

文章编号 1004-924X(2016)增-0511-09

基于 PANI/SnO₂ 复合材料的 QCM 水果气体传感器

薛严冰*, 李亚, 于婧怡

(大连交通大学 电气信息学院, 辽宁 大连 116028)

摘要:为监测水果在仓储、运输等过程中的新鲜程度,研制了基频为 6MHz 的石英晶振微天平(QCM)气体传感器。采用水热法制备了 SnO₂ 纳米材料,在甲苯磺酸(TSA)酸性条件下,运用一步原位聚合法在石英晶体表面沉积了不同原子比例的 PANI/SnO₂ 复合气敏薄膜。设计并制作了相应的起振、差频、频压转换及数据采集电路,搭建了气敏性能测试平台。研究了不同复合比的 PANI/SnO₂ 薄膜对不同成熟度的香蕉和苹果释放气体的敏感特性。结果表明,10% 比例的 PANI/SnO₂ 传感器对苹果释放气性能最佳,当频率变化量达到约 1100Hz 时,可判断苹果腐烂。20% 比例的 PANI/SnO₂ 传感器对香蕉释放气性能最佳,当频率变化量达到 1300 Hz 左右时,可判断香蕉进入成熟期。两种传感器均具有灵敏度高、线性度好、响应速度快、重复性好等优点。对气敏机理进行了初步分析。

关键词:气体传感器;石英晶振微天平;聚苯胺;水果释放气体

中图分类号:TP212.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20162413.0511

QCM fruit gas sensor based on PANI/SnO₂ composite materials

XUE Yan-bing*, LI Ya, YU Jing-yi

(College of Electrical and Information, Dalian Jiao
Tong University, Dalian 116028, China)

* Corresponding author, E-mail: dlxyb@djtu.edu.cn

Abstract: A fundamental frequency of 6 MHz quartz crystal microbalance (QCM) gas sensor is researched in order to monitor the fruit freshness in the process of storage, transportation and so on. SnO₂ nano-materials were prepared by hydrothermal method, under the condition of p-toluene sulfonic acid (TSA) acidic, the different atomic proportions of PANI/SnO₂ composite gas sensing films were synthesized by one-step in situ polymerization method and were coated on the Quartz Crystal. The gas-sensing performance test platform was built, which consisting of start-up, difference frequency, F/V and data acquisition circuits. Different compound ratio of PANI/SnO₂ thin films were studied with different maturity of banana and apple released gas sensitive properties. The results show that 10% of the proportion of PANI/SnO₂ gas sensor has the best performance for apple releasing gas, when the frequency change of about 1100Hz, can judge apples rot. And the 20% proportion of PANI/SnO₂ gas sensor has the best performance for banana releasing gas, when the frequency change amount to around 1300Hz, can be judged bananas into maturity period. Both sensors have the advantages of high sensitivity, good linearity, fast response and good repeatability. The sensitive mechanism

收稿日期:2016-05-10;修订日期:2016-06-17.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61201092),辽宁省自然科学基金资助项目(No. 01202015),辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助项目(No. LJQ2013047)

is analyzed preliminarily.

Key words: gas sensor; quartz crystal microbalance; polyaniline; fruit releasing gas

1 引言

聚苯胺(Polyaniline, PANI)是一种典型本征导电高分子材料,在化学传感器领域有着巨大应用前景^[1]。SnO₂是目前商业化气体传感器中主要的无机金属氧化物半导体材料,将两者复合,研究 PANI/SnO₂复合材料的气敏性能,引起了一些研究者的关注^[2]。耿丽娜等^[3]采用水热法、原位聚合法制备了 PANI/SnO₂杂化材料,该材料在低温下对乙醇气体具有选择性好、响应恢复时间短、重复性好等特点。Deshpande N. G.^[4]、谢英男^[5]、Tai H. L.^[6]等研究了 PANI/SnO₂复合材料的氨敏特性,发现同单一 PANI 相比,复合材料在室温下对氨气的响应特性明显提升。

石英晶振微天平(QCM)气体传感器具有灵敏度高、成本低、易于实现现场连续检测等优点,在常温气体传感器领域得到广泛关注。浙江大学付均等以 PANI/TiO₂作为敏感材料,制得了对三甲胺气体敏感的 QCM 气体传感器^[7]。电子科技大学的严晓磊等人在 10℃ 条件下,运用静电力自组装和原位化学氧化聚合相结合的方法制备了 PANI/In₂O₃复合薄膜,制作出对瓦斯气有较好敏感性能的 QCM 气体传感器^[8]。目前 QCM 气体传感器已被用于甲醛^[9]、氨气^[10]、甲烷^[11-12]、VOC^[13-14]等气体的检测。

