

· 基础研究 ·

## 一种新型 PPy 丙酮气体敏感膜的制备研究\*

李发科<sup>1</sup>, 刘巍<sup>1#</sup>, 江洪敏<sup>2</sup>, 贾双荣<sup>1</sup>, 商亚<sup>1</sup>, 蒋文斌<sup>1</sup>, 唱凯<sup>1</sup>, 鲁卫平<sup>1</sup>, 马晋毅<sup>2</sup>, 陈鸣<sup>1△</sup>

(1. 第三军医大学大坪医院野战外科研究所/检验科, 重庆 400042;

2. 中国电子科技集团公司第 26 研究所, 重庆 400060)

**摘要:**目的 利用羟丙基甲基纤维素(HPMC)作为模板在溶液中合成一种新型的纳米尺度的聚吡咯(PPy)颗粒,并初步探索该 PPy 颗粒对丙酮气体的反应性。方法 吡咯单体在三氯化铁的作用下氧化形成 PPy,非离子型表面活性剂 HPMC 在研究中作为模板以形成纳米尺度的聚合物颗粒,本研究使用场效应扫描电镜(FE-SEM)以及傅立叶红外光谱分析仪(FT-IR)对该新型 PPy 颗粒进行表征。将该聚合物材料旋涂于 SAW 器件表面制备成 SAW 气敏芯片,对 10 ppm、100 ppm 的丙酮气体和 9.4 ppm 的氨气进行敏感性分析。结果 使用 HPMC 作为模板合成的新型 PPy 颗粒直径有随 HPMC 含量一起增加的趋势,但均明显小于不用 HPMC 作为模板所合成的 PPy 颗粒的直径;红外光谱分析表征出了吡咯环典型的振动波峰;该 PPy 敏感膜对丙酮的反应性优于氨气,SAW 传感器频率变化幅度随丙酮浓度增加而增加。结论 利用 HPMC 作为模板合成了一种具有纳米尺度的新型 PPy 颗粒,该材料对丙酮气体敏感性较好,可以作为丙酮气体检测的敏感膜材料。

**关键词:**丙酮;呼出气体检测;气体传感器;声表面波;聚吡咯;羟丙基甲基纤维素

doi:10.3969/j.issn.1671-8348.2012.36.026

文献标识码:A

文章编号:1671-8348(2012)36-3865-03

## The fabrication of a new type polypyrrole polymer for acetone gas sensing\*

Li Fake<sup>1</sup>, Liu Wei<sup>1#</sup>, Jiang Hongmin<sup>2</sup>, Jia Shuangrong<sup>1</sup>, Shang Ya<sup>1</sup>, Jiang Wenbin<sup>1</sup>,Chang Kai<sup>1</sup>, Lu Weiping<sup>1</sup>, Ma Jinyi<sup>2</sup>, Chen Ming<sup>1△</sup>

(1. Department of Clinical Laboratory, Research Institute of Surgery/Daping Hospital, Third Military Medical University, Chongqing 400042, China; 2. 26th Research Institute, Chinese Electronics Scientific and Technical Group Company, Chongqing 400060, China)

**Abstract:** **Objective** To fabricate a new-type nanoscaled polypyrrole (PPy) particles with HPMC soft template and explore the responsibility of this PPy particles to acetone gas. **Methods** Pyrrole monomer was oxidized by FeCl<sub>3</sub> to generate PPy. HPMC was used as soft template to form the nanoscaled polymers. Field emission scanning electron microscopes (FE-SEM) and fourier transform infrared (FT-IR) were used to characterize the new type PPy particles. Then the PPy were spin-coated onto the surface of surface acoustic wave (SAW) transducer to form SAW gas sensor. At last, we investigated the responsibility of SAW gas sensor to 10 and 100 ppm acetone gas and 9.4 ppm ammonia gas. **Results** The diameters of the PPy particles synthesized with the help of HPMC have a trend of being bigger along with the concentration of HPMC. However, all PPy particles synthesized with the help of HPMC have obviously smaller diameter (about 100 nm) than that (above 500 nm) of the PPy particles synthesized without the help of HPMC. The FT-IR have shown the typical vibrations of the PPy. The PPy particles have better responsibility to acetone gas than to ammonia gas. The shift of SAW gas sensor became larger along the increase of the concentration of acetone gas. **Conclusion** We have fabricated a new type nanoscaled polypyrrole (PPy) particles with HPMC soft template and coated this PPy particles onto the surface of SAW transducer. The SAW gas sensor coated with PPy particles response better to acetone gas than to ammonia gas. The PPy particles could be used as sensitive polymer along with SAW gas sensor.

