

## 基于 ZnO 复合材料的芯片式 pH 和温度传感器

张伟<sup>1</sup>, 高鹏<sup>2</sup>, 侯成义<sup>1</sup>, 李耀刚<sup>1</sup>, 张青红<sup>1</sup>, 王宏志<sup>1</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国电子科技集团公司 第十八研究所, 天津 300110)

**摘要:** 可穿戴传感器可以方便地监测汗液 pH、体表温度等信号, 以此判断人体的健康状况, 因而吸引了广泛注意。本研究制备了一种用于检测人体皮肤表面温度及汗液 pH 的芯片式传感器。pH 传感器为 ZnO/聚苯胺(PAni)微纳米结构, 在不同 pH 溶液中的表面电位不同, 灵敏度达 120 mV/pH。温度传感器为 ZnO/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料, 用简单的滴落涂布法在聚对苯二甲酸乙二醇酯/氧化铟锡(PET/ITO)导电电极表面修饰一层 ZnO/rGO。随着温度的升高, ZnO/rGO 复合材料的电阻下降, 其电阻变化量的灵敏度达 $-0.67\%/^{\circ}\text{C}$ 。两种传感材料可以集成在一个微小的芯片上, 获得的多功能传感器表现出较高的稳定性, 在皮肤表面 pH 和温度检测方面具有潜在的应用价值。

**关键词:** pH 传感; 温度传感; ZnO/还原氧化石墨烯(rGO); ZnO/聚苯胺

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

### Chip Sensor for pH and Temperature Monitoring Based on ZnO Composite

ZHANG Wei<sup>1</sup>, GAO Peng<sup>2</sup>, HOU Chengyi<sup>1</sup>, LI Yaogang<sup>1</sup>, ZHANG Qinghong<sup>1</sup>, WANG Hongzhi<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. China Electronics Technology Group Corporation Eighteenth Institute, Tianjin 300110, China)

**Abstract:** Wearable sensors which can evaluate the health status of the human body by conveniently monitoring human's pH of sweat and body temperature have attracted wide attention. Here, sensors for sweat pH and skin temperature monitoring were developed. ZnO/polyaniline (PAni) micro-nano structure which sensitivity reaches 120 mV/pH realized pH sensing by monitoring the change of surface potential in solutions under different pH conditions. A layer of ZnO/rGO on surface of polyethylene glycol terephthalate/indium tin oxid (PET/ITO) was constructed for temperature monitoring by a simple drop-casting method. With the temperature increasing, the resistance of ZnO/rGO composite decreases, and the sensitivity of its resistance variation reaches  $-0.67\%/^{\circ}\text{C}$ . Two sensors are integrated into one sensor chip which shows high stability. Therefore, the new sensor with practical and commercial potential is promising in the field of pH and temperature detection.

**Key words:** pH sensing; temperature sensing; ZnO/reduced graphene oxide; ZnO/polyaniline

受汗液中乳酸浓度的影响, 人体汗液的 pH 范围较广(4~7)<sup>[1]</sup>。对于人体来说, 乳酸是疲劳物质之一, 主要是肌体在运动产生热量的过程中生成的废弃物, 它在汗液中的含量代表了肝脏的解毒能力。

收稿日期: 2019-05-13; 收到修改稿日期: 2019-09-03

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”基础领域重大项目(16JC1400700); 中央高校基本科研业务费专项资金(2232019A3-02); 东华大学励志计划(LZB2019002); 东华大学博士创新基金(17D310611) Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (16JC1400700); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232019A3-02); DHU Distinguished Young Professor Program (LZB2019002); DHU Ph.D. Candidate Research Innovation Fund (17D310611)

作者简介: 张伟(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: zhangwei0901@hotmail.com

ZHANG Wei(1991-), male, PhD candidate. E-mail: zhangwei0901@hotmail.com

通讯作者: 高鹏, 高级工程师. E-mail: gplvff@sina.com; 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

GAO Peng, senior engineer. E-mail: gplvff@sina.com; WANG Hongzhi, professor. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

弱酸弱碱的电离平衡,受温度影响较大,因此 pH 传感器测试的同时,需要进行温度校准。温度也是人体最重要的体征参数之一,正常环境下人体皮肤表面温度为 25~32 °C。不少疾病会使皮肤表面温度发生紊乱,所以当人生病时首先就需要测量体温。随着当前物质水平极大提高,人们也越来越关注个人健康,各类随身传感器件进入人们的生活。当前多功能随身传感器存在体积过大、灵敏度低、制备过程困难等问题<sup>[2]</sup>。因此,使用简单的方法制备用于皮肤表面的 pH 与温度检测的微型传感器具有重要意义。

