

多壁碳纳米管膜酒敏特性的研究*

万步勇

(重庆师范大学物理学与信息技术学院,重庆 400047)

摘要 碳纳米管膜在空气中吸附乙醇气体,乙醇气体诱导碳纳米管膜电阻变化。实验用热灯丝 CVD 法制备的碳纳米管研究发现碳纳米管膜具有良好的酒敏特性,响应时间和恢复时间较短,并且化学修饰的碳纳米管膜酒敏特性大大提高。

关键词 碳纳米管膜;酒敏;化学修饰;灵敏度

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2006)04-0050-04

Study on Alcohol Sensitivity Characteristics of Multi-wall Carbon Nanotube Films

WAN Bu-yong

(College of Physics and Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract Carbon nanotube films absorb alcohol gas in air atmosphere and the alcohol gas absorbed changes the electric resistance of carbon nanotube films, these phenomena were investigated and realized. The experimental results have shown that the carbon nanotube films possess considerably strong alcohol sensitivity. And, the response time and the recovery time were very short. In addition, the study shows that chemical treatments enhance alcohol sensitivity characteristics greatly. And the results have been discussed and analyzed.

Key words carbon nanotube films; alcohol sensitive characteristics; chemical modification; sensitivity

有关酒敏传感器的敏感材料主要是 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等金属氧化物及混合物,由于其稳定性和反应温度都不是很好,现在主要从选用新的敏感材料,改变敏感元件结构及采用新的工作原理 3 方面来提高酒敏传感器的性能。自从 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管以来,由于其奇异的物理化学性质,引起各国科学家的广泛关注,应用于纳米电子器件、储氢、传感器等领域。碳纳米管具有非常大的比表面积和界面,与周围介质有很强的相互作用,因此对外界环境特别是气体和湿度十分敏感,具有显著的气敏和湿敏效应,其国内外研究报道比较多^[2-7],而碳纳米管作为酒敏传感器方面的研究鲜有报道。本文就多壁碳纳米管膜在乙醇气体中的电学性质进行分析、讨论。

1 实验方法

多壁碳纳米管样品是采用热灯丝化学气相沉积

法(CVD)制备。经提纯、冲洗、过滤、烘干,成为实验待用碳纳米管。透射电镜(TEM)观察显示,管直径为 20~60 nm,长度为 12~20 μm ,且为多壁结构。

1.1 碳纳米管的化学修饰

由于碳纳米管不易溶于水和有机溶剂,限制了它的化学性质和应用研究。作者将 CVD 制备的多壁碳纳米管用浓硫酸和浓硝酸混合物进行化学修饰,其化学修饰步骤如下。

(1) 将纯度为 98% 的浓硫酸和纯度为 78% 的硝酸按体积为 3:1 的比例配制混合液。

(2) 将 CNTs 粉末 0.1 g 放置于 500 mL 的球形瓶中,量取 50 mL 浓 H_2SO_4 /浓 HNO_3 混合液倒入球形瓶内,将球形瓶置于超声振荡器中震荡,温度为 70 $^\circ\text{C}$,进行超声降解 120 min,其混合液为墨黑色。

(3) 从超声振荡器中取出球形瓶,往球形瓶中加入约 400 mL 去离子水,对溶液进行稀释,放置 24 h 使溶液中的碳纳米管沉淀。

* 收稿日期:2006-06-15

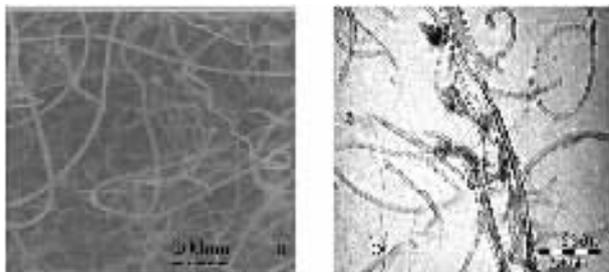
资助项目:重庆师范大学青年基金项目(06XLQ009)