**Key words:** acetone; exhaled breath test; gas sensor; surface acoustic wave; acetone; polypyrrole; hypromellose cellulose

呼出气体检测(exhaled breath test, EBT)无创、无痛、取样方便、可反复测试,易为患者接受,是临床检验诊断发展的新方向<sup>[1]</sup>。气体传感器技术是呼出气体检测方面应用最有潜力的一项技术<sup>[2]</sup>。导电聚合物如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)和聚噻吩(PTh)由于其特征性的 $\pi$ -电子共轭系统,近年来越来越受到气体传感领域研究人员的关注<sup>[3-5]</sup>。掺杂、去掺杂机制使得这些导电聚合物对一些气体物质具有良好的敏感性<sup>[6]</sup>。比如,PPy 对酸、碱、醇以及烷烃类等不同种类的蒸汽都具有显著的敏感特性<sup>[7]</sup>。PPy 材料的优越之处在于其良好的电学特性、环

境适应性以及容易合成制备等<sup>[8]</sup>。目前,PPy 的合成方法有直接的电化学合成法、吡咯单体的催化合成法以及溶液化学氧化法等<sup>[9-10]</sup>。研究发现,微米/纳米尺度的导电聚合物膜具有比常规的铸型块状膜反应性更快、更灵敏的特点。因此,为了得到微米尺度和纳米尺度的聚合膜,硬模板、软模板以及无需模板的合成技术被开发出来<sup>[11]</sup>。软模板技术相对于硬模板技术的优越之处在于纳米尺度聚合物薄膜合成之后软模板更容易从聚合物中去除;而且,无模板技术需要一个操作复杂的双吡咯合成的工艺。因此,本实验拟采用羟丙基甲基纤维素

\* 基金项目:国家自然科学基金面上项目(81071428);重庆市自然科学基金重点项目(CSTC,2009BA5007)。# 共同第一作者。△

(HPMC)来作为软模板合成 PPy。该聚合物材料的红外光谱吸收特性以及颗粒直径分别由傅立叶变换红外光谱分析法 (FT-IR) 以及场效应扫描电镜 (FE-SEM) 来表征。本研究探索了不同浓度的 HPMC 对 PPy 颗粒直径的影响,并将该材料旋涂于声表面波 (SAW) 器件表面,构建基于 PPy 的 SAW 气体传感器,探索该材料对 10 ppm、100 ppm 丙酮和 9.4 ppm 氨气的反应性,现报道如下。

## 1 材料与方 法

**1.1 SAW 传感器器件制备** SAW 传感器由  $36^\circ\text{YX-LiTaO}_3$  基片表面激光蚀刻制备而成,该传感器包括输入和输出叉指换能器 (IDTs) 和反射栅,输入和输出叉指换能器各含有 100 对电极,在 IDTs 的两侧各有 500 条反射栅 (宽  $2.09\ \mu\text{m}$ , 周期为  $4.75\ \mu\text{m}$ )。该 SAW 传感器的中心频率为 300 MHz。传感器表面特性由场效应扫描电镜 (LEO, 德国) 进行表征,见图 1。

