

氨气传感器研究现状及智能化应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.02.007

许佳欣 陈程
邱诗波 黎厚斌
刘兴海

武汉大学
印刷与包装系
湖北 武汉 430079

摘要: 氨气是人类日常生活和工业生产中最常见的化学气体之一。高浓度的氨对人体和环境都会产生危害。从金属氧化物、导电聚合物、碳纳米材料、其他材料方面梳理氨气气敏材料的研究现状,并分析了不同气敏材料的特点;进而介绍氨气传感器在大气环境、畜禽养殖、食品安全和医疗保健领域的应用情况。未来氨气传感器会向小型化和智能化方向发展。

关键词: 氨气传感器;金属氧化物;导电聚合物;碳纳米材料

中图分类号: TP212.2; TB33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)02-0057-10

引文格式: 许佳欣,陈程,邱诗波,等.氨气传感器研究现状及智能化应用[J].包装学报,2022,14(2):57-66.

目前,用于检测氨气(NH_3)的传感器可分为光学传感器^[1]、声表面波传感器^[2]、电化学传感器^[3]、催化场效应传感器^[4]和化学电阻型传感器^[5],但各种传感器具有各自的适用性和一定的局限性。光学传感器采用复杂的传感器阵列,操作成本高,不便于携带,仅局限于实验室使用。声表面波传感器的重现性低,信噪比较差,且电路设计复杂。电化学传感器的尺寸较大,仅限于检测简单或相对分子质量低的气体。催化场效应传感器则表现出基线漂移和低选择性等缺陷。相比之下,化学电阻型传感器是将监测到的电学特性变化转换为可读的电信号^[6-7],具有响应快、灵敏度高、易操作和经济等优点,应用范围较广。典型的传感机制有催化效应^[8]、电荷转移^[9-10]、电荷传输^[11-12]以及构建异质结^[13]等。纳米材料和印刷电子等领域的技术突破,为开发新型高性能的化学电阻型传感器提供了研究基础。因此,本文概述了化学电阻型氨气传感器的常用材料研究进展,进一步结合氨

气传感器在环境监测、畜牧业、食品安全和医疗保健等领域的应用现状,分析未来的研究趋势。

1 气敏材料的研究进展

为了满足各领域需求,具有高纵横比和大比表面积金属氧化物、导电聚合物和碳纳米材料等被广泛用作氨气敏感材料。

1.1 金属氧化物

金属氧化物传感器是由带有加热器线圈的平面基板和涂有气敏材料的叉指电极组成,传感层与氨气相互作用时产生表面吸附或化学反应,从而引起电导率发生变化。该传感器具有制备简单、成本低和工艺兼容性好等优点,因而引起了研究者的众多关注。 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 和 TiO_2 是氨气检测中应用最广泛的金属氧化物。金属氧化物一般分为N型和P型半导体,在250~550℃的温度范围内表现出良好的电

收稿日期:2021-10-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51776143)

作者简介:许佳欣(1999-),女,陕西渭南人,武汉大学硕士生,主要研究方向为智能包装,

E-mail: xxxujia@whu.edu.cn

通信作者:刘兴海(1978-),男,湖北襄阳人,武汉大学教授,硕士生导师,主要从事智能包装与感知研究,

E-mail: liuxh@whu.edu.cn

学性能。检测氨气时, N型半导体的电阻会降低, 而P型半导体的电阻会增加。

为提高金属氧化物传感器的性能, 一般通过掺杂催化金属如铂或钯形成复合金属氧化物^[14-15]。如使用过渡金属Pt改性钯金属氧化物, 其敏感性约为未改性材料的60倍^[16]。半导体金属氧化物表面存在金属时, 有助于电子从半导体流向金属, 直到费米能级达到平衡状态, 形成肖特基势垒^[17]。Zeng Y.等^[18]基于水热合成法制备了掺杂Pd的花状纳米ZnO氨气传感器, 该传感器在210℃下检测 5×10^{-5} 的氨气响应比纯ZnO氨气传感器(在350℃的最佳工作温度下)的响应高约8倍。其原因是: 当掺杂Pd的ZnO表面暴露于氨气氛围中, Pd和O的弱键配合物迅速解离, 产生沿晶粒表面移动的氧原子并开始从中捕获电子, 以产生额外的化学吸附氧原子。氨气和吸附的额外氧原子之间的反应被催化剂Pd激活, 更多电子被释放到ZnO的导带中。此外, 贵金属的催化特性还有助于降低传感器的工作温度、增加传感器对相对湿度的耐受^[19]。Su P. G.等^[20]通过掺杂贵金属和还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)得到三元金属氧化物纳米材料, 并制备Pd/SnO₂/rGO氨气传感器。rGO使三元复合膜中形成新的导电路径, 从而促进了薄膜的电荷转移, 传感器性能得到改善。相较于纯SnO₂, Pd/SnO₂/rGO薄膜电阻降低, 约为100 kΩ, 室温下对 5×10^{-6} 的氨气响应为7.6 s。

近年来, 纳米材料引起了研究者的广泛关注。Qi Q.等^[21]用SnO₂纳米颗粒包覆In₂O₃纳米纤维, 制备In₂O₃/SnO₂氨气传感器, 以实现室温下的氨气检测。由于两种金属氧化物的杂化产生了协同作用, 即在In₂O₃纳米纤维上的SnO₂纳米粒子为气体分子提供了更多的反应位点, 因此传感器的灵敏度、响应时间和恢复时间都有极大提高。金属氧化物还可以通过形成不同纳米结构和形貌优化材料性能, 如构建混合核壳纳米球^[22]为气体分子提供额外的反应位点。

