

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102460140 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080024814. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 02

G01N 27/30(2006. 01)

H01L 21/70(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/184, 596 2009. 06. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/037101 2010. 06. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02010/141610 EN 2010. 12. 09

(71) 申请人 亚利桑那州大学董事会

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 陶农健 埃里卡·佛纳兹

罗德里戈·伊格莱西亚斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李新红

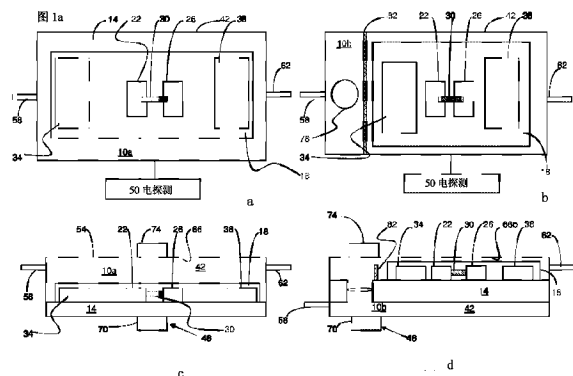
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用于气体样品中的氧化氮的集成光电化学传感器

(57) 摘要

一个基于检测光化学及光电化学信号的气相检测系统。感应平台尤其对低 ppbV 浓度的氧化氮的检测作用显著。由于化学反应发生在优化的材料中,光化学分析基于彩色显影。电化学分析可基于电化学传感器的掺杂度或氧化还原电势的变化;而光电化学探测可基于电化学和光电化学方法的联合。每个独立的信号可被同时检测,以提高检测的可靠性。



1. 一种传感器,其包括:  
基底 (14);  
耦合到基底 (14) 的芳香胺化合物;  
与基底流体流通的气体流动系统 (42);以及  
构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统 (46)。
2. 根据权利要求 1 的传感器,其中基底 (14) 包括选自纤维素、纤维素衍生物、玻璃、塑料、金属网、沸石、纳米复合粒子、凝胶及氧化铝颗粒组成的组中的至少一个材料。
3. 根据权利要求 1 的传感器,其中基底 (14) 包括多孔膜 (78),其中芳香胺化合物嵌入到多孔膜 (78) 上。
4. 根据权利要求 3 的传感器,其中多孔膜 (78) 包括包含氧化铝颗粒的纤维素 / 聚酯纤维膜。
5. 根据权利要求 3 的传感器,其中多孔膜 (78) 限定感应区域,且其中芳香胺由材料限定在多孔膜上。
6. 根据权利要求 5 的传感器,其中材料包括聚二甲硅氧烷。
7. 根据权利要求 1 的传感器,其中芳香胺化合物包括至少一个选自于芳香单胺、芳香单胺衍生物,芳香二胺、1,2- 苯二胺,芳香二胺衍生物、二氨基萘、以及二氨基萘衍生物组成的组中的至少一个化合物。
8. 根据权利要求 1 的传感器,其中气体流动系统 (42) 包括入口和出口。
9. 根据权利要求 8 的传感器,其中气体流动系统 (42) 包括过滤器。
10. 根据权利要求 1 的传感器,其中光学检测系统 (46) 包括光源和光学探测器 (74)。
11. 根据权利要求 10 的传感器,其中光源和光学探测器 (74) 定位在基底 (14) 的同一侧。
12. 根据权利要求 10 的传感器,其中基底包括多孔膜 (78),且光源定位在多孔膜 (78) 的一个侧面上而光学探测器 (74) 定位在与光源相对的多孔膜 (78) 的侧面上。
13. 根据权利要求 10 的传感器,其中光学检测系统 (46) 包括光波导。
14. 根据权利要求 10 的传感器,其中光源包括发光二极管 (LED)。
15. 根据权利要求 10 的传感器,其中光学探测器 (74) 包括电荷耦合器 (CCD) 相机。
16. 根据权利要求 10 的传感器,其中光学探测器为互补金属氧化物半导体 (CMOS) 相机。
17. 一种传感器,其包括:  
耦合到基底 (14) 上的第一电极 (22);  
耦合到基底 (14) 上并与第一电极 (22) 间隔开的第二电极 (26);  
将第一电极 (22) 耦合到第二电极 (26) 的耦合器 (30);  
耦合到基底 (14) 上的电解质;  
耦合到基底 (14) 上的探测器物质,该探测器物质被构造成对氧化氮敏感;  
耦合到基底 (14) 上的反电极;  
耦合到基底 (14) 上的参考电极 (38);  
与基底 (14) 流体流通的气体流动系统 (42);以及  
耦合到第一电极 (22)、第二电极 (26)、反电极以及参考电极 (38) 中至少其中两个的电

探测器 (50), 电探测器 (50) 被构造成检测耦合器 (30) 中的电变化。

18. 根据权利要求 17 的传感器, 其中耦合器 (30) 包括导体或半导体材料。

19. 根据权利要求 18 的传感器, 其中导体或半导体材料包括选自于: 金属氧化物、金属氧化物衍生物、聚吡咯、聚吡咯衍生物、聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚噻吩、聚噻吩衍生物以及聚(3,4-亚甲基二氧乙烯噻吩)组成的组中的一个或多个材料。

20. 根据权利要求 17 的传感器, 其中电解质包括离子化液体或具有电解质的低蒸汽压溶剂。

21. 根据权利要求 17 的传感器, 其中探测器物质被设置在参考电极 (38) 上。

22. 根据权利要求 17 的传感器, 其中探测器物质设置在电解质中。

23. 根据权利要求 17 的传感器, 其中探测器物质包括选自于: 芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(11)氨基甲酸盐, 以及铁(11)氨基甲酸盐衍生物组成的组中的一个或多个材料。

24. 根据权利要求 17 的传感器, 探测器物质设置在参考电极 (38) 上, 且其中探测器物质包括选自于: 银、芳香单胺、芳香单胺衍生物, 芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(11)氨基甲酸盐, 以及铁(11)氨基甲酸盐衍生物成的组中的一个或多个材料。

25. 根据权利要求 17 的传感器, 其中气体流动系统 (42) 包括入口和出口。

26. 根据权利要求 17 的传感器, 其中气体流动系统 (42) 包括过滤器。

27. 根据权利要求 17 的传感器, 其中电探测器 (50) 被构造成控制和测量一个或多个耦合电极的一个或多个电变化。

28. 根据权利要求 27 的传感器, 其中电探测器 (50) 被耦合到第一电极 (22), 且其中电探测器 (50) 被构造成提供电位扰动。

29. 根据权利要求 27 的传感器, 其中电探测器 (50) 包括双恒电位仪。

30. 根据权利要求 17 的传感器, 其中电探测器 (50) 耦合到第一电极 (22)、第二电极 (26) 以及参考电极 (38), 且其中电探测器 (50) 被构造成测量选自由电位改变、电容以及电流组成的组中的电变化。

31. 根据权利要求 30 的传感器, 其中, 探测器物质被混合到电解质, 且其中传感器被构造成使得, 如果一个或多个氧化氮被引入到电解质中, 探测器物质与一个或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应, 且一个或多个电变化可与化学反应同时测量。

32. 根据权利要求 30 的传感器, 其中, 探测器物质被设置在参考电极 (38) 上, 其中传感器被构造成使得, 如果一个或多个氧化氮被引入到参考电极 (38) 上, 探测器物质将与一个或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应, 且一个或多个电变化可与化学反应同时测量。

33. 一种传感器, 其包括:

基底 (14);

耦合到基底 (14) 的芳香胺化合物;