我国作为水果产量第一大国,水果腐烂损失也高居全球榜首,每年由于蔬菜水果腐烂造成的损失总价值近 800 亿元^[15]。因此,研制低成本的水果释放气体检测传感器具有重要意义。在前期研究中,课题组发现甲苯磺酸(TSA)掺杂的聚苯胺材料对水果释放气具有较好的敏感特性^[16],并以 6 MHz 的石英晶体为器件结构,深入研究了不同 TSA 掺杂浓度的 PANI 材料对苹果释放果气体的敏感特性。本文在上述研究的基础上,以不同比例的 PANI/SnO₂复合材料为敏感材料,以香蕉和苹果释放气作为检测对象,从灵敏度、线性度、重复性、稳定性等方面对研制的传感器进行评价,以期获得性能良好的低成本 QCM 水果释放气体传感器。

2 实验

2.1 QCM 气体传感器的研制

(1)石英晶片的清洗。将商用 6 MHz 的石英晶振摘除封装外壳,用去离子水冲洗器件表面;分别放入乙醇、丙酮中各浸泡 10 min;然后用去离子水冲洗干净,烘干箱烘干。

(2)水热法合成二氧化锡纳米粒子。取适量锡酸钠粉末溶于 NaOH 溶液中,快速搅拌,再向溶液中加入无水乙醇,磁力搅拌 20 min,使溶液充分混合成为白色半透明悬浮液。将混合溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中,280℃ 下反应 24 h 后取出,对所得溶液进行抽滤,分别用无水乙醇和去离子水反复清洗数次,放入 80℃ 鼓风干燥箱干燥 24 h。所得粉末置于马弗炉内 500℃ 煅烧 2 h,得浅黄色粉体即为 SnO₂粉末。

(3)一步原位聚合法制作 PANI/SnO₂复合薄膜^[17]。在苯胺单体中加入不同比例的 SnO₂, SnO₂与苯胺单体的原子比分别为 1:10、1:5 和 1:2,以下简称 10%、20%、50%复合比材料。将上述材料置于 TSA 溶液中, TSA 与苯胺单体的浓度比为 1.5:1。石英晶片放入反应液中,将氧化剂过硫酸铵(APS)溶液直接倒入上述反应液中, APS 与苯胺单体的浓度比为 1:1。溶液的颜色由无色变为紫色、天蓝色、深蓝色并最终反应变为深绿色。与此同时苯胺和 SnO₂在晶片表面发生聚合,沉积生成墨绿色敏感膜。将覆膜后的晶片清洗后放入 80℃ 干燥箱中干燥 2 h,得到基于 PANI/SnO₂薄膜的 QCM 气体传感器。

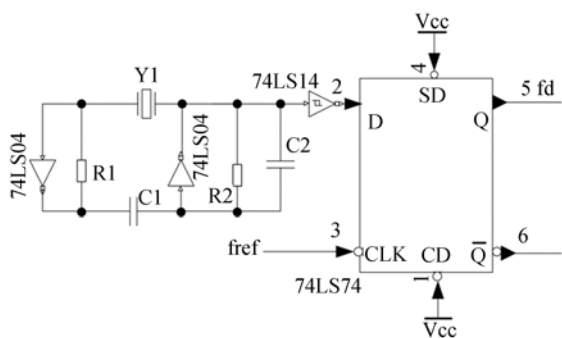
2.2 材料表征

采用 NICOLET 380 型傅里叶变换红外光谱仪对制备的聚苯胺材料进行红外光谱(FT-IR)测定。使用场发射扫描电子显微镜(SEM、JSM-6360LV)观测沉积敏感薄膜形态。

2.3 QCM 气体传感器测试电路

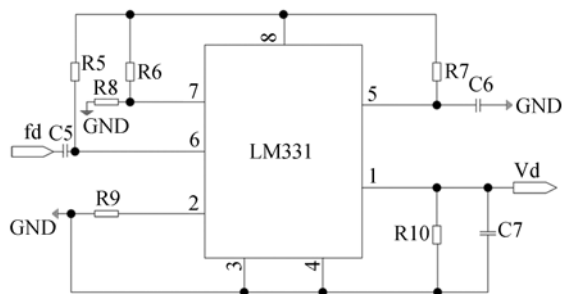
QCM 气体传感器测试电路如图 1 所示,包括起振、差频及频压转换等部分。起振和差频电路如图 1(a)所示。其中起振电路利用石英晶体优异的选频特性构成皮尔斯振荡电路,电路性能

稳定,同时可抑制高泛音频率^[18]。为使信号有陡峭的边沿,通过施密特触发器 7414 对起振信号进行整形处理。为减少温度、湿度、压强等环境因素的干扰,采用测量处于同一环境的测量晶片频率和参比晶片频率(*f*_{ref})的差值,差频电路用 D 触发器 7474 实现。差频后的信号 *f*_d 进入频压转换(F/V)电路(图 1(b)),该电路采用美国国家半导体公司生产的精密频压转换芯片 LM331,其变换精度高,可将 0~10 KHz 频率信号的转换成 0~10 V 的电压信号。