目前研究的大多数金属氧化物气体传感器在实际工作中仍需要较高的工作温度, 导致功耗较高, 这增加了检测过程的复杂性和不可靠性, 极大地限制了其应用范围。

1.2 导电聚合物

导电聚合物(conductive polymer, CP)是由一系列交替的单键和双键组成的共轭结构沿着聚合物链延伸而成, 具有类似于半导体的导电性能, 在生物化

学传感器领域应用中具有许多优势。常见的导电聚合物有聚吡咯(polypyrrole, PPy)、聚苯胺(polyaniline, PANI)和聚噻吩(polythiophene, PT)等。通过简单且可逆的掺杂和脱掺杂手段能控制导电聚合物的导电状态^[23]。通过电化学聚合将PANI纳米线直接生长在Pt电极上制备传感器。该传感器长期暴露于 5×10^{-7} 的氨气氛围中表现出可逆响应, 但响应幅度在10个重复周期内呈现衰减趋势, 且接触氨气后PANI难以恢复到初始阻值。Du Z. F.等^[24]通过聚合合法合成了4-甲苯磺酸掺杂的PANI纳米纤维, 采用滴铸法将其沉积在叉指阵列电极上得到氨气传感器, 掺杂后的PANI在 5×10^{-5} 的氨气氛围下, 灵敏度为1.06, 响应时间为10 s, 传感器表现出快速的响应和优异的性能。Jang J.等^[25]制备了PEDOT纳米棒化学传感器, 对 1×10^{-5} 的氨气表现出可逆和可重复的响应, 恢复时间为70 s。

此外, 研究者用金属氧化物、碳纳米材料、贵金属等与导电聚合物制备复合材料, 以改善传感性能。Xiong Y.等^[26]通过层间自组装法在Pt叉指电极上制备了PANI纳米纤维/TiO₂异质结薄膜, 并应用于室温下的NH₃检测。研究发现, 最佳自组装层数为3层(PANI/TiO₂-3), PANI/TiO₂-3薄膜传感器具有出色的响应特性: 响应值高(336% @ 5×10^{-6} 氨气)、响应/恢复时间短(11s/108s @ 5×10^{-6} 氨气)、检测限低(5×10^{-7} 氨气)以及选择性好。Wu Z. Q.等^[27]制备了石墨烯/PANI纳米复合材料, 该材料的灵敏度约为纯PANI传感器的5倍。氨气的感测性能增强可以归因于P-N异质结引起载流子浓度发生巨大变化, 以及比表面积和孔体积的增加。Zhou S. X.等^[28]使用Ag纳米颗粒修饰的PANI导电网络对陶瓷复合基板进行改性, 并用3D打印技术制造氨气传感器, 室温下该传感器对 1×10^{-4} 的氨气响应值为9.7, 具有出色的机械稳定性, 抗压强度和能量吸收分别为23.71 MPa和243.09 kJ/m³。此方法实现了传感器的定制化, 有利于器件化的集成设计, 以满足不同领域应用要求。

1.3 碳纳米材料

随着对气体传感器研究的不断深入, 碳纳米材料如碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯及其衍生物引起了研究者的兴趣。碳纳米材料具有高导电性、优异的机械特性、高比表面积, 对氨气具有出色的检测灵敏度, 适合作为换能器应用于氨气传感器^[29]。

针对碳纳米管的电阻随吸附氨气而变化的问题, 研究者采用金属氧化物^[30]和金属纳米粒子修饰^[31]、导电聚合物功能化^[32]和酸处理等进行改性。B. S. Dasari 等^[33]先用酸处理得到功能化的单壁碳纳米管 (single walled carbon nanotubes, SWCNT), 再通过滴铸法制备薄膜传感器, 在室温下对 5×10^{-5} 的氨气具有很好的响应。T. Alizadeh 等^[34]用硫脲处理后的三维石墨烯水凝胶制备氨气传感器。经加热得到的气凝胶, 具有多孔性、选择性和灵敏度高、响应时间短 (100 s) 的优点, 且室温下响应是完全可逆的, 恢复时间约为 500 s, 且在 $(0.02 \sim 85) \times 10^{-6}$ 之间响应呈线性, 检测限低至 1×10^{-8} 。Li X. G. 等^[35]制备了 rGO 修饰的 TiO_2 微球电阻型传感器, 该传感器室温下对 $(5 \sim 50) \times 10^{-6}$ 的氨气显示出良好的灵敏度和出色的选择性, 但对氨气的响应和恢复速度较慢, 需要进一步优化。S. Ahmad 等^[36]合成了聚苯胺 @ 石墨烯 / 氧化镍 ($\text{PANI}@\text{GN}/\text{NiO}$)、 PANI/GN 和 PANI/NiO 纳米复合材料。对以上材料进行氨气传感测试, 观察到 $\text{PANI}@\text{GN}/\text{NiO}$ 显示出比纯 PANI 大 99 倍的电导率变化幅度以及更高的热稳定性, 且具有出色的选择性, 能够快速响应和恢复。 $\text{PANI}@\text{GN}/\text{NiO}$ 优异的传感性能主要归因于 NiO、GN 和 PANI 之间的协同效应。

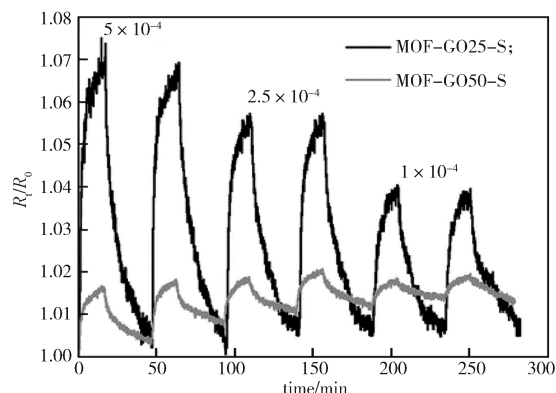
复合材料传感器的电阻变化机制较为复杂, 取决于混合的类型。在 PPy 蒸汽还原的 rGo 传感器中, 两种气敏材料都增强了氨分子的捕获, 导致电阻增加^[37]。通过电聚合在 rGo 上合成超薄 PPy 层, 可为电子转移提供有效途径, 同时提高选择性和抗湿性^[38]。通过共价结合制备的酞菁锌 - 单壁碳纳米管杂化薄膜因共轭 π 体系和强电子转移相互作用而引发对氨气更高的响应^[39]。总之, 通过功能化碳纳米材料可以实现对气体的选择性检测, 提升材料的传感性能, 使传感器拥有稳定的机械性能, 因而, 有望开发具有实时分析功能的高性能传感器, 进一步集成应用到柔性电子设备中。

