

奈米材料應用於氣體感測器之發展

Development of Gas Sensor in Application by Nanomaterial

吳仁彰

Ren-Jang Wu

奈米材料製備是近十年來迅速發展的技術，氣體感測器因為體積小、質量輕及價格低廉，已應用在許多領域，以工業量產規模、市場銷售及研究發展的角度來看，很具有未來發展性。而將奈米材料應用於氣體感測材料有高靈敏度、可於室溫下操作及可微小化等優點，使許多研究群朝此方面努力。本文簡介了氣體感測器原理、國外應用奈米材料於氣體感測器之發展及國內研究近況，期望讀者對此領域有進一步的認識。

In recent years, the rapid development of technology on nanomaterial fabrication has been developed. This is due to the fact that its small volume, lightweight, and low cost gas sensors are used in many fields. In a marketing research point of view, mass production and development of gas sensor will be promoted in the future. Researchers have tried to apply nanomaterials in gas sensor and found that it possesses some benefit which include high sensitivity operation in room temperature and miniature structures. This composition contains the theory of gas sensor, its current development and application, and nanomaterials of gas sensor in Taiwan and other countries.

一、前言

目前因著各領域的科技快速發展，在氣體偵測技術之需求上日趨殷切，不少量測技術被發展出來，相對應的許多量測方法需要大型貴重的儀器設備，例如：氣相層析／質譜儀 (GC/MS)、傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)、拉曼光譜儀 (Raman spectra instrument)、化學發光儀 (chemiluminescence instrument)、可調變二極體雷射吸收近紅外光譜 (tunable diode laser absorption spectroscopy/NIR

TDLAS/NIR) 技術等，但是一般使用者若沒有充裕的經費支助，很難購置上述貴重的儀器設備。

氣體感測器 (gas sensor) 因為有體積小、質量輕及價格低廉等優點，已經廣泛應用在許多領域，例如半導體製程、光電元件製程、醫學診斷、環境監測、個人安全及國家安全等的領域。以工業量產規模、市場銷售及研究發展的角度來看，很具有發展潛力。而氣體感測器依感測頭偵測技術可以分成單一感測頭式及矩陣感測頭式 (array sensor)⁽¹⁻⁴⁾。

許多精密製程、前膽研究及生醫領域需要用到

微量氣體 (trace gas)，因此微量氣體感測技術的發展是各國研究的重點。但是在目前的技術上，與貴重的儀器設備相比，在十億分之一 (ppb) 及更低濃度等級的範圍，仍有靈敏度 (sensitivity) 不夠、有干擾性 (interference) 及穩定性 (stability) 待改善的缺點。而將奈米材料應用於感測材料 (sensing material) 有高靈敏度、可於室溫下操作及可微小化等優點^(1,2)，使許多研究群朝此方面努力⁽¹⁻¹⁴⁾，目前對奈米材料的研究大多是以奈米碳管 (carbon nanotube, CNT)^(1,5-7,9,10,14)、奈米顆粒 (nanoparticle)^(3,11,12) 及奈米線 (nanowire)^(8,13) 為主，應用於檢測單一的氧化性及還原性氣體。本文簡介氣體感測器原理、國外目前對於奈米材料用於氣體感測器之發展及國內研究近況，期望讀者對此領域能有進一步的認識。

二、氣體感測器之原理

氣體感測器類型相當的多，其工作原理也各有不同，將常見商用化的產品簡單分成電化學式 (electrochemical)、光學式 (optical)、電阻式 (resisting) 及電位式 (potentiometric)，以下將分別介紹，並比較個別的工作原理及其優缺點。

1. 電化學式氣體感測器

電化學式氣體感測器的工作原理如圖 1 所示，是利用待測氣體溶解於電化學槽兩極間的液態電解質 (又稱為電解液 electrolyte) 後，因發生氧化還原反應產生的電流或電壓而達到偵測的作用。其最大的優點就是在室溫下即可偵測，然而由於電解液通

