极流向漏极, 得电流 I_D 。耗尽层深度随栅极电压 V_G 增加而增加, 因此, 电流 I_D 的大小由栅极电压 V_G 决定。

气体在栅极上的吸附可以改变栅极电位, 栅极电位变化同吸附物质的量大小有关, 检测栅极电位变化就可以测出吸附物质浓度的大小。以不同的材料代替栅

极, 可获得不同响应性能的气体传感器^[9-12]。以金属钯 (Pd) 作栅极可制得 H₂ 气体场效应管传感器^[13], 检测下限可达 1 ppm。Pd/MOSFET 传感器同时对 NH₃, CO 等还原性气体有响应。在金属氧化物膜上涂上 2~40 nm 厚的多孔性铱 (Ir) 作栅极可制得 NH₃ 气体场效应管传感器, 检测下限 1 ppm。以电解质溶液作栅极, 可制备离子选择性场效应管传感器 (ISEFT)。用有机膜代替栅极, 可制备化学场效应管传感器 (CHEMFET)。也有人用碳粉掺杂的聚合物来代替栅极获得了对挥发性有机气体的灵敏响应^[14]。此类传感器优点在于其制造工艺能和半导体制造工艺融合在一起, 便于阵列化、集成化。

1.1.3 压电石英微天平及表面声波气体传感器

物质受机械力作用在其表面产生电荷的现象称压电效应; 相反, 物质受电场作用产生机械形变的现象称逆压电效应。具有压电效应的物质称为压电材料。化学或生物声波传感器中主要使用压电石英晶体和铌(钽或镓)酸锂单晶。在压电晶体上施加交变电场时, 晶体产生机械振动。当交变电场频率等于晶体固有振动频率时, 振动能量最高, 产生共振。晶体的共振频率除决定于该物质本身性质外, 还受周围环境的影响, 如温度、负载质量、溶液粘密度及介电性质等。利用这些性质可开发出各种用途的物理、化学和生物声波传感器。最常用的气相化学声波传感器有体声波传感器和表面声波传感器。

体声波传感器由 AT-切压电石英晶片和真空沉积在晶片两面的一对金属激励电极组成。共振波在两金属电极间作剪切振动, 共振波能量分布于两电极之间的晶体内。表面声波传感器的激励电极由两对叉指电极 (Interdigital transducer, IDT) 组成。其中一对 IDT 为发射极, 通过逆压电效应激发声表面波; 另一对为接受极, 通过正压电效应将声表面波能量转换成电信号输出。共振波能量集中在晶体表面。由于环境是通过与传感器相接触的界面影响其共振波的能量与频率, 因此表面声波传感器具有较高的灵敏度。

体声波传感器、表面声波传感器的响应均为质量响应, 其定量关系可由索氏公式导出:

$$\Delta f = -2.26 \times 10^{-6} f_0^2 \cdot \Delta m \quad (1.3)$$

此式中, Δf , Δm 分别表示由于晶体吸附分析物引起晶体振动频率和质量的变化; f_0 表示晶体的基频; -2.26×10^{-6} 是一个与晶体弹性模量和密度有关的常数。

用做化学传感器时, 在其表面修饰一层化学敏感膜, 通过测定敏感膜与目标分子结合引起的频率变化进行分析。频移与目标物浓度在一定范围成线性关系, 并有很高的灵敏度。对体声波传感器, 检测下限为 ng 级; 对表面声波传感器, 检测下限为 pg 级。

此类传感器可通过改变敏感膜涂层来检测绝大部分气体，包括常见大气与环境无机、有机污染物的监测以及水蒸气、CO₂、氢气、氙气的检测^[15]。压电传感器具有很高的灵敏度，涂层主要是各种聚合物和色谱液固定相^[15]。

1.1.4 光纤气体传感器

光纤传感器是根据固定在光纤上的分析试剂（R）与环境中被测定物质的作用对光性质（频率，强度）的影响或产生化学发光等而设计的，其分析测定的原理基础有很多种，包括荧光强度和寿命、极化程度、光谱、波长、吸收和反射。典型的光纤传感器是由在光纤探头上涂敷光指示剂的光纤组成。通过在光纤探头上涂敷各种各样的分析物可以单一检测某种目标分析物或一系列分析物。光分析中使用的大多数分析试剂可用作光纤传感器的敏感试剂。由于光线在光纤中传播时其衰减极其微小，光纤传感器特别适合于远程分析。光纤传感器具有较高的灵敏度和较低的检测限。可以采取将染料分子吸附在铝或硅胶颗粒表面上，然后再将这些颗粒用聚合物固定在光纤探头上提高灵敏度^[16]；另一种提高灵敏度的方法就是把各种低水平的响应加合^[17-18]，该类传感器优点之一就是具有很强的抗电噪声的能力。

1.1.5 有机金属半导体气体传感器和导电聚合物气体传感器

对气体传感器而言，在一个普通双线平行电极或叉指电极（5-30 μm 宽），上沉积一层敏感膜，通过敏感膜与分析物的相互作用进行检测是一种经典的测试方式。最常用的测量物理量有两个：电阻和电容，也有一些不常用到的量如：阻抗、电抗、电感、导纳、电纳、电导、相角、品质因数、损耗因数等，这些参量多是用在液相环境中，而在气相的应用只是少数^[19]。这些量可以通过公式转换，最终转换为阻抗的形式，因而统称为阻抗传感器。以上讨论的几种传感器中，金属氧化物传感器、有机金属半导体传感器、导电聚合物传感器皆属阻抗传感器的范畴。该类传感器有着如下一些优势：体积小、功耗低、响应快、灵敏度高、易集成、易阵列化、制备技术简单、易工业化、测试设备简单等。如果以直流电阻为参量，则只需要一普通万用电表或简单电阻测量装置，测试电路简单，易于和 PC 机连接，因此在研究和实际应用中备受青睐。在市场化了的传感器中，大多以金属氧化物半导体做敏感材料。例如 SnO₂、ZnO 等，后来为了满足市场以及科研的需要，更多的材料被研究作为传感器敏感材料。例如各种稀土金属的氧化物，In₂O₃、GaO、TiO₂ 等；导电聚合物，如导电聚合物聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等^[20-22]，以及掺杂导电粒子如碳粉等具有核壳结构的导电聚合物；掺有金属盐离子的聚合物电解质；经过稳定剂稳定的具有核壳结构的纳米有机金属半导体，如硫醇^[24-25]、柠檬酸盐^[26]等稳定化的纳米金。它们响应机理不同，响应特性也有所不同。现在对有机金属半导体气体传感器和导电聚合物气体传感器做一下介绍。

此类传感器可通过改变敏感膜涂层来检测绝大部分气体,包括常见大气与环境无机、有机污染物的监测以及水蒸气、CO₂、氢气、氧气的检测^[15]。压电传感器具有很高的灵敏度,涂层主要是各种聚合物和色谱液固定相^[15]。

1.1.4 光纤气体传感器

光纤传感器是根据固定在光纤上的分析试剂(R)与环境中被测物质的作用对光性质(频率,强度)的影响或产生化学发光等而设计的,其分析测定的原理基础有很多种,包括荧光强度和寿命、极化程度、光谱、波长、吸收和反射。典型的光纤传感器是由在光纤探头上涂敷光指示剂的光纤组成。通过在光纤探头上涂敷各种各样的分析物可以单一检测某种目标分析物或一系列分析物。光分析中使用的大多数分析试剂可用作光纤传感器的敏感试剂。由于光线在光纤中传播时其衰减极其微小,光纤传感器特别适合于远程分析。光纤传感器具有较高的灵敏度和较低的检测限。可以采取将染料分子吸附在铝或硅胶颗粒表面上,然后再将这些颗粒用聚合物固定在光纤探头上提高灵敏度^[16];另一种提高灵敏度的方法就是把各种低水平的响应加合^[17-18],该类传感器优点之一就是具有很强的抗电噪声的能力。

1.1.5 有机金属半导体气体传感器和导电聚合物气体传感器

对气体传感器而言,在一个普通双线平行电极或叉指电极(5-30 μm宽),上沉积一层敏感膜,通过敏感膜与分析物的相互作用进行检测是一种经典的测试方式。最常用的测量物理量有两个:电阻和电容,也有一些不常用到的量如:阻抗、电抗、电感、导纳、电纳、电导、相角、品质因数、损耗因数等,这些参量多是用在液相环境中,而在气相的应用只是少数^[19]。这些量可以通过公式转换,最终转换为阻抗的形式,因而统称为阻抗传感器。以上讨论的几种传感器中,金属氧化物传感器、有机金属半导体传感器、导电聚合物传感器皆属阻抗传感器的范畴。该类传感器有着如下一些优势:体积小、功耗低、响应快、灵敏度高、易集成、易阵列化、制备技术简单、易工业化、测试设备简单等。如果以直流电阻为参量,则只需要一普通万用电表或简单电阻测量装置,测试电路简单,易于和PC机连接,因此在研究和实际应用中备受青睐。在市场化的传感器中,大多以金属氧化物半导体做敏感材料。例如SnO₂、ZnO等,后来为了满足市场以及科研的需要,更多的材料被研究作为传感器敏感材料。例如各种稀土金属的氧化物,In₂O₃、GaO、TiO₂等;导电聚合物,如导电聚合物聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等^[20-22],以及掺杂导电粒子如碳粉等具有核壳结构的导电聚合物;掺有金属盐离子的聚合物电解质;经过稳定剂稳定的具有核壳结构的纳米有机金属半导体,如硫醇^[24-25]、柠檬酸盐^[26]等稳定化的纳米金。它们响应机理不同,响应特性也有所不同。现在对有机金属半导体气体传感器和导电聚合物气体传感器做一下介绍。

对有机金属半导体气体传感器和导电聚合物气体传感器做一下介绍。

有机金属半导体气体传感器主要是指在普通电极或叉指电极上沉积一层有机稳定剂稳定的金属纳米粒子而形成的传感器,对挥发性有机气体具有很高的灵敏度(可达几个 ppm^[27])和较高的稳定性,因而受到广泛的关注^[28-32]。沉积的这层金属纳米粒子近年来研究的比较多的是硫醇稳定的金纳米粒子^[33-34]。此种核-壳结构的纳米粒子形成的敏感膜在吸附被测试气体后,会膨胀,从而引起电阻上升。不同的物质响应能力不同,这主要是分析物在壳层物质中的分配系数不同引起的。因此改变壳层结构可以改变敏感膜的响应能力,zhang 和 Evans 等采用末端羟基和甲基的硫醇单分子包裹的金纳米粒子作为敏感膜用于 VOCs 分析,得到完全不同的两种响应模式^[35-36]。这和色谱中分离不同的物质需要换极性不同的柱子是非常相似的。

导电聚合物传感器和有机金属半导体传感器相似,也是在普通电极或叉指电极上沉积一层导电聚合物作敏感膜而形成的传感器。导电聚合物有两种类型:本征导电高分子,如聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺,为了提高导电性,一般在导电聚合物里掺杂一些碘^[37]和盐类如磺酸钠盐^[38]、盐酸^[39]、丙烯酸^[40]等物质。此类物质优点是可以通过化学和电化学聚合产生许多类型聚合物;灵敏度可通过改变聚合条件和反离子电荷补偿调节,可以兼容生物材料,制备过程可通过电化学沉积和溶解后再沉积等手段完成。此类物质缺点在于易受湿度干扰,操作环境要求严格。对于本征导电高分子,其响应机理为分子本身的偶极作用和自由电子的传输,掺杂盐类或碘等物质则是增加物质的导电性。另一种类型为掺杂导电颗粒的绝缘聚合物的复合物,如在一般高分子中掺杂碳粉^[41-47]、本征导电聚合物^[48]等,也能获得低阻抗响应性能良好的敏感膜。对于此类传感器,其响应机理则为敏感膜膨胀引起导电粒子之间距离改变而导致电阻的改变。这一点和有机金属半导体敏感膜的响应机理是相同的,只不过核-壳材料不同而已。

导体微粒掺杂的复合物可以获得较大的介电常数^[49]和可调的电阻率,因而被很多研究者用作电容器的介电材料和阻抗传感器的敏感材料。其中,因为碳粉的稳定性和原料来源的便宜性加之聚合物的选择的广泛性而使得碳粉掺杂的聚合物复合物被广泛采用^[41-47, 50-51]。在这个敏感膜结构中,碳粉的作用从电阻的角度看,是传输电子;而从产生高介电常数的角度看则是提供极化子;碳粉周围的绝缘聚合物则提供对目标分析物的选择性。除了碳粉外,聚合物掺杂的导电物质还有本征导电聚合物^[48],但远不及碳粉应用的广泛。

对碳粉掺杂的聚合物传感器,国内外许多科研机构进行了广泛深入的研究。California 科技研究所的 Mark C.Lonergan 等发表了第一篇关于碳粉-聚合物气体传感器的文章^[45],这篇文章考察了碳粉含量对传感器响应性能的关系,认为传感器的相对灵敏度与碳粉含量成反比。此外,通过采用不同的聚合物作敏感膜材料,测试了其作为传感器阵列的可能性。该实验室的其他人员通过聚合物的混合^[52]

在聚合物中添加增塑剂^[53]采用手性聚合物^[50]等手段制备了许多选择性不同的传感器,而且还获得了仅对酸性物质敏感而对水和非酸性物质不敏感的碳粉复合物传感器^[54]。膜厚同响应时间的关系^[46],温度和湿度对传感器的影响^[46],传感器的响应机理^[45, 55]以及一种由电荷因素引起的特殊响应^[54]也都被这个实验室考察过。该实验室更重要的工作是对传感器阵列的研究,利用碳粉复合物传感器阵列对单组分^[45, 55]、混合组分^[45, 52-53, 55]以及性质相似组分^[47]进行了分类鉴别,并得到了一个只与目标检测物和传感器敏感膜特性有关,可用作对目标分析物进行定性鉴别的物理量^[54]。Brett J. Doleman 对三种化学阻抗传感器阵列: SnO₂ 阵列传感器、本征导电聚合物传感器阵列、碳粉复合物传感器阵列的性能进行了比较^[44],认为碳粉复合物阵列传感器比其他两种拥有更强的分析能力。此外,中山大学的胡继民等人采用低碳粉含量(3.5 wt%)的聚氨酯获得了具有广泛响应能力的敏感膜^[56]。

导电颗粒掺杂的复合物除了具有阻抗敏感特性之外还有一个特性,那就是具有非常大的介电常数。Kundu 和 Chakravorty 发现,将 208 nm 的银纳米粒子在低分散系数情况下分散到钛锆酸铅(PZT)里可获得很大的介电常数^[49],更小的粒子虽然拥有更高的分散度,但只能获得较低的介电常数。导电粒子的大小可以调节复合物的介电常数,它被很多研究者作为介电材料,而用之作为气体传感器敏感膜测定电容响应的报道却很少见。气体化学电容传感器是采用聚合物膜作敏感膜依据目标分析物介电常数大小测定其响应,而用导电粒子掺杂复合物膜作为敏感膜则是一个挑战。本实验室曾经做过几个纳米大小的金纳米粒子做气相传感器涂层测定对有机气体和水的电容响应,可惜它只对介电常数较大的水有响应,而对有机气体却无响应。

1.1.6 传感器阵列

传感器阵列是一种能够对目标分析物进行模式识别或指纹识别的检测器件,它和化学计量学的手段结合用以仿生动物的嗅觉器官,从而制造出一种新的气体检测装置—电子鼻。

哺乳动物的鼻子是一种非常灵敏也非常复杂的嗅觉器官,如人类嗅觉能够识别和区分含量低至 10^{-12} 级的易挥发不同分子结构的化合物,因此在化妆品、食品饮料和环境控制等许多领域也依靠人的感觉进行测试;嗅觉非常发达的警犬则是警察破案经常依靠的工具。但在一些工作环境恶劣的场所,例如毒性较大的条件下,哺乳动物的嗅觉器官则极大受到限制,而仿照动物鼻子研制出来的电子鼻却可以超越这种限制,轻而易举的完成任务。因此,仿生学电子鼻的研究在国内外引起广泛的兴趣。