pH 检测方法,包括比色法<sup>[3]</sup>、表面电位法<sup>[4-5]</sup>、光谱法<sup>[6-8]</sup>等。表面电位法即测试溶液中工作电极与参比电极的表面电势差,测试结果较为精确。用于 pH 传感器工作电极的材料可供选择的范围较为广泛,Salvo 等<sup>[9]</sup>报道了一种能够监测糖尿病患者足部和腿部静脉溃疡的温度和 pH 传感器,该传感器利用多壁碳纳米管与聚[苯乙烯-b-(乙烯-co-丁烯)-b-苯乙烯]-b-苯乙烯组成的纳米复合材料的电阻变化来测量温度,使用一层氧化石墨烯(GO)测量 pH,当 pH 发生变化时,氧化石墨烯的电势就会发生改变。但该传感器灵敏度相对不高,在 25~50 °C 的范围内,电阻变化量仅为 85 Ω/°C,而 pH 传感灵敏度仅为 ~42 mV/pH。Kaempgen 等<sup>[10]</sup>在透明的薄膜碳纳米管表面沉积一层聚苯胺,可以用于检测范围 1~13 内的 pH,这种 pH 传感器的构筑方法简单,适用于很多柔性基底,但功能单一,灵敏度也不够高(100 mV/pH)。Anastasova 等<sup>[11]</sup>研制了一种用于连续监测人体汗液参数的高灵敏度可穿戴微流控系统,该系统的 pH 传感层基于一种高灵敏度的氧化铱膜(IrO<sub>x</sub>),乳酸传感采用酶催化的方式。这种微流控系统可以同时选择性地测量代谢物(如乳酸)和电解质(钠离子),并结合温度传感进行内部校准。该集成系统还可以进行无线传输信息,具有实时数据分析的能力,可用于运动、锻炼和医疗环境中,对人体进行持续、无创的监测,以评估人体的表现及健康状况。但是这种微流控系统所用材料昂贵,制备工艺复杂,很难商品化。生活中温度主要使用热电偶和热敏电阻两种测温元件测量。传统的热电偶多为金属材料,但该类传感器不适合高精度的测量和应用。一些热敏电阻具有体积小、灵敏度高的特点,是随身温度传感器的理想材料。Giuliani 等<sup>[12]</sup>介绍了一种 MWCNT/PVBC-Et<sub>3</sub>N 复合材料的温度传感器。该传感器的电阻变化量达到了 -0.004 K<sup>-1</sup>,相当于金属中的最高值,但高分子材料的耐久性较差,不适用于稳定的温度传感器,且其灵敏度远低于一些金属氧化物半导体温度传感器。一般金属氧化物半导体热敏电阻

在常温下电阻值较大,需要较精密的测量元件才能准确获得,因此有必要提高热敏电阻的导电性。

ZnO 是一种具有热释电性能的两性氧化物半导体材料<sup>[13]</sup>,且形貌可控、易掺杂、物理稳定性较好<sup>[14-16]</sup>,可用于温度及 pH 传感器。本研究采用 ZnO 与聚苯胺(PAni)、还原氧化石墨烯(rGO)复合,制备高灵敏度的 pH 与温度传感器。PAni 可以与 ZnO 形成协同作用,提高 pH 触感灵敏度;rGO 具有优异的电学性能<sup>[17-19]</sup>,能够弥补 ZnO 导电性不足的优点。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

实验所用的氧化石墨烯购自常州第六元素材料科技股份有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(纯度 ≥99%)、四甲基乙二胺(纯度 ≥99%)、聚甲基吡咯烷酮 K-30(PVP, 优级纯)购自 Sigma-Aldrich 公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯/氧化铟锡(PET/ITO)购于华南湘城科技有限公司;其它试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 PVP 包覆的微型 Ag/AgCl 参比电极的制备

将纤维素膜切割后(宽 1 mm),不断浸渍于水分散性的 rGO 溶液中,直至纤维素膜的电阻小于 10<sup>2</sup> Ω。水分散性 rGO 参照文献[20]的制备方法,具体步骤如下:75 mg GO 分散到 75 g 水中,超声处理 1 h 后得到棕黄色的 GO 分散液。将 600 mg NaBH<sub>4</sub> 溶解于 15 g 水中,与 GO 分散液混合,使用 5wt% 的碳酸钠溶液调节溶液 pH 至 9~10,并在 80 °C 下搅拌 1 h。还原过程中,棕黄色的 GO 分散液逐渐转变为黑色。反应结束后,溶液进行离心,沉淀用去离子水洗涤,分散到 75 g 水中并超声。配制芳基重氮盐(包含 46 mg 磺胺酸、18 mg NaNO<sub>2</sub>、0.5 g 1 mol/L HCl),加入 rGO 分散液中,然后在冰水浴中搅拌 2 h。反应结束后,离心并洗涤得到磺化的 rGO,将磺化的 rGO 再次分散到 75 g 去离子水中;将 2 g 水合肼加入到 5 g 水中,与磺化的 rGO 分散液混合,并在 100 °C 下搅拌 24 h。反应结束后,离心洗涤 3 次,再次分散到 75 g 水中。

Ag/AgCl 浆料的制备参考 Guinovart 的方法<sup>[21]</sup>,具体步骤如下:将 395.5 mg PVP 溶解于 5 mL 甲醇中,完全溶解后储存在 7 °C 环境下备用(低温环境能够减少甲醇的挥发)。称取 50 mg NaCl 和 50 mg AgNO<sub>3</sub>,加入到 1 mL PVP 的甲醇溶液中,避光条件下剧烈搅拌 30 min。将 rGO 包覆的纤维素膜浸渍于 Ag/AgCl 浆料中,然后在灯光(120 V, 15 W)下暴露 10 min,重复 5 次,以确保 Ag/AgCl 浆料将 rGO 修饰的纤维素膜完全包覆。为保证 Ag/AgCl 微型参比

电极的稳定性,首次制备的 Ag/AgCl 微型参比电极在使用前需要在饱和 KCl 中浸渍 12 h。此后,每次使用前均需在饱和 KCl 中浸渍 30 min。

### 1.3 PET/ITO 表面构筑 ZnO 纳米棒阵列

将 PET/ITO 切成长 2 cm、宽 2 mm 的矩形,置于预先搭建的直径 2.5 mm 的聚四氟乙烯管道的微反应器中,将  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0.01 mol/L) 与 NaOH (0.04 mol/L) 的乙醇溶液分别装入两个注射器中,通过一个微流双泵以 4 mL/h 的速率注入到微反应器中,当溶液充满整个微反应器后停止注入。将微反应器依次放入到 60、70、150 °C 烘箱中保温 2 h。然后向修饰了 ZnO 晶种层的 PET/ITO 薄膜的微反应器内以 10 mL/h 的速率持续注入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.05 mol/L) 与六亚甲基四胺 (0.05 mol/L) 水溶液,注入过程(即反应时间)持续 2 h,反应温度为 90 °C。反应结束后,用剪刀剪开,取出修饰了 ZnO 纳米棒的 PET/ITO。