耦合到基底 (14) 的第一电极 (22);

耦合到基底上并与第一电极 (22) 间隔开的第二电极 (26);

将第一电极 (22) 耦合到第二电极 (26) 的耦合器 (30) ;  
耦合到基底的电解质 ;  
耦合到基底的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感 ;  
耦合到基底上的反电极 ;  
耦合到基底上的参考电极 (38) ;  
与基底流体流通的气体流动系统 (42) ;  
被构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统 (46) ;以及  
耦合到第一电极 (22)、第二电极 (26)、反电极以及参考电极 (38) 中的至少两个的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器 (30) 中的一个或多个电变化。

34. 一种方法,其包括:

提供传感器,其包括:

基底 (14) ;耦合到基底 (14) 的芳香胺化合物 ;以及

构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统 (46) ;

引导包含至少一个氧化氮的样品与基底 (14) 流体流通,以使得至少一个氧化氮与耦合到基底 (14) 上的芳香胺化合物发生化学反应 ;

检测化学反应的反应产物 ;

利用光学检测系统 (46) 检测芳香胺化合物的光学变化 ;

以及从光学变化中检测至少一个氧化氮。

35. 根据权利要求 34 的方法,其中基底 (14) 包括多孔膜 (78),芳香胺化合物被嵌入在多孔膜 (78) 中,且引导样品包括引导样品与多孔膜 (78) 流体流通。

36. 根据权利要求 35 的方法,其中引导样品包括引导样品穿过多孔膜 (78)。

37. 根据权利要求 34 的方法,传感器的光学检测系统 (46) 包括光源和光学探测器 (74),且其中利用光学检测系统 (46) 检测包括从多孔膜 (78) 的第一侧由光源发射穿过多孔膜 (78) 的光以及由在多孔膜 (78) 的相反侧的光学探测器 (74) 接收发射出的光的至少一部分。

38. 根据权利要求 34 的方法,其中传感器的光学检测系统 (46) 包括光源和光学探测器 (74),且其中利用光学检测系统 (46) 检测包括从多孔膜 (78) 的第一侧由光源发射光,以使得至少一部分光由多孔膜 (78) 反射,并且由在多孔膜的相同第一侧的光学探测器 (74) 接收反射光的至少一部分。

39. 根据权利要求 34 的方法,其中传感器的光学检测系统 (46) 包括光源和光学探测器 (74),其中光学探测器 (74) 被构造成经由波导接收光。

40. 一种方法,其包括:

提供传感器,其包括:

耦合到基底 (14) 上的第一电极 (22) ;

耦合到基底 (14) 并与第一电极 (22) 间隔开的第二电极 (26) ;

将第一电极 (22) 耦合到第二电极 (26) 的耦合器 (30) ;

耦合到基底 (14) 上的电解质 ;

耦合到基底 (14) 上的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感 ;

耦合到基底 (14) 上的反电极 ;

耦合到基底 (14) 上的参考电极 (38) ;以及

耦合到第一电极 (22)、第二电极 (26)、反电极以及参考电极 (38) 的至少两个上的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器 (30) 中的电变化 ;

引导含有至少一个氧化氮的样品与基底 (14) 流体流通以使得至少一个氧化氮与耦合到基底 (14) 上的探测器物质发生化学反应 ;

检测化学反应的反应产物 ;

利用电探测器检测耦合器 (30) 中的电变化 ;以及

从电变化中检测至少一个氧化氮。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中探测器物质被设置在电解质中,以使得反应产物形成在电解质中。

42. 根据权利要求 40 的方法,其中探测器物质被设置在参考电极 (38) 上,以使得反应产物形成在参考电极 (38) 上。

43. 一种方法,其包括 :

提供传感器,其包括 :

基底 (14) ;

耦合到基底 (14) 上的芳香胺化合物 ;

耦合到基底 (14) 上的第一电极 (22) ;

耦合到基底 (14) 上并与第一电极 (22) 间隔开的第二电极 (26) ;

将第一电极 (22) 耦合到第二电极 (26) 的耦合器 (30) ;

耦合到基底 (14) 上的电解质 ;耦合到基底 (14) 上的探测器物质,该探测器物质被构造成对氧化氮敏感 ;

耦合到基底 (14) 上的反电极 ;耦合到基底 (14) 上的参考电极 (38) ;

与基底 (14) 流体流通的气体流动系统 (42) ;

构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统 (46) ;以及

耦合到第一电极 (22)、第二电极 (26)、反电极以及参考电极 (38) 中的至少两个上的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器 (30) 中的一个或多个电变化 ;

引导包含至少一个氧化氮的样品与基底 (14) 流体流通,以使得至少一个氧化氮与芳香胺化合物和探测器物质发生化学反应 ;

检测至少一个化学反应的反应产物 ;

利用光学检测系统 (46) 检测芳香胺化合物的光学变化 ;

利用电探测器检测耦合器 (30) 的电变化 ;以及

从光学变化和电变化中的至少一个中检测至少一个氧化氮。

## 用于气体样品中的氧化氮的集成光电化学传感器

### 技术领域

[0001] 本申请大体涉及化学传感器,且更具体地,涉及用于集成电化学、电学和 / 或光学检测的系统和方法。

### 背景技术

[0002] 氧化氮 ( $\text{NO}_x$ ) 为重要的环境污染物。它们在人类呼吸中的水平也为诸如哮喘的疾病的关键生物标记。现有的方法和装置可检测未知的分析物,但通常缓慢、昂贵和 / 或体积庞大。微型化传感器和方法,通常缺少足够的灵敏度、选择度和 / 或可靠性;且对于检测诸如大气或人类呼吸的复杂基底中的一个或多个分析物尤其不足。

### 发明内容

[0003] 本公开包括用于检测氧化氮的化学传感器和方法,其基于两个检测原理——光学和电化学的其中一个或两者,光学和电化学检测原理可被联合以便改善选择度和可靠性。

[0004] 根据能够分别达到较低的 ppbV 和 ppmV 检测极限的两个不同原理:电化学和光学——的集成,本感应装置可检测氧化氮。本装置允许对于调整系统的不同替换以便改善选择度。

[0005] 本发明实施例的传感器和方法的优点可包括:相对于先前的装置——诸如基于单个检测方法的先前装置——的改进的选择度和可靠性;分析物的实时检测;对于(例如,利用高生产率的制造过程)集成到诸如便携装置的其他装置的高耐受性和适配性;通过减少假的正响应和假的负响应而改进的结果可靠性;和 / 或对于环境或生物医学应用的不同气体的同时检测。

[0006] 本发明的传感器可不仅仅在环境监测中应用,也可作为用于哮喘及其他疾病的非侵入医学诊断和管理装置。例如,本发明的传感器和 / 或方法可被构造成和 / 或用于基于实验室的分析装置、手持式或便携式化学传感器及作业,和 / 或类似物。

[0007] 本发明传感器的实施例包括可执行氮气及其反应产物的单独或联合的电化学和 / 或光学检测的集成传感器或传感装置。本发明的传感器和方法的实施例将电化学和 / 或光学感应原理集成到单个装置,以便检测氧化氮,并由此可展现出改进的选择度和可靠性。本发明传感器可以多种方式被构造,诸如获得联合的光电化学信号,和 / 或或者独立的光学和电化学信号。氧化物的同时检测可通过实施两个或多个传感元件来实现(例如,在相同的空间,或在由滤波片分隔的不同空间)。传感元件可包括或被嵌入有氧化还原燃料、芳香二胺和 / 或配合物探针。