电子鼻是由化学传感器阵列组成的电子仪器,通过传感器的部分选择性和系

统的模式识别功能，来识别简单或复杂气味。

电子鼻的分析对象，可分为三类：有毒气体，挥发性有机物和与食品有关的物质。在这三类样品中，前两者是对人体有害，不可能靠人或动物的鼻子去分析鉴别；后一种则是人们的日常生活食品，虽然可以用人鉴别，例如高级品酒师，或是化妆品高级鉴定师，但用来进行常量分析却并不经济。而采用诸如气相色谱、高效液相色谱、质谱、核磁等仪器检测又需要繁琐的样品前处理过程，极不方便也不经济。而电子鼻本身的特点使它可以避开这些劣势，轻松的完成任务。

电子鼻的优点：

电子鼻可以几小时、几天、甚至几个月的连续实时检测环境的气味状况，特别适用于工业生产和环境检测。

复杂环境中个别分子浓度的定量检测，可用于检测生物自然鼻不能嗅感的 CO 等有毒气体。

对空气中混入的可燃性气体、有机挥发物和有毒气体进行全部参数的检测。

较之一般的检测器，电子鼻还能够进行气味鉴别，不需要破坏样品，也不需要样品前处理过程。

电子鼻产品体积小，携带方便，可随时随地取样检测。

电子鼻的结构一般可分为三部分：气味取样操作器、气体传感阵列和信号处理系统三种功能器件组成。

在电子鼻系统中，气体传感器阵列是电子鼻的核心部分。按照膜材料不同，可作如下划分，如表 1.2 所示。

对传感器的膜材料，有很多种类，在作传感器阵列时，可以选择不同类型材料而构成不同选择性和不同特性的敏感膜^[57-60]。但其种类再多，也是有限的，而且并不是每一种膜的性能都很好。另外，开发一种新的敏感膜往往要花费很大的人力和物力。因此，很多研究者提出一些其它的方法来弥补这一缺点。如在 SnO₂ 传感器阵列中，就是通过调节其中一些微组分的变化来获得不同选择性的。Doleman 选用性能良好的聚合物按不同比例混合，得到选择性不同的碳粉复合物传感器阵列^[52]；Koscho 则是在响应聚合物之间添加一定比例的增塑剂以获得选择性不同的碳粉复合物传感器阵列^[53]。

另外，鉴于每一种传感器类型总是有着某种不可避免的缺陷，如核壳结构阻抗型传感器对水非常敏感，易受湿度影响。因此，自从上世纪 90 年代以来，许多研究者提出由混合型传感阵列来构成电子鼻。代表性的产品有 Alpha MOS 的 Fox 系统，它是一个由二氧化锡、导电聚合物和 TSM 压电石英晶体三种类型材料构成的一个混合型电子鼻^[61]。eNOSE 5000 则是由 EVE 公司生产的由金属氧化物、导电聚合物和 TSM 压电石英晶体三种类型材料构成的一个混合型电子鼻^[62]。这些电子鼻产品将半导体传感器对水的不敏感性、能够检测一些非极性分子的优势

和导电聚合物对极性聚合物的响应优势结合起来,构成混合型传感器阵列。其传感器数目一般由十几个到几十个,主要是依据食品质量好坏产生的气味差别来检测某一种食品的可用性。

表 1.2 代表性的化学敏感材料

| 材料类型 | 举例 |
|------------------|--|
| 离子晶体 | 电子型导体: SnO_2 , ZnO , TiO_2 , In_2O_5 , |
| | 混合型导体: Ga_2O_3 , SiTiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{NiO}_3$, 常用钙钛矿型材料; |
| | 离子型导体: ZrO_2 , LaF_3 , CeO_2 , CaF_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; |
| 分子晶体 | 酞菁 (PbPc , LuPc), 卟啉; |
| 自组装单层结构 | 烯烃硫醇, 二烷基硫醚, 硅烷, 羧酸; |
| LB 薄膜 | 酞菁, 卟啉, 环己羧氨酸; |
| 超分子结构 | 沸石, 间苯二酚, 杯芳烃, 环糊精, 冠乙醚, 环羧氨酸; |
| 高分子膜 (有时与导电物质掺杂) | 聚烯族烃, 聚吡咯, 聚硅氧烷, 聚亚胺酯, 聚碳氟化合物, 聚硫醚, 聚噻吩等。 |

传感器阵列和模式识别的关系可以这样比方:传感器阵列是电子鼻的心脏,而模式识别方法则是电子鼻的眼睛。模式识别主要依靠化学计量学方法,例如,K-最近邻法(K-NN),主成份回归(PCR),偏最小二乘(PLS),人工神经网络(ANN)等方法^[63-64]。

自从1982年G. H. Dodd教授发表第一篇电子鼻的文章以来^[65],电子鼻的研究引起广泛的兴趣。世界很多国家和地区如英国、美国、德国、意大利和台湾等在这方面都有很高的技术水平,到现在为止,已经有很多种来自于这些国家地区的电子鼻产品问世。如美国科学家发明的传感器可用于检测肺癌、非典,通过病人呼出气味而诊断病人的病情,并开出相应的药方。

德国产品PEN2型电子鼻是一种用来检测气体和蒸汽的小巧、快捷、高效的检测系统。它经过训练后可以很快辨别单一化合物或者混合气体。通过不同的识别计算系统可以扩大它的应用范围其应用主要包括:

过程控制:食品生产中添加剂的用量,工业清洗过程的控制,发酵过程控制,天然气中人造气体的量,食品工业中包装物的生产控制,压榨或烧烤的过程控制。

质量控制:油脂的恶臭,食品的新鲜度,包装物的外散气体,聚合物的溶剂残留物,风味的退化,药物气体,树脂的特点,饮料的香气等。

环境安全控制:废水纯化过程的气味,肥料气味,过滤过程管理,工作室中

空气中的有机溶剂，细菌辨别，泄露控制，燃烧控制。

台湾工业研究院生化研究中心林玉娟博士研究的电子鼻可用于检测尿毒症和肝硬化，检测原理非常简单，就是测定患者呼气中的二甲基胺和三甲基胺（尿毒症患者），二甲基硫（肝硬化患者）^[66]。

而目前在我国电子鼻的研究只处于实验室研究阶段，而且研究的比较少。而以后的科学发展将是仿生的世纪。因此，对其进行探讨是非常有必要的。

1.2 传感器的发展趋势

单一选择性传感器，是只对某一种特定物质有响应的传感器。此种传感器具有高选择性，研究方法简便，数据处理容易，足以胜任对一些精度要求不高、简单物质或是特定物质的检验，因此非常易于市场化，一直受到研究者、生产厂家和用户的广泛关注。例如用于有毒、可燃性气体（水煤气、 H_2S 、 NH_3 、 CO ）测定的 SnO_2 传感器、氢离子选择性电极、一次性生物传感器等。

然而给每一种物质都寻找一个特征传感器是非常困难的，可以说是不可能的，实际情况是通常一种传感器会有对多种物质有响应，且环境中总是或多或少的存在一些干扰物质例如水、 CO_2 、及一些挥发性有机气体。对实际的分析测定来说，消除这些干扰是非常有必要的。例如空气中的水蒸气对许多物质的测定都存在干扰，而排除这种干扰，是非常繁琐的。例如在姚守拙等编著的《压电化学生物传感》里，就列出了八种除湿方法以适应不同的测定要求，如干燥法、分离柱法、滤膜法、Nafion 法、双晶片法、混频电路法、滞留法、标准气流法^[15]。

在测定之前除去干扰气体，使测定过程变得繁琐，效率低下，增加测定成本；而且，在除干扰过程中不可避免的除去一部分分析样品，因而产生测定误差。在微量分析中，这种现象更为严重。不仅如此，如果干扰物质与被测性质相似，则除去它们难度会更大。因此，需要一种更为合理的方法来测定复杂成分。

现在，复杂成分的分析是对样品进行预处理后依靠色谱仪对其进行分离然后鉴定的，例如石油组分的分析，食品添加剂的分析等。生活中的食品质量是否可靠，蔬菜中农药残留是否超标这类问题当然也可以采用色谱手段解决。但测定程序繁琐、费时，成本也很高，而且这种仪器也很昂贵，不宜普及。新出现的电子鼻则可以有效解决这一难题，它是依据目标物质气味鉴定其品质差别。这种仪器操作简单、测定快速，几乎不需要测定成本，而且价格便宜。Cyano Science 以化学阻抗传感器为基础的电子鼻 Cyano-320 售价只有 1000~2000 美元，其作用主要是检测食品质量。随着市场的逐渐扩大，这种电子鼻会愈加便宜，届时，即便是普通消费者也可以购买得起。

1.3 本文构想

碳粉掺杂的聚合物传感器由于其独特的优越性而受到科研工作者的广泛关注，迄今为止，已有此类的电子鼻产品问世。然而，通常一个传感器只检测一个物理量，信息量少，本试验根据不同的电阻电容响应机理拟同时测定电阻电容两个物理量，获得多维信息，提高传感器的分类和鉴别能力。首先以甲苯、水蒸气作为目标分析物通过考察电极间距、敏感膜厚度、敏感膜组成、频率对 CB-PECH (polyepichlorohydrene) 传感器电阻电容响应的影响，综合了各种响应因子，得出最优传感器的条件；其次应用此传感器测试 VOCs 及湿度对传感器电阻电容响应的影响；最后，构建一个传感器阵列，运用化学计量学方法测试其对不同有机分析物的分类能力及对混合物的分析能力。

第 2 章 碳粉掺杂聚合物传感器的构建及性能

传感器响应模式受很多因素的制约，尤其是在测定多个物理量时，因此对其进行优化，寻找出最佳条件是非常有必要的。本章考察了影响传感器电阻电容响应的四个因素：敏感膜厚度、电极间距、敏感膜碳粉含量、频率，寻找出最佳响应条件，构建了一个最优传感器。同时也测定了碳粉吸附在传感器响应中的贡献。

2.1 实验部分

2.1.1 试剂

聚表氯醇 (polyepichlorohydrin, PECH)，碳粉 (平均直径 $2.25\ \mu\text{m}$ ，最大直径不超过 $20\ \mu\text{m}$) 均购自 Aldrich 公司。有机溶剂甲苯为分析纯，从试剂公司购得，使用前未经纯化。实验中测湿度影响所用的水为二次蒸馏水。其他洗涤用水则为一般蒸馏水。

2.1.2 传感器制备

实验中所用传感器为镀金电极。依电极间距不同分为六种规格，4.00，1.50，1.00，0.50，0.25，0.20 mm。其中，电极间距为 4.00，1.50 mm 的电极其基底为氮化硅，各有一对平行电极，电极宽为 1.00 mm，其外形如图 2.1 (a) 所示，由叉指间距为 $15\ \mu\text{m}$ 的叉指电极上截取下来的，其涂敷有效面积分别为 $4.00\ \text{mm} \times 1.00\ \text{mm}$ ， $1.50\ \text{mm} \times 1.00\ \text{mm}$ 。其余电极基底为电路板塑料，为国防科学技术大学加工的镀金叉指电极，其外形如图 2.1 (b) 所示，对应于间距为 1.00，0.50，0.25，0.20 mm，其相应电极对数为 2，3，4，5，电极宽度为 0.20 mm。涂敷有效面积分别为 1.00×1.00 ， 0.50×1.00 ， 0.25×1.00 ， $0.20 \times 1.00\ \text{mm} \times \text{mm}$ 。

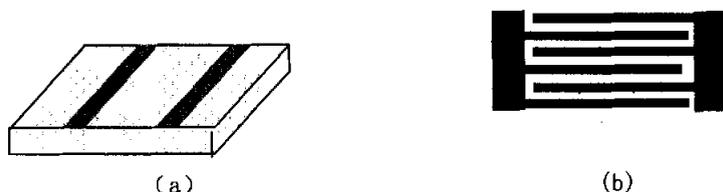


图 2.1 试验中所用到的传感器模型

(a) 平行电极；(b) 叉指电极

传感器膜材料为碳粉与聚表氯醇按一定比例的混合物。其制作工艺为：先将 PECH 溶解在甲苯中配制成 20 mg/mL 的溶液。取所需体积与一定量碳粉混合，得到一定碳粉含量的混合物，超声波搅拌 10 分钟制得悬浮液。用专用喷枪将所制得悬浮液喷到传感器表面，形成一层均匀的复合物膜。本试验采取两种喷涂方式：一种为传感器固定喷枪亦固定喷涂法，喷涂过程中用精密数字万用表监测电阻变化，此法适用于制备敏感膜厚度、碳粉掺杂水平为影响因素的传感器；另一种为诸传感器同速旋转而喷枪固定法，此法能保证各传感器一致的膜厚，以考察电极宽度的影响。除了考察碳粉掺杂水平对传感器信噪比的影响时碳粉质量百分含量变化之外，其余实验中的碳粉质量百分含量都是 52.3 wt%。

2.1.3 试验设备及测试过程

测试仪器：TH2816 型宽频 LCR 数字电桥（中国常州同惠电子有限公司）；频率计数器（由化学生物传感与计量学国家重点实验室设计）可与计算机连接，实行数据的实时检测。

试验装置由样品袋-检测池-流量表-抽气泵组成。在流量表前后各加一高精度稳流阀（温岭分析仪器厂）来稳定流速。传感器封闭在检测池中，测试导线从检测池中引出。采用交流数字电桥测定传感器的电阻和电容变化或频率计数器测定压电晶片频率的变化。样品由 3 升样品袋（Tedlar, SKC Inc.）配置：用微量注射器抽取一定量液体注入已充有 2 升氮气的样品袋中，待样品挥发混匀，得所需浓度的气样。测定前先通入氮气 10~15 min，对整个测定系统清洗，待基线稳定后

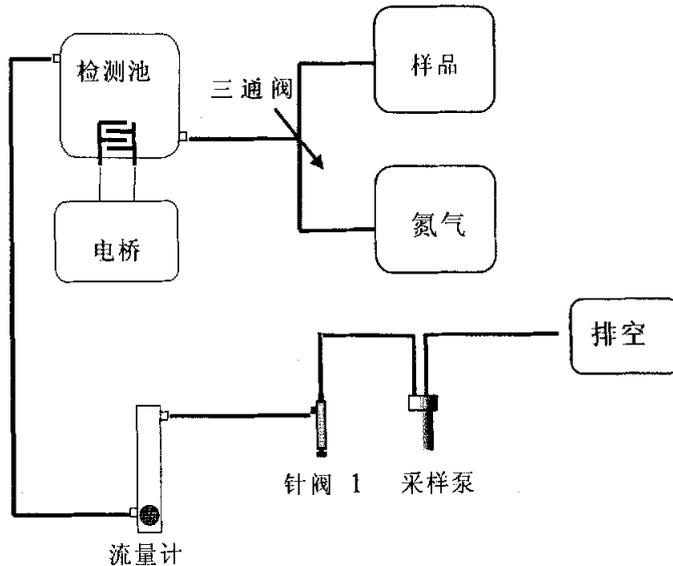


图 2.2 实验测试装置图

通入样品气体，待峰值稳定。然后通入氮气洗涤至基值，以进行下一循环测试。实验所用的测试装置图如 2.2 所示：检测池死体积：10 mL，样气流速：200 mL/min；测试信号频率：150 kHz。实验温度为室温。

气体浓度计算公式为：

$$C = \frac{22.4V_s\rho}{MV_T} (\text{ppm}) \quad (2.1)$$

上式中， V_s 是通过微量注射器打入的样品体积 (μL)， V_T 是整个密封循环系统的体积 (2.0 L)，为一常数， ρ 和 M 分别是所注射样品的密度和分子量。最终，样品的浓度以 ppm 计。

2.2 结果和讨论

2.2.1 影响电阻电容响应的几个因素

2.2.1.1 敏感膜厚度不同对传感器电阻、电容响应的影响

采用相同电极间距，碳粉含量为 52.3% 的条件下制备传感器，本实验中使用间距为 1.00 和 0.20 mm 的两种电极。由于碳粉掺杂的聚合物膜表面比较粗糙，其厚度很难测量，因而在本实验中我们采用电阻值大小来表示膜厚。电阻值越小，膜越厚；反之亦然。图 2.3 显示的是碳粉含量为 52.3 wt%，电极宽度为 0.20 mm 的传感器对 1668 ppm 甲苯和 65% 湿度的水的电阻电容响应图。