### 1.4 ZnO 纳米棒阵列表面电沉积 PANi 薄膜

将 1 mL 苯胺溶液加入到 100 mL 0.01 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,超声 10 min。使用循环伏安的电化学模式,以修饰了 ZnO 纳米棒的 PET/ITO 为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、Pt 片为对电极进行电沉积。扫描范围为 -0.2~1 V,扫描速率为 0.1 V/s,扫描 12 个循环。反应结束后,在修饰了 ZnO 纳米棒的 PET/ITO 表面得到一层棕黄色的 PANi 薄膜。

### 1.5 ZnO/rGO 复合材料的制备

将 1.36 g 硝酸锌和 4.5 g 乙酸钠溶于 45 mL 乙二醇中,超声处理后得到透明溶液。然后,将 1.397 g 聚乙二醇溶于 15 mL GO 水分散液(4wt%)中,超声处理后形成均匀溶液。将上述两种溶液混合后转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,加热至 180 °C 并保持 16 h。反应结束后,高压釜自然冷却至室温。产品经砂芯漏斗过滤器清洗收集。最后,以 10 mg/mL 的浓度重新超声分散在去离子水中,即可得到 ZnO/rGO 的浆料。

### 1.6 传感器的组装及测试

将制备的 ZnO/PAni 电极、Ag/AgCl 参比电极和两个 PET/ITO 电极使用热固性环氧树脂胶固定在柔性 PET 表面。使用移液枪将制备的 ZnO/rGO 浆料滴涂在两个 PET/ITO 电极间,待溶剂挥发完后再滴涂,直至 ZnO/rGO 将两个电极连接并能够导电,然后使用热固性环氧树脂胶将 ZnO/rGO 封装。集成的 pH 与温度传感器如图 1 所示。图 1 为自制的芯片式 pH 与温度传感器的(a)数码照片及(b)其结构示意图。该集成的传感器体积较小,表面积与边长为 2 cm 的矩形相当。测试时,使用导电银浆将导线与各个电极连接,并使用环氧树脂胶固定。

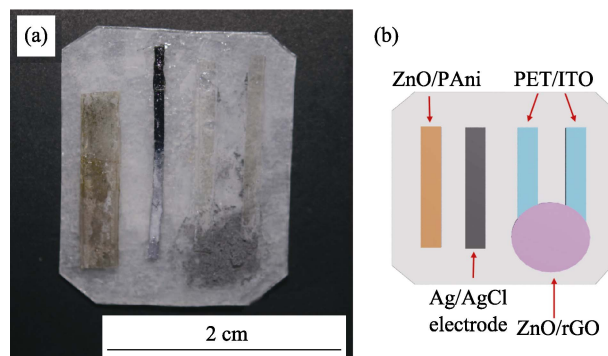


图 1 (a)pH 与温度传感器的数码照片和(b)结构示意图  
Fig. 1 (a) Digital photograph and (b) schematic diagram of pH and temperature sensor

使用加热台控制温度传感器表面的环境温度,将一个热敏电阻紧贴于 ZnO/rGO 温度传感器表面以获取传感器表面的实际温度,ZnO/rGO 复合材料的实时电阻通过电化学工作站进行线性伏安扫描获得,扫描速率为 0.01 V/s,扫描时间为 100 s,升温降温过程持续 5 次。对 ZnO/PAni 薄膜进行 pH 传感性能测试时,使用 0.1 mol/L NaOH 与 0.1 mol/L HCl 调节待测溶液的 pH,溶液的实际 pH 通过商用 pH 计测得。以修饰了 ZnO/PAni 微纳米结构薄膜的 PET/ITO 作为工作电极,以自制的 PVB 包覆的 Ag/AgCl 微型参比电极为对电极,测试两电极之间的开路电压,即测试 ZnO/PAni 微纳米结构相对于参比电极的表面电位。

### 1.7 样品表征

通过日本日立公司 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)获得样品的微观形貌,使用德国布鲁克 AXS 公司的 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪(XRD)及日本 JEOL 公司 JEM-2100F 型的场发射透射电子显微镜(FE-TEM)表征物相。使用上海辰华仪器有限公司的 CHI760D 型电化学工作站进行电阻、表面电位的测试,采用 Canon G10 相机拍摄数码照片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnO/PAni 复合材料薄膜电极的制备及其 pH 传感性能

使用表面电位法检测溶液中的 pH,首先需要制备微型参比电极。商用的参比电极体积较大,制作工艺复杂、价格昂贵、无法满足随身传感器的需求,有必要将参比电极微型化。本研究中使用 rGO 修饰的纤维素膜为基底浸渍 Ag/AgCl 浆料制备得到微型参比电极。工作电极为在 PET/ITO 表面制备的 ZnO/PAni 薄膜,ZnO 纳米棒阵列使用微流控的方法构筑,制备装置如图 2 所示。相比于传统的溶剂热