(a)起振和差频电路

(a)Start-up and Differential frequency circuit



(b)频压转换电路

(b)Frequency voltage conversion circuit

图 1 QCM 传感器测试电路

Fig. 1 QCM sensor test circuit

2.4 测试系统

气敏性能测试系统如图 2 所示,由制气腔、测试腔、数据采集系统等部分组成。由于水果释放出的是混合气,包括烯类、酯类、醛类、羰基化合物等多种成分^[19],无法用单一标准气代替,所以自行制备测试气体。将新鲜的水果切成边长约为 2 cm 的正方块状,称取 35 g 水果块放于 500 mL 置气瓶中,密闭保存 1~7 天,代表不同成熟度的水果气体。测试传感器对高浓度水果气的响应时,将传感器直接置于置气瓶中;测试传感器对低

浓度水果气的响应时,采用静态配气法,将传感器置于 2.8 L 的测试腔中,用注射器抽取一定体积的高浓度气体,注入测试腔中进行稀释。图 1 中频压转换电路的输出电压信号 *V*_d 用数据采集卡(北京启创莫非电子科技有限公司 MPS-010602)进行采集,采样周期为 1 s。通过自编软件对采集卡进行控制,同时实时显示和保存采集数据,整个测试过程均在室温下进行。

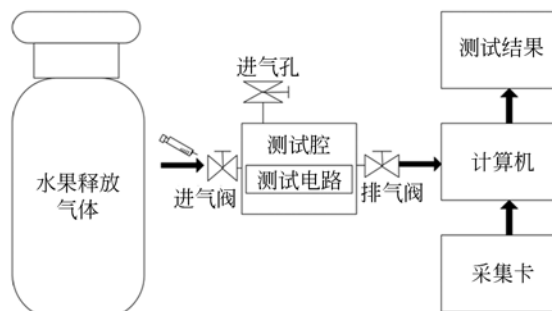


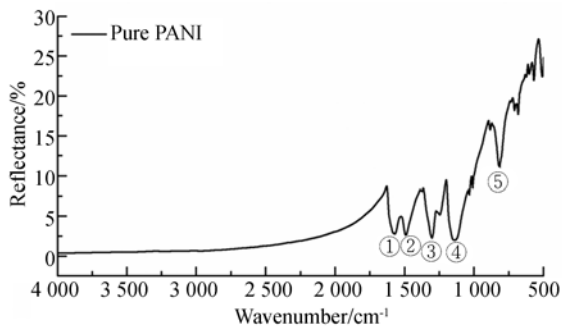
图 2 QCM 气体传感器测试系统

Fig. 2 QCM gas sensor test system

3 实验结果与讨论

3.1 材料特性分析

图 3(a)为制备的聚苯胺气敏材料的 FT-IR 谱图。图中各吸收峰所代表的官能团结构如下: 1 572 cm⁻¹、1 478 cm⁻¹(①、②峰)分别为醌式结构(-N=(C₆H₄)=N-)和苯式结构(-N-(C₆H₄)-N-)伸缩振动特征吸收峰;1 291 cm⁻¹对应峰(峰③)是由芳香胺(-(C₆H₄)-N-)的吸收所致; 1 127 cm⁻¹(峰④)和 804 cm⁻¹(峰⑤)分别是 C-H 的平面内和平面外弯曲振动特征吸收峰。复合度 10% 的 PANI/SnO₂复合材料的 FT-IR 谱如图 3 (b)所示,与图 3 (a)比较可看出,复合材料的峰形



(a)PANI

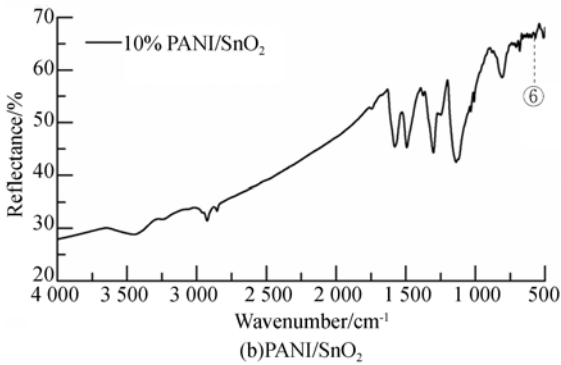


图 3 敏感膜的 FT-IR 谱图
Fig. 3 FT-IR spectrogram of sensitive film

及出峰位置同单相 PANI 基本保持一致,但两者之间的差别主要表现为:PANI/SnO₂的萘醌特征吸收峰波数为 1 577 cm⁻¹,相对于单相 PANI 蓝移 5 cm⁻¹;苯环特征吸收峰波数为 1 474 cm⁻¹,相对单相 PANI 红移 4 cm⁻¹,同时如复合材料在波数为 626 cm⁻¹(峰⑥)处出现了弱的 SnO₂的特征吸收峰。

三种不同复合度的 PANI/SnO₂ 敏感膜的 SEM 照片分别如图 4 所示。气敏薄膜已被均匀地制备在石英晶片上,敏感膜表面存在一定程度的裂纹。与低 SnO₂ 掺杂度的敏感膜相比,50% 的敏感薄膜表面更加致密一些。