从图 2.3 可以看出，从上到下，电阻值依次为 2740, 705.0, 8.20 Ω ，而对甲苯的响应的信噪比却越来越高，相应依次为 7, 58, 160。同时在表 2.1 中，也列出了电极宽为 1.00 mm 的传感器的响应情况，其响应趋势与 0.20 mm 宽的传感器响应相同。因此欲增加传感器的电阻响应信噪比，传感器的膜厚应越厚越好。而^[26]等发现硫醇包裹的金纳米颗粒涂敷的叉指电极其灵敏度随膜厚变化的曲线犹如酸碱滴定曲线，也就是说，在敏感膜超过某一厚度时灵敏度不再增加。而本试验中却未发现此现象。这说明我们的传感器信噪比仍有再增加的潜力。

电容信噪比随膜厚的变化规律为：在敏感膜极薄时，电容无响应，随着敏感膜厚度逐渐增加，电容正响应开始出现，并且信噪比随膜厚逐渐升高到达一最大值而后降低，直至完全消失。敏感膜再增厚，则电容出现负响应，信噪比随膜厚逐渐升高到达一最大值而后降低，直至完全消失。因此若要产生良好的电容响应，对一定尺寸的传感器来说，合适的膜厚是一个很重要的因素。图 2.3 显示对 1668 ppm 甲苯其信噪比从上到下分别为 8, -3, 0；对 65% 湿度的空气的响应，则分别为 23, -54, -8。更详细的考察结果列在表 2.1 中，同时也考察 1.00 mm 间距的电极，其数据列在表 2.1 中。

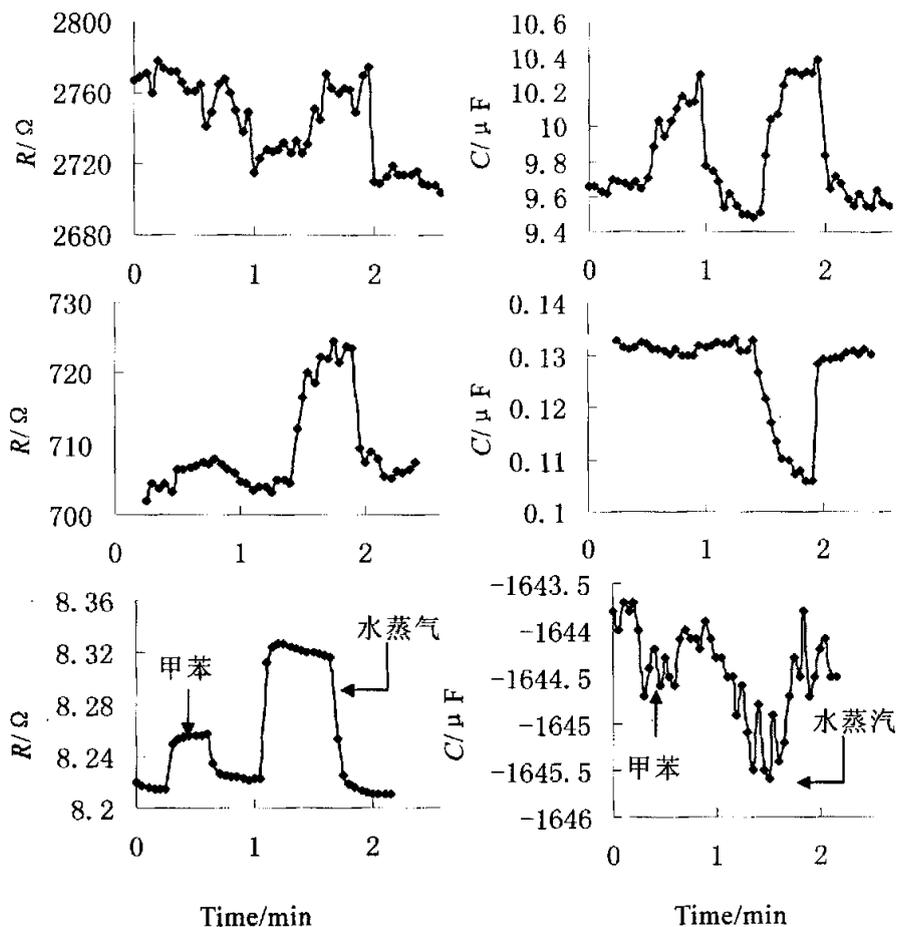


图 2.3 敏感膜厚度不同对电阻电容响应的影响

甲苯 1688 ppm 和水蒸气 65%RH, 左、右边分别为电阻、电容响应

电容负响应原因解析：在表 2.1 所示的电容响应数据中，可以看到这么一种现象，随着膜厚增加，电容响应信噪比变化曲线类似于正弦曲线，即先产生正响应，逐渐到达最大值，然后再减小至零；膜的厚度再增加，响应模式反转，变为负响应，同样遵循到达一个负的最大响应信噪比后，再逐渐减小至零。这种类似现象在 Kummer 的文章中曾报道过^[67]。不过，在他们的工作中，他们只是用纯聚合物作涂层涂于叉指电极上测电容响应。而且那种传感器的最终电容响应信噪比并不等于零，而是保持为一个恒定的常数。

此种现象发生的原因是可以这样解释：控制电容响应的因素主要有两个，膨胀和介电常数。在膜很薄时，它只覆盖电极之间小部分电力线。当有样品进入膜中时，分析物的介电常数肯定比空气的大，电容会增大，这是电容增加的一个因

素：膜膨胀，它覆盖了更多的电场，电容也会增大，这是电容增加的又一个因素。因而，当敏感膜很薄时，无论分析物的介电常数比敏感膜的大还是小，电容都会增大。

表 2.1 膜厚对传感器电阻电容响应模式的影响

| 电极间距 (mm) | R_0^a (Ω) | SNR ^b /电阻 | | SNR/电容 | |
|--------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------|---------------------|
| | | 甲苯/1668 (ppm) | RH ^c 65% | 甲苯/1668 (ppm) | RH 65% ^a |
| 0.20 | 8950.0 | — ^d | 9 | — | 3 |
| | 2740.0 | 7 | 12 | 8 | 23 |
| | 705.0 | 10 | 47 | -3 ^f | -54 |
| | 113.0 | 58 | $\pm 77^c$ | — | -8 |
| | 8.2 | 160 | 479 | — | -5 |
| 1.00 | 9340 | 5 | 12 | — | — |
| | 1589 | 10 | 18 | — | — |
| | 348.9 | 65 | 139 | — | 4 |
| | 40.8 | 131 | 290 | — | — |

^a R 和 C 表示传感器电阻电容基值；^b 表示信噪比；^c 表示相对湿度；^d 表示无响应；^e 表示电阻响应先上升后下降；^f 表中负号代表响应模式为负（下同）

但当膜足够厚时，电容响应的正负主要是依靠敏感膜的混合介电常数，该常数决定于两个因素，即敏感膜的膨胀和分析物的介电常数。膨胀会使敏感膜的介电常数减小。如果分析物介电常数小于敏感膜的介电常数，则总电容肯定会减小。如果分析物介电常数接近但稍大于敏感膜的介电常数，但其引起的电容增加不能抵消膨胀引起的电容减小，则电容还是降低。如果恰好抵消，则电容无响应。如果分析物引起的电容增加大于膨胀引起的电容减小，则电容增加。对绝缘聚合物敏感膜而言，膨胀所起作用很小，混合介电常数主要决定于分析物与膜的介电常数之差。如果分析物的介电常数大于膜的介电常数，则响应为正；如果分析物的介电常数小于膜的介电常数，则响应为负^[67]。而本实验中，当膜厚超过某一厚度时，电容响应主要为负是因为敏感膜有足够大的介电常数；而膜厚再增加电容响应消失则是因为敏感膜的电阻减小，导致传感器从容性转化为感性，此时噪音很大，掩盖了电容的响应。因此，在选择敏感膜厚度时，最佳敏感膜厚度应使电容响应拥有负响应，且在最高信噪比附近。

2.2.1.2 电极间距对电阻电容信噪比的影响

碳粉含量为 52.3%，敏感膜厚度一致的条件下考察电极间距对电阻电容响应信噪比的影响。如图 2.4 所示，其电阻响应信噪比随电极宽度对 1668 ppm 的甲苯则在误差范围内变化不大。对 0.50, 1.50, 4.00 mm 的传感器，其信噪比依次

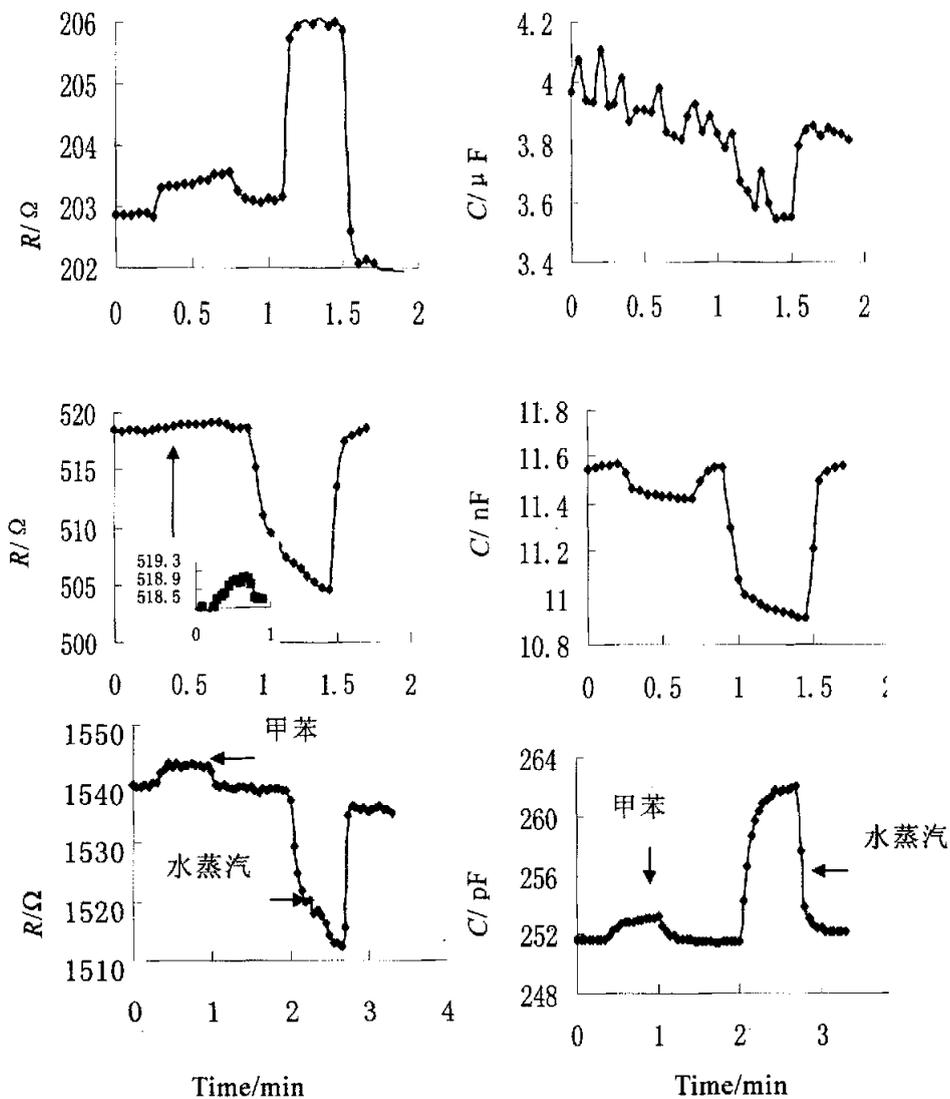


图 2.4 电极间距对电阻电容响应模式的影响

由上到下电极间距依次是 0.50, 1.50, 4.00 mm。左、右边分别为电阻、电容响应。在 1.50mm 的传感器当中，由于水的响应太大，拉平了 1668ppm 甲苯的响应峰，为明确起见，将其用小图放大。测定频率 150kHz。为便于比较，每个传感器所测样品浓度都是相同的,甲苯浓度 1668 ppm，水湿度为 65%RH。测定温度为室温

为 20, 18, 24, 也就是说, 电阻响应信噪比与电极宽度没有什么太大关系。Brian Matthe ws 调查了涂敷碳粉复合物的圆形电极从 10-500 μm 的电极间距对电阻信噪比的影响, 测定分析物为甲苯, 也得出了类似的结论^[68]。而 Brett J. Doleman 却在 5.0 mm 间距的电极组成的阵列传感器上同时获得了电阻对有机气体的正负响应^[44], 其响应模式依据敏感膜和目标分析物的性质而定, 但却没给出机理。而这种电阻负响应, 我们只在 65% 的湿度下得到过。对湿度为 65% 的空气则是如下情况: 对 0.50 mm 电极宽的传感器, 响应为正响应; 但对 1.50, 4.00 mm 的传感器其电阻响应为负。在同样敏感膜厚的情况下, 较宽的电极间距容易获得高湿度水电阻负响应。对其响应机理, 将在第三章给出解释。

电容响应是复杂的, 电极间距小于 0.50 mm 的传感器对 1668 ppm 甲苯无响应; 对湿度 65% 的空气, 有较小的正响应, 信噪比约为 5。但对于电极间距为 1.50 mm 的传感器, 其响应模式为, 对甲苯及湿度 65% 空气, 响应为负, 信噪比依次为 59, 297。而对电极间距 4.00 mm 的传感器, 响应模式却完全相反, 对甲苯及水的响应全为正响应, 信噪比依次为 72, 691。

更详细的调查结果列在表 2.2 中。表 2.2 显示 0.20, 0.25, 0.50, 1.00 mm 宽的传感器可归为一类, 引起相同的电阻电容响应模式。0.20 mm 宽的传感器的电阻值反常地高于 0.25 mm 间距传感器的电阻值, 可能是由于其电极间距太窄, 而使得一些碳粉没有落在其电极之间。

表 2.2 电极间距对电阻电容响应模式的影响

| 电极间距 (mm) | R0/ Ω | SNR/电阻 | | SNR/电容 | |
|--------------|--------------|------------------|--------|------------------|--------|
| | | 甲苯/1668 (ppm) | RH 65% | 甲苯/1668 (ppm) | RH 65% |
| 0.20 | 135.00 | 47 | 83 | 0 | -5 |
| 0.25 | 85.00 | 21 | 76 | 0 | -4 |
| 0.50 | 202.50 | 20 | 112 | 0 | -7 |
| 1.00 | 330.40 | 27 | 43 | 0 | -3 |
| 1.50 | 518.00 | 18 | -326 | -59 | -297 |
| 4.00 | 1130.40 | 24 | -224 | 72 | 691 |

敏感膜厚度、电极间距都会影响电容的响应模式, 实际上是二者的比值决定电容响应模式, 具有很高介电常数的水也有可能改变电容响应模式; 而电阻响应模式不变, 信噪比则是随膜厚增加而增加。

2.2.1.3 碳粉百分含量不同对电阻电容响应信噪比的影响

1.50 mm 的电极间距，涂膜后各传感器电阻值相等的方式调查碳粉含量不同对电阻电容响应的的影响。如表 2.3 所示，碳粉含量分别为 52.3%，30%，10%，

表 2.3 碳粉含量对传感器信噪比的影响

| CB/ wt% | R0/Ω | SNR (电阻) | | | SNR (电容) | | |
|------------|-------|----------|-----|-----------------|----------|-----|------|
| | | 甲苯/1668 | RH | RH | 甲苯/1668 | RH | RH |
| | | (ppm) | 15% | % | (ppm) | 15% | 65% |
| 52.3 | 614.0 | 205 | 65 | 26 ^a | -55 | -66 | -89 |
| 30 | 404.0 | 65 | 50 | -24 | -54 | -62 | -222 |
| 10 | 518.0 | 28 | 28 | -248 | -54 | -48 | -270 |