[0008] 本发明的传感器的这些实施例包括:耦合到基底的芳香胺化合物;与基底流体流通的气体流动系统;以及构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统。在一些实施例中,基底包括选自纤维素、纤维素衍生物、玻璃、塑料、金属网、沸石、纳米复合粒子及氧化铝颗粒组成的组中的至少一个材料。

[0009] 在一些实施例中,基底包括多孔膜,其中芳香胺化合物嵌入到多孔膜上。在一些实

施例中,多孔膜包括包含氧化铝颗粒的纤维素/聚酯纤维膜。在一些实施例中,多孔膜限定感应区域,其中芳香胺由材料限定到多孔膜上。在一些实施例中,材料包括聚二甲硅氧烷。

[0010] 在一些实施例中,芳香胺化合物包括至少一个选自由芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、以及二氨基萘衍生物组成的组中的至少一个化合物。

[0011] 在一些实施例中,气体流动系统包括入口和出口。在一些实施例中,气体流动系统包括过滤器。在一些实施例中,光学检测系统包括光源和光学探测器。在一些实施例中,光源和光学探测器定位在基底的同一侧。

[0012] 在一些实施例中,基底包括多孔膜。在一些实施例中,光源定位在多孔膜的一个侧面上而光探测器定位在与光源相对的多孔膜侧面上。

[0013] 在一些实施例中,光学监测系统包括光波导。在一些实施例中,光源包括发光二极管(LED)。在一些实施例中,光学探测器包括电荷耦合器(CCD)相机。在一些实施例中,光学探测器为互补金属氧化物半导体(CMOS)相机。

[0014] 本发明的传感器的一些实施例包括:耦合到基底上并与第一电极间隔开的第二电极;将第一电极耦合到第二电极的耦合器;耦合到基底上的电解质;耦合到基底上的探测器物质,该探测器物质被构造成对氧化氮敏感;耦合到基底上的反电极;耦合到基底上的参考电极;与基底流体流通的气体流动系统;耦合到第一电极、第二电极、反电极以及参考电极中至少其中两个的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器中的电变化。

[0015] 在一些实施例中,耦合器包括导体或半导体材料。在一些实施例中,导体或半导体材料包括选自由:金属氧化物、金属氧化物衍生物、聚吡咯、聚吡咯衍生物、聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚噻吩、聚噻吩衍生物以及聚(3,4-亚甲基二氧乙烯噻吩)组成的组中的一个或多个材料。

[0016] 在一些实施例中,电解质包括离子化液体或具有电解质的低蒸汽压溶剂。在一些实施例中,探测器物质被设置在参考电极上。在一些实施例中,探测器物质设置在电解质中。在一些实施例中,探测器物质包括选自于:芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(II)氨基甲酸盐,以及铁(II)氨基甲酸盐衍生物组成的组中的一个或多个材料。

[0017] 在一些实施例中,探测器物质设置在参考电极上,其中探测器物质包括选自由:银、芳香单胺、芳香单胺衍生物,芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(II)氨基甲酸盐,以及铁(II)氨基甲酸盐衍生物成的组中的一个或多个材料。

[0018] 在一些实施例中,气体流动系统包括入口和出口。在一些实施例中,气体流动系统包括过滤器。

[0019] 在一些实施例中,电探测器被构造成控制和测量一个或多个耦合电极的一个或多个电变化。在一些实施例中,电探测器被耦合到第一电极,且被构造成提供电位扰动。在一些实施例中,电探测器包括双恒电位仪。在一些实施例中,电探测器耦合到第一电极、第二电极以及参考电极,且电探测器被构造成测量选自由电位改变、电容以及电流组成的组中

的电变化和 / 或特性。

[0020] 在一些实施例中,探测器物质被混合到电解质,且其中传感器被构造成使得,如果一个或多个氧化氮被引入到电解质中,探测器物质与一个或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应,且一个或多个电变化可与化学反应同时测量。在一些实施例中,探测器物质被设置在参考电极上,其中传感器被构造成使得,如果一个或多个氧化氮被引入到参考电极上,探测器物质将与一个或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应,且一个或多个电变化可与化学反应同时测量。

[0021] 本发明的传感器的一些实施例包括:基底;耦合到基底的芳香胺化合物;耦合到基底的第一电极;耦合到基底上并与第一电极间隔开的第二电极;将第一电极耦合到第二电极的耦合器;耦合到基底的电解质;耦合到基底的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感;耦合到基底上的反电极;耦合到基底上的参考电极;与基底流体流通的气体流动系统;构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统;以及耦合到第一电极、第二电极、反电极以及参考电极中的至少两个的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器中的一个或多个电变化。

[0022] 本发明的方法的一些实施例包括:提供传感器(该传感器包括:基底;耦合到基底的芳香胺化合物;以及构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统);引导包含至少一个氧化氮的样品与基底流体流通,以使得至少一个氧化氮与耦合到基底上的芳香胺化合物发生化学反应;检测化学反应的反应产物;利用光学检测系统检测芳香胺化合物的光学变化;以及从光学变化中检测至少一个氧化氮。

[0023] 在一些实施例中,基底包括多孔膜,芳香胺化合物被嵌入在多孔膜中,且引导样品包括引导样品与多孔膜流体流通。在一些实施例中,引导样品包括引导样品穿过多孔膜。在一些实施例中,传感器的光学检测系统包括光源和光学探测器,且其中利用光学检测系统检测包括从多孔膜的第一侧由光源发射穿过多孔膜的光以及由在多孔膜的相反侧的光学探测器接收发射出的光的至少一部分。

[0024] 在一些实施例中,传感器的光学检测系统包括光源和光学探测器,其中利用光学检测系统检测包括从多孔膜的第一侧由光源发射光,以使得至少一部分光有多孔膜反射,并且由在多孔膜的相同第一侧的光学探测器接收反射光的至少一部分。在一些实施例中,传感器的光学检测系统包括光源和光学探测器,其中光学探测器被构造成经由波导接收光。

[0025] 本发明的方法中的一些实施例包括:提供传感器(该传感器包括:耦合到基底上的第一电极;耦合到基底并与第一电极间隔开的第二电极;将第一电极耦合到第二电极的耦合器;耦合到基底上的电解质;耦合到基底上的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感;耦合到基底上的反电极;耦合到基底上的参考电极;以及耦合到第一电极、第二电极、反电极以及参考电极的至少两个上的电探测器,电探测器被构造成检测耦合器中的电变化);引导含有至少一个氧化氮的样品与基底流体流通以使得至少一个氧化氮与耦合到基底上的探测器物质发生化学反应;检测化学反应的反应产物;利用电探测器检测耦合器中的电变化;并从电变化中检测至少一个氧化氮。

[0026] 在一些实施例中,探测器物质被设置在电解质中,以使得反应产物形成在电解质中。在一些实施例中,探测器物质被设置在参考电极上,以使得反应产物形成在参考电极



上。

[0027] 本发明的方法的一些实施例包括：提供传感器（该传感器包括：基底；耦合到基底上的芳香胺化合物；耦合到基底上的第一电极；耦合到基底上并与第一电极间隔开的第二电极；将第一电极耦合到第二电极的耦合器；耦合到基底上的电解质；耦合到基底上的探测器物质，该探测器物质被构造成对氧化氮敏感；耦合到基底上的反电极；耦合到基底上的参考电极；与基底流体流通的气体流动系统；构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统；以及耦合到第一电极、第二电极、反电极以及参考电极中的至少两个上的电探测器，电探测器被构造成检测耦合器中的一个或多个电变化）；引导包含至少一个氧化氮的样品与基底流体流通，以使得至少一个氧化氮与芳香胺化合物和探测器物质发生化学反应；检测至少一个化学反应的反应产物；利用光学检测系统检测芳香胺化合物的光学变化；利用电探测器检测耦合器的电变化；以及从光学变化和电变化中的至少一个中检测至少一个氧化氮。