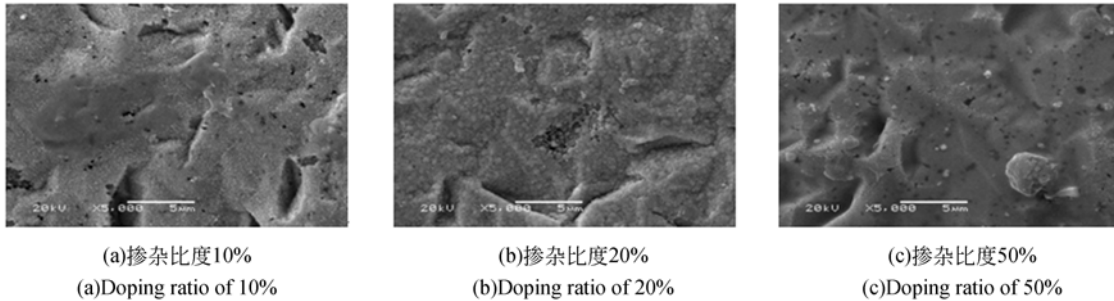


图 4 PANI/SnO₂ 敏感膜的 SEM 照片
Fig. 4 SEM spectrogram of PANI/SnO₂ sensitive film

3.2 传感器对水果释放气的敏感特性

3.2.1 SnO₂ 复合比例的影响

按照上述制气方法,分别以第 2、4、6 天的水果释放气作为新鲜、成熟及腐烂阶段气体,10%、20%、50% PANI/SnO₂ 复合材料传感器的灵敏度曲线如图 5 所示,灵敏度定义为参比晶片与测试晶片谐振频率的差值 Δf 。

由图 5(a)可以看出,随着苹果由新鲜到腐烂,各传感器灵敏度均呈递增趋势,并在腐烂期达

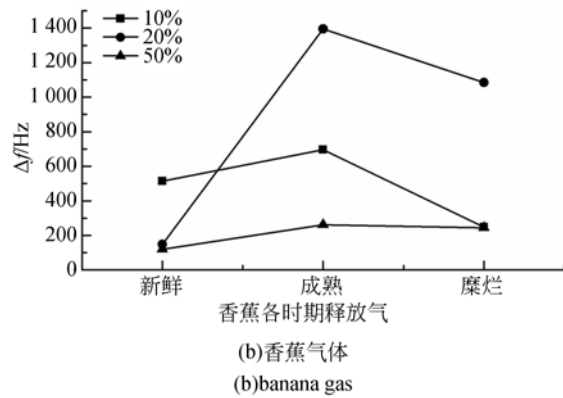
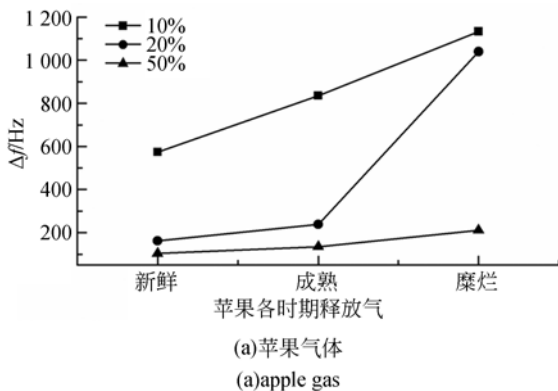


图 5 PANI/SnO₂ 传感器对三种不同成熟度水果释放气体的灵敏度比较

Fig. 5 Sensitivity comparison of PANI/SnO₂ sensors to three different maturity degree fruit releasing gas



到最大值;对香蕉而言,灵敏度却并非单调增加(图 5(b)),当香蕉由新鲜进入成熟期时,各传感器灵敏度均增加,而香蕉由成熟到腐烂的过程中,灵敏度却呈减小趋势。对比复合比例的影响,可

发现 10% 的 PANI/SnO₂ 传感器对苹果释放气具有最大灵敏度,且灵敏度变化接近线性。三阶段的苹果气的灵敏度分别为:573.81 Hz、835.36 Hz 和 1 133.17 Hz。20% 的 PANI/SnO₂ 传感器对香蕉释放气具有最佳敏感特性,当香蕉由新鲜进入成熟期时,灵敏度显著增加,由 148.73 Hz 增至 1 394.01 Hz,在香蕉腐烂后又降至 1 084.60 Hz。50% 的 PANI/SnO₂ 传感器无论是对哪种水果释放气灵敏度都最低,且各阶段灵敏度变化不明显。因此,从灵敏度角度对传感器进行筛选,10% 的 PANI/SnO₂ 传感器用于检测苹果气,20% 的 PANI/SnO₂ 传感器用于检测香蕉气。