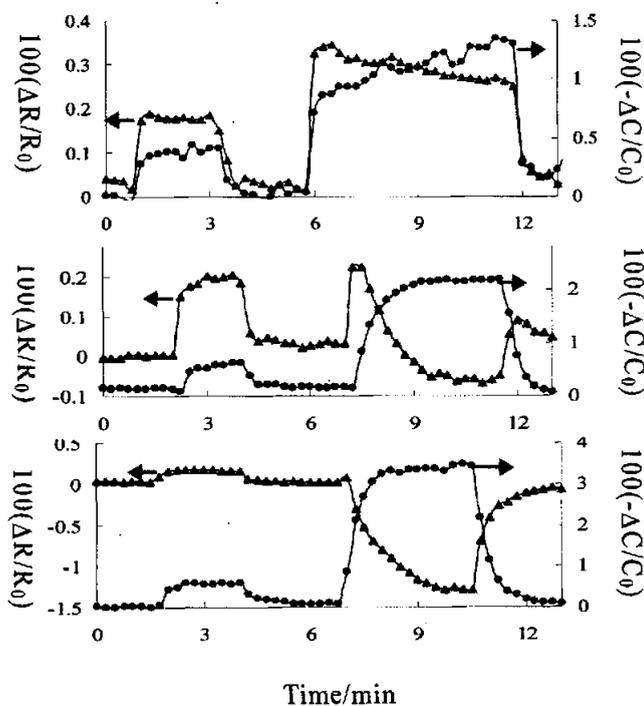


图 2.5 不同碳粉含量的传感器对 15%RH, 65RH%的电阻电容响应图

从上到下，碳粉含量依次为 52.3%、30%、10%，其电阻基值为 614, 404, 518 Ω。所用电极为 1.50 mm 间距的普通平行电极。所有电容响应均为负响应，为使图像清晰，采用 $100 \times (-\Delta C/C_0)$ 作为纵坐标。测定频率 150kHz

相应传感器的阻值为 614, 404, 518 Ω 。其对 1668 ppm 甲苯的响应信噪比分别为 205, 65, 28。可见, 高碳粉含量可以获得更高的灵敏度。由图 2.5 可以看到, 对低湿度 15%RH 的空气, 所有传感器的响应都是正响应, 其响应模式基本和甲苯保持一致, 很少出现曲线向下漂移的现象。而对 65%RH 的空气, 响应曲线向下漂移的程度决定于敏感膜中碳粉的含量, 碳粉含量越低, 向下漂移越严重。如 65%RH 在碳粉含量为 52.3%时, 其响应仍为正响应, 但漂移程度很严重; 在碳粉含量为 30%时, 曲线漂移经过基线成为负响应; 而当碳粉含量为 10%时, 响应曲线直接成为负响应。详细的数据列在表 2.3 中。

对电容响应, 如图 2.5 和表 2.3 所示, 对甲苯和低湿度的水来说, 它们的信噪比几乎相等。此种情况下膨胀起主要作用。当湿度增加时, 介电常数的因素逐渐发挥作用, 发挥作用的程度与碳粉含量成反比。

2.2.1.4 频率对传感器电阻电容响应的影响

图 2.6 显示的是频率对传感器电阻电容响应的影响。频率对电阻响应影响很小, 但对电容影响确很大。

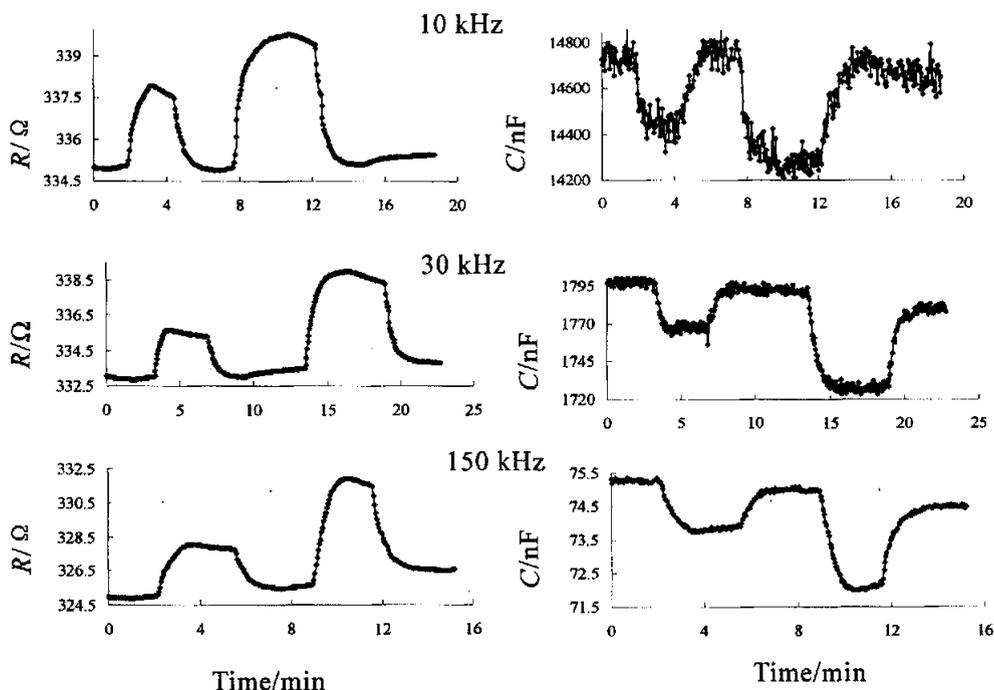


图 2.6 频率对电阻电容响应的影响

从上到下, 频率依次为 10、30、150 kHz。左、右图分别为电阻、电容受频率影响的响应图。所测两个甲苯峰浓度依次为 1900, 3800 ppm

电阻是一个与频率无关的物理量，传感器电阻和阻抗几乎相等，所以传感器为电阻特性。由表 2.4 可以看出，频率对传感器电阻噪音和信噪比是很小的。

频率对电阻响应影响很小，但对电容影响确很大。图 2.6 和表.2.4 显示了频率对电容响应影响。可以看出，随着频率升高，电容值和噪音都大幅度减小。例如，在 10, 30, 150 kHz 下，传感器电容值从 14800 nF 降到 75.5 nF；其噪音则从 32.5 nF 降低到 0.0246 nF。分别降低了 200 和 1430 倍。而其信噪比则升高了 8 倍。因此，高频测定更容易获得高的电容信噪比。

频率对电容响应信噪比的影响，主要来源于频率对敏感膜和目标分析物的介电常数的影响。敏感膜的介电常数正比于外加电场的介电极化，其来源主要是 CB-PECH 敏感膜和所吸附的目标分析物的定向永久极化。偶极定向作用迟滞于外加电场的频率变化，则由极化引起的介电常数的变化便与频率有关。介电常数因而随频率的降低而降低。当频率远远大于敏感膜的迟滞极化时，介电常数的损耗就会变得非常小。同时，也导致了电容值和电容噪音的降低。在 10 GHz 时，电容的介电常数已经变得与频率无关了^[69]，称为光频介电常数。在本试验中由于条件所限，我们只能测到 150 kHz。

表 2.4 频率对传感器电阻电容信噪比及噪音的影响

| 频率 (kHz) | N ^a × 10 ³ (Ω) | SNR (电阻) | | | SNR (电容) | |
|-------------|---|----------|----------|----------------|----------|----------|
| | | 甲苯 | 甲苯 | N (nF) | 甲苯 | 甲苯 |
| | | /1900ppm | /3800ppm | | /1900ppm | /3800ppm |
| 1.0 | 9.27 | 250 | 580 | — ^b | — | — |
| 10 | 8.86 | 248 | 500 | 35.2 | 8.2 | 13.6 |
| 30 | 9.02 | 238 | 530 | 1.98 | 15.2 | 32.1 |
| 100 | 8.63 | 220 | 510 | 0.0526 | 58 | 103 |
| 150 | 10.3 | 256 | 560 | 0.0246 | 66.8 | 128.8 |

^a 表示基线的噪音。^b 此处电容出现正负交替值，噪音可表现为无限大，因而也没有电容响应

2.2.2 碳粉的吸附作用

碳粉和聚合物的贡献一般认为是碳粉颗粒提供导电性，聚合物膜提供对目标分析物的选择性。这种情况在碳粉比例很低时，即碳粉完全被聚合物包裹时是完全符合的。可如果碳粉比例很高时，我们就不得不考虑碳粉吸附的问题。

我们设计了如下一个试验：在三个 9 MHz 的压电石英晶片上分别涂上，9.7, 20.8, 21.6 kHz 的 PECH, PECH+C (碳粉含量: 52.3 wt%), PECH。如果碳粉不吸附，则 20.8 KHz 碳粉复合物灵敏度应和 9.7kHz 的 PECH 的灵敏度接近。如果碳粉吸附或部分吸附，则其 20.8KHz 的碳粉复合物灵敏度应和 21.6KHz 的

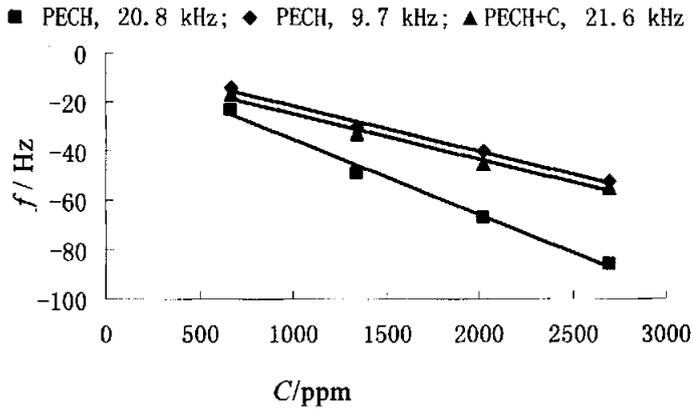


图 2.7 检测碳粉和 PECH 各自吸附的贡献

本图中目标检测物为甲苯

PECH 接近或者明显大于 9.7 KHz 的 PECH 灵敏度。试验结果如图 2.7 所示, 9.7 kHz 的 PECH 和 20.8 kHz 的 PECH+C (碳粉含量: 52.3 wt%) 的灵敏度是非常接近的。对甲苯而言, 分别为 $18.40, 18.70 \times 10^5$ 。同时, 由表 2.5 正庚烷、乙醇的分析数据可知, 后者的灵敏度比前者稍高一点。这可能是由聚合物吸附引起, 也可能是由碳粉吸附引起。从截距看来, 后者截距总是比前者稍高一点, 这可能是由碳粉吸附引起。但即便如此, 这种影响也是很小的。因此, 吸附仍旧主要由聚合物引起, 而碳粉所起的吸附作用很小。

表 2.5 碳粉和 PECH 吸附的贡献

| | PECH(9.7 kHz) | | PECH+C(21.6 kHz) | | PECH(20.8 kHz) | |
|-----|-------------------|------|------------------|------|-----------------|------|
| | $S^a \times 10^3$ | 截距 | $S \times 10^3$ | 截距 | $S \times 10^3$ | 截距 |
| 正庚烷 | 3.00 | 3.00 | 3.79 | 2.00 | 5.71 | 1.50 |
| 甲苯 | 18.40 | 3.00 | 18.70 | 6.00 | 30.70 | 4.50 |
| 乙醇 | 4.02 | 5.00 | 4.84 | 5.50 | 8.76 | 1.20 |

^a 表示传感器响应的绝对灵敏度

综合前四个因素, 可以看出, 最优化条件为: 电极间距为 1.50 mm; 电极厚度 200~1000 Ω (以电阻值表示); 敏感膜组成为碳粉含量为 52.3%; 测定频率为 150 kHz。

小结

本章考察了四个因素：敏感膜厚度、电极间距、敏感膜中碳粉含量、测定频率对电阻电容响应的影响。

结果表明：敏感膜厚度、电极间距都会影响电容的响应模式，实际上是二者的比值决定电容响应模式，具有很高介电常数的水也有可能改变电容响应模式；而电阻响应模式不变，信噪比则是随膜厚增加而增加。

碳粉含量为 52.3 wt%, 30 wt%, 10 wt%, 电容响应模式有机气体甲苯和水蒸气都没有什么影响。电阻响应模式对甲苯无影响；而对于水蒸气，在低浓度下响应全为正，在高浓度下则是随着碳粉含量的降低响应曲线向下漂移的趋势越来越厉害，在碳粉含量 10 wt% 时，电阻响应对 RH65% 的水蒸气全部变为负响应。

测定频率对电阻响应模式的影响很小；对电容响应则有很大的影响，随着频率升高，电容响应信噪比显著提高，从 1 kHz 到 150 kHz，电容信噪比提高 8 倍。

因此，一个同时具有电阻电容响应传感器的最优测定条件为：适当膜厚电极间距比、高碳粉含量（52.3 wt%）、高频率（150 kHz）。

同时，压电法表明：在高碳粉含量的敏感膜中，碳粉所起的吸附作用也是很微弱的。

第 3 章 传感器用于气体分析及湿度对 传感器响应的影响

主要将前章工作优化出来的传感器用于 VOCs 分析，同时也测定了湿度对传感器电阻电容的影响。同时对电阻电容响应也作了发展性的解释。

3.1 实验部分

3.1.1 试剂

聚表氯醇 (polyepichlorohydrin, PECH)，碳粉 (平均直径 2.25 μm ，最大直径不超过 20 μm) 均购自 Aldrich 公司。有机溶剂甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇、戊醇、丙酮、丁酮、戊酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、己烷、环己烷、正庚烷、乙腈、二氯甲烷、1, 4-二氧六环，均为分析纯，从试剂公司购得，使用前未经纯化。实验中测湿度影响所用的水为二次蒸馏水。其他洗涤用水则为一般蒸馏水。

3.1.2 传感器制备和测试装置及过程

实验中所用传感器为叉指镀金电极和普通平行电极，基底均为氮化硅。普通电极间距 1.50 mm 宽，其涂敷有效面积为 1.50 mm \times 1.00 mm；传感器制备和测试装置及过程和第二章所用相同。

3.2 结果和讨论

3.2.1 传感器对有机气体的响应

如图 3.1 所示，本试验所制传感器对甲苯的电阻、电容响应曲线。实验中测定了 21 中有机气体的响应。这些气体有如下几个系列：醇类、酮类、烃类、酯类、杂类。对于醇类，其响应曲线与甲苯同。其它类同系物也有相同的规律。其数据列在表 3.1 中。对不同的物质，其响应灵敏度是不同的，大小取决于该物质在聚合物中的分配系数（在后文中，我们有实验证明）。从这些数据中可以得出如下一些规律：

(1) 同系物中，随着碳原子的递增，或说随着被测物沸点的升高，其电阻、电容响应灵敏度越来越高。例如醇类、酮类、酯类、烃类，最典型的就是醇类。

随着碳原子数的递增，甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇、戊醇的电阻相

对灵敏度依次为 0.40, 0.60, 1.20, 1.30, 4.00, 51.80×10^6 ; 相应的电容的相对灵敏度为 0.80, 1.40, 2.90, 3.50, 4.00, $7.80, 91.30 \times 10^6$ 。

(2) 电容与电阻的相对灵敏度之比为一个常数 2。

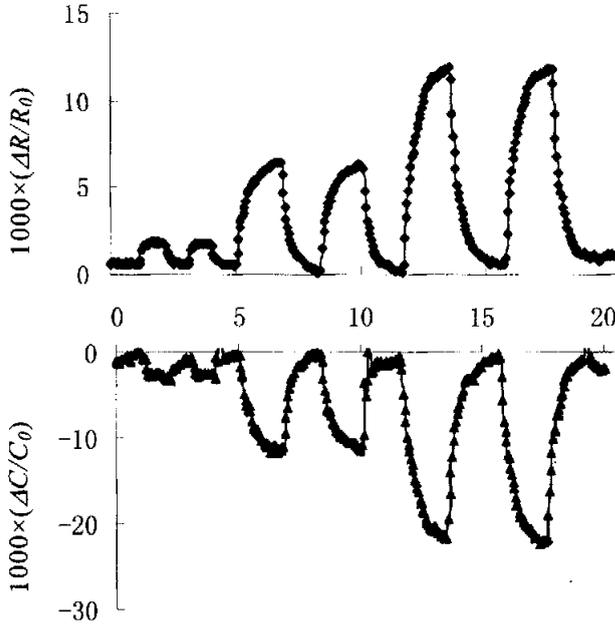


图 3.1 传感器对甲苯的电阻（上）、电容（下）响应

R_0 和 C_0 表示电阻和电容的基值。电极宽度 1.50 mm, 碳粉质量百分含量 52.3%, 电阻基值 712 Ω , 测量频率 150kHz, 图中每个浓度重复两次, 从小到大, 甲苯浓度依次为: 336, 1680, 3360 ppm

3.2.2 对水的响应

因为空气中总是含有一定量水分, 核壳结构及本征导电聚合物受湿度影响又比较严重^[39, 67, 70-72]。测定湿度对传感器性能的影响很有必要。图 3.2 所示为传感器对不同湿度的响应。所测的相对湿度分别为 30%, 75%和 95%。传感器在低湿度 (30%) 时电阻呈正响应; 高湿度 (95%) 时呈负响应。湿度为 75%时, 电阻是先上升再下降, 净电阻响应小于湿度为 30%时的响应。传感器电容在低湿度和高湿度时恒呈正响应。