[0028] 本发明的方法的任何一个的任一个的实施例可由或基本由 - 而不是包括 / 含有 / 包含 / 具有 - 所描述的步骤、元件、和 / 或特征的任一个组成。因此，在任一项权利要求中，术语“由... 组成”或“基本由... 组成”可替换上述列举的开放式连接动词，以便从利用开放式连接动词的它本应有的其他形式来改变给定权利要求的范围。与上述实施例有关的细节和其他内容将在下面描述。

## 附图说明

[0029] 附图由示例的方式而非限定的方式阐明。为了简明和清晰，给定结构的每个特征并非在哪个结构出现的每个附图中都有标示。相同的附图标记不必然之事相同的结构。相反，同样的附图标记可用于指示类似的特征或具有类似功能的特征，不同的附图标记也一样。

[0030] 图 1a-1d 本发明的传感器的两个实施例的示意性表示：图 1a 和 1c 示出了实施例 1 以及图 1b 和 1d 示出了实施例 2。

[0031] 图 2 相应于在氧化氮与溶解在氰甲烷中的 1,2- 苯二胺 (PDA) 发生反应期间的产物形成的图谱。起泡率 =  $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。NO<sub>x</sub> (C<sub>NO<sub>x</sub></sub>) 浓度 = 0.50ppmV, PDA 浓度 = 5mM。每 2 分钟制谱。

[0032] 图 3 在固相氧化氮和 1,2- 苯二胺之间由反应引起的红、绿和蓝 (RGB) 强度变化。流速 =  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。NO<sub>x</sub> 浓度 = 0.20ppmV (1) ; NO<sub>x</sub> 浓度 = 2.00ppmV (2) ; NO<sub>x</sub> 浓度 = 69.0ppmV (3)。

[0033] 图 4 由离子化液态电解质层中的部分氧化氮导致的源极漏电流 ( $I_{sd}$ ) 的电位变化。

[0034] 图 5 校准图。以气相氧化氮的函数形式的源极漏电流 ( $I_{sd}$ ) 在最大电流 ( $V_{1/2}$ ) 一半处的电位变化。

## 具体实施方式

[0035] 术语“耦合”被限定为连接，虽然不必直接也不必机械地连接；“耦合”的两个项目可互相为一整体。除非本公开清楚的以其他方式要求，术语“一”限定为一个或多个。本领域普通技术人员会理解，术语“基本上”、“近似”和“大约”被限定为其所描述的大部分但不必

是全部。术语“包括”(及任何形式的包括,诸如“comprises”和“comprising”)、“具有”(及任何形式的具有,诸如“has”和“having”)、“包含”(及任何形式的包含,诸如“includes”和“including”)以及“含有”(及任何形式的含有,诸如“contains”和“containing”)为开放式连接动词。因此,“包括”、“具有”、“包含”或“含有”一个或多个元件的系统,拥有这些一个或多个元件,但不局限于仅仅拥有这些元件。同样,“包括”、“具有”、“包含”或“含有”一个或多个步骤的方法拥有这些一个或多个步骤,但不局限于仅仅拥有这些一个或多个步骤(例如,可拥有额外的步骤)。

[0036] 进一步,以特定方式构成的装置或结构被至少以那种构成,但它也可以所具体描述的那些之外的其他方式构成。现在参考附图,且更具体地参考图 1a- 图 1d,示出了本发明的传感器的两个实施例。图 1a 和图 1c 描述了光电传感器的第一实施例 10a 的顶部和侧部剖面图。图 1b 和图 1d 描述了光电传感器的第二实施例 10b 的顶部和侧部剖面图。实施例 10a 和 10b 间的类似元件以类似的附图标记标出;然而,要理解,在两个实施例间的这种元件不必相同,且相反可在位置和 / 或构造上变化。

[0037] 传感器 10a 包括基底 14,电解质 18 被耦合到基底上;耦合到基底上(例如,混合到或嵌入到电解质中且通过电解质耦合到基底上)的化学探针(例如,芳香胺化合物);耦合到基底上并互相间隔的两个(第一和第二)工作电极(WE1 和 WE2) 22 和 26(例如,第一电极 22 和与第一电极 22 间隔开的第二电极 26),耦合器 30 将第一电极 22 偶练到第二电极 26 上;以及耦合到基底上(例如,混合到或嵌入到电解质中并通过电解质耦合到基底上)的探测器物质。在各个实施例中,探测器物质可被构造成对至少一个氧化氮敏感。

[0038] 例如,基底可包括任何材料并且可为不透明的、半透明的和 / 或透明的。在一些实施例中,基底包括至少选自于:纤维素、纤维素衍生物、玻璃、塑料、金属网、沸石、纳米复合粒子、溶胶凝胶及氧化铝颗粒组成的组中的至少一个材料。电解质可为液体、固体或半固体,诸如,离子化液体、具有电解质的低蒸汽压溶剂、和 / 或类似物。离子化液体可提供热学和寿命稳定性、面对分析物的选择性以及预浓缩容量。化学探针或芳香胺化合物可被构造成在出现诸如氧化氮和 / 或类似物的分析物时,改变颜色和 / 或在电解质中或与电解质产生颜色上的变化(例如,在包括合适分析物的气体样品被设置成与基底流体流通时(例如,经由电解质与芳香胺化合物流体流通))。在一些实施例中,芳香胺化合物包括至少一个选自于:芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2- 苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘及二氨基萘衍生物组成的组中的至少一个化合物。

[0039] 探测器物质例如可包括选自于芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2- 苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(II)氨基甲酸盐,以及铁(II)氨基甲酸盐衍生物组成的组中的一个或多个材料。耦合器 30 例如可包括一个或多个导体或半导体材料。例如,在一些实施例中,一个或多个导体或半导体材料选自由金属氧化物、金属氧化物衍生物、聚吡咯、聚吡咯衍生物、聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚噻吩、聚噻吩衍生物以及聚(3,4- 亚甲基二氧乙烯噻吩)组成的组。在探测器物质被混合到或嵌入到电解质中的实施例中,传感器可被构造成使得,如果一个或多个(例如,一个、两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个、十个或多个)氧化氮被引入到电解质中(例如,以被引导与电解质流体流通的气体),探测器物质将与一个(例如,一个、两个、三个、四个、五个、六个、七

个、八个、九个、十个或多个)或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应且一个或多个(例如,耦合器 30 的)电特性和/或变化可被与化学反应同时测出。

[0040] 传感器 10a 进一步包括耦合到基底的反电极 34;耦合到基底的参考电极 38;与基底流体流通的气体流动系统 42;构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统 46;以及耦合到第一电极 18、第二电极 22、反电极 34 和参考电极 38 中的至少两个的电探测器 50。电探测器 50 被构造成检测耦合器 30 中的一个或多个电变化(例如,被耦合到第一电极 22 和/或第二电极 26 上,以使得电探测器 50 经由第一电极 22 和/或第二电极 26 与耦合器 30 电连接)。