**1.2 PPy 颗粒的合成** 非离子表面活性剂 HPMC (Ameresco Co. Ltd, 美国) 作为软模板,三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ , 科龙化工, 四川成都) 作为氧化剂,以氧化单体吡咯 (99% 纯度) (阿拉丁化工, 中国), 双蒸水由本室自制。使用溶液氧化化学法合成 PPy。将 4 组 HPMC (0, 0.075, 0.097, 0.253 g) 分别溶于 10 mL 双蒸水中,分别加入等量的吡咯单体 (最终溶液中均为  $0.1\ \text{mol/L}$ ), 搅拌均匀,再加入  $\text{FeCl}_3$  粉末 (最终溶液中均为  $0.2\ \text{mol/L}$ ), 搅拌均匀。静置过夜,呈现浑浊黑色液体,取上述 4 组浑浊液  $15\ 000\ \text{r/min}$  离心  $15\ \text{min}$ ,除 HPMC 0 g 组出现明显沉淀外,其他 3 组未出现明显沉淀。HPMC 0 g 组弃上清将该沉淀保留,以双蒸水和无水乙醇交替洗涤沉淀 3 次,室温干燥,使用无水乙醇重悬沉淀,滴涂于硅晶片上;同时对其他 3 种浑浊液分别滴涂于硅晶片上,室温阴凉处干燥,备用做扫描电镜分析及红外光谱分析。将 HPMC 0.097 g 组浑浊液稀释至  $12.5\ \text{mmol/L}$ ,旋涂 ( $1\ 000\ \text{r/min}$ ,  $45\ \text{s}$ ) 于上述准备好的 SAW 器件表面。

**1.3 新合成 PPy 颗粒的表征** 滴涂于硅晶片上的上述 4 组 PPy 的表面形态由场发射扫描电镜 (FE-SEM, 德国) 进行表征,该 PPy 颗粒的直径由直径测量工具 (E-Ruler v1.1) 随机选取 20 个点进行测定。该聚合物的红外光谱吸收特性由 Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer (PerkinElmer, USA) 进行分析。

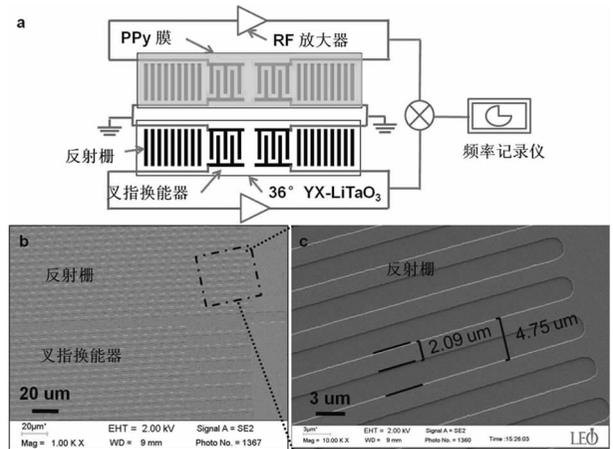
**1.4 气体敏感性分析** 在本研究中,SAW 传感器器件采用双通路构造,即含有参考通道和检测通道 (图 1)。检测通道上已旋涂涂覆了合成的 PPy 颗粒,参考通道上没有涂覆。该传感器被植入在一个  $8.0\ \text{cm} \times 3.0\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$  的密闭空间内。所有操作均在室温下进行。氮气作为载气,或者洗脱气体。10 ppm、100 ppm 丙酮气体和 9.4 ppm 氨气是由纯丙酮或氨气经氮气混合稀释而成 (四川天一科技有限公司)。在通入检测气体之前,先通入氮气清除通道中的干扰气体;在通入检测气体之后,再通入氮气作为洗脱气体,洗去残留在检测室内的靶气体。气体流速为  $0.2\ \text{L/min}$ 。该传感器器件的反应频率变化由 PXI-6602 高速计数器 (NI, 美国) 来实时记录。