3.2.3 湿度对传感器灵敏度的影响

对传感器在检测有机气体时, 湿度对其灵敏度的影响与有机气体的极性有关。有机物的极性越大, 影响越大。图 3.3 所示为传感器对甲苯在不同湿度(0%~95%)下的响应曲线。为简洁起见, 图中仅显示了甲苯浓度为 336, 3360 ppm 时的响应曲线。在低湿度时 (33%), 水蒸汽影响对电阻表现为协同响应, 即传感器在 33%

表 3.1 传感器对 VOCs 响应的电阻和电容的灵敏度

| 分析样品 | RS ^a ×10 ⁶ | | k _C /k _R | 线性范围 (ppm) |
|-----------|----------------------------------|-------|--------------------------------|------------|
| | C | R | | |
| 甲醇 | 0.772 | 0.361 | 2.14 | 938-9380 |
| 乙醇 | 1.45 | 0.608 | 2.38 | 652-6520 |
| 正丙醇 | 3.50 | 1.30 | 2.69 | 510-2550 |
| 异丙醇 | 2.89 | 1.13 | 2.56 | 636-5092 |
| 正丁醇 | 7.80 | 4.03 | 1.94 | 208-2080 |
| 正戊醇 | 76.2 | 46.2 | 1.65 | 439-1756 |
| 丙酮 | 1.55 | 0.63 | 2.46 | 256-2560 |
| 丁酮 | 5.45 | 2.57 | 2.12 | 192-1921 |
| 环己酮 | 56.5 | 27.7 | 2.04 | 164-820 |
| 乙酸乙酯 | 8.42 | 4.20 | 2.00 | 486-3890 |
| 乙酸丁酯 | 54.5 | 28.6 | 1.91 | 359-2872 |
| 甲苯 | 10.6 | 5.24 | 2.02 | 336-3360 |
| 苯 | 5.94 | 3.23 | 1.84 | 1070-6420 |
| 正己烷 | 0.242 | 0.158 | 1.53 | 730-6480 |
| 正庚烷 | 0.98 | 0.464 | 2.11 | 650-3900 |
| 环己烷 | 0.43 | 0.234 | 1.84 | 880-5280 |
| 四氢呋喃 | 3.62 | 1.86 | 1.95 | 1170-7020 |
| 1, 4-二氧六环 | 11.2 | 5.95 | 1.88 | 223-2230 |
| 乙腈 | 3.51 | 1.69 | 2.08 | 728-7280 |
| 乙醚 | 0.346 | 0.178 | 1.94 | 914-3658 |
| 二氯甲烷 | 1.14 | 0.545 | 2.09 | 2960-11840 |

^aRS 代表相对灵敏度，定义为单位浓度时电阻 (R) 或电容 (C) 相对其基线值的变化值 ($\Delta R/R_0$ 或 $\Delta C/C_0$)

湿度时的电阻灵敏度大于干燥环境下的灵敏度；在高湿度时 (95%)，水蒸汽影响对电阻表现为竞争响应。在低甲苯浓度时 (336 ppm) 表现尤为突出。在 95% 湿度下传感器对甲苯表现为负电阻响应。其影响与传感器对湿度响应的结果和 (图 3.2) 一致。甲苯和水在传感器敏感膜上呈竞争吸附。传感器对甲苯和水的吸附量决定于其各自的浓度和吸附容量。聚合物膜对极性较小的有机物如甲苯有较大的吸附容量，而碳粉对极性较大的水有较小的吸附容量。在低湿度时，吸附的水使电阻协同增加 (低湿度时，传感器对水和甲苯均为正响应)。

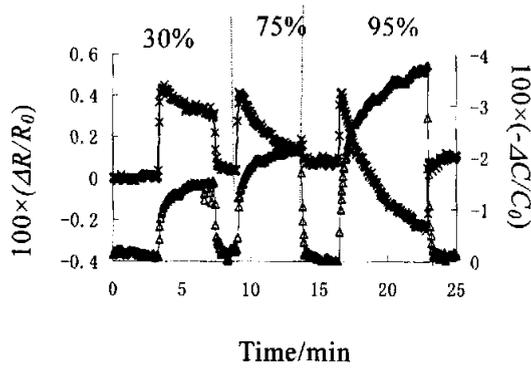


图3.2 传感器对水的响应

所测相对湿度从左至右依次为30%，75%和95%

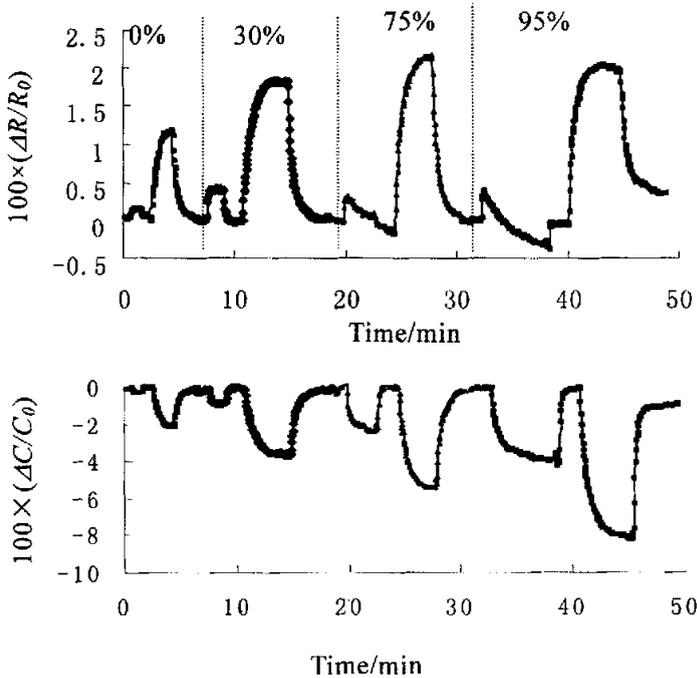


图3.3 传感器对甲苯的电阻(a)和电容(b)响应受湿度的影响

图中所示两个被测甲苯浓度分别为336 和 3360 ppm。每个浓度重复测定两次。为简洁起见，图中仅显示一次测定结果

在高湿度时，净电阻变化决定于所吸附的水的量与所吸附的甲苯的量的相对多少。当甲苯浓度小时（336 ppm），吸附的水的量多，导致负电阻响应（高湿度时，传感器对水为负响应）；当甲苯浓度大时，吸附的甲苯的量多，呈正电阻响应。

对于电容响应，敏感膜无论吸附甲苯还是水，电容都会减小。所有考察的湿

度下，传感器对甲苯的电容灵敏度随湿度增加而增加。

由于乙醇的极性较大，传感器对乙醇的电阻电容响应受湿度影响远大于对甲苯响应的影 响，如图 3.4 所示：当湿度超过 75%，对乙醇的电阻响应为负值；在高湿度时（95%），乙醇的响应几乎全部被水的响应所掩盖。乙酸乙酯的极性介于两者之间，因此，其影响也介于两者之间。在高湿度时（95%），乙酸乙酯的响应也几乎全被水覆盖，但是在小于 75%的湿度时，乙酸乙酯的电阻响应仍为正值。不同湿度下传感器对甲苯、乙酸乙酯、乙醇的响应的灵敏度和截距列在表 3.2 中，从其中可以清晰的看出随着湿度增大，校正曲线的斜率和截距逐渐增大。对电容响应而言，其截距与目标分析物的极性呈正相关关系。

因此在测试有机气体尤其是极性物质时，应考虑湿度对传感器的影响。

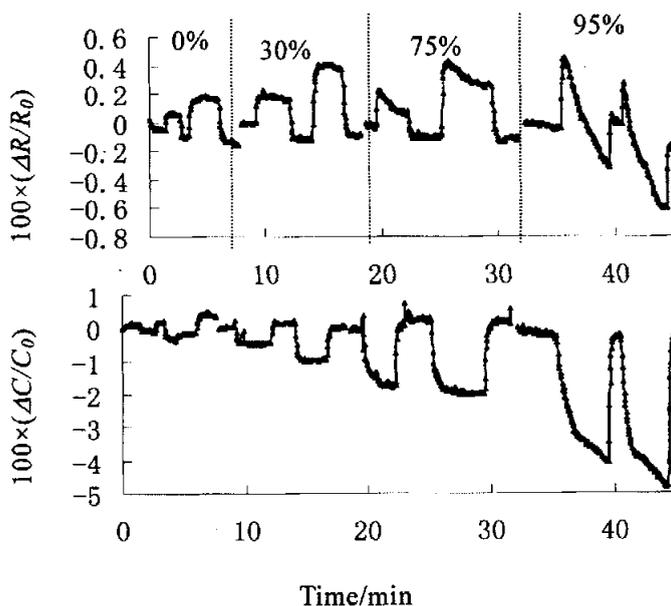


图3.4 传感器对乙醇的电阻(上)和电容(下)响应受湿度的影响

图中所示两个被测乙醇浓度分别为622 和 6218 ppm。每个浓度重复测定两次。为简洁起见，图中仅显示一次测定结果

3.2.4 传感器电阻响应机理及对实验现象的解释

阻抗测量是一种比较稳定和受环境干扰较少的测量手段，周围电磁波甚至系统的震动等都不会对其产生影响，因此在传感器测定中被广泛应用。就核壳结构的半导体材料膜的传感器电阻响应机理，目前有两种较为经典的解释：一种为渗流理论，可用来解释导电粒子掺杂的复合物的导电机理^[41-43, 73-75]；另一种为 Neugebauer 和 Web 提出的活化模型，主要用来解释纳米颗粒的导电机理。

渗流理论，是无序系统的的一个简单模型，其描述如下：假设有一平面立方

表3.2. 传感器对甲苯和乙醇的响应灵敏度受湿度的影响

| 甲苯 | | | | |
|------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 相对湿度 | R | | C | |
| | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^6$ | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^3$ |
| 0% | 3.44 | 0.0154 | -6.23 | -0.173 |
| 30% | 4.62 | 1.92 | -8.53 | -5.24 |
| 75% | 6.79 | -2.14 | -9.69 | -17.5 |
| 95% | — ^c | — | -15.2 | -28.3 |

| 乙酸乙酯 | | | | |
|------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 相对湿度 | R | | C | |
| | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^3$ | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^3$ |
| 0% | 1.33 | 0.0265 | 2.90 | -0.178 |
| 30% | 1.23 | 1.92 | 2.45 | -4.82 |
| 75% | 1.64 | 2.06 | 3.09 | -6.15 |
| 95% | — | — | 6.31 | -33.3 |

| 乙醇 | | | | |
|------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 相对湿度 | R | | C | |
| | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^3$ | $RS^a \times 10^6$ | $B^b \times 10^3$ |
| 0% | 0.337 | 0.663 | -0.758 | -1.61 |
| 30% | 0.510 | 2.03 | -1.11 | -4.68 |
| 75% | 0.427 | 0.619 | -1.15 | -19.2 |
| 95% | — | — | -1.93 | -38.9 |

^a RS 代表相对灵敏度, 定义为单位浓度时电阻 (R) 或电容 (C) 相对其基线值的变化值 ($\Delta R/R_0$ 或 $\Delta C/C_0$)。 ^b B 表示校正曲线的截距。 ^c 因电阻出现负响应, 故其线性灵敏度无法计算

格子, 其中有些点被以概率 p 占据, 另外一些点没被占据的概率为 $1-p$, 这两类点代表不同的物理性质。为简化起见, 可假设占据点为导电粒子, 没被占据点为绝缘体。电流可流过距离最近的导电点, 当 p 很小时, 导电点被隔离或形成很小的团体, 电子只能在小团体之间流动, 而不能从整体的一边到另一边, 研究对象为绝缘体; 当 p 很大时, 许多导电路径建立起来了, 电流可以从一边流到另一边, 研究对象为导体。在这两者之间, 有一个从绝缘体变为导体的临界点, 也就是导电点存在一个临界浓度 p_c 。小于 p_c , 为绝缘体; 大于 p_c , 为导体。这个临界浓度 p_c 被称为渗流点。

其用来解释碳粉复合物传感器电阻响应机理是由 Mark C. Lonergan 最早提出

的^[45]。该理论认为，响应主要由膜的电阻率引起。电阻率可由下式得到：

$$\rho = (z-2)\rho_c\rho_m / \{A+B+[(A+B)^2 + 2(z-2\rho_c\rho_m)]^{1/2}\} \quad (3.1)$$

这里， $A = \rho_c[-1+(z/2)(1-v_c/f)]$ ； $B = \rho_m[(z v_c / 2f)-1]$ 。下标 m 和 c 表示聚合物和导电离子。 z 是导电粒子在聚合物任意格子中的偶合系数 f 是复合物的堆积系数 ($c \leq f$)。 f 有两个值， $f=1$ (最大可能密度) 和 $f=0.52$ (圆球的简单立方堆积)。在实际的计算中主要是寻找合适的 f 和 z 。

此理论只考虑膨胀一个因素所起的作用，因此，在分析物极性较低、浓度较小时，能够较好的解释实验现象，但如果被测物质极性较大且浓度较高时，其现象用该理论就很难解释了。该理论预测如果能找到合适的碳粉比例，使其在渗流点附近，则可获得灵敏度非常高的传感器。但该渗流点一直未被发现，只是随着浓度升高，有时响应曲线会发生指数增长的现象^[43]，而且，如果浓度再进一步升高，电阻响应曲线有下降的趋势。这种现象用该理论是无法解释的。解释比较好的理论模型则是下文中将要述及的 Neugebaer 和 Web 活化模型^[76]。

对于 Neugebaer 和 Web 活化模型，可用如下公式来表示：

$$\sigma \propto e^{-2\delta\beta} e^{-E_c/kT} \quad (3.2)$$

其中， σ 是膜的电导率 (conductivity)， δ 是纳米粒子核与核之间的距离， β 是量子机械隧道因数或电子迁移耦合常数，其典型值为 1 \AA^{-1} ， E_c 是由两个中性核转变为带正、负电荷的核所需的活化能， k 是玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数， T 是热力学 (Kelvin) 温度。这个模型最初是为解释纳米结构物质的导电模型，但于我们的实验现象也非常符合。对于以上的有机气体的响应规律，其响应机理解释如下：实验中所用聚合物为聚表氯醇 (PECH)，其结构单元中带有有一个氧和一个氯，是一种极性聚合物，根据相似相容原理，极性较大的物质在 PECH 中分配系数较大。分析物吸附在敏感膜上，必然会导致膜发生膨胀，导致导电核之间距离增加，依据 Neugebaer 和 Web 理论，敏感膜的电导下降，电阻增加。这就可以解释为什么酮、酯、醇及带有其他一些官能团的物质具有比烷烃类物质更高的灵敏度。另一方面，就同系物而言，其灵敏度随碳链增加而增加，这可能有两方面原因引起：一方面，碳链加长会增加该物质在聚合物的分配系数；另一方面，可能是与 Neugebaer 和 Web 公式中的第二项中的活化能有关。

活化能 E_c 是一种基本的库仑 (Coulomb) 能，其与纳米粒子所带电荷有关，可表示为：

$$E_c \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (3.3)$$

式中 e 为纳米粒子所带电荷, ϵ_r 为纳米粒子之间介质的相对介电常数, ϵ_0 为真空的介电常数, 其值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, r 为纳米粒子的半径。式 (3.2) 表明, 增加粒子之间介质的介电常数将使得产生带正、负电荷粒子所需能垒降低, 导致式 (1.1) 中膜的电导率增加, 传感器电阻减小。例如典型的以醇类为代表, 随着碳原子数递增, 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇、戊醇的介电常数依次减小, 分别为: 32.7, 24.55, 19.22, 20.33, 16.56, 13.9, 而活化能则随之增大, 因此膜的电导减小, 电阻增大。