[0041] 在一些实施例中,探测器物质被设置在参考电极 38 上(例如,经由参考电极 38 耦合到基底上)。在探测器物质被设置在参考电极的实施例中,探测器物质例如可包括选自自由银、芳香单胺、芳香单胺衍生物、芳香二胺、1,2-苯二胺、芳香二胺衍生物、二氨基萘、二氨基萘衍生物、血红蛋白、血缩氨酸多肽、金属肽菁、金属肽菁衍生物、金属卟啉类化合物、金属卟啉类化合物衍生物、铁(II)氨基甲酸盐、以及铁(II)氨基甲酸盐衍生物组成的中的一个或多个材料。在探测器物质被设置在参考电极的实施例中,传感器可被构造成使得如果一个或多个氧化氮被引入到参考电极时(例如,以被引导与该电极流体流通、围绕该电极或与该电极接触的气体的形式),探测器物质将与一个或多个氧化氮中的至少一个发生化学反应,且(耦合器 30 的)一个或多个电特性和/或变化可与化学反应同时被测量出。

[0042] 气体流动系统 42 包括具有入口 58 和出口 62 的外壳 54。外壳 54 与基底 14 配合以便限定样品室 66,气体或流体样品可穿过该样品室或被引导与基底流体流通(例如,利用电解质和/或芳香胺化合物)。通过这种方式,气体流动系统 42 与基底流体流通(例如,设置在和/或流过气体流动系统 42 的气体或其他流体可被引导与基底和基底上的任何材料,诸如电解质、化学探针和/或类似物流体流通)。

[0043] 第一和第二工作电极(WE1 和 WE2) 22 和 26,以及耦合器形成导体连接点(例如,导体聚合物连接点),且电探测器 50 被构造成测量耦合器 30 的一个或多个电变化(例如,电导率、电化学电位变化,和/或类似物)。在一些实施例中,电探测器 50 被构造成控制/或测量一个或多个电特性和/或变化。例如,在一些实施例中,电探测器包括恒电位仪(例如,双恒电位仪),其被构造成相对于参考电极 38 控制第一和第二电极 22 和 26 的电位,以使得可允许电流在工作电极 22 和 26 与反电极 34 之间流动。在一些实施例中,电探测器被构造成提供电位扰动。

[0044] 如上所述的,光学检测系统 46 被构造成检测芳香胺化合物的光学变化(例如,由分析物与芳香胺化合物在诸如第一电极 22、第二电极 26 和/或连接点 30 处和/或附近的化学反应引起的电解质中的光学变化)。光学检测系统 46 包括光源 70 和光学探测器 74(图像探测器或相机)。在所示出的实施例中,光源 70 被设置在基底的第一侧上,而光学探测器 74 被设置在基底的相反侧上,以使得如果光源 70 被激发以发射光时,至少一部分光将穿过或发射穿过基底,且将由在基底相反侧上的光学探测器 74 所接收和或检测。这会被称为“发射结构”,在其中光被发射穿过基底。在其他实施例中,光学检测系统可具有“反射结构”,在其中,光源和光学探测器被设置在基底的同一侧,以使得如果光源被激发来提供光时,至少一部分(直到全部)光将被从基底反射出并由在基底同一侧的光学探测器所接收。在一些实施例中,光学检测系统 46 包括一个或多个例如可集成到光源和/或光学探测器的光波导

(未示出)。

[0045] 光源可包括任何适当的光源,诸如白光源、发光二极管(LED)或类似物。在一些实施例中,理想的是光源在可见光谱的特定范围内具有发射(提供光),诸如,具有已知谱分布的LED或与带通滤波器耦合以便提供较窄发射带宽的较宽带宽的光源,以使得传感器的光学检测的选择性可被改善。光学探测器可包括:电荷耦合器(CCD)相机、互补金属氧化物半导体(CMOS)相机和/或类似物。在一些实施例中,网络摄像头或滤波调节的光电二极管阵列可为有利的以便提高选择性和/或与选择性相匹配,该选择性可由窄或可控带宽的光源提供或实现。

[0046] 连接点30包括沉积和/或设置在第一电极22和第二电极26之间的导体或半导体材料(例如,聚合物、金属和/或类似物)以便在第一和第二电极22和26之间形成导电通路。连接点30被构造成用于电化学晶体管结构,其中第一和第二电极22和26为源极和漏极,且门电位( $V_g$ )经由参考电极和反电极34以及电探测器50(例如,恒电位仪)一起提供。电探测器(和/或检测系统)被构造成监测/允许使用者监测源-漏电流( $I_{sd}$ ),诸如,在各个门电位值 $V_g$ 处的第一和第二电极22和26之间的偏压( $V_{bias}$ )。

[0047] 当氧化氮被溶解在电解质中时(例如,经由与电解质流体流通的气体或流体样品),导电聚合物连接点的导电率(掺杂级)中的变化或者电解质18和参考电极38中的电化学电位中的变化可由分析物自身或由反应产物引起。此外,光线变化(例如,颜色上的变化)可利用上述的光源和光学探测器记载或记录。

[0048] 如图1(b)所示,传感器10b在某些方面类似于传感器10a。例如,传感器10b包括基底14;耦合到基底14上的芳香胺化合物;与基底14流体流通的气体流动系统42;以及构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统42。然而,传感器10b包括多孔膜78,且芳香胺化合物(或上述的探针)可被嵌入在多孔膜78内,该多孔膜可被当做感应区(例如,光学感应区)。在一些实施例中,多孔膜78可被部分地(直至全部地)浸入有芳香胺化合物。多孔膜78例如可包括纤维素/聚酯纤维膜(例如,其可包含用于加强的氧化铝颗粒或类似物)。在一些实施例中,芳香胺由材料(例如,聚二甲硅氧烷)被限定到感应区。如所示的,传感器10b还包括光学检测系统46,其具有设置在多孔膜的一个侧面上的光源70和设置在多孔膜的与光源相反的侧面上的光学探测器74。

[0049] 传感器10b还包括:耦合到基底上的第一电极22;耦合到基底上并与第一电极间隔开的第二电极26;将第一电极耦合到第二电极的耦合器30;耦合到基底上的电解质18;耦合到基底上的并被构造成对氧化氮敏感的探测物质;耦合到基底上的反电极34;耦合到基底上的参考电极38;与基底流体流通的气体流动系统42;以及耦合到第一电极、第二电极、反电极和参考电极中的至少两个上的电探测器50,电探测器构造成检测耦合器中的电变化。

[0050] 传感器10b还有些不同之处在于,气体流动系统42在光学感应区域和基底的剩余部分(用于电化学感应的部分)之间包括过滤器82。传感器10b的外壳54可在基底14的两侧面上限定空腔66a和66b(且经由多孔膜78互相流体流通),以使得气体入口58通入空腔66a以及气体出口通出空腔66b。以这种方式,气体可通过气体入口58被引导仅空腔66a,穿过多孔膜78进入空腔66b,并经由气体出口62排出空腔66b。如上所述的,在本发明的传感器的实施例中可仅仅在基底的一个侧面具有空腔,其中气体入口和气体出口都在

基底的单一侧面上。

[0051] 传感器 10b 中的光学和电化学反应区的分离允许以利用不同检测原理的两个独立方式检测和 / 或识别氧化氮。以这种方式,利用每一个感应元件的不同化学反应,传感器 10b 的选择性可被“调整”或改善。在示出的实施例中,传感器 10b 为集成传感器,其同时包括光学和电化学反应功能。在其他实施例中,传感器可仅仅包括光学部分或仅仅包括电化学反应部分。