1.4 其他材料

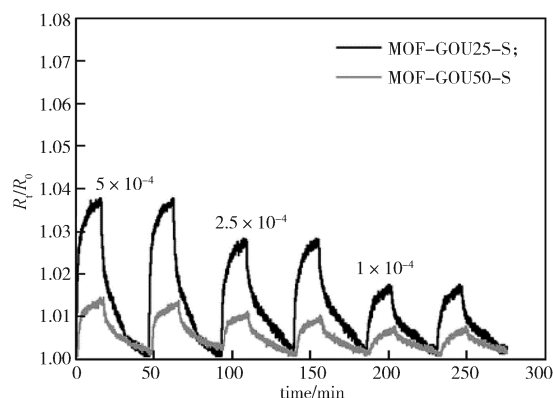
金属有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 及其衍生材料是具有广阔应用前景的多孔材料。MOFs 拥有高表面积、规则的孔隙率和可调结构的优点, 因而可提供大量吸附活性位点, 提高对目标气体的响应灵敏度^[40]。

越来越多的研究人员将 MOFs 材料用于制备气

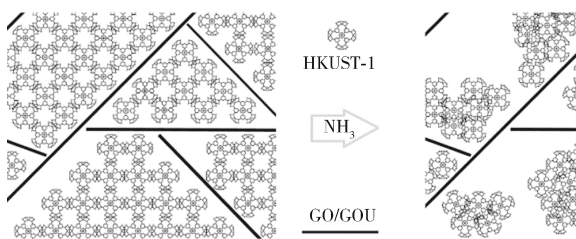
体传感器。但单一的 MOFs 材料制备传感器面临着导电性差、稳定性差和传感活性不足的挑战, 因为金属离子和轨道重叠度较差限制了电子传输^[41]。为改进材料的电导率和传感性能, MOFs 与聚合物^[42]、金属^[43]和碳纳米材料^[44]复合制备一系列 MOFs 衍生物。电子导电金属有机框架 (electronic conductive metal-organic frameworks, EC-MOFs) 材料突破了 MOFs 材料导电性能差的瓶颈。M. K. Smith 等^[45]制备了基于导电 MOFs 自组装的化学电阻传感器。Xu G. 研究团队^[46]采用喷涂辅助层层自组装技术 (layer-by-layer, LbL) 制备了导电 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜。该薄膜表面光滑, 结晶度好, 取向性高。室温下厚度为 20 nm 的 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜对 1×10^{-4} 氨气响应高达 129%, 响应时间短, 且稳定性和重现性好, 3 个月后的响应保留率为 88.4%。N. A. Travlou 等^[47]研究了由金属有机骨架材料 HKUST-1(Cu-BTC) 和氧化石墨烯复合材料制备的氨气传感器。研究结果表明, 将铜基 MOF 传感器首次暴露于氨环境时电阻出现不可逆增加, 此时 MOF 晶多孔结构坍塌 (见图 1); 信号稳定后, 传感器的电阻表现为可逆增加, 电信号的可逆变化源于非晶态相弱吸附氨的能力。复合材料的协同效应使载流子迁移, 且传感器的响应与氨浓度之间存在线性关系。Wu J. 等^[48]在单层石墨烯上沉积多晶 $\text{Ni}_3(\text{HHTP})_2$ 获得电导率高达 $4.0 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的气体传感器, 该传感器能在室温下检测 $(0.01 \sim 500) \times 10^{-6}$ 的氨气, 连续折叠 200 次以上也不会损失导电性、透明度。碳纳米材料作为促进电荷转移和传输的添加剂能改进 MOFs 材料的电导率和传感性能。可见, MOFs 作为新兴气敏材料可以通过灵活设计以获得对目标检测气体的高亲和力和选择性, 为室温下检测氨气提供更多可能。



a) MOF-GO 的响应曲线



b) MOF-GOU 的响应曲线



c) HKUST-1 形貌

图1 HKUST-1(Cu-BTC)/氧化石墨烯氨气传感器响应机理

Fig. 1 HKUST-1(Cu-BTC)/graphene oxide ammonia gas sensor response mechanism

综上,导致氨气传感器性能不稳定的因素有很多:结构变化(如晶粒尺寸或晶粒网络的变化)、掺杂材料的偏析、化学反应引起的中毒和周围环境的变化等^[49-52]。为保证传感器工作的稳定性,可考虑以下手段:1)使用具有化学和热稳定性的材料;2)优化材料的元素组成和晶粒尺寸;3)在表面预处理过程中利用特定技术,制备结构更加均一、性能更优异的气敏材料,从而进一步提高对氨气的响应。

2 氨气传感器的应用现状

为便于准确识别目标气体,克服电阻式传感器气体选择性差的问题,1964年W. F. Wilkens和J. D. Hartman提出了电子鼻(e-nose)^[53]。后来,J. W. Gardner和P. N. Bartlett将其定义为一种使用化学传感器阵列检测和识别简单或复杂气味的设备,主要包括化学传感器阵列、电子电路和数据分析软件^[54]。目前,研究人员已经收集了大量化学电阻型氨气敏材料与氨气分子相互作用的数据,并开发了各种电子鼻用于大气环境、畜禽养殖、食品安全、医疗保健等

领域。

2.1 大气环境

氨气存在于水、土壤和空气中,不仅是动植物急需的氮源,还是主要的空气污染源。环境空气中的氨气来源可分为天然(如微生物分解死去的动植物等)和人为(如汽车尾气排放等)^[55-56]。氨气具有很高的反应活性,能与空气中的硝酸和硫酸反应时分别生成硝酸铵和硫酸铵,这是造成PM 2.5的重要因素,也对全球温室平衡产生极大的负面影响^[57]。