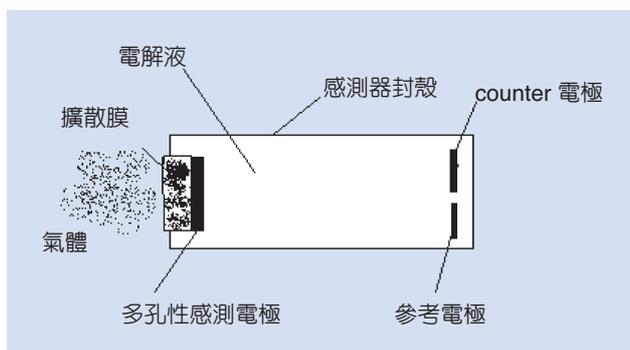


圖 1. 電化學式氣體感測器的工作原理。

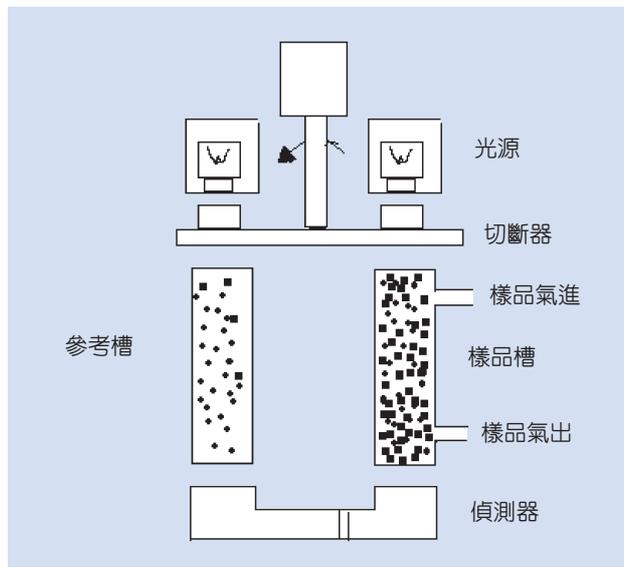


圖 2. 非色散型紅外線光譜感測器。

常不是強酸就是強鹼，腐蝕性強，因著電解液的消耗，感測器有壽命限制，而且有大量製造所需成本較高的缺點。

2. 光學式氣體感測器

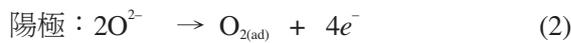
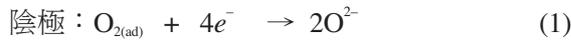
光學式氣體感測器的工作原理係利用氣體可以吸收特定波長的光線，而根據其吸收強度 (absorbance)，即可得到氣體濃度的定量分析。圖 2 為非色散型紅外線光譜感測器 (non disperse infrared, NDIR) 之示意圖，是利用光進入樣品槽 (sample cell) 及參考槽 (reference cell) 的吸收度不同來量測。光學式氣體感測器也有利用不同氣體的折射率 (reflectance) 來達到偵測 (detect) 的作用。光學式最大的優點是選擇性 (selectivity) 較佳，如果要準確性高的機型，則會有價格較貴、儀器設計較複雜及體積較大等缺點。

3. 固態離子式氣體感測器

固態離子式 (solid electrolyte) 氣體感測器又稱為電位式 (potentiometric) 氣體感測器，其工作原理是利用氣體吸附在固態離子導體的電極上，因為發生氧化還原反應 (oxidation reduction reaction)，使得感測電極 (sensing electrode) 和參考電極 (reference electrode) 的氣體濃度不同，因此離子可以在固態

離子導體的感測電極和參考電極之間移動，而產生電動勢 (electromotive force) 及電位差。

如圖 3 所示，二氧化鋯 (ZrO_2) 在感測材料的
研究上大多被應用於氧氣感測器，其工作原理是當
還原電極 (參考電極) 和氧化電極 (感測電極) 感測
到的氧氣分子濃度不一樣時，氧離子 (O^{2-}) 便會在
氧化鋯穩定氧化鋯 (yttria stabilized zirconia, YSZ) 中
移動而產生電壓差即電動勢 (electromotive force,
EMF)，電極上的半反應如式 (1) 和式 (2)。