膨胀所起的作用使导电粒子之间距离变宽, 而活化能作用则相当于在导电中心之间架桥。电阻响应随水蒸气浓度的变化, 如图 3.2 在湿度较小时, 水蒸气是正响应; 随着湿度增加, 电阻先上升, 然后再慢慢下降但仍然保持正响应; 当湿度较大时, 电阻就会越过基线, 变成负响应。这可以用 Neugebaer 和 Web 活化模型解释。当湿度较小时, 公式 (3.2) 的第一项, 即膨胀起主要作用, 而活化能项则起次要作用, 这时敏感膜的电阻是增加的。当湿度再增加, 活化能项逐渐的加大发挥作用的力度, 此时公式 (3.2) 中的第一、二项同时对敏感膜的电阻产生影响, 从响应曲线可以看出, 膨胀对电阻的影响是一个快速过程, 而活化能的影响则是一个逐步达到平衡的慢过程; 电阻的最终大小则决定于两者对电阻各自的贡献。当湿度很大时, 这时活化能将会完全起主导作用, 响应曲线将会越过基线, 成为负值。类似的这种湿度响应现象在半导体为敏感膜的化学阻抗传感器中是一种常见的现象, 例如本征导电聚合物对水的响应^[36], 庞鹏飞所做的纳米金对水的响应^[28]。

在第二章碳粉含量对电阻电容影响中, 如图 2.5 所示, 有这么一个现象: 在高湿度下, 碳粉比例越低, 向下漂移现象越严重。用 Neugebaer 和 Web 活化模型, 这个现象就很好理解了。在高碳粉含量的情况下, 碳粉颗粒之间距离很近, 电子传输比较容易, 水蒸汽分子进入以后, 膨胀所起作用大于活化能所起的作用, 因而电子传输变得困难, 电阻增加; 当碳粉比例降低时, 电子传输变得比较困难, 吸附进去的水分子逐渐发挥架桥的作用, 即活化能在起主要作用, 因而电阻降低。在 Doleman 的文章中^[44], 电阻对有机气体负响应的出现也可以用此原理解释。当然, 电阻响应模式跟电极宽度, 导电颗粒大小, 导电颗粒的壳层结构及目标分析物的性质有关。

3.2.5 传感器电容响应的产生及电容响应机理

在第 2 章中, 电容模式的影响因素已经讨论过, 本章将继续讨论, 并将给出一个敏感膜介电常数很大的证明。

在本实验中, 敏感膜的成分为碳粉含量为 52.3% 的 PECH。我们做过一个对比实验: 在 150 kHz 频率, 26℃ 下, 将裸电极全部浸在二次水中, 其电容为 0.12

nF；而涂有上述敏感膜材料的电极其电容值为 9.05 nF。后者与前者比值为 75.4。以水的介电常数（25℃）为 78.3 算的话，那敏感膜的介电常数为 5883。这种方法只是一种粗略估计，只是以此说明敏感膜的介电常数比任何分析物的介电常数都要大得多。而这和我们的实验结果是非常吻合的，在我们的实验结果中，任何物质，包括水，不管多大浓度，都是负响应。

对所有的物质，电容响应模式都没有出现由负到正的转折。而在 Kummer 文章^[67]中，电容的响应则依据敏感膜的介电常数为分界点：大于膜的介电常数的物质，其电容响应为正；小于膜的介电常数的物质，其电容响应为负。类似的现象，在我们实验室郭建丽的工作中，测定柱分离的纳米金的电容响应中，更加明显。

与 Kummer 提到的模型不同，我们实验室这个模型中敏感膜中的成分不是绝缘聚合物，而是掺杂了高含量导电碳粉颗粒的绝缘聚合物。我们知道当电力线遇到导体时，导体会产生静电感应，在导体两侧产生正负电荷。这些导体会使通过他的电力线改变方向，无数个这样的小导体会把由电极发出的电力线凝聚在由他们组成的敏感膜内和敏感膜周围，敏感膜的厚度越大，电力线被凝聚的越多。在这个由无数小导体组成的敏感膜中，存在着高密度的电力线，它与导电颗粒的密度呈正相关关系，电力线的密度决定着传感器的电容大小。当敏感膜吸附气体分析物后，导体周围的聚合物会发生膨胀，导致导电颗粒之间距离增加，电力线密度降低，因而电容减小。也就是说膨胀对电容响应起着主要作用。在这里我们需要探讨一下吸附的分析物分子的影响。目标分析物分子吸附在导电分子的聚合物表面上或存在于颗粒之间的空隙内。它产生了两种效果，一种是由膨胀引起的敏感膜密度减小；另一种则使目标分析物分子填充了敏感膜内部的一部分空间。敏感膜单纯密度减小肯定会导致介电常数的减小因而电容减小。关键是后来填充进来的这些目标分析物分子。如果其极化作用强于原来分子的作用，则敏感膜介电常数会增大，因而电容增大，反之，减小。这是绝缘聚合物作涂层电容响应的模式。而在本实验中，导电颗粒掺杂的绝缘聚合物其极化作用远远超过掺杂进来的有机分子，故敏感膜的介电常数只有减小，因而电容减小。这种电容减小主要由膨胀引起，而与目标分析物分子本身介电常数关系很小。

湿度对传感器的电容响应也可以验证该模型的正确性。该传感器的电容响应对所有物质都为负响应。因此水蒸气的存在会使分析物的检测出现正偏差。湿度越高，偏差越大。尤其是对极性大的物质，例如乙醇（图 3.4）在高湿度下其响应被淹没。从代表性物质甲苯、乙酸乙酯、乙醇的电容灵敏度的校正曲线数据（表 3.2）中，我们可以看出，随着湿度升高，曲线的截距是逐渐的有规律的增大的。用电容作为参量来校正湿度的影响比用电阻作参量要容易得多。这个模型也同样可以很好地解释电阻响应，在此不再赘述。

还可以有另一种理解方式：在上面所做的碳粉掺杂的传感器当中，我们把很

大的电容归咎于敏感膜有很大的介电常数，但实际上，这种大电容可能来源于敏感膜的导电性。

对于绝缘体作电介质的电容器，在有外加电压的情况。在电极两端会有电荷聚集，在外加电压消失的情况下，电荷不会消失，于是便有能量得以储存。此电容称为固有电容。测量方法为去掉外加电压，在电极两端接上库仑计，测量极化产生的电量，然后由 $C = Q/U$ 计算出电容。然后根据电极参数可求出电介质的介电常数。

但以半导体作为电极间填充物，则因有电流存在，当电压消失时，电荷会消失，没有能量得到储存。因而不能用常规方法测其介电常数。但固有电容仍然是存在的。测定方法需要改变，一般用冷冻法。此方法原理为：常温下在电极两端施加电压，待达到平衡后，急剧降温，这时发生极化的部分便在低温下被保存下来。然后除掉外加电压，升温之常温，在电极两端接以库仑计，测量由极化作用产生的电荷，从而计算其介电常数。但如果以常规方法去测定介电常数，则会产生很大的测定误差。因为电极间有稳定的电流流过，则其两端必有稳定的电势差-即电荷浓度差，此浓度差是一种动态平衡而非绝缘聚合物的静态平衡，同时电极两端又有电压，依据公式 $C = Q/U$ ，可知此电极间存在可测电容。此电容决定于电极间电介质并与电介质的电导率呈正比，电介质性质改变，则电容就会改变，本文中称其为电导电容。也就是说这部分电容是由物质的导电性引起的，在传感器中，主要受控于敏感膜的膨胀。因此，半导体传感器电容由两部分组成：固有电容和电导电容。敏感膜材料导电性越好，则电导电容所占比例越大，膨胀对电容的影响也越大。在本试验中，电导电容对传感器电容的贡献是决定性的，这可以从两点来获得证实。(1) 在湿度影响试验中，如图 3.3 和图 3.4 所示，在高湿度下电阻出现负响应，而电容却并没有出现与此相应的正响应(2) 传感器在对电阻电容响应的规律里面，有这样一条规律：就是电容与电阻的相对灵敏度之比接近一个常数 2。这主要是因为电阻和电容响应主要都有膨胀引起，而分析物的介电常数的影响很小。下面给出我们的证明。

对电阻响应，其机理被认为是聚合物膨胀^[45]，并且 Erik. Severin 通过压电法和阻抗法同时检测碳粉复合物传感器对有机气体的响应^[55]，得出了一个结论：

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k \cdot \frac{\Delta h}{h_0} \quad (3.4)$$

在低浓度下，敏感膜的膨胀与分析物的吸附之间呈正比关系，可用下列公式来表示：

$$\frac{\Delta h}{h_0} = Q \varphi_A \quad (3.5)$$

合并公式 (3.4) (3.5) 得到式 (3.6):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k' Q \varphi_A \quad (3.6)$$

在上面公式中, k' 是一个常数; R_0 , ΔR 分别表示基线电阻和电阻响应值与基线电阻值的差值; h 和 h_0 表示敏感膜的最初膜厚和膨胀后膜厚值与最初膜厚值的差值; Q 是一个非理想膨胀因子, φ_A 是分析物分子在敏感膜中的体积分数。

对于敏感膜吸收分析物分子后, 其介电常数的变化, 可用公式 (3.7) 来表示:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{poly} + \varphi_A [(\varepsilon_A - 1) - Q(\varepsilon_{poly} - 1)] \quad (3.7)$$

对于本实验中的电容传感器而言, 其电容改变如果主要来自于膜性质即其介电常数的改变, 此时我们可以得到下列公式:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = k'' \varphi_A [(\varepsilon_A - 1) - (\varepsilon_{poly} - 1)] \quad (3.8)$$

其中, 在上面公式中, k'' 是一个常数; C_0 , ΔC 分别表示基线电容和电容响应值与基线电容值的差值; ε_A , ε_{poly} , ε_{eff} 分别表示分析物、敏感膜和最终的混合介电常数。

结合公式 (3.6) (3.8), 可得到如下公式:

$$\frac{(\Delta C/C_0)}{(\Delta R/R_0)} = \frac{k'' [(\varepsilon_A - 1) - Q(\varepsilon_{poly} - 1)]}{k' Q \varepsilon_{poly}} \quad (3.9)$$

如果我们认为敏感膜的膨胀是理想膨胀, 则 $Q=1$; 令 $k''/k'=k$, 则该公式可写成

$$\frac{(\Delta C/C_0)}{(\Delta R/R_0)} = k \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_{poly})}{\varepsilon_{poly}} = k \left(\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_{poly}} - 1 \right) \quad (3.10)$$

即这个比值是目标分析物的介电常数的函数, 然而事实并非如此, 实验证明此比值为一常数。即 ε_A 远远小于 ε_{poly} , 则就可以得到我们实验所得出的结论:

$$\frac{(\Delta C/C_0)}{(\Delta R/R_0)} = -k \quad (3.11)$$

在本实验中, $k=2$ 。由此可以推断出电容响应主要由膨胀引起。

小结

本章测定了传感器对 VOCs 和水蒸气的响应及湿度对 VOCs 响应的影响。结果表明该传感器对很多类有机气体有良好的电阻电容响应。有机气体的电容电阻灵敏度之比约为一个常数 2。对电阻响应，利用 Neugebaer 和 Web 模型给出了发展性的解释，该模型认为电阻响应受两个因素的影响：膨胀和被测物的介电常数。膨胀使传感器电阻增加，被测物的介电常数则会使电子传输的活化能降低，因而电阻降低，电阻降低的现象只有在高湿度情况下才会出现。对电容响应，阐明了其响应原理，并证明了其主要影响因素为敏感膜的膨胀而非传统认为的被测物的介电常数。

第 4 章 阵列式传感器构建及分析应用

传感器阵列是由众多传感器组成的，利用模式识别对复杂混合物进行分类或分析的检测系统，由于其集强大的分析识别功能和方便携带于一体而受到很多研究者的广泛关注。本章构建了一个 3 传感器的传感器阵列，并运用其对单纯有机物进行了分类、对有机混合物进行了分析鉴别。

4.1 实验部分

4.1.1 试剂

聚表氯醇 (polyepichlorohydrin, PECH)，聚异丁烯 (polyisobutylene, PIB)，聚辛基噻吩 (poly (3-octylthiothene-2, 5diyl; POTT)，以上试剂均购自 Aldrich 公司；聚亚胺酯 (polyurethane, PU)，购自 Bayer 公司；OV-25 (polyphenylmethylsilicone)，购自 Fluka 公司；碳粉 (平均直径 2.25 μm ，最大直径不超过 20 μm)，购自 Aldrich 公司。有机溶剂正庚烷、甲苯、二氯甲烷、乙醇均为分析纯，从试剂公司购得，使用前未经纯化。

4.1.2 传感器的制备和测试过程

传感器的类型为实验中所用传感器为叉指镀金电极，基底为氮化硅，叉指间距分别为 1.50 mm，其涂敷有效面积为 1.50mm \times 1.0 mm。制备过程同第二章所述方法一致。

4.1.3 测试仪器和装置

测试仪器：Agilent 34970A 数据采集开关单元(美国 Agilent 公司)和 HP34902A 16-通道簧片多路转换器(美国 Agilent 公司)。

测试装置：图 4.1 为测试传感器阵列的实验装置。该装置主要由检测池和磁力搅拌器组成。传感器密封在检测池中，测量导线从检测池中引出，由数字电桥接收处理数据。在洗气时，氮气作载气，通过检测池，洗气时间大约为 10~15 min，气速为 400 mL/min。洗气完毕，用一高精密稳流阀和一橡胶密封圈来封闭系统。稳流阀一端套有一气球，用以调节系统内部压力，样品从密封圈打入，如图所示。测试完毕，再返回原来程序洗气。如此循环，完成测试。池中也密封有磁搅拌子，用以加快样品气体挥发，在整个实验过程中，磁搅拌子一直在不停地搅拌。该检测池体积 100 mL，测定温度为室温。

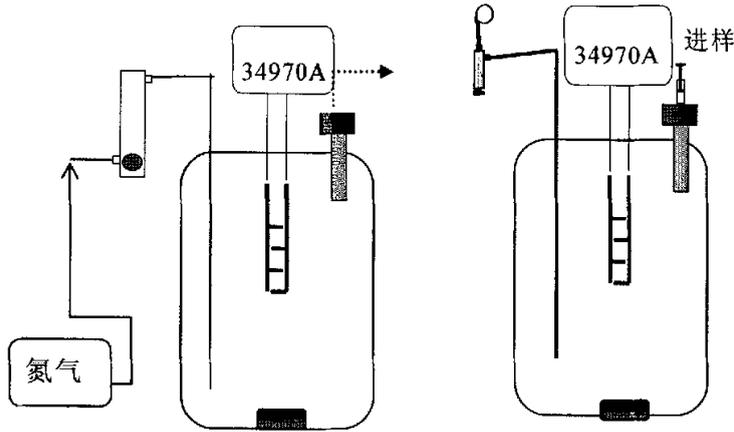


图 2.1 实验测试装置

左、右图分别为洗气、测试装置示意图

4.2 数据处理

采用 Matlab 软件和主成分分析 (PCA) 对单组分物质进行分类, 主成分回归 (PCR) 和最偏小二乘 (PLS) 对混合物浓度进行预测。

4.3 结果和讨论

4.3.1 测试原理

Erik J. Severin 通过试验发现每一种物质都有一个特征值, 它与浓度无关, 只是在浓度较小时 ($\leq 0.005 P_0$, P_0 指物质在某一温度下的饱和蒸汽压) 会产生较大的误差; 而在浓度较大时, 则保持一个误差较小的特征值, 以符号 S 表示, 其表达式如下^[55]:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} \times \frac{P^0}{P} \quad (4.1)$$

而在本试验中, 我们没有用相对蒸汽压作为浓度参量, 而是以 ppm 浓度作为参量。那相应公式可改为

$$S' = \frac{\Delta R}{R_0} \times \frac{1}{C_A} \quad (4.2)$$

在温度恒定条件下, 这两个特征值都只由目标分析物在聚合物膜中的分配系数决定。在色谱中, 保留值只决定于分析物在色谱柱中的分配系数, 单色谱往往只能实现半定性, 有人提出多维色谱来定性的方法。而阵列中响应值的大小也是

决定于分析物在敏感膜中的分配系数。因此，它们的定性原理是一致的。在压电传感器做成的阵列中，有很多研究者认为传感器的灵敏度与分配系数之间存在着很大的相关性，甚至直接决定于分配系数^[30]，并且给出了相应的校正公式。

众所周知，传感器有最低检测限（LOD），而对传感器阵列而言，也存在一个最低识别限（LOR）。不过，LOD 和 LOR 是有着显著差别的两个概念。一般来说，是把阵列中那个最高检测限值作为 LOR。但是，从很多人的工作中，可以看到：在 1-5 倍 LOR 范围内，阵列的识别误差往往大于 5%，高于这个范围，则识别误差大大降低^[44]。本试验所采取的浓度都是在高于 5 倍 LOR 实行的。