目前,科研人员已经研发出多种气体传感器来检测大气环境中的氨气。PPy传感器在选择性、稳定性以及可重复性方面的表现不佳^[58]。金属氧化物半导体传感器因其坚固、轻便和持久的优点被广泛用于监测痕量环境中的氨气,但其响应随气体浓度和工作温度而变化^[59]。B. Karunagaran等^[60]通过磁控溅射制备了TiO₂薄膜。室温下TiO₂薄膜对氨气无响应,进行退火处理后,250℃下薄膜对氨气呈现良好的灵敏度,响应时间为90s。F. Rigoni等^[61]研究了可在室温下工作的单壁碳纳米管化学电阻型气体传感器,该传感器对氨气具有很高的灵敏性,大气环境下检出限为 3×10^{-9} 。基于导电材料的传感器需定期维护且缺乏理想的灵敏度和选择性。如导电聚合物的稳定性、灵敏度会随时间不断下降,且这些传感器中大多数仅提供一阶数据,每个样本仅读取一个信号值,无法应用多变量校准来解决干扰。采用传感器阵列并对获得数据建立模型,可以对目标气体实现准确识别。大气环境中的污染物比较复杂,为准确检测氨气,M. Chiesa等^[62]开发了基于碳纳米管的低成本氨气传感器,经测试该传感器对 $(0.17 \sim 5.0) \times 10^{-6}$ 的氨气具有良好响应,能在33%~63%相对湿度条件下进行校准。根据空气质量检测中污染物浓度数据,该团队进一步开发了基于模糊逻辑和遗传算法的监测系统,以提高对氨气的选择性。

尽管氨气传感器在环境监测领域取得了进步,但需要投入大量的人力,导致成本增高。未来可关注物联网技术与化学传感器的集成应用,实现远程实时监测环境中的有毒有害气体。

2.2 畜禽养殖

畜禽养殖会导致氨气大量排放,氨气水溶性高,易附于潮湿的地面、墙面以及动物的呼吸道、消化道黏膜上,高浓度的氨气会破坏畜禽的呼吸道上皮组织,减弱畜禽对细菌、病毒的抵抗力,造成畜禽死

亡率增加。NY/T 388—1999《畜禽场环境质量标准》规定了畜禽场空气环境质量标准,如猪舍内氨气质量浓度低于 25 mg/m^3 。研究表明暴露于 1.06×10^{-4} 的氨气氛围中 21 d,肉鸡的体重增长受到显著抑制^[63]。因此严格监测和控制畜禽养殖场的氨气浓度可保证畜禽产品质量,促进畜牧业可持续发展^[64]。

传统的氨气检测方法复杂,监测设备维护成本高,对于畜禽养殖户而言,其使用也不方便^[65]。为此,D. W. Hofstetter 等^[66]制备 MQ-137 金属氧化物半导体氨传感器用于测量舍内氨气浓度,其能检测 $(5\sim 500) \times 10^{-6}$ 的氨气,并且对受控环境中存在的其他常见气体不敏感。M. de Castro Santos 等^[67]采用逐层自组装技术将聚苯胺/聚(乙烯基硫酸钠)纳米结构薄膜(PANI/PVS)沉积在覆盖有金叉指状微电极的基板上。传感器的电阻增加了约 3 倍,证明 PANI/PVS 氨气传感器在畜牧业有应用潜力。M. C. Santos 等^[68]通过插层反应制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ 复合薄膜氨气传感器。研究结果表明:该传感器能对低于 5.4×10^{-5} 的氨气进行定量检测;较于商业传感器,该传感器稳定性佳,制造简单,低成本且灵敏度高,满足了畜牧业对氨气传感器的要求。

2.3 食品安全

食品从生产厂家到消费者手中需经过众多环节,如运输、贮藏等。为增强消费者的消费信心,如何检测食品的质量安全是食品行业亟待解决的问题。气味信息是肉制品新鲜度评价中最直接、最敏感的指标。肉类在腐败过程中产生生物胺,且随着放置时间的增加,释放的氨气变多。传统的检测方法具有破坏性,且不能实现在线检测。为实现无损检测腐败食品,研究者们开发了诸多传感器^[69],如比色氨气传感器、电化学氨气传感器、化学传感器等。

S. Matindoust 等^[70]采用化学氧化法成功合成了对氨气敏感的 PANI,在聚酰亚胺柔性基材上喷涂 PANI 膜制成柔性氨气传感器,并在不同湿度下监测红肉中 $(50\sim 150) \times 10^{-6}$ 的氨气。结果表明,传感器的选择性高,灵敏度高,机械稳定性好。越来越多的研究者开始用小型智能标签集成在包装上监测食品质量^[71-72]。Ma Z. 等^[73]开发了一种基于纳米结构 PANI 的气体传感器,对 5×10^{-6} 的氨气具有 225% 的高灵敏度,同时对 5×10^{-6} 的腐胺和尸胺也具有一定灵敏度。将近场通信(near field communication, NFC)标签与氨气传感器结合,利用具有 NFC 识别的智能终端(如智能手机)检测肉类变质情况。当生物胺的浓度超过预设阈值时,智能手机接触 NFC 标签后会发出警示(见图 2)。为监测包装中鱼类和家禽等肉类产品的新鲜度,G. Barandun 等^[74]开发了一种高灵敏度、环保且低成本的纸基电子气体传感器(paper-based electronic gas sensors, PEGS),并将 PEGS 集成到 NFC 标签中以制作开/关式标签传感器,实现了智能手机对食品包装内氨气的无线检测。同时,P. Escobedo 等^[75]提出了基于 NFC 技术的被动式多气体智能标签传感器,使用智能手机读取氨气以及氧气和二氧化碳等其他环境参数,以监测气调包装中食品的品质变化。

可与智能手机交互的便携式集成传感系统在富含蛋白质的食品腐败监测中显示出了良好的性能。综合考虑到智能设备的低成本、低功耗和易实现,智能氨气传感设备将是未来检测食品腐败的发展方向。