根據能斯特 (Nernst) 方程式，可以得知整個反應的
電動勢式 (3) 和電極上的氧氣分子濃度的關係式。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(C)}}{P_{O_2(A)}} \quad (3)$$

其中 R ：氣體常數， T ：絕對溫度， F ：法拉第常
數， $P_{O_2(A)}$ ：氧氣在陽極 (anode) 上之分壓， $P_{O_2(C)}$ ：
氧氣在陰極 (cathod) 上之分壓。

4. 半導體式氣體感測器

半導體式氣體感測器 (semiconductor gas

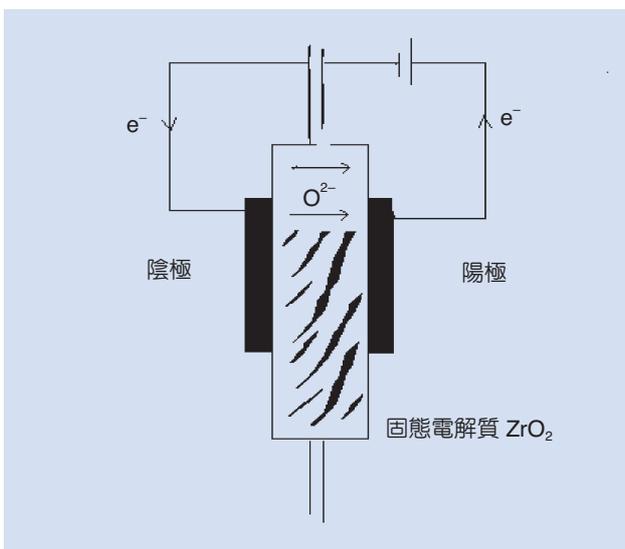


圖 3. 二氧化鋯 (ZrO_2) 應用於氧氣感測器。

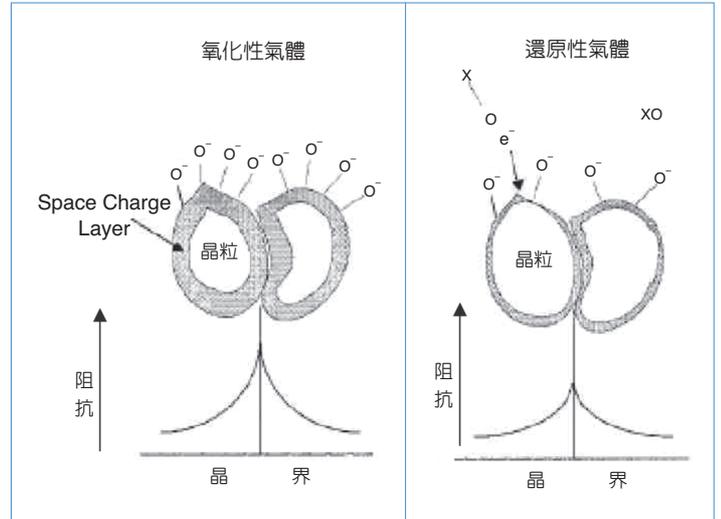


圖 4. 半導體氧化物的電阻隨電子空洞數目變化圖。

sensor) 又稱為電阻式氣體感測器 (resisting gas
sensor)， n -type 半導體金屬氧化物的晶格中具有不
飽和含氧量，以至於晶格結構中有未鍵結之自由電
子而產生電子空洞。當氣體分子或原子吸附在半導
體金屬氧化物表面時，因為發生氧化或還原反應而
放出或者吸收電子，致使其電子空洞密度 n 增加或
減少，因而發生電阻 R 改變。藉由電阻的改變，
便可達到偵測氣體的效果。其中 R 與 $1/n$ 成正比，
即電子空洞密度越大，電阻值越小。