**1.5 统计学处理** 采用 SPSS13.0 软件进行分析,计量资料以  $\bar{x} \pm s$  表示,PPy 颗粒直径与 HPMC 含量之间的相关性采用 Spearman 秩相关分析,4 组 PPy 颗粒直径之间的比较由 One-way ANOVA 单因素方差分析,以  $P < 0.05$  为差异有统计学意义。

## 2 结 果

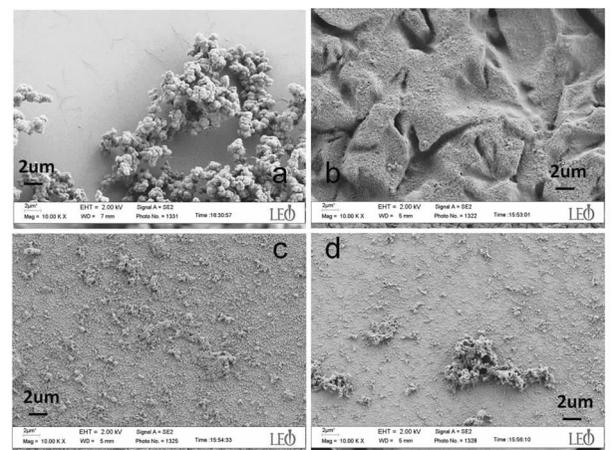
**2.1 SAW 传感器表面状况以及合成的 PPy 颗粒表面形态表**

本研究显示了传感器表面周期性分布的叉指换能器 (IDTs) 以及反射栅 (图 1)。4 组 PPy 颗粒呈现出较为均一的球样形态 (图 2)。Spearman 秩相关分析显示,PPy 颗粒直径与 HPMC 含量之间明显正相关 (Spearman's  $\rho = 0.435$ ,  $P = 0.001$ )。以 4 组不同浓度的 HPMC 为模板所合成的 PPy 颗粒的直径为 0 g 组 ( $537.2 \pm 130.4$ ) nm, 0.075 g 组 ( $109.0 \pm 21.6$ ) nm, 0.097 g 组 ( $127.6 \pm 30.3$ ) nm, 0.253 g 组 ( $136.0 \pm 16.7$ ) nm, 各组间两两比较 0 g 组与其他 3 组差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ ), 其他组间比较差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ )。使用 3 种浓度的 HPMC 合成后的新型 PPy 颗粒直径均值随 HPMC 含量的增加而增加的趋势,但是单因素方差分析 3 组直径间差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ ), 但均明显小于不用 HPMC 作为模板所合成的 PPy 颗粒的直径。



a: 双通路结构简图; b: SAW 传感器表面形态; c: 周期性的反射栅结构。

图 1  $36^\circ\text{YX-LiTaO}_3$  SAW 传感器



a: HPMC 0 g 组; b: HPMC 0.075 g 组; c: HPMC 0.097 g 组; d: HPMC 0.253 g 组。

图 2 4 组 PPy 颗粒表面形态的 FE-SEM 表征

**2.2 利用 HPMC 为模板合成 PPy 材料的红外光谱分析** 本研究对 0.097g HPMC 所对应的 PPy 进行傅立叶红外光谱分析 (图 3)。由红外光谱图可见,  $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  处的波峰是吡咯环上 N-H 键的变形振动所引起的,  $1\ 492\ \text{cm}^{-1}$  处的波峰是吡咯环上 CC 的伸缩振动所形成的,  $1\ 463\ \text{cm}^{-1}$  处的波峰是吡咯环上 C-N 的伸缩振动所形成的,  $1\ 400 \sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  之间的波形由 C-N 或 C-H 的平面内变形振动模式所产生, 最大波峰在  $1\ 290\ \text{cm}^{-1}$ 。  $1\ 250 \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  之间的波形源于吡咯环的呼

吸振动,最大峰值在  $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 。  $1\ 093\ \text{cm}^{-1}$  处的波峰是  $\text{N}^+\text{H}_2$  的平面内变形振动所引起的,这或许与 PPy 链的质子化掺杂相关<sup>[12]</sup>。