[0052] 本公开进一步包括利用本发明的传感器的各种实施例的方法。例如,在利用具有光学检测部分的传感器的方法的一个示例中,该方法包括:提供包括基底(例如,14)、耦合到基底上的芳香胺化合物以及构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统(例如,46)的传感器。该方法进一步包括将含有至少一个氧化氮的样品引导(例如,经由气体流动系统 42)成基底流体流通,以使得至少一个氧化氮与耦合到基底上的芳香胺化合物发生化学反应;检测化学反应的反应产物;利用光学检测系统检测芳香胺化合物的光学变化(例如,颜色、反射谱、发射谱和 / 或类似物上的变化);以及从光学变化检测(例如,识别)至少一个氧化氮。在一些实施例中,基底包括多孔膜(例如,78),芳香胺化合物被嵌入到多孔膜中,且检测样品包括检测与多孔膜流体流通的样品。在一些实施例中,引导样品包括引导样品穿过多孔膜(如对于传感器 10b 所描述的)。

[0053] 在本发明方法的一些实施例中,传感器的光学检测系统包括光源和光学探测器,且利用光学检测系统检测包括利用光源从多孔膜的第一侧发射穿过多孔膜的光以及利用光学探测器在多孔膜的相反侧接收至少一部分所发射的光(如对于传感器 10b 所描述的)。在其他实施例中,利用光学检测系统检测包括利用光源从多孔膜的第一侧发射光,以使得至少一部分光有多孔膜反射,且利用在多孔膜的同一第一侧上的光学探测器接收至少一部分反射的光。在一些实施例中,光学探测器被构造成经由波导接收光。

[0054] 在利用具有电化学反应部分的传感器的方法的另一个示例中,该方法包括提供传感器,该传感器包括:耦合到基底(例如,14)上的第一电极(例如,22);耦合到基底并与第一电极间隔开的第二电极(例如,26);将第一电极耦合到第二电极上的耦合器(例如,30);耦合到基底上的电解质(例如,18);耦合到基底上的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感;耦合到基底上的反电极(例如,34);耦合到基底上的参考电极(例如,38);以及耦合到第一电极、第二电极、反电极和参考电极中的至少两个的电探测器(例如,50),电探测器被构造成检测耦合器中的电变化。该方法进一步包括将含有至少一个氧化氮的样品引导成(例如,经由气体流动系统 42)与基底流体流通,以使得至少一个氧化氮与耦合到基底上的探测器物质发生化学反应;检测化学反应的反应产物;利用电探测器检测耦合器的电变化;以及从电变化检测至少一个氧化氮。在一些实施例中,探测器物质被设置在电解质中,以使得反应产物被形成在电解质中。在其他实施例中,探测器物质被设置在参考电极上,以使得反应产物被形成在参考电极上。

[0055] 在利用同时具有光学和电化学反应部分的集成传感器的方法的另一个示例中,该方法包括提供传感器,其包括:基底(例如,14);耦合到基底上的芳香胺化合物;耦合到基底上的第一电极(例如,22);耦合到基底并与第一电极间隔开的第二电极(例如,26);将第一电极耦合到第二电极上的耦合器(例如,30);耦合到基底上的电解质(例如,18);耦合到基底上的探测器物质,探测器物质被构造成对氧化氮敏感;耦合到基底上的反电极

(例如, 34); 耦合到基底上的参考电极(例如, 38); 与基底流体流通的气体流动系统(例如, 42); 构造成检测芳香胺化合物的光学变化的光学检测系统(例如, 46); 以及耦合到第一电极、第二电极、反电极和参考电极中的至少两个的电探测器(例如, 50), 电探测器被构造成检测耦合器中的电变化。该方法进一步包括引导(例如, 经由气体流动系统 42) 包含至少一个氧化氮的样品与基底流体流通, 以使得至少一个氧化氮与芳香胺化合物和探测器物质发射化学反应; 检测至少一个化学反应的反应产物; 利用光学检测系统检测芳香胺化合物的光学变化; 利用电探测器检测耦合器中的电变化; 以及从光学变化和电变化中的至少一个中检测至少一个氧化氮。

[0056] 示例和实验数据

[0057] 1. 利用光学检测的氧化氮( $\text{NO}_x$ ) 的十亿分之一(part-per-billion) (ppbV) 检测水平

[0058] A. 在 1,2- 苯二胺 / 氰甲烷溶液中起泡的氧化氮

[0059] 稀释在空气中的氧化氮在 1,2- 苯二胺 / 氰甲烷溶液中起泡并获得了可见吸收谱。当稀释在空气中的氧化氮流过 1,2- 苯二胺的氰甲烷溶液时, 在溶液中观察到强烈的颜色显层。

[0060] 图 2 示出了相应的可见吸收谱, 其中, 主可见吸收谱带位于大约 700nm 处, 在大约 580nm 的较低波长处具有一个肩部。另一个显著的带形成在 350nm 处。较高值的摩尔吸收率允许检测非常低浓度的氧化氮。此外, 通过光源发射的最优化, 多带宽吸收谱允许所采用的传感器的选择性的改善。

[0061] B. 氧化氮流体穿过具有 1,2- 苯二胺的白布

[0062] 氧化氮被引导穿过嵌入有 1,2- 苯二胺的白布; 氧化氮和 1,2- 苯二胺之间的反应也发生在固相, 而没有任何附加的或中间的控制。当氧化氮被迫使流过浸有 1,2- 苯二胺的棉白布块时, 也观测到了颜色显层。

[0063] 图 3 示出了在氧化氮流动期间穿过一块嵌入有固态 1,2- 苯二胺的布的白 LED 光源的红色、绿色和蓝色(RGB) 光成分的变化。可注意到, 达到稳定状态信号的响应时间仅仅为 60 秒, 几乎独立于氧化氮的浓度。利用绿色成分的估计检测界限小于 20ppbV (三倍于噪声水平)。

[0064] 2. 利用基于聚合物纳米级连接点的电化学传感器的  $\text{NO}_x$  十亿分之一(part-per-billion) 检测水平

[0065] 图 4 示出了相应于在类似于上述对于传感器 10a 和 10b 所描述的连接点结构中的两个金微电极(WE1 和 WE2) 之间电聚合化的聚(3,4- 亚甲基二氧乙烯噻吩)(PEDOT) 的聚合物纳米级连接点的几个源漏极电流( $I_{sd}$ )。  $I_{sd}-V_g$  依赖的变化可能由聚合物纳米级连接点的掺杂级的变化或由电-氧化产生的电解质和参考电极的电化学电位的变化所引起。利用作为电解质的离子化液体 1- 丁基 3- 甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim][PF6]) 执行该电化学实验。当在非常低浓度(ppbV 级) 处的氧化氮蒸汽被强迫在离子化液体层的上部流动, 曲线  $I_{sd}-V_g$  开始变换到较低的门电位, 其可能限制了在给定  $V_g$  处的  $I_{sd}$  的变化或者限制了在示出了与氧化氮的浓度(图 5) 线性依赖的给定  $I_{sd}$  处的电位变化, 其应允许小于 50ppbV 的估计检测界限和非常宽动态范围。

[0066] 参照本公开, 不用过度实验, 本文所公开和要求保护的所有传感器和 / 或方法都

可被制造和执行。尽管根据一些实施例,已经描述了本发明的传感器和方法,本领域技术人员显而易见,变型可被施加到该传感器和方法,并以本文所描述的方法的步骤或系列步骤,而不脱离本发明的概念、精神和范围。