2.4 医疗保健

人体代谢废物的排泄途径有:以气体的形式通过呼吸系统排出体外,以尿液的形式通过泌尿系统排出体外,以汗液的形式通过皮肤排出体外。准确

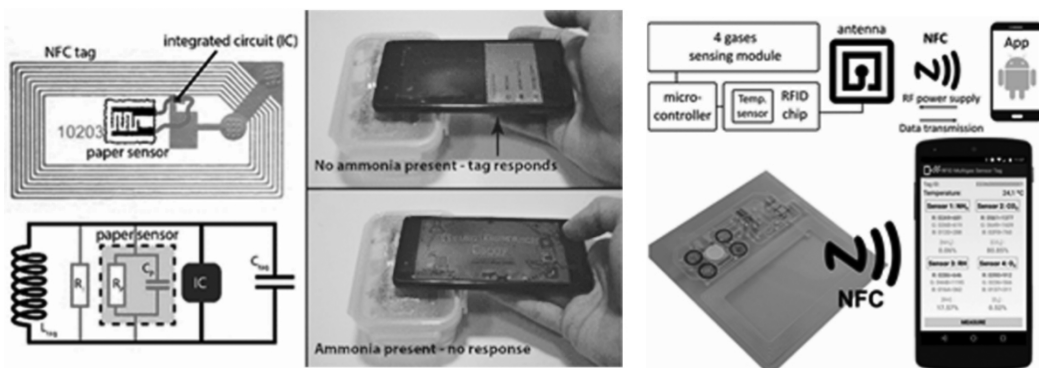


图 2 NFC 标签与气体传感器集成的智能检测系统

Fig. 2 Intelligent detection system with NFC tags integrated with gas sensors

检测尿液中的氨浓度可以对人体肾脏和泌尿系统疾病进行早期诊断^[76]。健康人的呼气中氨浓度约为 $(50\sim1500)\times10^{-9}$ ，而肾病患者的呼气中氨浓度要高于 1.5×10^{-6} 。呼出的氨气浓度也可用于诊断口臭、肝病和幽门螺杆菌的感染情况^[77]。因此监测呼气中氨浓度能实现对人体健康的预警^[78]，如图3所示。

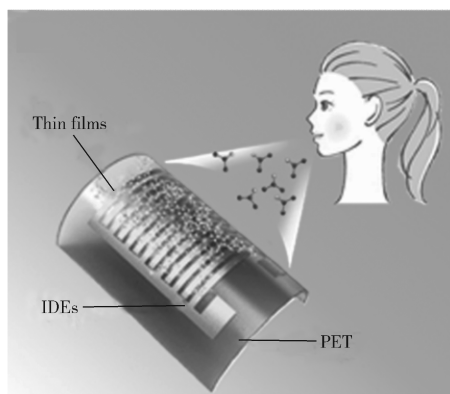


图3 呼吸传感器示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the breath sensor fabrication

纳米材料已经广泛用于非侵入性感测呼吸的诊断研究中。呼出气体潮湿，因而传感器需要在潮湿的空气中也具有高灵敏度和选择性，以及快速的响应和恢复。A. D. Aguilar等^[79]将导电 PANI 作为传感元件构建了氨气呼吸监测传感器系统，该系统能够在无需预浓缩的情况下监测人呼气中 10^{-9} 级的氨气，并且受湿度变化的影响很小。为使检测更加便捷，P. Gouma等^[80]开发了能检测 10^{-9} 级的氨气陶瓷纳米传感器，并将加热器连接到传感器基板背面，嵌入电路板中，制作了便携式呼吸分析仪。该仪器可以无创地监测人体呼出气体并进行疾病诊断。但单一呼出的生物标志气体通常不足以实现精准的疾病诊断，因为呼出气体可能与多种疾病有关。针对上述问题，Kim S. J.等^[81]用静电纺丝和高温煅烧方法制备了铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)纳米颗粒功能化的介孔三氧化钨(WO_3)纳米纤维(见图4)，并应用于气敏传感器阵列，再用基于主成分分析法(principal component analysis, PCA)的模式识别检测10种生物标志气体的浓度，以实现疾病诊断。

用传感器对人体呼出的挥发性气体进行检测是一种诊断疾病的新方法。目前，此检测方法会受外部环境、人体摄入的食物等影响，且还没研究出用来诊断疾病的挥发性气体浓度范围。未来，可将基于纳米

技术的化学传感器集成于智能设备上，通过蓝牙或无线通信技术将测量结果发送到疾病诊断云平台做进一步分析，以实现气体传感器对呼气的智能化分析。

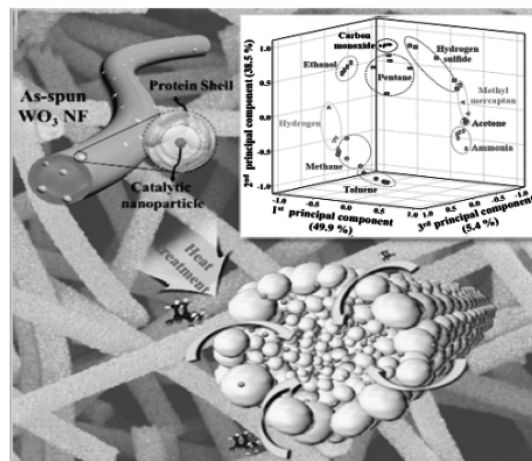


图4 催化纳米颗粒功能化的 WO_3 纳米纤维

Fig. 4 WO_3 nanofibers functionalized with catalytic nanoparticles

3 结论与展望

氨气传感器在大气环境、畜牧业、食品以及医疗保健等领域都发挥着重要作用。近年来，光学传感器、声表面波传感器以及各种新型传感器的成功研制，进一步开阔了研究者的视野。但目前，氨气传感器存在成本高、操作复杂等问题，如电阻式传感器的温度漂移较大，易影响测量精度。为克服这些挑战，氨气传感器的研究将围绕新型气敏材料的开发和器件结构优化两方面展开。

1) 随着各领域的应用要求不断提高，氨气传感器除了具备高灵敏度、高选择性、气体响应快和稳定性优越等基本性能外，还需具备体积小、功耗低、可降解环保^[50]，以及能承受较大机械变形^[51-52]，能与各种类型的柔性基板兼容等特点。

2) 随着物联网技术的蓬勃发展，食品安全检测和医疗保健等领域对氨气传感器提出了更高的要求。智能化是氨气传感未来发展的必由之路，将小型化的氨气传感器集成在智能设备中具有广阔的市场应用前景。

参考文献:

[1] TIMMER B, OLTHUIS W, VAN DEN BERG A.