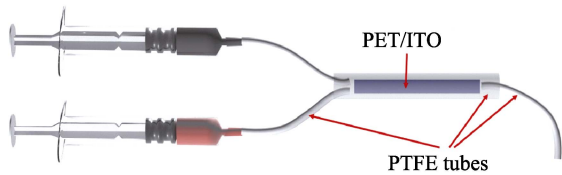


图 2 ZnO 纳米棒阵列制备的装置示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of apparatus prepared with ZnO nanorod arrays

法使用的反应釜, 微流控器件内部的微空间可以近似视为一个稳定的环境, 持续的流动过程保证了微空间内反应物的浓度是不变的, 因此微流控是一种重复性高、可控的制备均匀微纳结构的方法<sup>[22-23]</sup>。

使用微流控的方法构筑的 ZnO 纳米棒阵列不仅能够提高 PANi 与基底的结合力, 还能够与 PANi 在检测 pH 时形成协同作用。对 PANi 与 ZnO 的 pH 协同传感机制解释如下: 在酸性条件下, 聚苯胺的两种状态(还原态与翠绿亚胺氧化态)之间可以进行可逆转变, 平衡过程受溶液中 H<sup>+</sup> 的影响, 因此聚苯胺具有 pH 敏感性<sup>[24]</sup>, 其可逆转变过程如图 3 所示。

ZnO 是一种两性氧化物, 也具有 pH 敏感性, pH 传感机理与 PANi 类似。在酸性条件下, ZnO 转变为 ZnOH<sup>+</sup>, 反应式为: ZnO+H<sup>+</sup>=ZnOH<sup>+</sup>, 其表面电位随 pH 的增大而降低<sup>[25]</sup>, 因此能够和 PANi 形成协同作用, 提高 pH 传感的灵敏度。图 4(a, b)为在 PET/ITO 表面生长的 ZnO 纳米棒阵列的 FE-SEM 照片, 可以看出 ZnO 纳米棒生长均匀, 排列紧密。图 4(c, d)为在 ZnO 纳米棒表面电沉积得到的 PANi 纳米片的 FE-SEM 照片, 可以看出, PANi 纳米片分布均匀, 在纳米片之间能够观察到底部的 ZnO 纳米棒阵列。

纯的 PET/ITO 薄膜为淡蓝色透明度较高的薄膜, 如图 5(a)所示。从图 5(b)中可以看出, 修饰了 ZnO 纳米棒阵列的 PET/ITO 薄膜变为白色, 制备的 ZnO 纳米棒阵列薄膜较均匀, 与 PET/ITO 薄膜结合较好。在弱酸性条件下制备的 ZnO/PANi 微纳米结构为棕黄色的薄膜, 如图 5(c)所示。

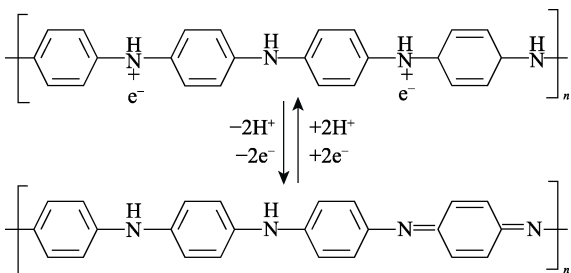


图 3 还原态聚苯胺与翠绿亚胺氧化态间的可逆转变  
Fig. 3 Reversible transform between reduced polyaniline and emeraldine

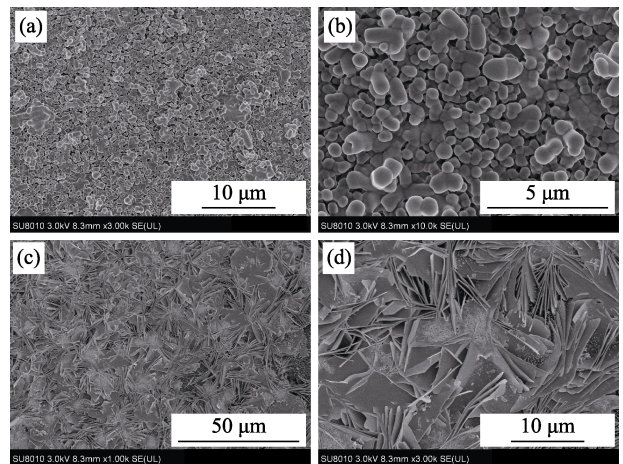


图 4 (a, b)在 PET/ITO 表面制备的 ZnO 纳米棒阵列, (c, d)在 ZnO 纳米棒表面制备的 PANi 纳米片阵列的 FE-SEM 照片  
Fig. 4 FE-SEM images of (a, b) ZnO nanorod arrays on the surface of PET/ITO, (c, d) PANi nanosheet arrays on the surface of ZnO nanorods

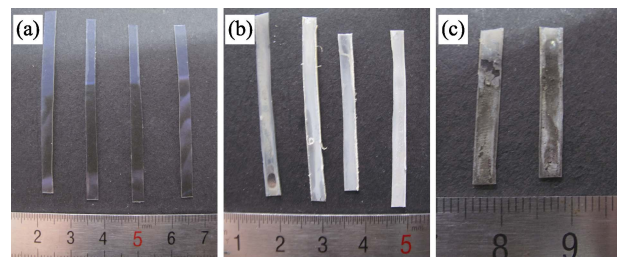


图 5 (a)纯 PET/ITO 薄膜, (b)修饰了 ZnO 纳米棒阵列的 PET/ITO 薄膜, (c)修饰了 ZnO/PANi 微纳米结构的 PET/ITO 薄膜的数码照片  
Fig. 5 Digital photographs of (a) pure PET/ITO films, (b) PET/ITO films modified with ZnO nanorod arrays and (c) PET/ITO films modified with ZnO/PANi micro-nanostructures