[0067] 本文所描述的各种示例的装置、系统和方法并不打算被限定成所公开的特性形式。在一定程度上,它们包括所有落入权利要求范围内的变更、等价物和替换。

[0068] 权利要求不打算包括并且不应被解释成包括,装置外加功能或步骤外加功能的限定,除非在给定的权利要求中分别利用词语“用于...的装置”或“用于...的步骤”明确详述了这种限定。

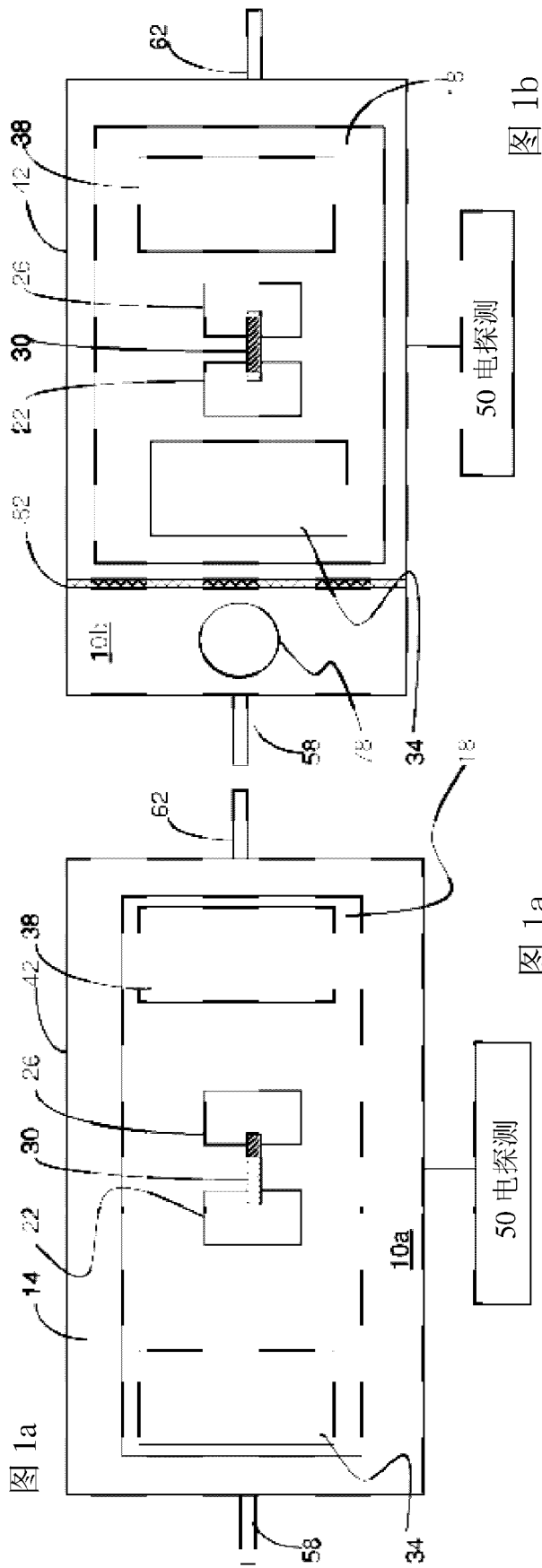


图 1a

图 1b