當表面吸附的是一氧化碳、甲烷、氫氣等還原
性氣體時，會和氧化物表面的 O^- 離子反應，而把
電子回饋到氧化物中，電子空洞密度會增加而導電
度增加，因此造成電阻下降。相反的，當表面吸附
的是臭氧、氧氣等氧化性氣體時，會從氧化物中抓
走電子使得電子空洞密度減少，而導電度下降，因
此造成電阻上升，如圖 4 所示。常用的半導體金屬
氧化物有二氧化錫 (SnO_2)⁽³⁾、氧化銦 (In_2O_3)、氧化
鎢 (WO_3) 等。

將不同的氣體感測器之偵測信號及其優、缺
點之比較整理如表 1。

目前一些氣體感測器的缺點是體積無法縮小、
反應時間不夠快及無法同時監測多種氣體。奈米材
料定義為尺寸小於 100 nm 的材料，其具有特殊的
物性及化性，又伴隨有些奈米材料具有良好的機械
特性，因此許多研究群在近年將奈米材料製造技術

表 1. 不同類型氣體感測器的原理與優缺點比較。

氣體感測器類型	偵測信號	優點	缺點
電化學式	電流	可在室溫下操作	電解液的腐蝕性 選擇性問題
光學式	吸收度	可在室溫下操作 選擇性佳	儀器價格較昂貴
固態電解質式	電壓	耐熱性和耐蝕性佳 元件製作簡易 易與微機電技術結合	操作溫度高 (300–800 °C)
半導體式	電阻	元件製作簡易 易與微機電技術結合 價格較便宜	操作溫度高 (300–500 °C) 選擇性差

結合氣體感測器來研發。預計未來氣體感測器會朝感測材料多元化發展，甚至結合奈米線、奈米碳管或其他奈米複合材料，體積及重量小、靈敏度高(偵測極限甚至可達 sub ppb 級)、更便宜且應用範圍更廣泛。

將奈米材料應用於氣體感測器，在感測器的製程上一般說來有兩種方式，一種方式是直接在感測基板上成長，例如以化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 製程，另一種方式則是先製備好奈米材料，再將材料以適當的塗覆方式覆蓋在感測基板上。以下介紹許多關於奈米材料應用於氣體感測器之研究。

三、國內、外技術現況

國內外皆有許多奈米材料 (nanomaterials) 製造的技術，但將製造出的奈米材料做成氣體感測器之材料應用於微量氣體偵測上，則是近四年的研究技術。感測材料分別有奈米碳管 (carbon nanotube, CNT)、奈米線 (nanowire) 及奈米顆粒 (nanoparticle)。

1. 利用奈米碳管為感測材料

2000 年在美國史丹福大學化學系的 Dai 教授研究群發展了在室溫之下利用單層奈米碳管 (single wall carbontubes, SWNTs) 來量測氣體分子的技術⁽¹⁾。

被量測的氣體分子有 NH₃ 及 NO₂，其偵測極限分別為 0.1 % 及 2 ppm。2001 年 Dai 教授研究群也在 SWNT 上修飾鈀 (Pd) 金屬，以 Pd-SWNT 表示⁽⁵⁾。Pd 的大小約 0.5 nm，此 Pd-SWNT 材料可以感測 40 ppm 的 H₂。2001 年賓州 Park 大學 Grime 教授研究群利用多層奈米碳管 (multi wall carbontubes, MWNT) 及 SiO₂ 的混合材料⁽⁶⁾，感測原理可以是電容或阻抗式來偵測 NH₃ 的信號。由於 CNT 材料有許多優異的特性，因此許多研究者嘗試在 CNT 表面上連接官能基，以進行需要的反應。2002 年北卡羅來納州 Duke 大學 Liu 教授研究群以 Si 為基材表面成長 CNT⁽⁷⁾，再以 3-aminopropyltriethoxysilane 為促進劑 (promoter)，在適當條件下加入四乙基矽烷 (tetraethyl orthosilicate, TEOS)，可以在 CNT 表面成長 SiO₂ 薄層，此薄層厚度可以控制在 1 nm。

