

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

室溫型可撓式化學感測器的製備與感測特性及節能型、智慧型可攜式感測系統的設計與應用(1/2)

Fabrication and sensing properties of room-temperature type flexible chemical sensors and the design and application of energy-saving, smart and portable sensing system (1/2)

計畫編號：NSC 98-2113-M-034-001-MY2

執行期限：98 年 08 月 01 日至 100 年 07 月 31 日

主持人：蘇平貴 中國文化大學/化學系

計畫參與人員：潘德存、莊育軒、謝瑋辰、李威震、洪方傑、許淳棋
中國文化大學/應用化學所

1. 中文摘要:

本研究使用官能基化多層奈米碳管(MWCNTs)以層接式自組裝法(layer-by-layer self-assemble)接著於聚酯(PET)塑膠基板上後，再直接(In-situ)修飾Pd金屬，製備可撓式氫氣氣體感測元件。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)搭配EDX分析官能基化多層奈米碳管(MWCNTs)自組裝法製備可撓式奈米複合薄膜的表面結構。實驗中探討Pd修飾奈米碳管對氫氣感測元件氣體感度特性及可撓性的影響。利用以層接式自組裝法將官能基化奈米碳管奈米碳管(MWCNT)接著於可撓式基板上後並直接以Pd金屬修飾，可製得具有可撓性高、簡單製程、低成本、高感度、高穩定性的可撓式氫氣氣體感測元件。

英文摘要

A novel flexible H₂ gas sensor was fabricated by the layer-by-layer (LBL) self-assembly of thin film surface-oxidized multi-walled nanotubes (MWCNTs) on a polyester (PET) substrate. Then, a Pd-based complex was self-assembled *in situ* on the as-prepared MWCNTs thin film, which

was reduced to form an MWCNTs-Pd thin film. The thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectrometry (EDS). The gas sensing properties, such as strength of the response, sensing linearity, reproducibility, response time, recovery time, cross-sensitivity effects and long-term stability were also investigated. The flexible H₂ gas sensor exhibited a strong response that was comparable to or even greater than that of sensors that were fabricated on rigid substrate at room temperature.

緣由與目的

近年來軟性電子成為最熱門的研究、科技界所注目的焦點之一，其具有潛力的應用在於顯示領域，如可撓式展示海報、汽車儀板、RFID辨識系統和感測器…等。將來捲軸式(Roll-to-Roll)印刷製程來製作各式軟性電子元件將是指日可待的。軟性電子和傳統電子元件最大同在於：傳統電子元件使用硬的矽或玻璃基板，而軟性電子元件是用具可撓特性的塑膠基板，其具有製成便宜、重量輕、成