在 ZnO/PANi 薄膜的 pH 传感性能测试过程中, 使用 0.1 mol/L NaOH 与 0.1 mol/L HCl 溶液调控溶液的 pH, 实际 pH 通过商用 pH 计测得。逐渐向 0.1 mol/L KCl 溶液中滴加 0.1 mol/L NaOH 溶液, 并测试 ZnO/PANi 薄膜的表面电位随时间的变化。结果如图 6(a)所示, 在 100 s 内, ZnO/PANi 薄膜表面电位基本保持稳定, 随着 pH 的增加, ZnO/PANi 薄膜的表面电位下降, 说明制备的 ZnO/PANi 薄膜具有较好的 pH 敏感性。图 6(b)为 ZnO/PANi 薄膜表面电位对 pH 的拟合曲线, 经计算 pH 传感灵敏度为 0.12 V/pH, 比文献[12]中报道的 PANi pH 灵敏度提高约 20%, 证明 ZnO/PANi 复合材料薄膜电极具有较好的 pH 传感性能。

### 2.2 ZnO/rGO 复合材料的制备及其温度传感性能

弱酸弱碱的电离平衡受温度影响较大, 商业 pH 计通常具有温度校准功能。本研究使用简单的溶

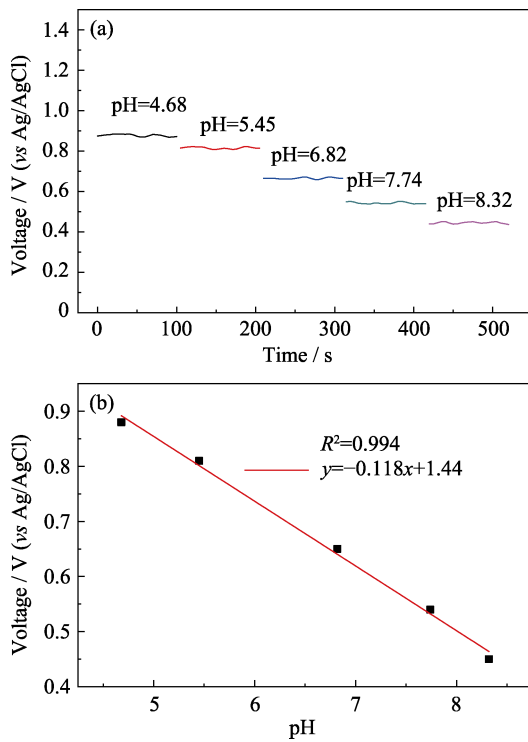


图 6 (a)100 s 内不同 pH 溶液中工作电极表面电位随时间的变化图; (b)工作电极表面电位随 pH 变化的拟合曲线

Fig. 6 (a) Time dependence of the open circuit potential between work electrode and reference electrode in various solutions with different pH with in 100 s, and (b) variation of open circuit potential *versus* pH for work electrode

剂热法制备 ZnO/rGO 复合材料, 将氧化锌的前驱体溶液与氧化石墨烯的水分散液均匀混合后, 放入鼓风干燥箱中热处理一段时间即可得到 ZnO/rGO 复合材料。不同于有机温度传感材料, ZnO/rGO 复合材料具有较好的导电性、热稳定性和耐久性, 更适合于实际应用。

ZnO/rGO 复合材料的形貌为 rGO 包裹单晶 ZnO 纳米棒结构。从图 7(a)中可以看出, ZnO 纳米棒被 rGO 紧紧地包裹住。从图 7(b)中可以观察到 ZnO 的晶格, 其中 0.26 nm 的晶面间距对应六方相 ZnO 晶体(001)晶面。图 7(c, d)为 ZnO/rGO 复合材料中 Zn、C 元素的分布图, 从中也可以看到一些较小的氧化锌晶粒分布在 rGO 内部。从 XRD 图谱(图 8)可见, 在 ZnO/rGO 复合材料中 GO(001)面的高强度衍射峰( $2\theta=10.8^\circ$ )在产物图谱中较弱, 而且观察不到石墨烯(002)晶面的衍射峰, 说明 GO 已被高度还原, 包含在石墨烯内的 ZnO 纳米棒阻止了石墨烯层间的  $\pi-\pi$  堆叠, 没有形成类石墨的层状堆叠结构。

对 ZnO/rGO 复合材料进行传感性能测试, 测试结果如图 9 所示。根据王中林院士对热释电 ZnO 的描述<sup>[13]</sup>, 可认为该器件的温度传感机理为: 当外界

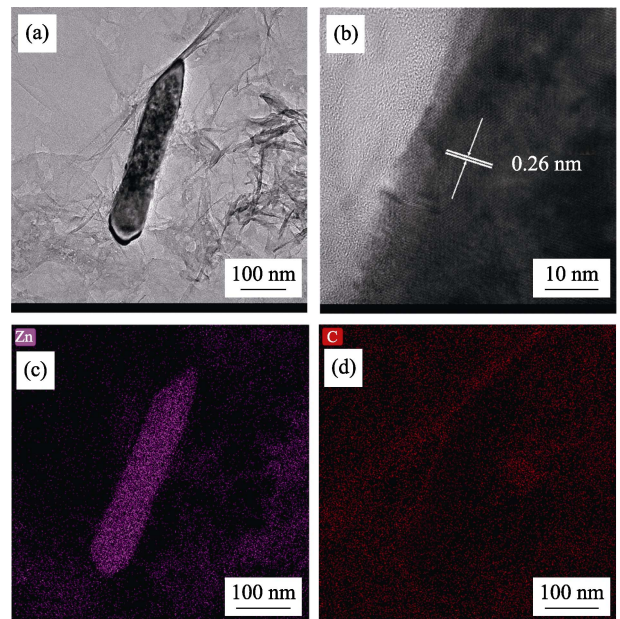


图 7 ZnO/rGO 的 FE-TEM 照片(a, b)及其 Zn(c)、C(d)元素扫描分布图

Fig. 7 FE-TEM images (a, b) of ZnO/rGO, and corresponding element mapping of (c) Zn and (d) C