2003 年美國紐約 Rensselaer 技術院 Modi 教授研究群以 MWNT 的材料為主⁽¹⁴⁾，以化學氣相沉積製程，將 CNT 材料成長於二氧化矽上當作陽極、鋁板為陰極，如圖 5 所示。結果發現不同種類氣體的崩潰電壓 (breakdown voltage) 也不同，如圖 6(a)。圖 6(b) 也顯示空氣 (air)、氨氣 (ammonia, NH₃)、氬氣 (Ar)、氦氣 (He) 及氧氣 (O₂)，其放射電

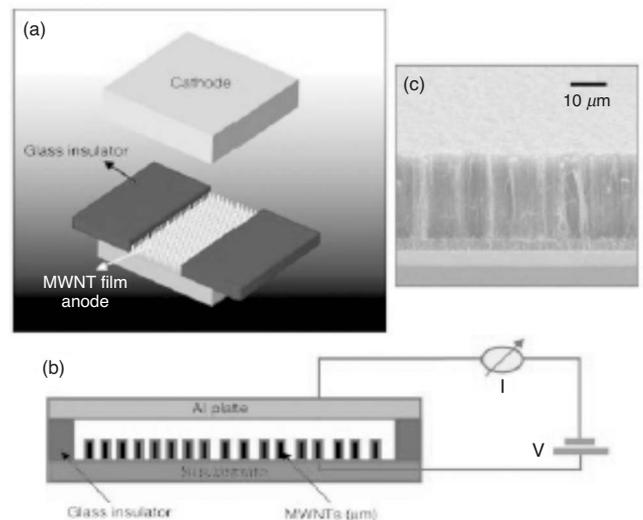
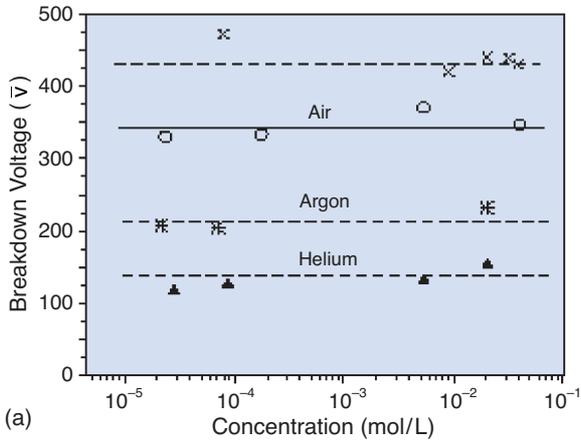
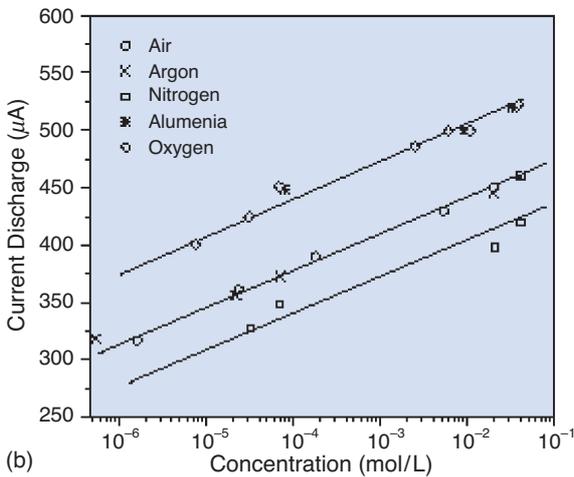


圖 5. 奈米碳管感測器元件，(a) 感測器透視圖，MWNT 當作陽極，180 µm 的絕緣層 Al 板當作陰極；(b) 實際氣體量測裝置；(c) 利用 CVD 成長出來的 MWNT 膜當作陽極⁽¹⁴⁾。



(a)



(b)

圖 6. 氣體濃度對崩潰電壓的影響，(a) 崩潰電壓與濃度的關係，(b) 放射電流 (discharge current) 對濃度的關係⁽¹⁴⁾。

流 (discharge current) 對濃度的關係，在濃度 (mol/L) 變化由 ppm 級到 percent (%) 級，放射電流對濃度取 log 作圖，其關係是線性的。國家標準實驗室 (NML) 多年發展濕度及化學領域的標準技術，曾在奈米碳管應用於低濕之研究有突破性的表現^(9,10)，可將偵測極限延伸至 15 ppm。