4.3.2 传感器膜的选择原则

传感器阵列是需要优化的，尽可能用最少的传感器获得最高的分辨效率。优化原则一般按照线性溶解能（LSER）模型^[30]，该模型能够计算目标分析物在某种聚合物敏感膜上的响应做出大致的预测。本实验中采用五种聚合物 PIB, OV-25、PECH、PU 和 POTT。这四种聚合物有着不同的结构，因而对不同的物质有着不同的选择性。其结构如图 4.2 所示：

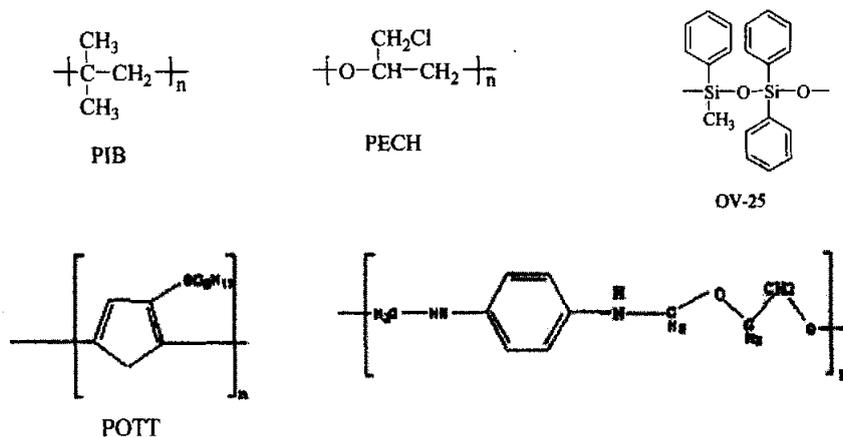


图 4.2 试验中所用到的聚合物的分子结构图

PIB 是一种非极性聚合物，其与分析物分子作用主要依靠色散力，对高沸点和弱极性物质有很高的灵敏度。OV-25 是一种弱极性、很强极化能力的粘弹性液态聚合物，含有高比例的苯基，对芳香族化合物有着较高的灵敏度。PECH 是一种含有氯甲基的中等极性聚醚，此种结构使其具有双偶极和弱的质子碱作用，对卤素烷烃和易氧化物物质具有较高的灵敏度。PU 是一种极性较强的含有较多氨基和酯基的易溶于水的聚合物，对强极性物质如醇类和水有较高的灵敏度。POTT

是一种本征导电聚合物，对一些极性物质有良好的响应。但有一点需要指出，VOCs 在敏感膜上的吸附首先依靠色散作用，其次才是特征吸附。因此各种敏感膜的选择性是交叉的。

4.3.3 实验结果讨论

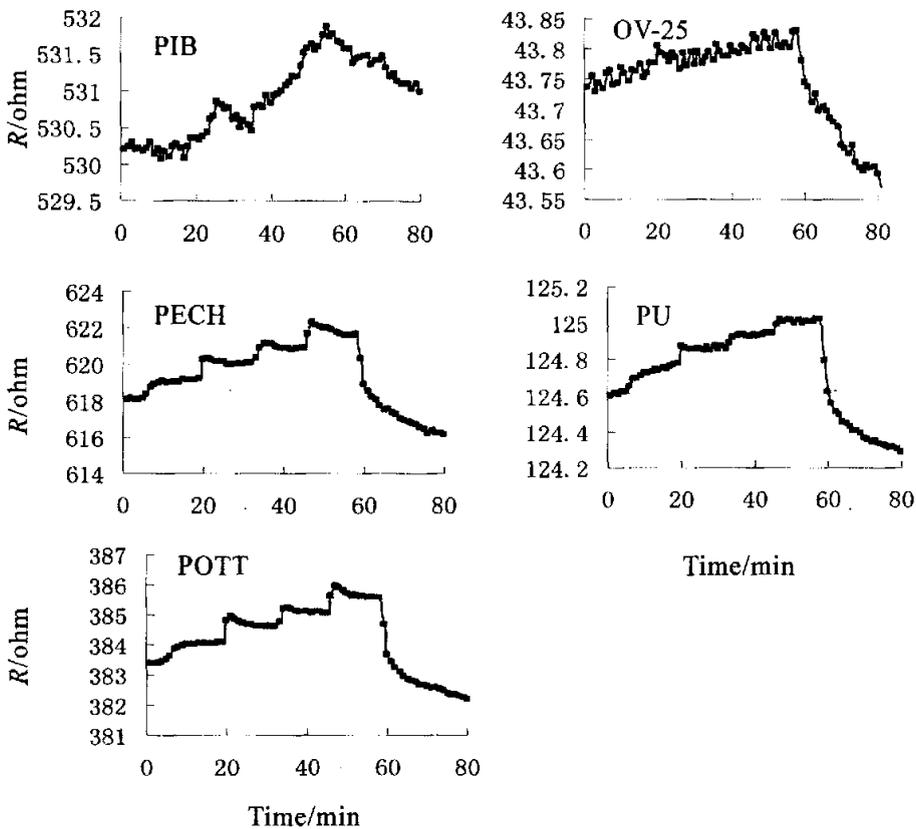


图 4.3 传感器阵列中各传感器对甲苯的响应

实验中所用到的五种聚合物分别为：PIB、OV-25、PECH、PU、POTT

传感器阵列的传感器选择原则必须符合以下三点：

①传感器或只对一部分气体有响应，而对其它气体无响应；或对所测气体都有线性响应，这是化学计量学分析复杂混合物的基础。

②传感器到达响应平衡的时间要尽可能的一致，如不能一致，也必须保证长时间的测定不会出现很大的测定误差。

③各传感器恢复速度尽可能一致，以减小下次测定的误差。

图 4.3 所示为出 5 个传感器构成的传感器阵列对甲苯的响应，横坐标为响应时间，纵坐标为电阻（单位： Ω ）。依据上面的三点要求，从响应曲线上看，PECH，

PU, POTT 具有广泛的响应特性、良好的线性、快速的响应和恢复特性,是做传感器的好材料。PIB 则在响应过程中经常出现怪峰,如响应迟缓、峰值随机的上下和缺乏线性。OV-25 则是响应太过缓慢,响应时间远远大于别的传感器到达响应平衡的时间。这两种材料所组成的传感器不适于做传感器阵列中的敏感成分。本实验构建了一个由三个传感器(PECH, PU, POTT)构成的传感器阵列。依据分析物的极性不同测试了四种物质,正庚烷、甲苯、二氯甲烷、乙醇。其他三种试剂的响应曲线和甲苯的类似,故未列出。

图 4.4 显示了阵列传感器对四种物质的校正灵敏度曲线。横坐标为传感器,纵坐标为各个传感器的相对灵敏度 $RS \times 10^6$ 。从图中可以看出,每种聚合物复合传感器对这四种物质有着不同的相对响应灵敏度,而这正是阵列传感器对不同目标分析物实行模式识别的基础。各种物质间的相对灵敏度数值差别是比较大的,因而很容易直观地将它们区分开来。但是,如果这样来区分物质,则每次都需要作标准曲线求其相对灵敏度,操作是非常繁琐的。实际操作中,传感器只需要知道传感器的一个浓度样品,便可知道分析物的种类和浓度大小,这需要依靠化学计量学来完成。

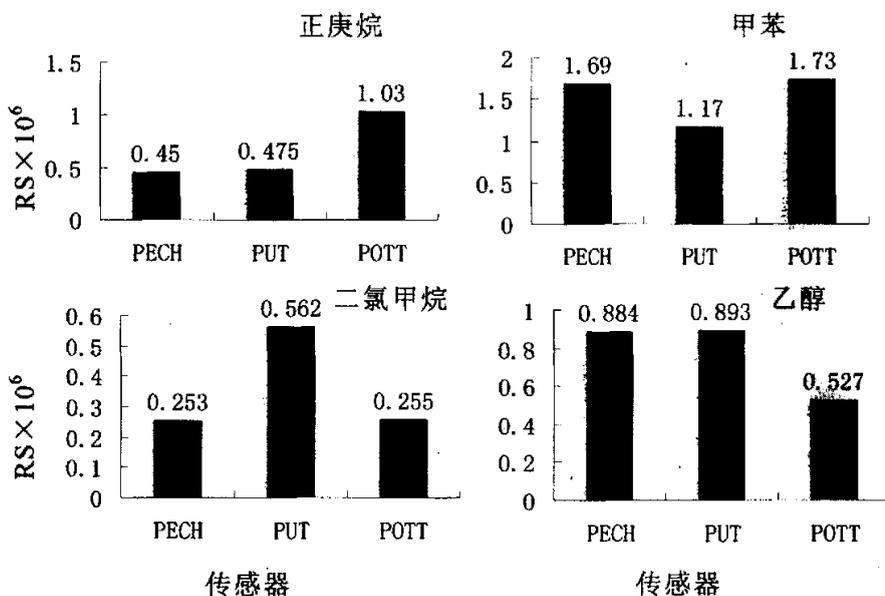


图 4.4 阵列传感器对不同有机可挥发气体的响应模式

RS 代表检测物质的相对灵敏度; 计算方法: $RS = (R/R_0) \times (1/C)$

图 4.5 显示了采用化学计量学的方法-主成分分析法 (PCA) 来对样品进行分析所得到的结果。图上所示四种物质可以很明显的被分到四个不同的区域,因而可以很容易的区分开来。

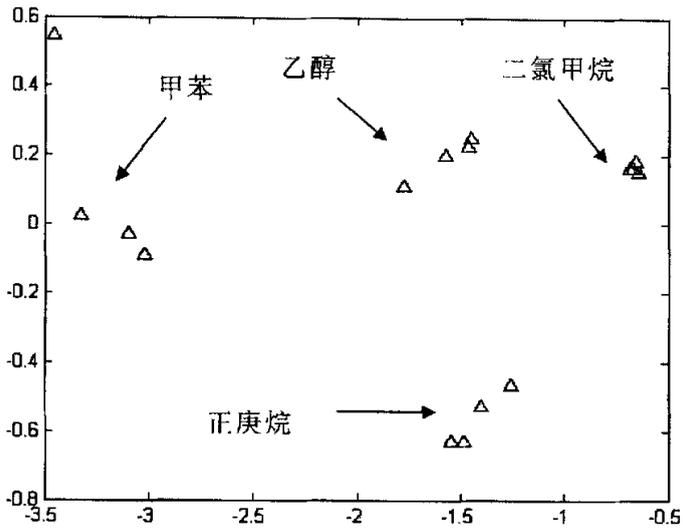


图 4.5 PCA 法分析四种不同的成分

传感器对单组分物质有着极高的识别能力，因而可以进行定性定量检测。但它还有一个优势，就是对混合物不需分离既可对其进行识别。

作为一个阵列传感器，要想能够鉴别多种组分化合物必须对混合物中各成分响应、成分之间的比例进行校正。一个传感器阵列所能测的最多组分的个数不超过阵列中的传感器数。因此，由三个传感器构成的传感器阵列所测的目标分析物的数目最多为三个。

本试验设计了由正庚烷、甲苯、二氯甲烷组成的三元混合物体系，分别以不同比例 1: 1: 1 和 1: 1: 5，和由正庚烷、甲苯组成的二元混合体系以不同比例 1: 4, 1: 1, 4: 1 来测定传感器阵列的性能。采用化学计量学中的主成分回归 (PCR) 和最偏小二乘 (PLS) 来预测目标分析物的浓度，此两种算法由化学生物传感与计量学国家重点实验室提供。

表 4.1 PCR 和 PLS 法预测目标分析物浓度

| 配制浓度 | | | PCR 预测浓度 | | | PLS 预测浓度 | | |
|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|
| 甲苯 (ppm) | 正庚烷 (ppm) | 二氯甲 烷(ppm) | 甲苯 (ppm) | 正庚烷 (ppm) | 二氯甲 烷(ppm) | 甲苯 (ppm) | 正庚烷 (ppm) | 二氯甲 烷(ppm) |
| 1519 | 1102 | 2520 | 1607 | 1165 | 1959 | 1876 | 1360 | 1960 |
| 895 | 649 | 8111 | 986 | 715 | 8183 | 939 | 715 | 8183 |
| 1150 | 834 | — | 1411 | 819 | — | 886 | 1047 | — |
| 920 | 2670 | — | 640 | 2423 | — | 961 | 1756 | — |
| 3683 | 667 | — | 3078 | 863 | — | 2280 | 1349 | — |

表 4.1 为 PCR 和 PLS 预测目标分析物的浓度，表 4.2 为相应的回收率。从这两组表中可以看出，两种算法计算出来的数据误差都比较大，PCR 较 PLS 稍好一点，得到的数据更符合实际浓度。在此出现如此大的误差，原因除了传感器本身性能不够完善之外，还和算法有关，不同的算法精度稍有不同。

表 4.2 PCR 和 PLS 法预测组分的回收率

| 回收率/PCR | | | 回收率/PLS | | |
|---------|------|------|---------|------|------|
| 甲苯 | 正庚烷 | 二氯甲烷 | 甲苯 | 正庚烷 | 二氯甲烷 |
| 1.06 | 1.06 | 0.78 | 1.24 | 1.23 | 0.78 |
| 1.10 | 1.10 | 1.01 | 1.05 | 1.10 | 1.01 |
| 1.23 | 0.98 | 0.00 | 0.77 | 1.26 | 0.00 |
| 0.70 | 0.91 | 0.00 | 1.04 | 0.66 | 0.00 |
| 0.84 | 1.29 | 0.00 | 0.62 | 2.02 | 0.00 |

小结

构建了一个有 3 个传感器组成的传感器阵列，应用此阵列和计量学方法对不同的有机物及其混合物进行了分类和浓度预测。采用 PCA 对四种不同极性的物质正庚烷、甲苯、二氯甲烷、进行了聚类分析，结果显示该传感器具有良好的分类能力。运用 PCR 和 PLS 三组分混合物正庚烷、甲苯、二氯甲烷和二组分混合物正庚烷、甲苯进行了浓度预测，结果表明，该传感器阵列具有基本的对混合物的鉴别能力。

结 论

本文主要研究了碳粉掺杂聚合物的气体化学阻抗传感器及其组成的传感器阵列的优化、构建及应用。主要包括 3 部分内容：

(1)调查了四个因素：敏感膜厚度、电极间距、敏感膜中碳粉含量、测定频率对电阻电容响应的影响。结果表明：(a)敏感膜厚度、电极间距都会影响电容的响应模式，实际上是二者的比值决定电容响应模式；具有很高介电常数的水也有可能改变电容响应模式；而电阻响应模式不变，信噪比则是随膜厚增加而增加。(b)碳粉含量为 52.3 wt%, 30 wt%, 10 wt% 时, 传感器电容响应模式对有机气体甲苯和水蒸气都没有什么影响。电阻响应模式对甲苯无影响；而对于水蒸气，在低浓度下响应全为正，在高浓度下则是随着碳粉含量的降低响应曲线向下漂移的趋势越来越厉害，在碳粉含量 10 wt% 时，电阻响应对 RH65% 的水蒸气全部变为负响应。(c)测定频率对电阻响应模式的影响很小；对电容响应则有很大的影响，随着频率升高，电容响应信噪比显著提高。从 1 kHz 到 150 kHz，电容信噪比提高 8 倍。因此，一个同时具有电阻电容响应传感器的最优测定条件为：适当膜厚电极间距比、高碳粉含量（52.3 wt%）、高频率（150 kHz）。同时，压电法表明：在高碳粉含量的敏感膜中，碳粉所起的吸附作用也是很微弱的。

(2)测定了传感器对 VOCs 和水蒸气的响应及湿度对 VOCs 响应的影响。结果表明该传感器对很多类有机气体有良好的电阻电容响应。有机气体的电容电阻灵敏度之比约为一个常数 2。对电阻响应，利用 Neugebauer 和 Web 模型给出了发展性的解释，该模型认为电阻响应受两个因素的影响：膨胀和被测物的介电常数。膨胀使传感器电阻增加，被测物的介电常数则会使电子传输的活化能降低，因而电阻降低，电阻降低的现象只有在高湿度情况下才会出现。对电容响应，阐明了其响应原理，并证明了其主要影响因素为敏感膜的膨胀而非传统认为的被测物的介电常数。