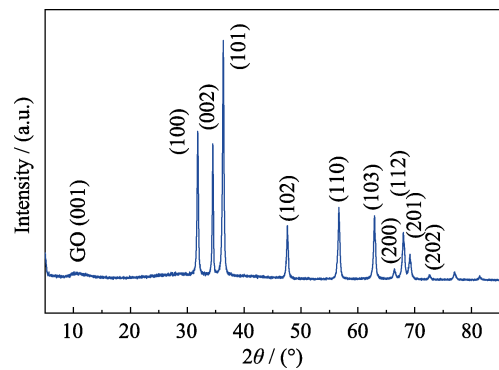


图 8 ZnO/rGO 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of ZnO/rGO

温度升高时, ZnO 的体积会发生极微小的热膨胀, 这种热膨胀导致 ZnO 纳米棒内部发生极化, 极化的电场促使电荷分离后进入电路, 导致电路中电阻减小。图 9(a)为制备的三个样品的电阻随温度变化的曲线, 从图中可以看出, ZnO/rGO 热敏电阻具有一定的导电性, 电阻值在  $10^4$  数量级。而纯 ZnO 的热敏电阻较大, 约在  $10^8$  数量级, 说明 rGO 起到了提高热敏电阻导电性的作用。随着温度升高, ZnO/rGO 复合材料的电阻逐渐下降。对三个样品的电阻变化量随温度的变化作曲线, 如图 9(b)所示。从图中可以看出三个样品在单位摄氏度下电阻变化量随温度变化的趋势一致、基本重合, 说明该 ZnO/rGO 温度传感器的性能稳定、重复性较好, 有实际应用潜力。三个样品的具体传感性能数据如表 1 所示, 相比于参考文献[12]中报道的 MWCNT/PVBC\_Et<sub>3</sub>N 的温度

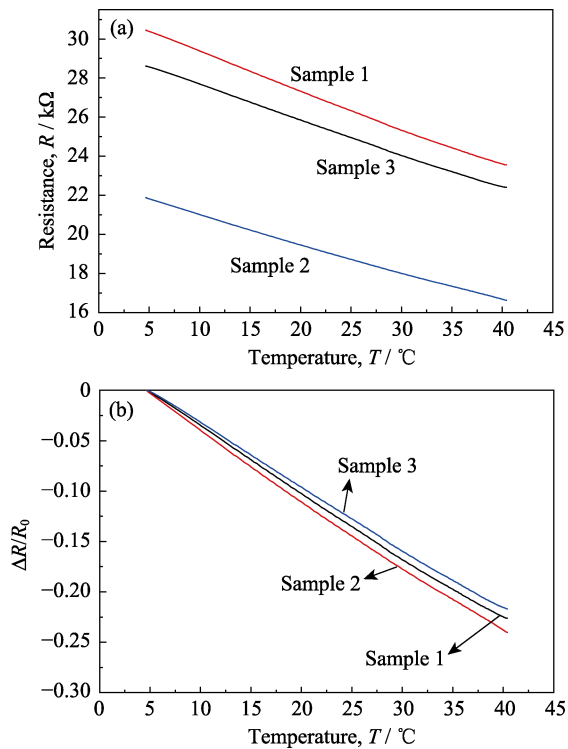


图 9 ZnO/rGO 纳米复合材料的电阻随温度的(a)变化曲线和 (b)百分比变化曲线

Fig. 9 (a) Variation and (b) percentage variation of resistance versus temperature for ZnO/rGO nanocomposites

表 1 ZnO/rGO 温敏电阻的传感性能  
Table 1 Resistance-temperature performance of ZnO/rGO nanocomposites

| Sample | $\Delta R \cdot \Delta T^{-1} / (\Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ | $(\Delta(\Delta R \cdot R_0^{-1}) \cdot \Delta T^{-1}) / (\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ |
|--------|---|--|
| 1      | 192.9   | -0.63  |
| 2      | 147.2   | -0.67  |
| 3      | 173.6   | -0.61  |

传感器, 灵敏度提高了超过 50%。由于三个样品为手工滴涂 ZnO/rGO 浆料得到, 在滴涂过程中, 很难控制 ZnO/rGO 复合材料室温下的初始电阻以及材料与电极的接触电阻完全相同, 导致性能略有偏差。但从表 1 中可以看出, 三个样品的电阻随温度变化的灵敏度在  $100\sim 200\Omega/^\circ\text{C}$  的范围内, 电阻随温度变化的百分比在  $-0.7\%/^\circ\text{C}\sim -0.6\%/^\circ\text{C}$  之间, 属于实验过程中正常的操作误差。

最后, 将 pH 传感器与温度传感器集成在柔性 PET 膜表面, 测试该集成传感器芯片在不同 pH 的 0.1 mol/L KCl 溶液中的 pH 与温度传感性能, 如图 10(a)所示。从图 10(b)中可以看出, 6 min 内在不同 pH 的 KCl 溶液中, 工作电极表面的电位基本保持不变, 说明制备的 ZnO/PAni 薄膜工作电极在单一 pH 的 0.1 mol/L KCl 溶液中是稳定的。随着 NaOH 的滴加, 溶液中 pH 逐渐升高, ZnO/PAni 薄膜的表面