2. 以奈米線為感測材料

而另一種被許多研究者看好的奈米材料就是奈米線 (nanowire)。2003 年香港大學 Lee 教授研究群以 HF 侵蝕 Si 奈米線⁽⁸⁾，結果發現此材料對 1000 ppm 的 NH₃ 有極高的靈敏度，預期此材料將是非常好的氣體感測材料。2003 年國家標準實驗室工

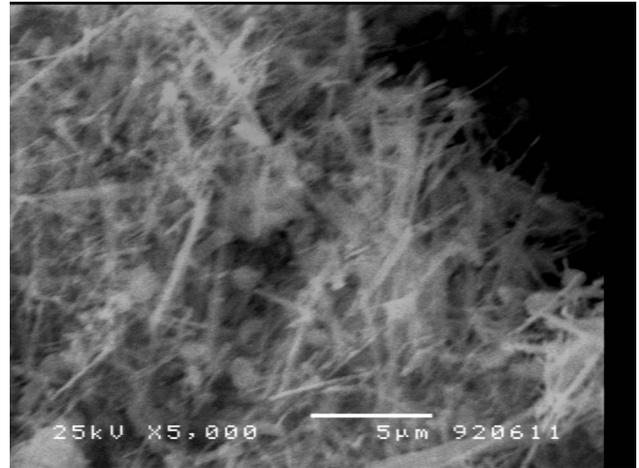


圖 7. TiO₂ 奈米線 SEM 圖⁽¹³⁾。

研院量測中心也將二氧化鈦奈米線複合材料應用於濕度量測，如圖 7，得到很好的低濕穩定性及溫濕度特性曲線⁽¹³⁾。而在工研院材料所使用氣-液-固合成機制 (vapor-liquid-solid, VLS) 製造出各種角度、長度、線徑之奈米氧化鋅 (ZnO) 線⁽¹⁵⁾，如圖 8。目前用於低濕之研究，利用 SAW 元件在偵測信號上初期有良好的表現。

3. 奈米顆粒為感測材料

二氧化錫 (SnO₂) 是最典型最常用的氣體感測材料，2002 年義大利 Siciliano 教授研究群⁽³⁾，利用 sol gel 技術在五個感測電極上分別放上 SnO₂、Ni/SnO₂、Pd/SnO₂、Pt/SnO₂ 及 Os/SnO₂ 之奈米材料，偵測市售橄欖油 (olive oil)，其偵測信號及數據分析處理後，此技術可以區別不同廠牌的橄欖油。2002 年日本東京技術院 Yamanaka 研究群⁽⁴⁾ 利用二階量化 (two-level quantization) 方法，在四個感測電極上分別放上不同奈米粉體材料，以石英晶體微天平 (QCM) 原理偵測異味物質 (odor) 或香味，以蘋果為樣品，其偵測信號及數據分析處理後可用以了解氣味物質的成份。

工研院量測中心與國立清華大學合作利用濕式共沉法 (wet precipitation) 製備了奈米金/氧化鈷 (nano Au/Co₃O₄) 材料^(11,12,16)，可以在接近室溫的工作溫度 (60–100 °C) 之下量測到 CO 濃度，而且具有不錯的選擇性及穩定性，如圖 9。

現將上述三種奈米材料應用於氣體感測之技術研究成果，簡單分類及整理成表 2。

四、未來展望

氣體感測器 (gas sensor) 因為體積小、質量輕及價格低廉，已應用在許多領域，例如半導體製程、光電元件製程、醫學診斷、環境監測、個人安全及國家安全等領域。以工業量產規模、市場銷售及研究發展的角度來看，很具有未來發展性。美國氣體感測器總產值從 1994 年的 426.7 百萬美元成長至 2000 年的 1.03 億美元，年平均成長率為 15.9%。