**2.3 新型 PPy 聚合膜的气体敏感性分析** 本实验研究了该聚合物作为敏感膜(0.097 g HPMC 组 PPy)对 10 ppm、100 ppm 丙酮气体和 9.4 ppm 的氨气进行了气体敏感性分析(图 4)。该 PPy 敏感膜对 10 ppm 丙酮的反应时间为 16s,反应幅度  $3.0 \times 10^3\ \text{Hz}$ (图 4a);对 9.4 ppm 氨气反应时间为 23 s,反应幅度  $2.8 \times 10^3\ \text{Hz}$ (图 4b);对 100 ppm 丙酮的反应时间为 25 s,反应幅度为  $4.2 \times 10^3\ \text{Hz}$ (图 4c)。本研究发现,该敏感膜对气体的反应时间比较短(16~25 s),或许与传感器所在的空间小( $8.0\ \text{cm} \times 3.0\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ )有很大关系,因为相对较小的空间降低了气体分子扩散到敏感膜上的距离,加速了气体分子与敏感膜的相互作用过程。

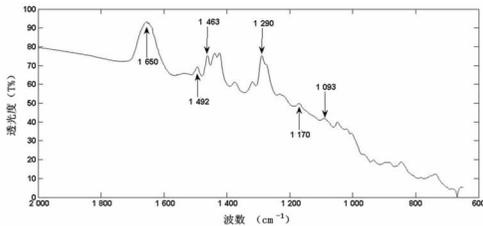
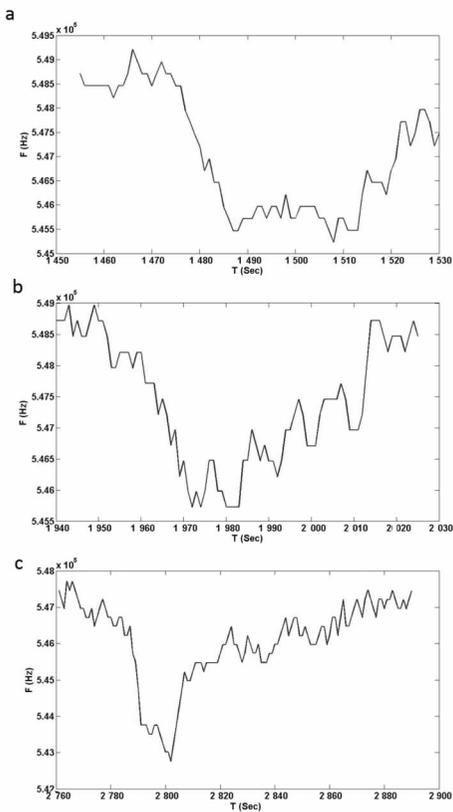


图 3 新型 PPy 材料的红外光谱分析图



a:10 ppm 丙酮;b:9.4 ppm 氨气;c:100 ppm 丙酮。

图 4 新型 PPy 聚合膜的气体敏感性分析

**3 结 论**

PPy 通常都是一种 p 型半导体材料,掺杂方便。当适当的平衡离子掺杂在中性的 PPy 中时,PPy 的骨架由于电荷补偿而表现出正电价(或氧化状态)。PPy 的氧化水平受多种化学物质以及电磁力的影响,进而会影响到 PPy 的导电性<sup>[13]</sup>。氨气和丙

酮气体分子可以掺杂到 PPy 重复单元中,进而影响到 PPy 的导电性<sup>[14]</sup>。丙酮分子几乎都分布在 PPy 聚合物重复单元的间隔中,通常以氢键吸附到 PPy 聚合物重复单元<sup>[15]</sup>,该氢键可能在丙酮的 C=O 和 PPy 重复单元的 N-H 之间形成。该氢键的形成阻碍了电子的传递,因而改变了 PPy 的导电性,进而改变了 SAW 传感器表面声表面波传播的中心频率以及波速<sup>[11,16]</sup>。