作者简介:万步勇(1976-)男,四川简阳人,讲师,研究方向为碳纳米管电学性质。

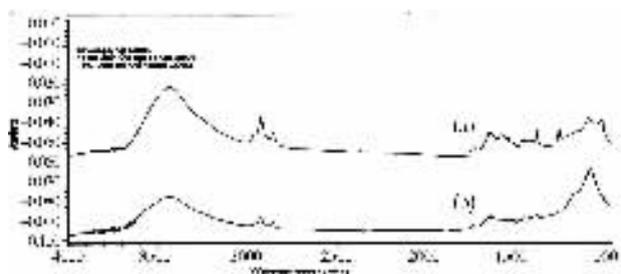
(4) 倒出球形瓶上面部分的透明液体,将剩下的混浊液用孔径为 200 nm 的微孔滤膜进行过滤。

(5) 将沉积有碳纳米管的滤纸放置于有去离子水的烧杯中,在超声振荡器中用超声振荡,剥下碳纳米管,再将溶液倒入球形瓶中,重复步骤(3)、(4),直至 pH 值为中性,放置于烘箱中 100 °C 下烘干,得到化学修饰的碳纳米管样品。

对化学修饰前后碳纳米管的特性用透射电镜(TEM)和红外光谱仪进行表征。原始的碳纳米管分散性差,缠绕成束成团,造成纳米管的表面被覆盖,化学修饰后的碳纳米管端口被打开,碳纳米管被切短,在管壁上有被撕裂的情况,碳纳米管的比表面积增大(如图 1)。经红外谱分析发现,化学修饰后的碳纳米管上的羟基(-OH)和羧基(-COOH)等活泼极性基团明显增多(如图 2)。



(a)为化学处理前的碳纳米管 (b)为化学处理后碳纳米管
图1 碳纳米管的 TEM 照片



(a)化学修饰 (b)未经化学修饰

图2 碳纳米管化学修饰前后的红外吸收谱

1.2 碳纳米管膜的制备

用于酒敏特性测试的碳纳米管膜有两种,一为未经化学修饰的碳纳米管膜样品(样品 I),二为化学修饰后的碳纳米管膜样品(样品 II),制备如下。

样品 I 未经化学修饰的碳纳米管具有很强的团簇作用,相互纠缠在一起,很难分散,并具有很强的疏水性。制备此种碳纳米管膜时很难在水里对它进行分散,因此采用表面活性基 T-100 在酒精里进行打散。具体方法是将少量的碳纳米管放入酒精中,加入活性剂,用超声振荡器将其分散,然后用吸管将溶液滴在玻璃衬底上,置于红外烤箱中烘干,反复多次滴加在玻璃衬底上,红外烘干,制得均匀、光

滑的碳纳米管膜。

样品 II 经过混酸处理后的碳纳米管具有良好的亲水性,因此,用去离子水将其在超声波振荡下分散至黑色溶液,将溶液滴在玻璃衬底上,置于红外烤箱中烘干,膜的厚度与未经化学修饰的碳纳米管膜相当,约 2 μm。将铜导线用银浆分别与样品的膜保持良好的欧姆接触,再用环氧树脂封闭电极,其碳纳米管样品的结构如图 3。样品 I 和样品 II 的电阻分别为 66.8 Ω 和 434 Ω。

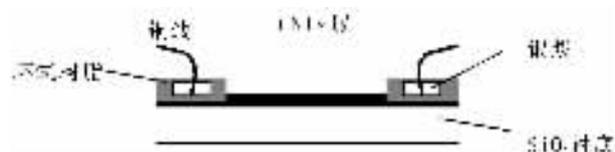
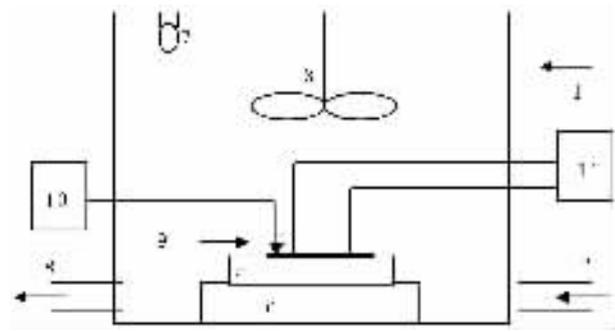