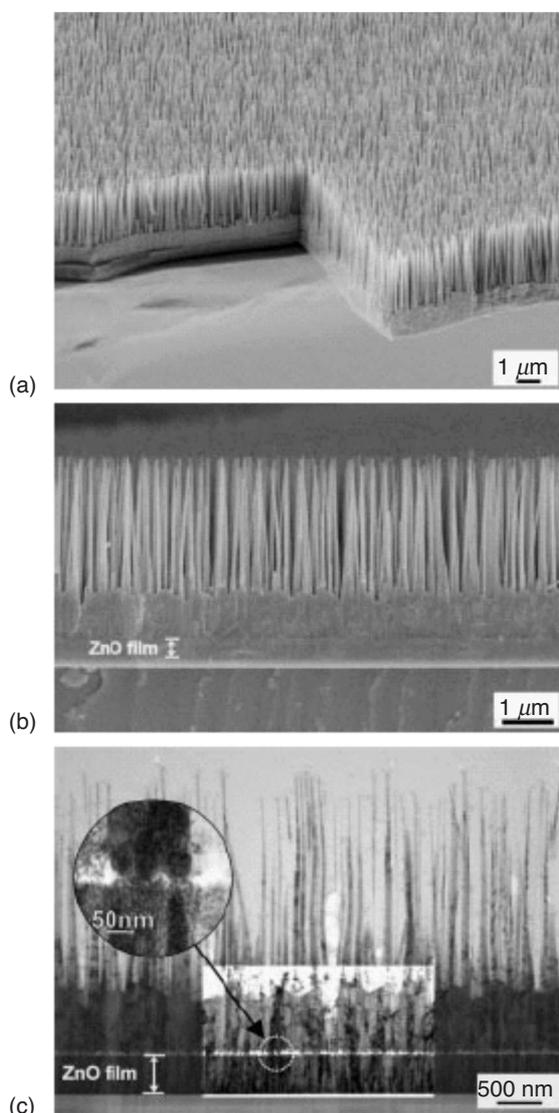


圖 8. ZnO 奈米線 HRTEM 圖⁽¹⁵⁾。

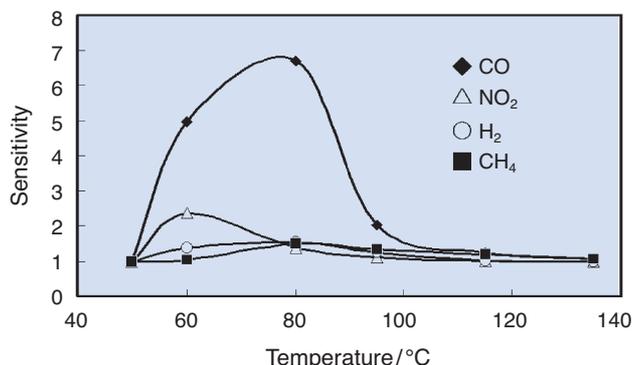


圖 9. CoOOH 材料對 1000 ppm 不同氣體的感測測試。

另外在經濟發展快速的亞洲及拉丁美洲地區也深具市場潛力。

預計氣體感測器未來會朝感測材料多元化發展，甚至結合奈米材料，體積與重量小、靈敏度高 (偵測極限甚至可達 ppb 至 ppt 級) 及應用範圍更廣泛。國內外產品技術之應用會漸漸廣泛，但是也因其製程牽涉到微機電技術，因此上游必須要有半導體相關設計及製程技術。分子辨識材料方面的研發，國內的企業可以從研發單位 (例如：各大學相關研究或工研院) 來移轉技術，產品若應用在臨床用途，則需要進行臨床試驗以取得相關認證、信號處理及圖譜辨識技術，國內也正研發此技術中。若有好的技術整合，台灣的電子電路公司可以做後段儀表商品化的動作。

五、結論

本文介紹氣體感測器原理、國外應用奈米材料於氣體感測器之發展及國內研究近況，台灣是極有潛力研發奈米感測材料的地方，也期望未來此領域有更好的發展性。

參考文獻

1. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
2. 吳仁彰, 科儀新知, **133**, 28 (2003).
3. A. Taurino, S. Capone, C. Distanto, M. Epifani, R. Rella, and P. Siciliano, *Solid Films*, **418**, 59 (2002).
4. T. Yamanaka, R. Matsumoto, and T. Nakamoto, *Sens. Actuators B*, **89**, 120 (2003).