(3)构建了一个有 5 个电极组成的传感器阵列，对其进行了优化分析，得到一个 3 电极的传感器阵列。应用 3 电极阵列和计量学方法对不同的有机物及其混合物进行了分类和浓度预测。采用 PCA 对四种不同极性的物质正庚烷、甲苯、二氯甲烷、进行了聚类分析，结果显示该传感器具有良好的分类能力。运用 PCR 和 PLS 三组分混合物正庚烷、甲苯、二氯甲烷和二组分混合物正庚烷、甲苯进行了浓度预测，结果表明，该传感器阵列具有基本的对混合物的鉴别能力。

传感分析技术由于其低能耗、低成本、检测快速、操作简单，易实现小型化、远程分析、在线现场分析等特点，受到了许多国家的广泛关注，在半个世纪获得

高速发展。其在许多领域，从简单的气体报警、废气检测到复杂的环境气体分析、食品质量检测、病人病情诊断都获得了广泛应用。在这其中，从单一选择性气体传感器到气体传感器阵列可谓实现了一个大的跨越。后者与化学计量学结合产生的模式识别功能能够使其模仿哺乳动物的嗅觉、味觉系统去完成复杂而艰巨的工作，于是就产生了适应各行各业的电子鼻、电子舌。例如在工业生产过程检测、食品质量检测、病人病情诊断等方面应用的电子鼻。有人预测二十一世纪将是仿生学的世纪。仿生学的方法就是要从分析对象获取丰富的信息，然后对这些信息进行分类，提取有用信息进行目标分析物的识别。就传感器阵列而言，获取丰富信息有两种手段：一是增加传感器的数量，另一种就是增加测定参量的个数。本文的工作就是对这两方面的一个尝试。

参 考 文 献

- [01] Markus G, Diego B, Stefano T. Metal oxide-based monolithic complementary metal oxide semiconductor gas sensor microsystem. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(15): 4437-4445
- [02] Takashi O, Masaharu H, Akira K. Performance of the NO_x sensor based on mixed potential for automobiles in exhaust gases. *JSAE Review*, 2001, 22 (1): 49-55
- [03] Ling Z, Leach C, Freer R. NO₂ sensitivity of a heterojunction sensor based on WO₃ and doped SnO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(11): 1881-1891
- [04] Hu J Q, Zhu F R, Zhang J, et al. A room temperature indium tin oxide/quartz crystal microbalance gas sensor for nitric oxide. *Sensors and Actuators B*, 2003, 93, (1): 175-180
- [05] Baik N S, Sakai G, Shimanoe K. Hydrothermal treatment of tin oxide sol solution for preparation of thin-film sensor with enhanced thermal stability and gas sensitivity. *Sensors and Actuators B*, 2000, 65(1): 97-100
- [06] Gupta R P, Gergintschew Z, Schipanski D, et al. YBCO-FET room temperature ammonia sensor. *Sensors and Actuators B*, 2000, 63(1): 35-41
- [07] Katsuki A, Fukui K. H₂ selective gas sensor based on SnO₂. *Sensors and Actuators B*, 1998, 52(1): 30-37
- [08] Wang Y D, Ma C L, Wu X H. Electrical and gas-sensing properties of mesostructured tin oxide-based H₂ sensor. *Sensors and Actuators B*, 2002, 85(3): 270-276
- [09] Xu X J, Shen C Y. A novel method for extracting equivalent circuit parameters of microwave FETs. *Acta Electronic Sinica*, 1995, 23(1): 13-19
- [10] Yoshida, M, Uemura S, Kodzasa T. High performance organic FET with double-semiconductor layers. *Synthetic Metals*, 2003, 137(1): 896-894
- [11] Choi T Y, Kang H S, Park D H. Trap distribution and field effect transistor (FET) of perylene by organic molecular beam deposition (OMBD). *Synthetic Metals*, 2003, 137(1): 929-930
- [12] Sengouga N, Jones B K. Backgating effects in GaAs FETs with a channel-semi-insulating substrate boundary. *Solid-State Electronics*, 1995, 38(7): 1413-1421
- [13] Morita Y, Nakamura K I, Kim C. Langmuir analysis on hydrogen gas response

- of palladium-gate FET. *Sensors and Actuators B*, 1996, 33(1): 96-99
- [14] Covington J A, Gardner J W, Briand D. A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77(1-2): 155-162
- [15] 姚守拙. 压电化学与生物传感. 长沙: 湖南师范大学出版社, 1997: 1-170
- [16] Ferguson J A, Healey B G, Bronk K S. Fast temporal response fiber optic chemical sensor based on the photodeposition of micrometer-scale polymer arrays. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(11): 2213-2219
- [17] Albert K J, Walt D R. High speed fluorescence detection of explosives-like vapors. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(9): 1947-1955
- [18] Dickinson T A, Michael K L, Kauer, J S. Convergent, self-encoded bead sensor arrays in the design of an artificial nose. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(11): 2192-2198
- [19] Casalini R, Kilitziraki M, Wood D. Sensitivity of the electrical admittance of a polysiloxane film to organic vapours. *Sensors and Actuators B*, 1999, 56(1-2): 37-44
- [20] Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(7): 699-766
- [21] Musio F, Amrani M E H, Persaud K C. High-frequency a.c. investigation of conducting polymer gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 1995, 23(2-3): 223-226
- [22] Serra G, Stella R, De R D. Study of the influence of oxidising salt on conducting polymer sensor properties. *Materials Science and Engineering C*, 1998, 5(3-4): 259-263
- [23] Payne P A, Amrani M E H, Persaud K C. Multi-frequency measurements of organic conducting polymers for sensing of gases and vapours. *Sensors and Actuators B*, 1996, 33(1-3): 137-141
- [24] Michael J, Hostetler J E, Zhong C J. Alkanethiolate gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir*, 1998, 14(1): 17-30
- [25] Johan E, Peter K. Interfacial capacitance at self-assembled phosphate monolayers on gold electrodes upon interaction with calcium and magnesium. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(9): 1979-1985
- [26] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B. Preparation and characterization of Au colloid monolayers. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(4): 735-743
- [27] Cai Q Y, Zellers E T. Dual-chemiresistor GC detector employing monolayer-protected metal nanocluster interfaces. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(14): 3533-3539

- [28] Pang P F, Guo Z G, Cai Q Y. Humidity effect on the monolayer-protected gold nanoparticles coated chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Talanta*, 2005, 65(5): 1343-1348
- [29] Nielsen A E. *Kinetics of Precipitation*. Oxford: Pergamon Press, 1964: 65-78
- [30] Andrei B, Kharitonov A, Shipway N. An Au nanoparticle/bisbipyridinium cyclophane-functionized ion-sensitive field-effect transistor for the sensing of adrenaline. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(23): 5441-5443
- [31] Wang G L, Zhang J, Murray R W. DNA binding of an ethidium intercalator attached to a monolayer-protected gold cluster. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(17): 4320-4327
- [32] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature: Physical Science*, 1973, 24(1): 20-22
- [33] Rowe M P, Plass K E, Kim K, et al. Single-phase synthesis of functionalized gold nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(18): 3513-3517
- [34] Zhang H L, Evans S D, Henderson J R, et al. Vapour sensing using surface functionalized gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 2002, 13(3): 439-444
- [35] Evans S D, Johnson Y L, Cheng Y L et al. Vapour sensing using hybrid organic-inorganic nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(2): 183-188
- [36] Wit M D, Geise H J. Chemiresistive sensors for electrically conducting poly(2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours. *Sensors and Actuators B*, 1998, 50(3): 164-172
- [37] Barisci J N, Wallace G G, Andrews M K. Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 2002, 84(2-3): 252-257
- [38] Kiattibutr P, Tarachiwin L, Rranchray L. Electrical conductivity responses of polyaniline films to SO₂-N₂ mixtures: effect of dopant type and doping level. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 53(1): 29-37
- [39] Chabukswar V V, Pethkar S, Athawale A A. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77(3): 657-663
- [40] Ali M H, Abo H A. Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEE carbon black. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 68(1): 168-171
- [41] Lundberg B, Sundqvist B. Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment: applications as a pressure and gas concentration transducer. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(3): 1074-1079

- [42] Doleman B J, Lonergan M C, Severin E J. Quantitative study of the resolving power of arrays of carbon black-polymer composites in various vapor-sensing tasks. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(19): 4177-4190
- [43] Zheng Q, Song Y, Wu G, et al. Reversible nonlinear conduction behavior for high-density polyethylene/graphite powder composites near the percolation threshold. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(10): 2833-2842
- [44] Lonergan M C, Severin E J, Doleman B J. Array-based vapor sensing using chemically sensitive carbon black-polymer resistors. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(9): 2298-2312
- [45] Briglin S M, Lewis N S. Characterization of the temporal response profile of carbon black-polymer composite detectors to volatile organic vapors. *Journal of Physics Chemistry B*, 2003, 107(40): 11031-11042
- [46] Vaid T P, Burl M C, Lewis N S. Comparison of the performance of different discriminant algorithms in analyte discrimination tasks using an array of carbon black-polymer composite vapor detectors. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(2): 321-331
- [47] Freund M S, Lewis N S. A chemically diverse, conducting polymer-based electronic nose. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1995, 92(7): 2652-2565
- [48] Kundu T K, Chakravorty D. Nanocomposite films of lead zirconate titanate and metallic nickel by sol-gel route. *Applied Physics Letters*, 1995, 66(26): 3576-3578
- [49] Severin E J, Sanner R D, Doleman B J. Differential detection of enantiomeric gaseous analytes using carbon black-chiral polymer composite, chemically sensitive resistors. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(7): 1440-1443
- [50] Hopkins A R, Lewis N S. Detection and classification characteristics of arrays of carbon black/organic polymer composite chemiresistive vapor detectors for the nerve agent simulants dimethylmethylphosphonate and diisopropylmethylphosphonate. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(5): 884-892
- [51] Doleman B J, Sanner R D, Severin E J. Use of compatible polymer blends to fabricate arrays of carbon black-polymer composite vapor detectors. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(13): 2560-2564
- [52] Koscho M E, Grubbs R H, Lewis N S. Properties of vapor detector arrays formed through plasticization of carbon black-organic polymer composites. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(6): 1307-1315
- [53] Tillman E S, Koscho M E, Grubbs R H. Enhanced sensitivity to and

- classification of volatile carboxylic acids using arrays of linear poly(ethylenimine)-carbon black composite vapor detectors. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(7): 1748-1753
- [54] Severin E J, Lewis N S. Relationships among resonant frequency changes on a coated quartz crystal microbalance, thickness changes, and resistance response of polymer-carbon black composite chemiresistors. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(9): 2008-2015
- [55] Severin E J, Doleman B J, Lewis N S. An investigation of the concentration dependence and response to analyte mixtures of carbon black/insulating organic polymer composite vapor detectors. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(4): 658-668.
- [56] Hua W, Chen S G, Rong M Z. Low carbon black filled polyurethane composite as candidate for wide spectrum gas-sensing element. *Materials Letters*, 2004, 58(27-28): 3606-3609
- [57] Baby R E, Cabezas M, Wlsöede R. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B*, 2000, 69(3): 214-218
- [58] Kohl D, Heinert L, Bock J. Systematic studies on responses of metal-oxide sensor surfaces to straight chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, acids and esters using the SOMMSA approach. *Sensors and Actuators B*, 2000, 70(1-3): 43-50
- [59] Akrajas M, Muhamad, S. Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique. *Sensors and Actuators B*, 2002, 85(3): 191-196
- [60] Olafsdottir G, Nesvadba P, DiNatale C, et al. Multisensor for fish quality determination. *Trends in Food Science and Technology*, 2004, 15(2): 86-93
- [61] Alpha M O S. Nez Electronique Fox System. <http://www.alpha-mos.com>, 2004-05-04
- [62] Schaller E, Bosset J O, Escher F. Instability of conducting polymer sensors in an electronic nose system. *Analisis*, 2000, 28(1): 217-227
- [63] 俞汝勤. 化学计量学导论. 长沙: 湖南教育出版社, 1991: 59-95
- [64] 梁逸曾. 白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法. 长沙: 湖南科技出版社, 1996: 12-98
- [65] Persaud K, Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 1982, 299(5881): 352-355
- [66] Lin Y J, Guo H R, Chang Y H. Application of the electronic nose for uremia diagnosis. *Sensors and Actuators B*, 2001, 76(1-3): 177-180
- [67] Kummer A M, Andreas H, Henry B. Tuning sensitivity and selectivity of complementary metal oxide semiconductor-based capacitive chemical

- microsensors. *Analytical Chemistry*, 2004, 76 (9): 2470-2477
- [68] Matthews B, Li J, Judy J W. Effects of electrode configuration on polymer carbon-black composite chemical vapour sensor performance. *IEEE Sensors Journal*, 2002, 2(3): 160-168
- [69] Galliath A P. Multilayer Ceramic Capacitors. <http://www.Novacap.com/thechnical.html>, 2000-01-06
- [70] Partridge A C, Jansen M L, Arnold W M. Conducting polymer-based sensors. *Materials Science and Engineering C*, 2000, 12(1): 37-42
- [71] Cornila C, Hierlemann A, Lenggenhager R. Capacitive sensors in CMOS technology with polymer coating. *Sensors and Actuators B*, 1995, 24(3): 357-361
- [72] Li H, David R D, Zhong C J. Core-shell nanostructrued nanoparticle films as chemically sensitive interfaces. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(18): 4441-4449
- [73] Curtin W A. Accurate DC conductivity for hopping conduction within the continuous time random walk approach. *Journal of Physics Chemistry B*, 2000, 104(16): 3937-3941
- [74] Meir Y. Percolation-type description of the metal-insulator transition in two dimensions. *Condensed Matter*, 1999, 1(1): 361-365
- [75] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Reviews of modern physics*, 1973, 45(4): 574-588
- [76] Neugebauer C A, Webb M B. Electrical conduction mechanism in ultrathin evaporated metal films. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(1): 74-82
- [77] Hierlemann A, Zellers E T, Ricco A J. Use of linear salvation energy relationships for modeling responses form polymer-coated acoustic -wave vapour sensors. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(14): 3458-3446

致 谢

本课题的研究及论文的撰写过程中，我首先要对我的导师蔡青云教授表示最诚挚的谢意，感谢他在我攻读研究生期间，在学习和生活上所给予的指导和关注，他那严谨的治学态度、勇于探索的科学精神和启发式的指导方法将使我受益终身。

本学位论文还得益于本实验室的庞鹏飞、杨丽霞、郭建丽、吴仕辉、高先娟、蔡伟和化学计量学专业的韩清娟、夏阿林及马金勇、吕建霞、毛彦利、渠凤丽、王志杰、翟秀荣、李延杰、张晓青、苏长伟、王淼、刘海霞同学的热情支持和无私帮助，在此非常感谢他们。同时，我还要感谢在我们实验室做实验的本科毕业生赵藐、夏贵溪、曹贵昌、朱奕、周石磊、蒋瑶同学。此外，我还要感谢我的室友王益林、吴再生、陈雄、费世东、公衍之，感谢他们在这三年里带给我的快乐时光和美好回忆。

在本论文课题的研究过程中，对聂利华、叶立媛、李伯鸿、唐怀军等老师所给予的帮助和方便表示衷心地感谢。

研究生学习期间，家人的关心、支持、理解与鼓励，使我度过了难忘的求学生涯，在此，向我的父母和我的哥哥姐姐特别是大姐郭玉秀表示诚挚的谢意，同时也感谢所有支持我的同学和朋友。

最后，感谢国家教育部基金和化学生物传感与计量学国家重点实验室开放基金对本课题的资助。

附录 攻读硕士学位期间所发表的学术论文目录

(1) 郭宗端, 郭建丽, 蔡青云. 同时响应电阻电容的化学阻抗气体传感器. 湖南大学学报. 2005, 32(3): 165-168

(2) Zongduan Guo, Lixia Yang, Qingyun, Cai. The resistance and capacitance responses of carbon black composite chemiresistor sensor. Sensors and Actuators, Submitted

(3) Pengfei Pang, Zongduan Guo, Qingyun Cai. Humidity effect on the monolayer-protected gold nanoparticles coated chemiresistor sensor for VOCs analysis. Talanta, 2005, 65(5), 1343-1348