图3 碳纳米管膜样品示意图

1.3 实验装置

酒敏测试装置如图 4 所示。用四探针法测电阻,热电偶测温度。实验均在室温、湿度为 48%、压强为 1.0×10^5 pa 的条件下进行。



1 玻璃室 2 进气孔 3 电扇 4 薄膜 5 加热器 6 耐火砖 7 灯 8 出气孔 9 热电偶 10 温度控制器 11 万用表

图4 碳纳米管膜的气敏测试装置

2 实验结果及讨论

图 5 是实验所做的多壁碳纳米管薄膜样品的电阻-温度曲线图。图中 R_0 为室温下碳纳米管膜的电阻, R 为加温时的碳纳米管膜电阻。未经化学修饰的碳纳米管膜随着温度的升高电阻略有增大,呈金属性,而化学修饰后的碳纳米管膜,随着温度的升高电阻反而下降,呈半导体性。

在气敏测试装置中,滴入 10 滴酒精,待其完全挥发之后,置入碳纳米管膜样品,测试乙醇的气敏性质。样品对气体灵敏度定义为 $S = |R - R_0| / R_0 \times 100\%$,其中 R_0 、 R 分别表示样品在大气和测试气体中的电阻值。响应时间 t_s 为测试中电阻变化到最大变化电阻的 90% 所需要的时间。恢复时间 t_r 为电阻值变化为电阻变化 10% 所需要的时间。

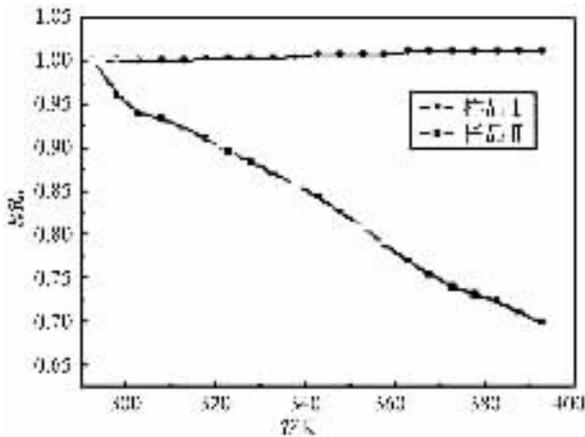


图 5 碳纳米管膜电阻与温度的关系

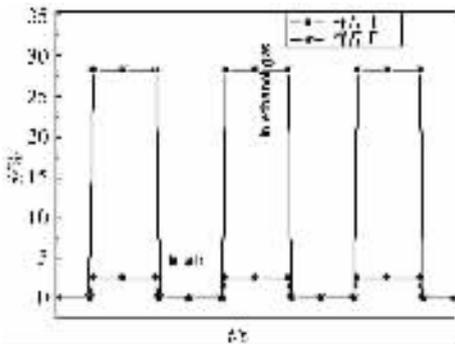


图 6 样品 I 和样品 II 在乙醇气体中的灵敏度

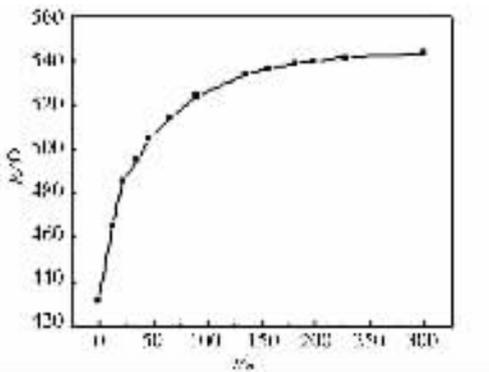


图 7 样品 II 在乙醇气体中的响应时间曲线

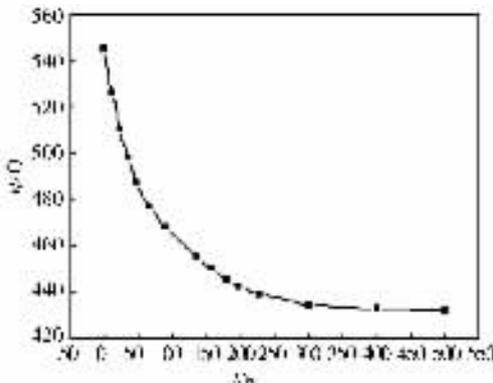


图 8 样品 II 在乙醇气体中的恢复时间曲线

图 6、图 7 和图 8 所示分别为碳纳米管膜在乙

醇气体中的灵敏度和响应曲线。研究发现 ,样品 I 和样品 II 在乙醇中的灵敏度分别为 2.5% 和 28.3% 样品 II 在乙醇中响应时间约为 120 s ,恢复时间约为 200 s。经多次实验 ,其重复性好。