表 2. 奈米材料應用於氣體感測之技術研究成果。

研究者 / 年代	機構 / 國家	奈米材料 / 製造技術 / 偵測原理	產品 / 應用領域
Dai / 2000-2001 ⁽¹⁵⁾	史丹福大學 / 美國	CNT, Pd-CNT /	H ₂ 、NH ₃ 及 NO ₂ 氣體感測 / 工業、農業
Siciliano / 2002 ⁽³⁾	義大利	奈米 SnO ₂ / sol gel / array 電阻偵測	氣體感測 / 橄欖油 (olive oil)
Grime / 2001 ⁽⁶⁾	賓州 Park 大學 / 美國	CNT 及 SiO ₂ 的混合材料 / pyrolysis of ferrocene and xylene / 電容或阻抗式	NH ₃ 氣體感測 / 工業、農業
Lee / 2003 ⁽⁸⁾	香港大學 / 中國	nanowire / Oxide assisted growth HF-etched / 電阻偵測	NH ₃ 氣體感測 / 工業、農業
Modi / 2003 ⁽¹⁴⁾	Rensselaer 技術院 / 美國	CNT / CVD / Current discharge	He, Ar, air, NH ₃ , N ₂ , O ₂ 及 CO ₂ 氣體感測 / 工業、農業
Chen, Wu / 2003 ^(9,10)	工研院量測中心 / 中華民國	CNT-Nafion / dip coating / 石英晶體微震盪 QCM	H ₂ O 低濕感測 / 工業、研究單位
Wu / 2003 ^(11,12,16)	工研院量測中心 / 中華民國	Nano Au-Co ₃ O ₄ / wet precipitation deposition / 電阻偵測	CO 氣體感測 / 工業、環境監測
Wu / 2003 ⁽¹³⁾	工研院量測中心 / 中華民國	Nanowire TiO ₂ / hydrothermal / 阻抗偵測	H ₂ O 低濕感測 / 工業、環境監測、研究單位
Chen / 2003 ⁽¹⁵⁾	工研院材料所 / 中華民國	Nanowire ZnO / VLS / 表面聲波 SAW	H ₂ O 低濕感測 / 工業、環境監測、研究單位

5. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Adv. Mater.*, **13**, 1384 (2001).
6. O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, *Sens. Actuators B*, **81**, 32 (2001).
7. Q. Fu C. Lu and J. Liu, *Nano. Lett.*, **2**, 329 (2002).
8. X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. Ma, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 220 (2003).
9. H. W. Chen, R. J. Wu, K. H. Chan, Y. L. Sun, and P. G. Su, *Sens. Actuators B*, accepted (2004).
10. 陳慧雯, 吳仁彰, CNT/Nafion 複合材料在低濕量測上之應用, 第七屆奈米工程暨微系統技術研討會, 9 (a3) (2003).
11. R. J. Wu, C. H. Hu, C. T. Yeh, and P. G. Su, *Sens. Actuators B*, **96**, 596 (2003).
12. 胡正鴻, 氧化鈷在一氧化碳感測器的應用, 國立清華大學碩士論文 (2002).
13. R. J. Wu, Y. L. Sun, and H. W. Chen, *2003 International Symposium on Nano Science and Technology*, 209 (2003).

14. A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, *Nature*, **424**, 171 (2003).
15. Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Cheng, I. N. Lin, K. S. Liu, and I. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 811 (2003).
16. 蔡東剛, 氧氫氧化鈷製備及在一氧化碳感測器的應用, 國立清華大學碩士論文 (2004).

-
- 吳仁彰先生為國立清華大學化學博士，現任靜宜大學應用化學系助理教授。
 - Ren-Jang Wu received his Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently an assistant professor in the Department of Applied Chemistry at Providence University.