- Ammonia Sensors and Their Applications: A Review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107(2): 666–677.
- [2] RAJ V B, NIMAL A T, PARMAR Y, et al. Cross-Sensitivity and Selectivity Studies on ZnO Surface Acoustic Wave Ammonia Sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(2): 517–524.
 - [3] SEKHAR P K, KYSAR J. An Electrochemical Ammonia Sensor on Paper Substrate[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2017(41): 1880.
 - [4] VERMA C, SINGH J, TRIPATHI S K, et al. Design and Performance Analysis of Ultrathin Nanowire FET Ammonia Gas Sensor[J]. *Silicon*, 2021: 1–7.
 - [5] HANGARTER C M, BANGAR M, MULCHANDANI A, et al. Conducting Polymer Nanowires for Chemiresistive and FET-Based Bio/Chemical Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(16): 3131–3140.
 - [6] YAO M S, LI W H, XU G. Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Electrically-Transduced Gas Sensors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 426: 213479.
 - [7] 周煦成. 基于蚕丝素纤维的气敏传感器开发及检测猪肉新鲜度研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
ZHOU Xucheng. Development of Gas Sensors Based on Silk Fibroin Fiber and Their Application in Pork Freshness Detection[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
 - [8] KIM S J, CHOI S J, JANG J S, et al. Exceptional High-Performance of Pt-Based Bimetallic Catalysts for Exclusive Detection of Exhaled Biomarkers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1700737.
 - [9] GUO Y L, WANG T, CHEN F H, et al. Hierarchical Graphene-Polyaniline Nanocomposite Films for High-Performance Flexible Electronic Gas Sensors[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 12073–12080.
 - [10] WANG C, LEI S C, LI X, et al. A Reduced GO-Graphene Hybrid Gas Sensor for Ultra-Low Concentration Ammonia Detection[J]. *Sensors*, 2018, 18(9): 3147.
 - [11] LU C F, SHIH C W, CHEN C A, et al. Tuning the Morphology of Isoindigo Donor-Acceptor Polymer Film for High Sensitivity Ammonia Sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(40): 1803145.
 - [12] KARADUMAN I, ER E, ÇELIKKAN H, et al. Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Decorated by Ag, Au and Pt Nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 569–578.
 - [13] MILLER D R, AKBAR S A, MORRIS P A. Nanoscale Metal Oxide-Based Heterojunctions for Gas Sensing: A Review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 204: 250–272.
 - [14] MOSELEY P T. Progress in the Development of Semiconducting Metal Oxide Gas Sensors: A Review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2017, 28(8): 082001.
 - [15] WANG X S, MIURA N, YAMAZOE N. Study of WO₃-Based Sensing Materials for NH₃ and NO Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, 66(1/2/3): 74–76.
 - [16] WINQUIST F, SPETZ A, ARMGARTH M, et al. Modified Palladium Metal-Oxide-Semiconductor Structures with Increased Ammonia Gas Sensitivity[J]. *Applied Physics Letters*, 1983, 43(9): 839–841.
 - [17] LI T M, ZENG W, WANG Z C. Quasi-One-Dimensional Metal-Oxide-Based Heterostructural Gas-Sensing Materials: A Review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 1570–1585.
 - [18] ZENG Y, LOU Z, WANG L L, et al. Enhanced Ammonia Sensing Performances of Pd-Sensitized Flowerlike ZnO Nanostructure[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(1): 395–400.
 - [19] KWAK D, LEI Y, MARIC R. Ammonia Gas Sensors: A Comprehensive Review[J]. *Talanta*, 2019, 204: 713–730.
 - [20] SU P G, YANG L Y. NH₃ Gas Sensor Based on Pd/SnO₂/RGO Ternary Composite Operated at Room-Temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 202–208.
 - [21] QI Q, WANG P P, ZHAO J, et al. SnO₂ Nanoparticle-Coated In₂O₃ Nanofibers with Improved NH₃ Sensing Properties[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194: 440–446.
 - [22] WANG L L, LOU Z, ZHANG R, et al. Hybrid Co₃O₄/SnO₂ Core-Shell Nanospheres as Real-Time Rapid-Response Sensors for Ammonia Gas[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6539–6545.
 - [23] CAVALLO P, ACEVEDO D F, FUERTES M C, et al. Understanding the Sensing Mechanism of Polyaniline Resistive Sensors. Effect of Humidity on Sensing of Organic Volatiles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 210: 574–580.
 - [24] DU Z F, LI C C, LI L M, et al. Ammonia Gas Detection Based on Polyaniline Nanofibers Coated on Interdigitated Array Electrodes[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, 22(4): 418–421.
 - [25] JANG J, CHANG M, YOON H. Chemical