3.2.2 PANI/SnO₂ 传感器对高浓度水果气体的响应

图 6 所示为 PANI/SnO₂ 传感器对放置不同天数水果气的响应曲线。由图 6(a)可知,10% 传感器对 1~2 天的苹果气具有类似的响应曲线,可认为苹果处于新鲜期;第 3 天响应曲线变化为阶跃曲线,第 4 天响应曲线同第 3 天类似,且频率变化量明显增大,可认为苹果进入成熟期;从第 5 天开始响应曲线又发生变化,响应时间变长,且频率变化量基本达到饱和,约为 1 058 Hz,此时可初步判断苹果已经腐烂。传感器对香蕉释放气的响应曲线则与苹果气不同(图 6(b)),传感器对前 3 天的气体具有相同类型的响应曲线,可认为香蕉处于新鲜期;4~5 的曲线在响应瞬间出现过冲,且稳态时频率明显变大,可认为香蕉已成熟;第 6 天第 7 天响应曲线基本一致,且频率开始下降,可认为 6 天后香蕉开始腐烂。从图中还能看出传感器对于水果释放气体有良好恢复特性,能在几秒到数十秒内恢复到初始值。

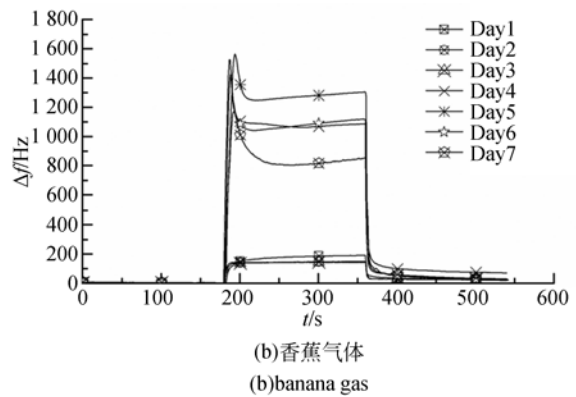
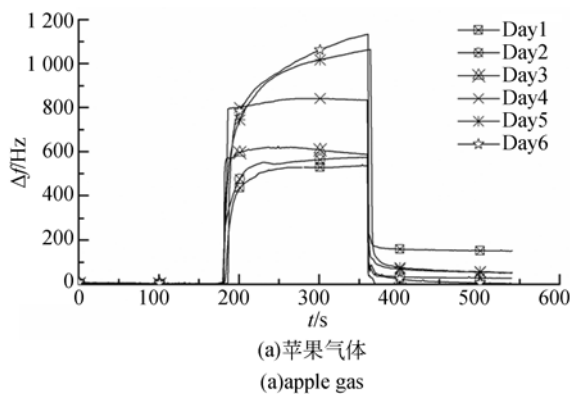


图 6 PANI/SnO₂ 传感器对水果释放气体的响应曲线
Fig. 6 Response curves of PANI/SnO₂ sensor to fruit releasing gas

3.2.3 PANI/SnO₂ 传感器对低浓度水果气体的响应

为测试传感器对低浓度水果气的响应,以第 4 天的水果释放气作为标准气,用注射器每隔 4 min 抽取 20 ml 标准气,注入到测试腔中进行稀释,共进行了 8 次注入,传感器对低浓度水果气的响应曲线如图 7 所示。随着气体浓度的增加,10% 传感器对苹果释放气的响应增大,8 次注入的频率变化分别为:8.4 Hz、14.408 Hz、22.152 Hz、29.248 Hz、35.274 Hz、42.638 Hz、48.856 Hz、55.188 Hz。对测试数据进行了线性拟合,相关度为 0.999。20% 传感器对低浓度的香蕉气的灵敏度同苹果气类似,8 次注入的频率变化分别为:8.226 Hz、19.078 Hz、26.842 Hz、35.806 Hz、43.682 Hz、49.004 Hz、51.636 Hz、57.206 Hz,对测试数据进行线性拟合,相关度为 0.989。

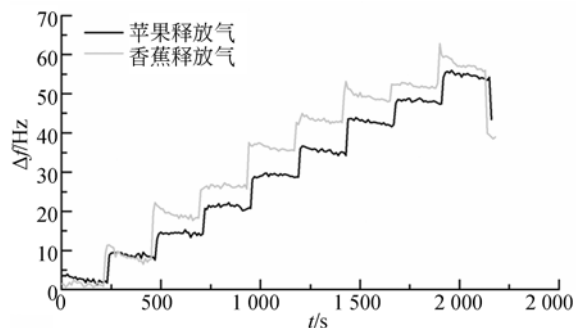


图 7 PANI/SnO₂ 传感器对低浓度水果释放气体的响应曲线
Fig. 7 Response curves of PANI/SnO₂ sensor to low concentration of fruit releasing gas

测试结果表明,PANI/SnO₂传感器对低浓度水果气具有良好的线性响应。

由上述测试可知,10% PANI/SnO₂传感器在苹果腐烂后有最大灵敏度,且灵敏度趋于饱和,该传感器适合于定性识别苹果的腐烂期;20% PANI/SnO₂传感器在香蕉成熟后烂后有最大灵敏度,该传感器适用于判断香蕉是否成熟。

3.2.4 PANI/SnO₂传感器重复性实验

图 8 为 10% PANI/SnO₂传感器对腐烂期苹果气和 20% PANI/SnO₂传感器对成熟香蕉气的重复性测试结果,由于传感器具有快速的恢复能力,每次测试均能恢复到基线附近,且响应曲线的形状基本一致,表现出传感器对相应阶段的水果气具备良好的重复性。