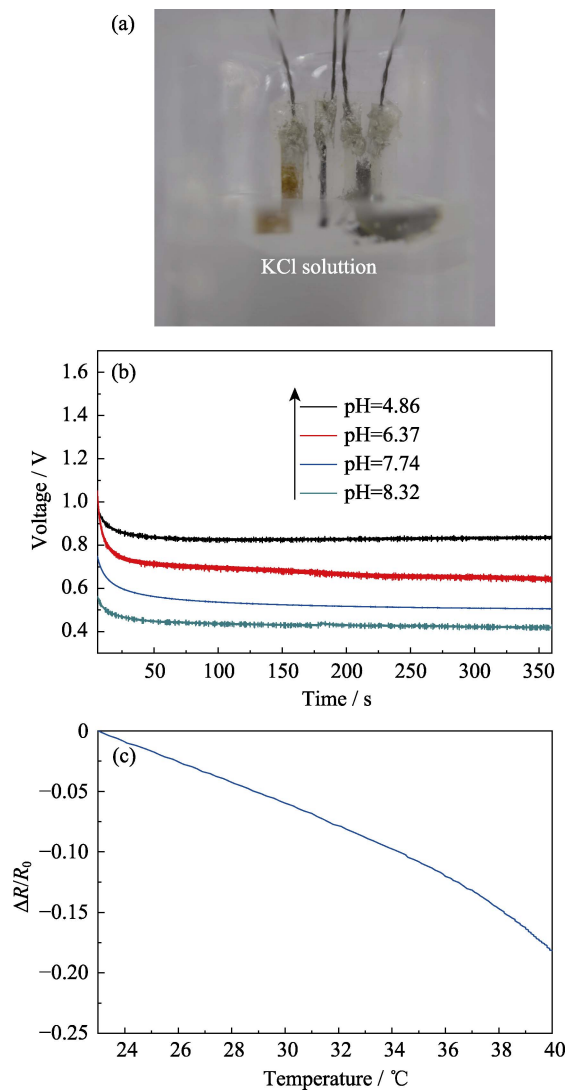


图 10 (a)在测试溶液中的传感器芯片的数码照片; 传感器芯片的(b)pH 和(c)温度传感性能

Fig. 10 (a) Digital photo of the sensor chip in the test solution; (b) pH sensing and (c) temperature sensing performances of the sensor chip

电位逐渐下降, 说明该芯片能够检测 pH, 且稳定性较好。通过测试工作电极表面电位的方法来进行 pH 传感, 根据表面电位的能斯特方程式可知当体系温度一定时, 表面电位主要取决于体系中离子的浓度, 响应时间即工作电极表面的反应达到平衡态时所需要的时间。从图 10(b)中可以看出响应时间约 50 s。将溶液从室温  $23^\circ\text{C}$  升至  $40^\circ\text{C}$  测试传感器的温度传感性能, 测试结果如图 10(c)所示, 说明该芯片可以同时检测溶液中的 pH 和温度。

传感器的稳定性决定传感器的使用寿命。pH 传感器的工作电极为 ZnO/PAni, 从图 11(a)中可以看出 ZnO/PAni 在 PET/ITO 表面具有较好的结合力, 即使在弯曲状态下, 也不会产生裂纹。从图 11(b)中可以看出 PAni 在 ZnO 纳米棒之间交错生长, 结合较好, 因此, pH 传感器具有较好的物理稳定性。从

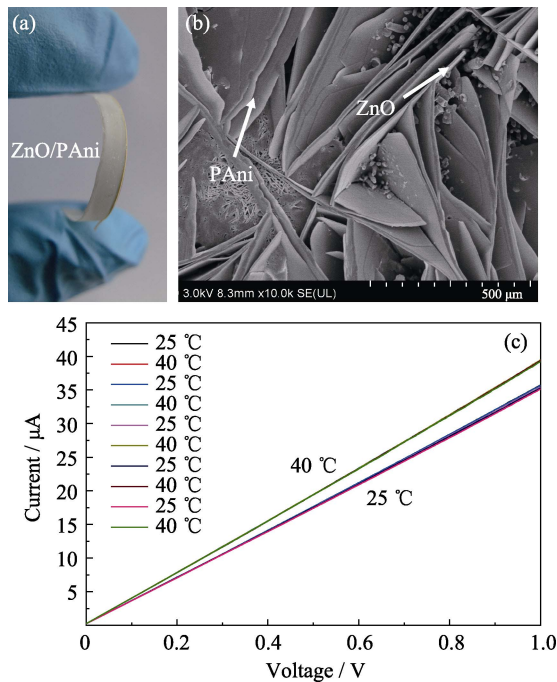


图 11 (a)修饰了 ZnO/PAni 微纳米结构的 PET/ITO 的数码照片; (b)ZnO/PAni 微纳米结构的 SEM 照片; (c)在 25 和 40 °C 下 ZnO/rGO 热敏电阻的线性伏安曲线

Fig. 10 (a) Digital photo of PET/ITO modified with ZnO/PAni micro-nanostructure, (b) SEM image of ZnO/PAni micro-nanostructure. and (c) Linear  $I$ - $V$  curves of ZnO/rGO thermistor measured under 25 and 40 °C

图 11(c)中可以看出在连续 5 次的温度转换过程中, 温度传感器在 25 与 40 °C 下的线性伏安曲线分别重合, 说明温度传感器具有一定的循环稳定性, 可以重复使用。