- Sensors Based on Highly Conductive Poly(3, 4-Ethylenedioxythiophene) Nanorods[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(13): 1616–1620.
- [26] XIONG Y, LI H, LI X, et al. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyaniline Nanofibers/TiO₂ Nanotubes Heterojunction Thin Film for Ammonia Detection at Room Temperature[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(13): 135501.
- [27] WU Z Q, CHEN X D, ZHU S B, et al. Enhanced Sensitivity of Ammonia Sensor Using Graphene/ Polyaniline Nanocomposite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 485–493.
- [28] ZHOU S X, MEI H, LU M Y, et al. 3D Printed and Structurally Strengthened Ammonia Sensor[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 139: 106100.
- [29] VANDERROOST M, RAGAERT P, DEVLIEGHIERE F, et al. Intelligent Food Packaging: The Next Generation[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 39(1): 47–62.
- [30] ZHANG Y J, WANG Y, SHANG Y Y, et al. A Flexible Gas Sensor Based on Single-Walled Carbon Nanotube-Fe₂O₃ Composite Film[J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis & Behaviour of Materials*, 2017, 31: 405–411.
- [31] ASAD M, SHEIKHI M H, POURFATH M, et al. High Sensitive and Selective Flexible H₂S Gas Sensors Based on Cu Nanoparticle Decorated SWCNTs[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 210: 1–8.
- [32] WAN P B, WEN X M, SUN C Z, et al. Flexible Transparent Films Based on Nanocomposite Networks of Polyaniline and Carbon Nanotubes for High-Performance Gas Sensing[J]. *Small*, 2015, 11(40): 5409–5415.
- [33] DASARI B S, TAUBE W R, AGARWAL P B, et al. Room Temperature Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) Chemiresistive Ammonia Gas Sensor[J]. *Sensors & Transducers*, 2015, 190(7): 24–30.
- [34] ALIZADEH T, AHMADIAN F. Thiourea-Treated Graphene Aerogel as a Highly Selective Gas Sensor for Sensing of Trace Level of Ammonia[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 897: 87–95.
- [35] LI X G, ZHAO Y Y, WANG X Y, et al. Reduced Graphene Oxide (rGO) Decorated TiO₂ Microspheres for Selective Room-Temperature Gas Sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230: 330–336.
- [36] AHMAD S, ALI KHAN M M, MOHAMMAD F. Graphene/Nickel Oxide-Based Nanocomposite of Polyaniline with Special Reference to Ammonia Sensing[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(8): 9378–9387.
- [37] WANG Y Y, ZHANG L L, HU N T, et al. Ammonia Gas Sensors Based on Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets Self-Assembled on Au Electrodes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 251.
- [38] TANG X H, RASKIN J P, KRYVUTSA N, et al. An Ammonia Sensor Composed of Polypyrrole Synthesized on Reduced Graphene Oxide by Electropolymerization[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127423.
- [39] POLYAKOV M S, BASOVA T V, GÖKSEL M, et al. Effect of Covalent and Non-Covalent Linking of Zinc(II) Phthalocyanine Functionalised Carbon Nanomaterials on the Sensor Response to Ammonia[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 227: 78–86.
- [40] SHAFIEI M, HOSHYARGAR F, LIPTON-DUFFIN J, et al. Conversion of N-Type CuTCNQ into P-Type Nitrogen-Doped CuO and the Implication for Room-Temperature Gas Sensing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(38): 22208–22216.
- [41] SUN L, CAMPBELL M G, DINČA M. Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(11): 3566–3579.
- [42] LE OUAY B, BOUDOT M, KITAO T, et al. Nanostructuring of PEDOT in Porous Coordination Polymers for Tunable Porosity and Conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32): 10088–10091.
- [43] KOO W T, QIAO S P, OGATA A F, et al. Accelerating Palladium Nanowire H₂ Sensors Using Engineered Nanofiltration[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9276–9285.
- [44] JAFARI N, ZEINALI S, SHADMEHR J. Room Temperature Resistive Gas Sensor Based on ZIF-8/ MWCNT/AgNPs Nanocomposite for VOCs Detection[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(13): 12339–12350.
- [45] SMITH M K, JENSEN K E, PIVAK P A, et al. Direct Self-Assembly of Conductive Nanorods of Metal-Organic Frameworks into Chemiresistive Devices on Shrinkable Polymer Films[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5264–5268.
- [46] YAO M S, LÜ X J, FU Z H, et al. Layer-by-Layer Assembled Conductive Metal-Organic Framework Nanofilms for Room-Temperature Chemiresistive Sensing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(52): 16510–16514.