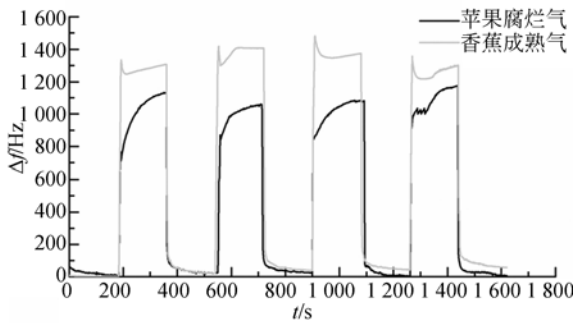


图 8 PANI/SnO₂传感器对水果释放气体的重复性曲线
Fig. 8 Repeatability curves of PANI/SnO₂ sensors to fruit releasing gas

3.2.5 PANI/SnO₂传感器稳定性实验

为考察 PANI/SnO₂传感器的稳定性,对其进行了长期稳定性实验。在相同的时间点,每 2 天对传感器进行一次测试,持续了一个月的时间,测试结果如图 9 所示。在测试初期,10%传感器对腐烂苹果气频率变化量较大,约为 1 300 Hz 左右,随时间增加,频率变化量有减小的趋势,15 天后,频率变化量基本趋于平稳,在 1 100 Hz 左右浮动。因此,当频率变化量达到 1 100 Hz 附近时,可判断苹果进入腐烂期。而 20%传感器对成熟香蕉气在前 10 天的测试中频率变化波动较大,从第 13 天起,频率变化相对稳定。当频率变化量达到 1 300 Hz 左右时,可判断香蕉进入成熟期。

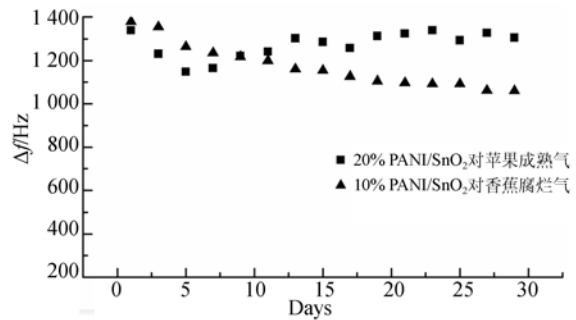


图 9 PANI/SnO₂传感器稳定性测试
Fig. 9 Stability test of PANI/SnO₂ sensors

4 气敏机理分析

QCM 气体传感器是一种质量敏感性传感器,频移和质量关系可用 Sauerbrey 方程^[14]表示:

$$\Delta F = -2.26 \times 10^6 \frac{F_0^2 \Delta M}{A}, \quad (1)$$

其中: ΔF 为频移(Hz), F_0 为晶体基频(MHz), ΔM 为质量改变量(g), A 为电极面积 cm^2 。

本文选用的 PANI/SnO₂薄膜对水果释放气有较好的吸附特性,气体分子在表面的吸附引起晶体质量的增加,进而引起振荡频率下降。不同复合度的 PANI/SnO₂材料对水果气具有不同的敏感性能,可以从以下两方面进行解释:(1)由图 4 敏感膜的 SEM 照片可以看出,10% PANI/SnO₂敏感膜在石英晶片表面比较疏松,存在裂纹,有利于气体在表面的吸附,而 50%的薄膜则相对致密,气体吸附量少,因此灵敏度差。(2)由于 SnO₂在高温下具有良好的气敏特性,常温基本无气敏特性,50%复合度下,复合材料的常温敏感特性受到抑制,导致灵敏度明显降低。

由图 6 可以看出,传感器对香蕉和苹果释放气具有不同的响应特性,可能与这两种水果释放出的气体成分不同有关。为研究水果释放气中的成分,用 Hiden HPR20 QIC 质谱仪分别对不同阶段的苹果和香蕉释放气进行了分析,结果如图 10 所示,图中已扣除了空气载气的成分。两种水果气体均主要在质荷比 28、44 处出现波峰,但波峰强度明显不同。说明两种水果气在气体成分组成上类似,只是各组分气体的浓度有所不同。

新鲜苹果或香蕉释放气体中各组分含量均很低,因此传感器对新鲜水果气具有最小灵敏度。

苹果成熟后,质荷比 28 处的峰值增加(图 10(a)),28 对应的气体可能是一氧化碳(CO)或乙烯(C₂H₄)。水果成熟后会释放出一定量的 C₂H₄ 气体^[20],因此 C₂H₄ 浓度的增加是成熟期苹果灵敏度增加的主要原因。苹果腐烂后质荷比 44 处的峰值明显增加,该峰对应的气体可能是二氧化碳(CO₂)、丙烷(C₃H₈)或乙醛(C₂H₄O)气体。有研究表明聚苯胺类材料对甲醛、乙醛等醛类气