本低廉、耐摔與耐衝擊等優點。

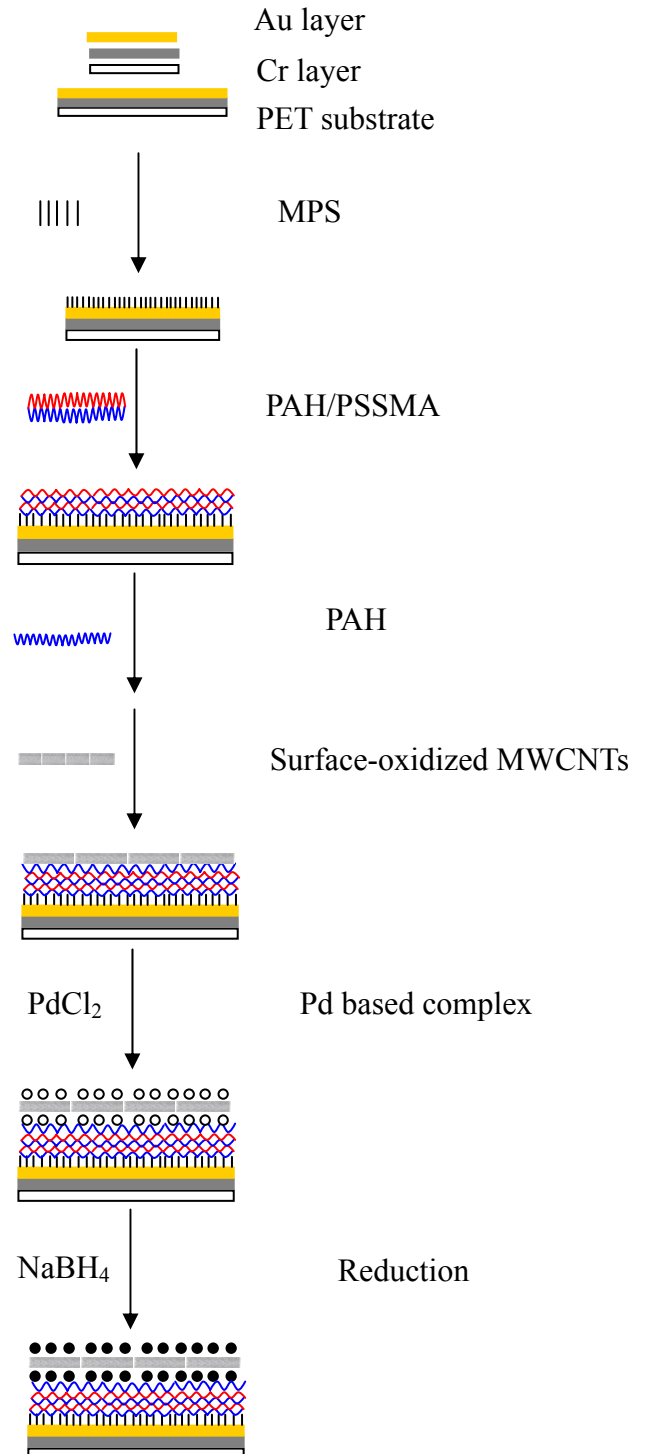
可撓式感測元件的開發包含三大關鍵因素，第一為開發以室溫、簡單、低成本的製膜技術，製備結構穩定、均勻的高靈敏性薄膜材料；第二為對不耐溫的塑膠基板必須搭配在室溫下即具有足夠的感測特性的感測材料；第三為可撓式基板的選擇，因為在不同種類之可撓性基板所成長的感測薄膜，會因調整製程造成感測薄膜的結構不同，而產生不同的感測能力。目前製作薄膜的技術有chemical vapor deposition (CVD)法、sol-gel colloidal 塗佈法、sputtering法等，但這些製程都需要高溫、高真空裝置、成長膜面積的限制、膜結構穩定性及高成本等問題。因此在1997年Decher[1]首先提出一個簡單、室溫、沒有成長膜厚的限制、可成長大面積薄膜、不需要複雜的設備，同時此技術所製作的膜厚可控制至奈米等級之成膜技術：層接式(Layer-by-layer, LBL)自組裝(assembly)成膜技術。此技術是利用物種帶正、負電荷之性質，經由靜電力互相吸引而自組合，形成多層聚電解質的堆積結構而製成薄膜。因此本研究將利用層接式自組裝成膜技術來製備可撓式氣體感測器。本研究以奈米碳管為主材的奈米複合感測材料開發新穎性可撓式氫氣化學感測器。

2. 實驗方法

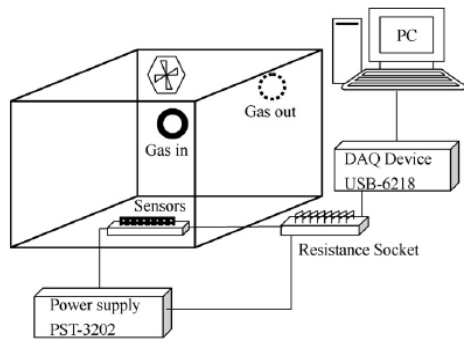
2.1 實驗步驟

本研究使用奈米碳管(MWCNTs)和高分子電解質 PAH、PSSMA 以層接式自組裝法(layer-by-layer self-assemble)接著於聚酯(PET)塑膠基板上再直接(In-situ)修飾 Pd 金屬，製備可撓式氫氣氣體感測元件。流程如圖一所示。並

利用本實驗室自製之氣體感測系統(如圖二所示)測試其氣體感測元件對氣體的感測特性以及可撓性。再配合掃描式電子顯微鏡(SEM)搭配 EDX 分析其氣體感測元件表面之結構。