- [47] TRAVLOU N A, SINGH K, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, et al. Cu-BTC MOF-Graphene-Based Hybrid Materials as Low Concentration Ammonia Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11417–11429.
- [48] WU J, CHEN J H, WANG C, et al. Metal-Organic Framework for Transparent Electronics[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1903003.
- [49] LIU X, CHENG S T, LIU H, et al. A Survey on Gas Sensing Technology[J]. *Sensors*, 2012, 12(7): 9635–9665.
- [50] SMITH A F, LIU X M, WOODARD T L, et al. Bioelectronic Protein Nanowire Sensors for Ammonia Detection[J]. *Nano Research*, 2020, 13(5): 1479–1484.
- [51] TANG N, ZHOU C, XU L H, et al. A Fully Integrated Wireless Flexible Ammonia Sensor Fabricated by Soft Nano-Lithography[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(3): 726–732.
- [52] WU J, WU Z X, HAN S J, et al. Extremely Deformable, Transparent, and High-Performance Gas Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2364–2373.
- [53] WILKENS W F, HARTMAN J D. An Electronic Analog for the Olfactory Processes[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1964, 116: 608–612.
- [54] GARDNER J W, BARTLETT P N. *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*[M]. Berlin: Springer, 1992: 303.
- [55] VAN DAMME M, CLARISSE L, WHITBURN S, et al. Industrial and Agricultural Ammonia Point Sources Exposed[J]. *Nature*, 2018, 564(7734): 99–103.
- [56] SUN K, TAO L, MILLER D J, et al. Vehicle Emissions as an Important Urban Ammonia Source in the United States and China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2472–2481.
- [57] VAN BREEMEN N, BURROUGH P A, VELTHORST E J, et al. Soil Acidification from Atmospheric Ammonium Sulphate in Forest Canopy Throughfall[J]. *Nature*, 1982, 299(5883): 548–550.
- [58] AMEER Q, ADELOJU S B. Polypyrrole-Based Electronic Noses for Environmental and Industrial Analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 106(2): 541–552.
- [59] FINE G F, CAVANAGH L M, AFONJA A, et al. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring[J]. *Sensors*, 2010, 10(6): 5469–5502.
- [60] KARUNAGARAN B, UTHIRAKUMAR P, CHUNG S J, et al. TiO₂ Thin Film Gas Sensor for Monitoring Ammonia[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(8/9): 680–684.
- [61] RIGONI F, TOGNOLINI S, BORGHETTI P, et al. Environmental Monitoring of Low-ppb Ammonia Concentrations Based on Single-Wall Carbon Nanotube Chemiresistor Gas Sensors: Detection Limits, Response Dynamics, and Moisture Effects[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 87: 716–719.
- [62] CHIESA M, RIGONI F, PADERNO M, et al. Development of Low-Cost Ammonia Gas Sensors and Data Analysis Algorithms to Implement a Monitoring Grid of Urban Environmental Pollutants[J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2012, 14(6): 1565–1575.
- [63] JONES E K M, WATHES C M, WEBSTER A J F. Avoidance of Atmospheric Ammonia by Domestic Fowl and the Effect of Early Experience[J]. *Applied Animal Behaviour Science*, 2005, 90(3/4): 293–308.
- [64] RITZ C W, FAIRCHILD B D, LACY M P. Implications of Ammonia Production and Emissions from Commercial Poultry Facilities: A Review[J]. *Journal of Applied Poultry Research*, 2004, 13(4): 684–692.
- [65] CHENG W H, CHOU M S, TUNG S C. Gaseous Ammonia Emission from Poultry Facilities in Taiwan[J]. *Environmental Engineering Science*, 2011, 28(4): 283–289.
- [66] HOFSTETTER D W, BAKER E, FABIAN E E, et al. Ammonia Generator for Maintaining a Set Indoor Gas Concentration for Poultry Health Research[C]//2020 ASABE Annual International Virtual Meeting. Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2020: 2001224.
- [67] DE CASTRO SANTOS M, DOS SANTOS F A, TEIXEIRA F P, et al. Preparation and Characterization of Ultrathin PANI/PVS: Films for Control the Ammonia Level in Poultry Houses[J]. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010, 20(2): 107–111.
- [68] SANTOS M C, HAMDAN O H C, VALVERDE S A, et al. Synthesis and Characterization of V₂O₅/PANI Thin Films for Application in Amperometric Ammonia Gas Sensors[J]. *Organic Electronics*, 2019, 65: 116–120.
- [69] WU L L, PU H B, SUN D W. Novel Techniques for Evaluating Freshness Quality Attributes of Fish: A Review of Recent Developments[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 83: 259–273.

- [70] MATINDOUST S, FARZI A, BAGHAEI NEJAD M, et al. Ammonia Gas Sensor Based on Flexible Polyaniline Films for Rapid Detection of Spoilage in Protein-Rich Foods[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(11): 7760–7768.
- [71] NGUYEN N H, CHUNG W Y. Battery-Less Pork Freshness Real-Time Monitoring System with High Efficient RF Energy Scavenging[C]//2017 International Conference on Applied System Innovation (ICASI). Sapporo: IEEE, 2017: 235–238.
- [72] FUERTES G, SOTO I, CARRASCO R, et al. Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety[J]. *Journal of Sensors*, 2016, 2016: 4046061.
- [73] MA Z, CHEN P, CHENG W, et al. Highly Sensitive, Printable Nanostructured Conductive Polymer Wireless Sensor for Food Spoilage Detection[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(7): 4570–4575.
- [74] BARANDUN G, SOPRANI M, NAFICY S, et al. Cellulose Fibers Enable Near-Zero-Cost Electrical Sensing of Water-Soluble Gases[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(6): 1662–1669.
- [75] ESCOBEDO P, ERENAS M M, LÓPEZ-RUIZ N, et al. Flexible Passive Near Field Communication Tag for Multigas Sensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3): 1697–1703.
- [76] VEERALINGAM S, SAHATIYA P, BADHULIKA S. Low Cost, Flexible and Disposable SnSe₂ Based Photoresponsive Ammonia Sensor for Detection of Ammonia in Urine Samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297: 126725.
- [77] YOON J W, LEE J H. Toward Breath Analysis on a Chip for Disease Diagnosis Using Semiconductor-Based Chemiresistors: Recent Progress and Future Perspectives[J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17(21): 3537–3557.
- [78] KRISHNAN S T, DEVADHASAN J P, KIM S. Recent Analytical Approaches to Detect Exhaled Breath Ammonia with Special Reference to Renal Patients[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(1): 21–31.
- [79] AGUILAR A D, FORZANI E S, NAGAHARA L A, et al. A Breath Ammonia Sensor Based on Conducting Polymer Nanojunctions[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2008, 8(3): 269–273.
- [80] GOUMA P, KALYANASUNDARAM K, YUN X, et al. Nanosensor and Breath Analyzer for Ammonia Detection in Exhaled Human Breath[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10(1): 49–53.
- [81] KIM S J, CHOI S J, JANG J S, et al. Mesoporous WO₃ Nanofibers with Protein-Templated Nanoscale Catalysts for Detection of Trace Biomarkers in Exhaled Breath[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5891–5899.

(责任编辑: 邓 彬)

Current Research Status and Intelligent Application Trends of Ammonia Sensors

XU Jiaxin, CHEN Cheng, QIU Shibo, LI Houbin, LIU Xinghai

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Ammonia is one of the most common chemical gases used in people's daily life and industrial production. High concentration of ammonia can be harmful to both human and environment. The current research status of ammonia gas-sensitive materials is introduced in terms of metal oxides, conducting polymers, carbon nanomaterials, and other materials, while the characteristics of different gas-sensitive materials are analyzed. Then the applications of ammonia sensors in atmospheric environment, livestock breeding, food safety, and healthcare are discussed. The future ammonia sensors will be developed toward the direction of miniaturization and intelligence.

Keywords: ammonia sensor; metal oxide; conductive polymer; carbon nanomaterial