体^[21-22]及甲烷^[8,11-12]等烷类气体具有敏感特性,含醛类的复合气体浓度的增加使传感器的灵敏度继续增大,因此传感器对腐烂苹果气具有最大灵敏度。香蕉气体则不同(图 10(b)),成熟期释放气体的浓度最大,质荷比 28、44 处的峰值均达到最强。香蕉腐烂后,质荷比 28 处的峰强度变化不大,而质荷比 44 处峰强度却明显减小,因此可以解释香蕉腐烂后传感器灵敏度反而下降的实验现象。

5 结 论

本文采用 6 MHz 的 AT 切晶振,运用一步原位聚合法合成了三种不同复合比例的 PANI/SnO₂ 敏感材料,制作了 QCM 气敏传感器。系统研究了 PANI/SnO₂ 复合材料对苹果和香蕉释放气的敏感特性,得出如下结论:少量 SnO₂ 加入可获得性能良好的水果气体传感器,10% 的 PANI/SnO₂ 传感器可用于检测苹果气,20% 的 PANI/SnO₂ 传感器可用于检测香蕉气,50% SnO₂ 掺入量会明显降低传感器的灵敏度。两种水果传感器均具有响应恢复时间短、灵敏度线性、重复性和稳定性好的特点。随苹果成熟度增加,10% 传感器的灵敏度增大,该传感器适于检测苹果的腐烂期。当频率变化量达到 1 100 Hz 左右时,可判断苹果进入腐烂期。20% 传感器对成熟期的香蕉具有最大灵敏度,当频率变化量达到 1 300 Hz 左右时,可判断香蕉进入成熟期。水果释放气为多种成分气体的混合,乙烯和醛类气体是传感器有较高的灵敏度的原因。苹果在腐烂期释放出的气体浓度最大,香蕉则在成熟期释放出最大浓度气体,因此两种传感器呈现出不同的灵敏度特性。相关机理有待进一步研究。

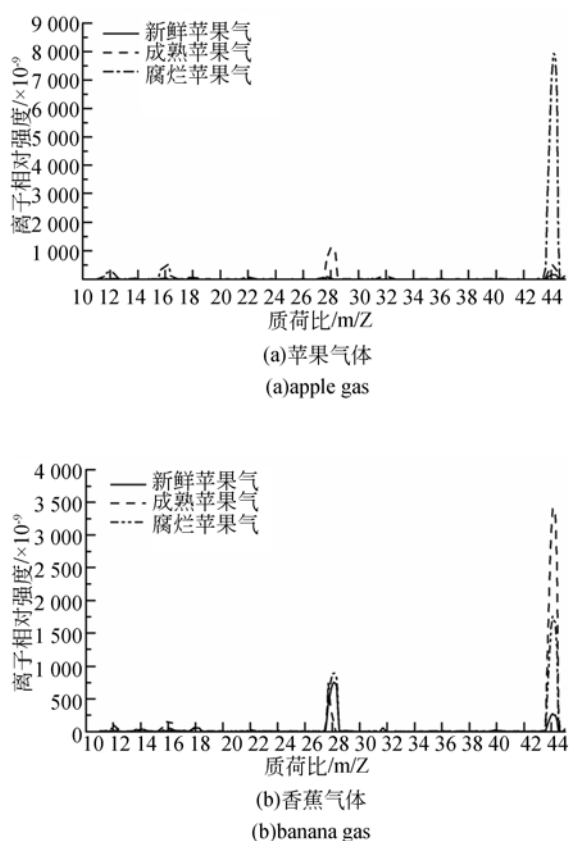


图 10 水果释放气体的质谱图

Fig. 10 Mass spectra of fruit release gas

参考文献:

- [1] 应邦育,李扬,杨慕杰. 纳米结构聚苯胺及其复合气敏材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 163-167.
YING B Y, LI Y, YANG M J. Recent research advances in gas sensitive materials based on polyaniline and its composites[J]. *Polymer Materials Science And Engineering*, 2010, 26(4): 163-167. (in Chinese)

- [2] GENG L N, ZHAO Y Q, HUANG X L, *et al.*. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, 120: 568-572.
[3] 耿丽娜,吴世华. 聚苯胺/二氧化锡杂化材料的制备、表征及气敏性测试[J]. 无机化学学报, 2011, 27(1): 47-52.
GENG L N, WU SH H. Preparation, Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂

- hybrid materials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(1): 47-52. (in Chinese)
- [4] DESHPANDE N G, GUDAGE Y G, SHARMA R, *et al.*. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications [J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 138: 76-84.
- [5] 谢英男. 聚苯胺基复合材料的制备及其气敏性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2008.
- XIE Y N. *Preparation and Gas-sensing Properties of Composites Based on Polyaniline*[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2008. (in Chinese)
- [6] TAI H L, JIABG Y D, XIE G Z, *et al.*. Preparation, Characterization and comparative NH₃-sensing characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films [J]. *Journal of Materials Sciences and Technology*, 2010, 7: 605-613.
- [7] 傅均, 李光, 邢建国. 聚苯胺/TiO₂ 修饰的 QCM 气敏传感器及湿度影响研究[J]. *传感技术学报*, 2011, 24(14): 475-479.
- FU J, LI G, XING J G. A PANI/TiO₂-based QCM gas sensor with humidity influence study[J]. *Chinese Journal Of Sensors And Actuators*, 2011, 24(14): 475-479. (in Chinese)
- [8] 严晓磊, 谢光忠, 杜晓松, 等. 聚苯胺/氧化铜复合薄膜 QCM 气体传感器[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(12): 1963-1967.
- YAN X L, XIE G ZH, DU X S, *et al.*. QCM gas sensor of polyaniline indium III oxide composite thin films[J]. *Chinese Journal Of Sensors And Actuators*, 2008, 21(12): 1963-1967. (in Chinese)
- [9] 吕品. 基于多壁碳纳米管的 QCM 甲醛传感器的研究[J]. *仪器仪表学报*, 2011, 32(12): 2768-2773.
- LV P. Study of formaldehyde sensor based on MWCNTs-QCM [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2011, 32(12): 2768-2773. (in Chinese)
- [10] 张嘉琪, 胡馨升, 胡发志, 等. ZnO 纳米棒修饰的 QCM 气体传感器检测 NH₃ 研究[J]. *传感器与微系统*, 2014, 33(4): 14-20.
- ZHANG J Q, HU X SH, HU F ZH, *et al.*. Research on QCM gas sensor modified by ZnO nanorods for NH₃ detection[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2014, 33(4): 14-20. (in Chinese)
- [11] SUN P, JIANG Y, XIE G, *et al.*. A room temperature supramolecular-based quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 141(1): 104-108.
- [12] 胡璇. 检测危险气体的石英晶振微天平气体传感器的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2011: 20-27.
- HU Y. *Research on Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor in Hazardous Gas detection*[D]. Tianjin: Tianjing University of Technology, 2011: 20-27. (in Chinese)
- [13] 赵振刚, 李川, 万舟, 等. 酸处理对 MWCNTs 石英晶振微天平 VOCs 传感器灵敏度的影响[J]. *纳米技术与精密工程*, 2013, 11(4): 297-311.
- ZHAO ZH G, LI C, WAN ZH, *et al.*. Effect of Acid Treatment on Sensitivity of MWCNTs Quartz Crystal Microbalance VOCs Sensor[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2013, 11(4): 297-311. (in Chinese)
- [14] SU P G, TSAI J F. Low-humidity sensing properties of carbon nanotubes measured by a quartz crystal microbalance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 135(2): 506-511.
- [15] 张海峰, 钟铁钢, 梁喜双, 等. 半导体气敏元件在水果保鲜中的应用研究[J]. *传感技术学报*, 2009, 22(12): 1848-1852.
- ZHANG H F, ZHONG T G, LIANG X SH, *et al.*. A study on the application of semiconductor gas sensors in fruit fresh keeping [J]. *Chinese Journal Of Sensors And Actuators*, 2009, 22(12): 1848-1852. (in Chinese)
- [16] 蒋娟, 薛严冰, 于婧怡. 聚苯胺及其氧化锡复合材料的气敏特性研究[J]. *传感技术学报*, 2013, 26(12): 1655.
- JIANG J, XUE Y B, YU J Y. The research on gas sensing properties of polyaniline and its tin oxide composite material [J]. *Chinese Journal Of Sensors And Actuators*, 2013, 26(12): 1655. (in Chinese)
- [17] MASANOBU M, TAKUVA A. Properties and stability of polyaniline nanofiber ammonia sensors fabricated by novel on-substrate method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(10): 999-1004.
- [18] 徐晶, 骆英. QCM 振荡频率检验平台的建立及其稳定性探讨[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(5): 791-794.
- XU J, LUO Y. Establishment and stability of the platform for detecting oscillation frequency of

- QCM [J]. *Chinese Journal of Sensors And Actuators*, 2008, 21(5): 791-794. (in Chinese)
- [19] 贾惠娟. 水果香气物质研究进展[J]. *福建果树*, 2008(2): 31-34.
- JIA H J. Advances on aroma substances of fruits [J]. *Fujian Fruits*, 2008 (2): 31-34. (in Chinese)
- [20] IVANOV P, LLOBET E, VERGARA A, *et al.*. Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses[J]. *Sensors and Actuators B*, 2005, 111-112: 63-70.
- [21] WANG J Z, MATSUBARA I, MURAYAMA N, *et al.*. The preparation of polyaniline intercalated MoO₃ thin film and its sensitivity to volatile organic compounds[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 514 (122): 329-333.
- [22] ATHAWALE A A, BHAGWAT S V, KATRE P P. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor [J]. *Sensors and Actuators*, 2006, 114(1): 263-267.

作者简介:



薛严冰(1973—),女,山西运城人,博士,教授,分别于1994年,1997年于中北大学获得学士学位、硕士学位,2009年于大连理工大学获得博士学位,主要研究方向为半导体气体传感器及电路集成。E-mail:dlxyb@djtu.edu.cn