圖一、可撓式氫氣氣體感測元件製備流程圖

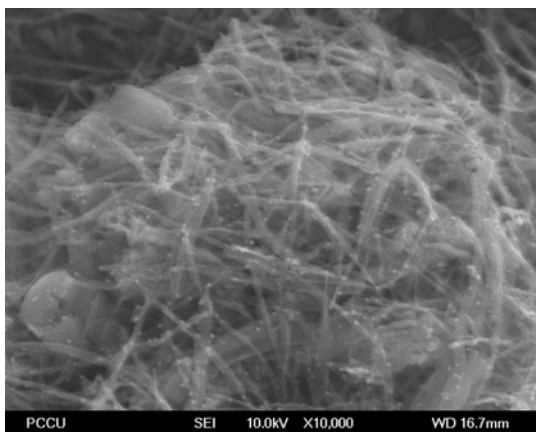


圖二、氣體測試系統之示意圖

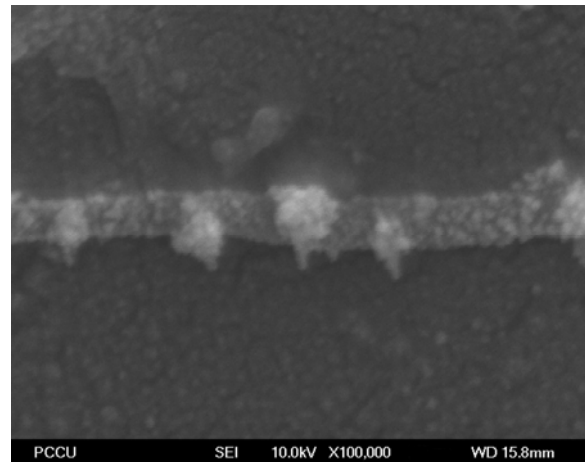
3. 結果與討論：

3.1 層接式官能基化奈米碳管奈米碳管直接以Pd金屬修飾的表面結構之分析

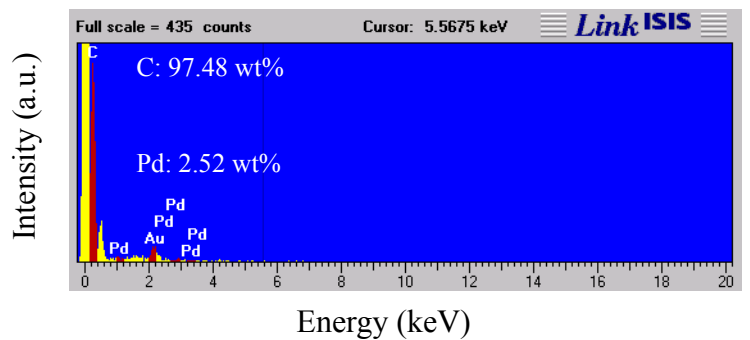
利用掃描式電子顯微鏡(SEM)搭配EDX分析接著官能基化奈米碳管直接以Pd金屬修飾之氣體感測元件的表面結構，如圖四所示。奈米碳管堆疊的緊密。奈米碳管層的表面其奈米碳管分布一點一點之顆粒。圖五為單根奈米碳管的高倍圖可明顯看到顆粒狀後並以EDX分析其成份如圖六所示。其Pd成份含量約2.52%wt。



圖四、官能基化奈米碳管直接以Pd金屬修飾的SEM圖



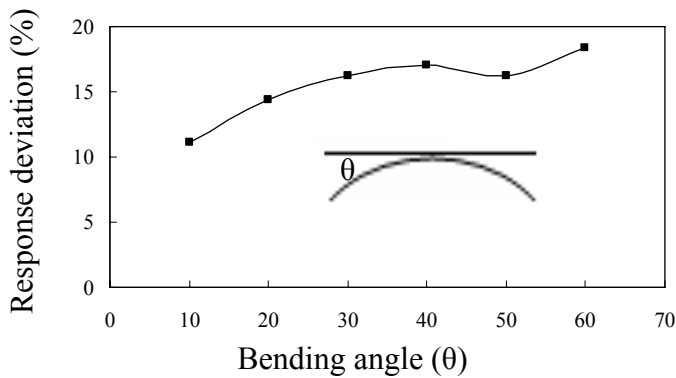
圖五、單根官能基化奈米碳管直接以Pd金屬修飾的SEM圖



圖六、單根官能基化奈米碳管直接以Pd金屬修飾的EDX圖

3.2 層接式官能基化奈米碳管奈米碳管直接以Pd金屬修飾對氣體感測元件之可撓性之探討

以層接式自組裝層接式官能基化奈米碳管奈米碳管直接以Pd金屬修飾之感測元件以不同角度的彎曲後，再利用本實驗室自製的氣體感測系統，進行其彎曲角度對氫氣感測時之可撓性的影響，其結果如圖七所示。當彎曲角度達60度其感度變化量在18%以內



圖七、感測元件的可撓性圖

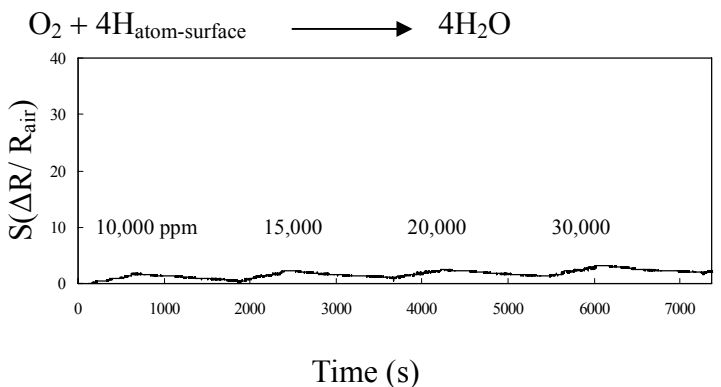
3.3 層接式官能基化奈米碳管奈米碳管直接以Pd金屬修飾對氣體感測元件之感測特性之探討