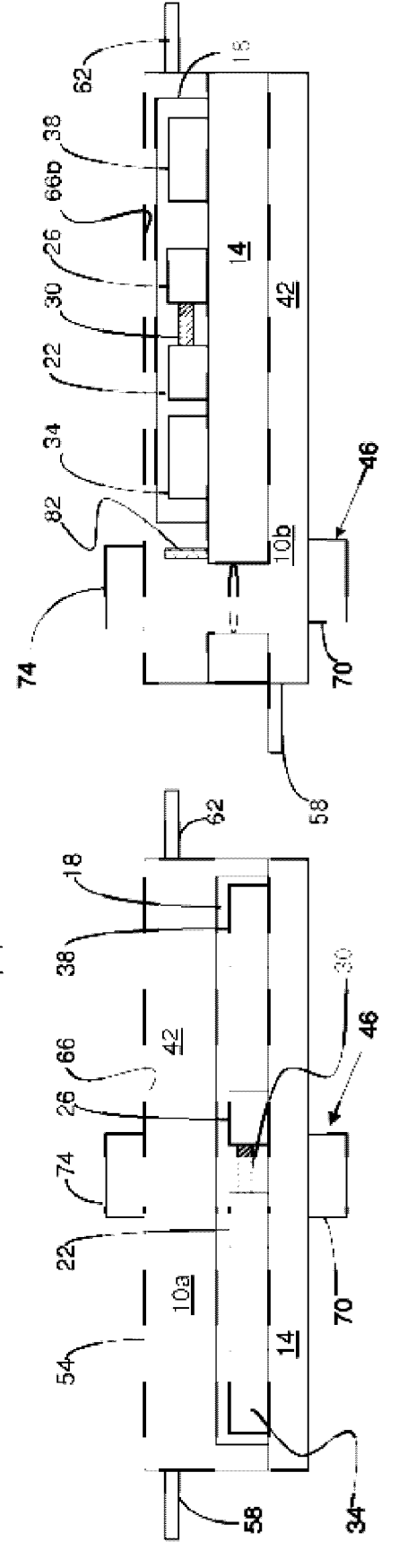


图 1c

图 1d



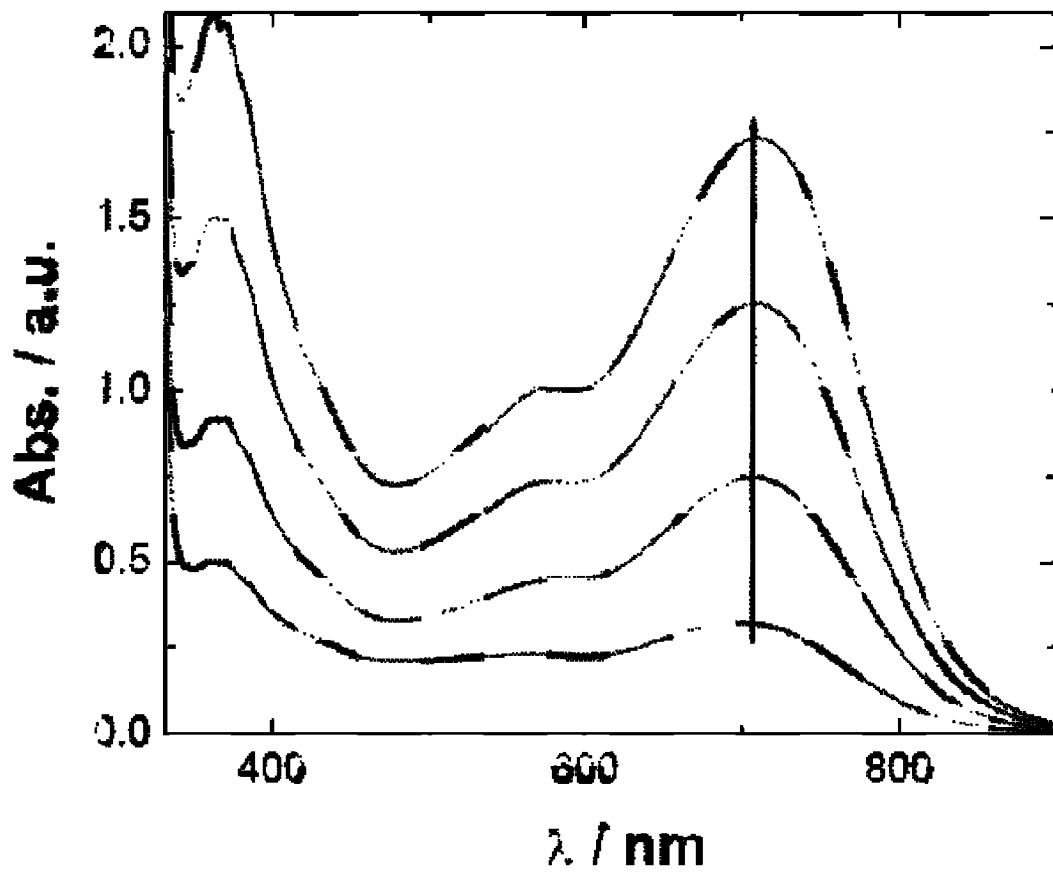


图 2

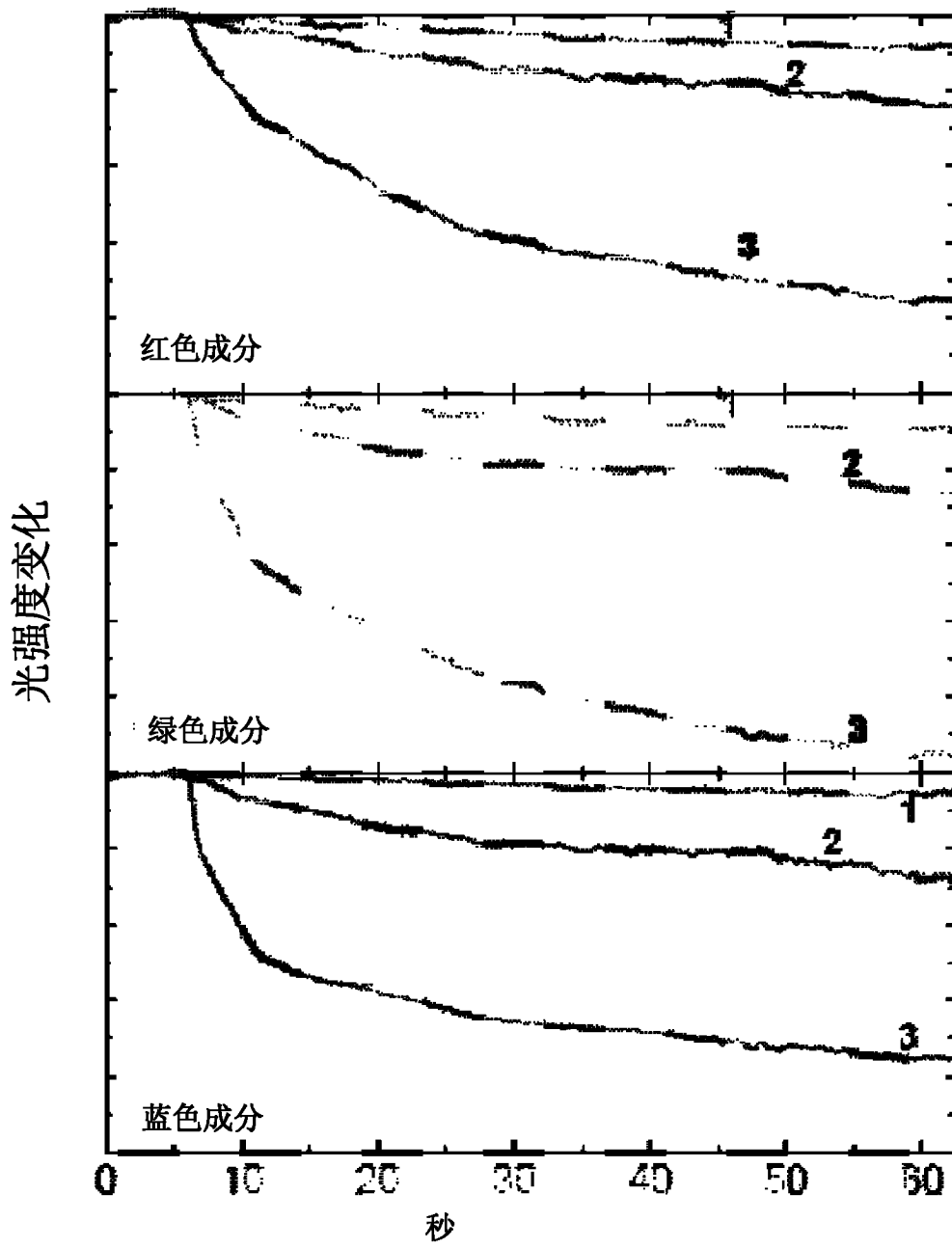


图 3

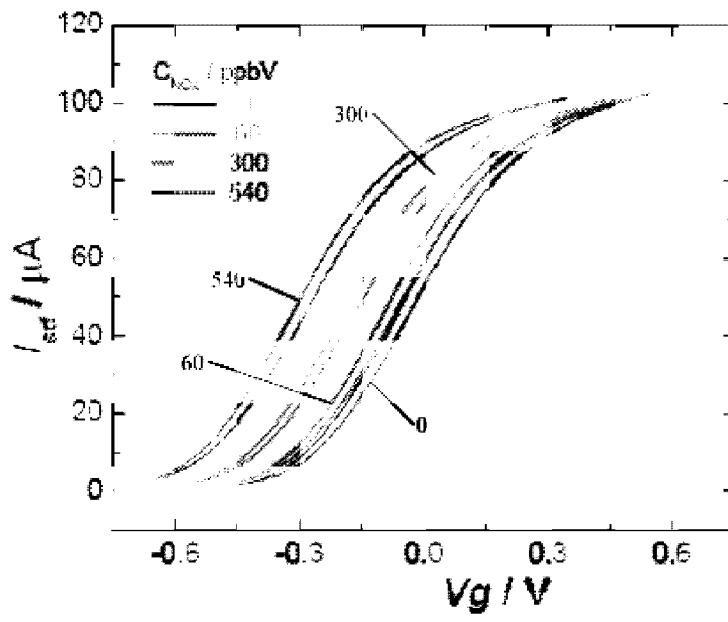


图 4

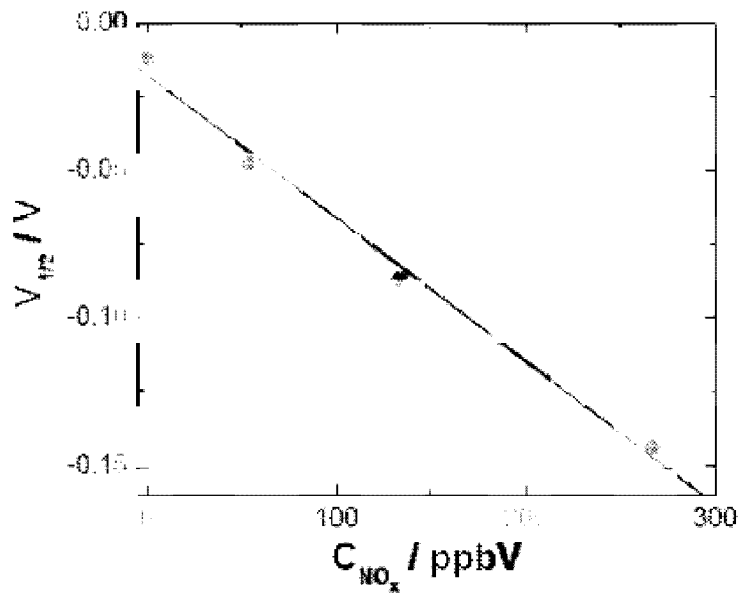


图 5