研究发现 ,化学修饰将大大增强碳纳米管膜的酒敏特性。未经化学修饰的碳纳米管膜对乙醇气体的吸附非常弱 ,而经化学修饰的碳纳米管膜对气体的吸附和脱附现象非常显著 ,其灵敏度可达 28.3%。就其原因可能是 (1)未经化学修饰的多壁碳纳米管发生了团簇现象 ,所以对气体发生相互作用较小 ,经化学修饰后 ,碳纳米管的团簇被打散 ,酸将碳纳米管从有缺陷的地方腐蚀、切断 ,使长度变短 ,并且将端口打开 ,由于碳纳米管中空的几何结构 ,大大增大了它与气体的接触面积 ,根据气体的吸附理论 ,这有利于气体的吸附 (2)经过酸处理后的碳纳米管 ,打开的端口及被撕裂的管壁上接上了一定数量的羟基、羧基等活性基团 ,可与气体发生作用 ,成为气体吸附的中心。因此 ,化学修饰后多壁碳纳米管膜的气敏效应明显增强。

碳纳米管膜对乙醇气体的响应时间和恢复时间都比较快。乙醇气体分子与多壁碳纳米管薄膜表面作用是一个动态过程。多壁碳纳米管薄膜为多孔结构 ,且具有较大的比表面积 S_p 和不少的孔径 r_p ,因此采用气体在金属氧化物多孔材料中的扩散反应理论^[7] ,其响应时间和恢复时间都正比于碳纳米管膜的比表面积。在室温下 ,乙醇气体就容易在碳纳米管膜上进行吸附和脱附 ,因此乙醇气体与碳纳米管之间的相互作用主要是靠分子间的范德瓦耳斯力作用。吸附乙醇气体的碳纳米管膜电阻增大原因可能是 (1)乙醇分子是强极性分子 ,具有偶极矩 ,与极性基团(-COOH、-OH)以氢键的形式结合。乙醇分子的物理吸附等效于在多壁碳纳米管表面吸附电偶极子 ,乙醇分子的吸附脱附等效于表面电偶极子的偶极矩增大、减小 ,这种表面偶极矩的变化使多壁碳纳米管表面能级变化 ,表面与多壁碳纳米管内部实现了电子转移(注入或抽取) ,使电导降低 ,电阻增大。(2)吸附的乙醇气体分子可能进入碳纳米管之间的缝隙 ,削弱碳纳米管与碳纳米管之间的范德瓦耳斯力 ,使管间距、势垒增大 ,管与管之间的接触电阻增大 ,从而使整个碳纳米管膜的电阻增大。

3 结论

本文对多壁碳纳米管膜的乙醇气体吸附和脱附进行研究表明 ,碳纳米管膜具有良好的酒敏特性 ,化学修饰会增强碳纳米管膜的酒敏特性 ,在室温下就

具有灵敏度高、响应快等特点,是一种具有广泛应用前景的酒敏材料。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature ,1991 ,354 :56-58.
- [2] COLLINS P G ,BRADLEY K ,ISHIGAMI M. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes [J]. Science ,2000 ,287 :1801-1804.
- [3] KONG J ,FRANKLIN N R ,ZHOU C W ,Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors[J]. Science ,2000 ,287 :622-625.
- [4] NOEJUNG P ,SEUNGWU H ,JISOON I. Effects of Oxygen Adsorption on Carbon Nanotube Field Emitters[J]. Physical Review B 2001 ,64 :125401-1-125401-4.
- [5] ZHAO J G ,ALPER B ,JIE H ,et al. Gas Molecule Adsorption in Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles[J]. Nanotechnology ,2002 ,13 :195-200.
- [6] KEAT G O ,KEFENG Z ,CRAIG A. Grimes ,a Wireless , Passive Carbon Nanotube-Based Gas Sensor[J]. IEEE Sensors Journal ,2002 ,2 :82-88.
- [7] 万步勇,王万录,廖克俊,等. 多壁碳纳米管气敏性质的研究[J]. 真空科学与技术 2003 23(5) 323-327.

(责任编辑 欧红叶)