將製備好之可撓式氣體感測元件，利用本實驗室自製的氣體感測系統，進行對氫氣氣體之感測，依序打入不同濃度，每一cycle為打入一濃度氣體放置600sec，排氣放置1200sec。

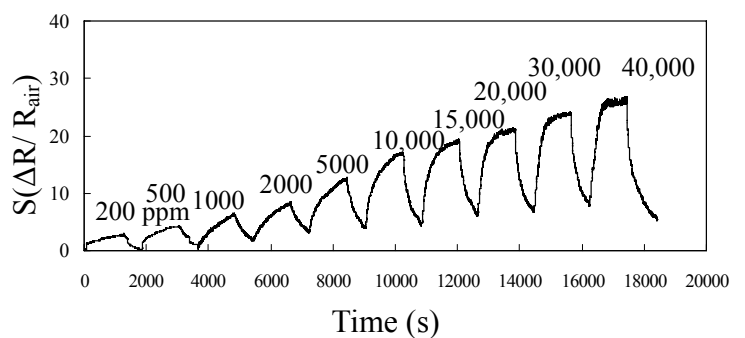
感 度 Response (S) :

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \left(\frac{\Delta R}{R_{air}} \right)$$

圖八為奈米碳管層未修飾Pd金屬之氣體感測元件。由圖八可知奈米碳管未修飾Pd金屬之氣體感測元件即使對高濃度之氫氣氣體並無感應。圖九為奈米碳管層修飾Pd金屬之氣體感測元件。當奈米碳管層修飾Pd金屬之後其感度顯著增加，並且呈現隨氣體濃度增加其感度亦隨之增加。因此，我們可以了解感測元件對氫氣的感測藉由Pd金屬作用形成PdH_x來增加其感測特性。並由吸附態的氧氣進行回覆反應如下式反應：

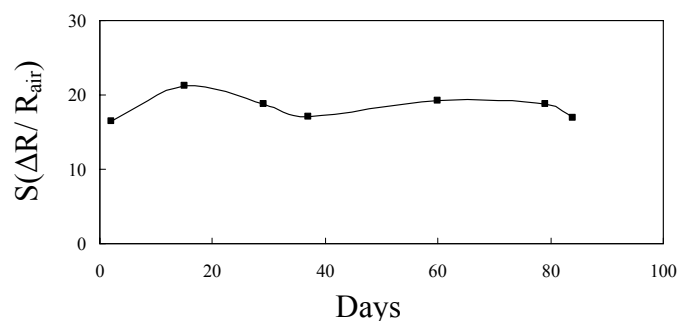


圖八、奈米碳管層未修飾Pd金屬之氣體感測特性



圖九、奈米碳管層修飾Pd金屬之氣體感測特性

圖十為為奈米碳管層修飾Pd金屬之氣體感測元件的長期穩定度測試圖。此感測元件在測試天氣82天內還具有穩定性。



圖十、奈米碳管層修飾Pd金屬之氣體感測特性之長期測試圖

4. 結論

本研究使用層接式自組裝官能基化奈米碳管直接以Pd金屬修飾的接著於聚酯(PET)塑膠基板分別製備可撓性氫氣氣體感測元件。其可撓性氣體感測元件的製程技術具有簡單及低成本之優勢。

從製備奈米碳管氣體感測元件實驗中得知。在製備複合奈米碳管層前，以層接式自組裝之方式，接著上2層前驅層(PAH/PSSMA)₂當作氣體感測元件之緩衝層，使之較具彈性、較為耐折。當形成多層的複合奈米碳管層時，PAH有如electronic glue的作用可將奈米碳管加以吸附住。PAH可與奈米碳管產生較為緊密的接著效果，使得奈米碳管較不易掉落。所製之氣體感測元件具有高可撓性及對氫氣氣體有較高之感度。

5. 參考資料

1. G. Decher, Science 277 (1997) 1232-1237.

6. 成果自評

本計畫完成度為申請計畫時的第一年期，後續將利用第一年建立的層接式自組法(LBL)技術基礎，進行導電性高分子層接式自組法製備省電型可撓式化學感測器。初步結果已投稿至Sens. Actuators B。

謝誌

感謝國科學之經費補助(grant No. NSC 98-2113-M-034-001-MY2)。