### 3 结论

采用微流控的方法在 PET/ITO 表面构筑一层 ZnO 纳米棒阵列, 然后在 ZnO 纳米棒阵列表面电沉积一层 PAni 纳米片阵列作为 pH 传感器的工作电极, ZnO/PAni 薄膜具有较好的 pH 传感性能, 灵敏度达到了 120 mV/pH; 使用简单的溶剂热法制备的 ZnO/rGO 具有较高的温度灵敏度, 电阻变化百分比可达 $-0.67\%/^{\circ}\text{C}$ 。pH 与温度传感能够集成为宽度仅为 2 cm 的芯片, 在皮肤表面温度及汗液的 pH 传感领域具有潜在的应用价值。

#### 参考文献:

[1] SALVO P, DINI V, FRANCESCO F, *et al.* The role of biomedical sensors in wound healing. *Wound Med.*, 2015, **8**: 15–18.  
 [2] COYLE S, LAU K, MOYNA N, *et al.* BIOTEX-biosensing textiles for personalised healthcare management. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 2010, **14**(2): 364–370.  
 [3] SHIN J, BRAUN P, LEE W. Fast response photonic crystal pH

sensor based on templated photo-polymerized hydrogel inverse opal. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2010, **150**(1): 183–190.  
 [4] JEON J, CHO W. Silicon-on-insulator double-gate ion-sensitive field-effect transistors using flexible paper substrate-based extended gate for cost-effective sensor applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **19**(10): 6668–6674.  
 [5] HUANG W, CAO H, DEB S, *et al.* A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film. *Sensor Actuat. A-Phys.*, 2011, **169**(1): 1–11.  
 [6] GRUMMT U, PRON A, ZAGORSKA M, *et al.* Polyaniline based optical pH sensor. *Anal. Chim. Acta*, 1997, **357**(3): 253–259.  
 [7] ZHAO Q, YIN M, ZHANG A, *et al.* Hierarchically structured nanoporous poly(ionic liquid) membranes: facile preparation and application in fiber-optic pH sensing. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(15): 5549–5552.  
 [8] WU Z, GAO M, WANG T, *et al.* A general quantitative pH sensor developed with dicyandiamide N-doped high quantum yield graphene quantum dots. *Nanoscale*, 2014, **6**(7): 3868–3874.  
 [9] SALVO P, CALISI N, MELAI B, *et al.* Temperature- and pH-sensitive wearable materials for monitoring foot ulcers. *Int. J. Nanomed.*, 2017, **12**: 949–954.  
 [10] KAEMPGEN M, ROTH S. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **586**(1): 72–76.  
 [11] ANASTASOVA S, CREWETHER B, BEMBOWICZ P, *et al.* A wearable multisensing patch for continuous sweat monitoring. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **93**: 139–145.  
 [12] GIULIANI A, PLACIDI M, FRANCESCO F, *et al.* A new polystyrene-based ionomer/MWCNT nanocomposite for wearable skin temperature sensors. *React. Funct. Polym.*, 2014, **76**: 57–62.  
 [13] YANG Y, GUO W, PRADEL K, *et al.* Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy. *Nano Lett.*, 2012, **12**(6): 2833–2838.  
 [14] SEONG S, PARK I, JUNG Y, *et al.* Synthesis of Ag-ZnO core-shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity through atomic layer deposition. *Mater. Design*, 2019, **177**: 107831.  
 [15] KIM J, LEE J, PARK Y, *et al.* Toluene- and benzene-selective gas sensors based on Pt- and Pd-functionalized ZnO nanowires in self-heating mode. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2019, **294**: 78–88.  
 [16] HE B, DONG X. Hierarchically porous Zr-MOFs labelled methylene blue as signal tags for electrochemical patulin aptasensor based on ZnO nano flower. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2019, **294**: 192–198.  
 [17] STANKOVICH S, DIKIN D, DOMMETT G, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442**(7100): 282–286.  
 [18] CASTRO NETO A, GUINEA F, PERES N, *et al.* The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**(1): 109–162.  
 [19] LIU M, SHI M, LU W, *et al.* Core-shell reduced graphene oxide/MnOx@carbon hollow nanospheres for high performance supercapacitor electrodes. *Chem. Eng. J.*, 2017, **313**: 518–526.  
 [20] SI Y, SAMULSKI E. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.*, 2008, **8**(6): 1679–1682.  
 [21] GUINOVART T, CRESPO G, RIUS F, *et al.* A reference electrode based on polyvinyl butyral(PVB) polymer for decentralized chemical measurements. *Anal. Chim. Acta*, 2014, **821**: 72–80.  
 [22] ZHANG W, WANG G, HE Z, *et al.* Ultralong ZnO/Pt hierarchical structures for continuous-flow catalytic reaction. *Mater. Design.*, 2016, **109**: 492–502.  
 [23] ZHANG W, HOU C, LI Y, *et al.* A strong and flexible electronic vessel for real-time monitoring of temperature, motions and flow. *Nanoscale*, 2017, **9**(45): 17821–17828.  
 [24] GOSSELIN D, GOUGIS M, BAQUE M, *et al.* Screen-printed polyaniline-based electrodes for the real-time monitoring of loop-mediated isothermal amplification reactions. *Anal. Chem.*, 2017, **89**(19): 10124–10128.  
 [25] FULATI A, USMAN ALI S, RIAZ M, *et al.* Miniaturized pH sensors based on zinc oxide nanotubes/nanorods. *Sensors-Basel*, 2009, **9**(11): 8911–8923.