在本研究中,利用溶液氧化聚合法合成了具有纳米尺度的新型 PPy 颗粒,非离子型表面活性剂 HPMC 作在此过程中发挥软模板的作用。该颗粒直径有随 HPMC 含量的增加而增加的趋势,但是比没有使用 HPMC 而合成的 PPy 的直径小得多。本研究发现 PPy 敏感膜对丙酮气体敏感性较好,可以作为丙酮气体检测的敏感膜材料。但需进一步研究该敏感膜材料对梯度浓度丙酮气体的反应情况,为开发出可以适用于呼出气体分析的气体传感器打下基础。

**参考文献:**

[1] Corradi M, Mutti A. News from the Breath Analysis Summit 2011[J]. J Breath Res, 2012, 6(2): 020201.  
 [2] von Schickfus M, Stanzel R, Kammereck T, et al. Improving the SAW gas sensor: device, electronics and sensor layer[J]. Sensor Actuat B-Chem, 1994, 19(1/3): 443-447.  
 [3] Sutar DS, Padma N, Aswal DK, et al. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2007, 128(1): 286-292.  
 [4] Wang F, Gu H, Swager TM. Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(16): 5392-5393.  
 [5] Ratcliffe NM. Polypyrrole-based sensor for hydrazine and ammonia[J]. Anal Chim Acta, 1990, 239(0): 257-262.  
 [6] Jang J, Oh JH. A facile synthesis of polypyrrole nanotubes using a template-mediated vapor deposition polymerization and the conversion to carbon nanotubes[J]. Chem Commun (Camb), 2004, (7): 882-883.  
 [7] Guernion N, Ewen RJ, Pihlainen K, et al. The fabrication and characterisation of a highly sensitive polypyrrole sensor and its electrical responses to amines of differing basicity at high humidities[J]. Synthetic Met, 2002, 126(2/3): 301-310.  
 [8] Yakhmi JV, Saxena V, Aswal DK. 2 - Conducting polymer sensors, actuators and field-effect transistors, in functional materials[M]. Elsevier: London, 2012: 61-110.  
 [9] Zhang X, Zhang J, Song W, et al. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(3): 1158-1165.  
 [10] Geng LN, Wang SR, Li P, et al. Preparation and gas sensitivity study of polypyrrole/tin oxide hybrid material[J]. Chinese J Inorg Chem, 2005, 21(7): 977-981.  
 [11] Al-Mashat L, Tran HD, Wlodarski W, et al. Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2008, 134(2): 826-831.  
 [12] Omastová M, Trchová M, Kovárová J, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. Synthetic Met, 2003, 138(3): 447-455.

近年来的研究表明, Wnt/ $\beta$ -catenin 信号通路的激活, 参与了肿瘤的发生及其侵袭转移的过程, 而且还与肿瘤干细胞的关系密切, 是调控肿瘤干细胞增殖与分化的一个重要信号通路<sup>[10-11]</sup>。Milovanovic 等<sup>[12]</sup>在研究中用原位 RNA 杂交法检测了正常乳腺组织和恶性乳腺癌组织的 Wnt 配体 Wnt1、Wnt2、Wnt4、Wnt5a、Wnt5b、Wnt6、Wnt7 和 Wnt10b 的表达情况, 发现 Wnt1 和 Wnt6 在正常和恶性组织中均强烈表达, Wnt7b 在乳腺癌组织中下调。目前, 认为, Wnt 通路致癌的关键是  $\beta$ -catenin 降解障碍致使胞浆内游离的  $\beta$ -catenin 聚集并与 Tcf/Lef 结合进入细胞核, 激活下游靶基因 Cyclin D1、C-myc 的转录, 导致肿瘤的发生。Cyclin D1 是调节细胞进入细胞周期中增生期的主要因子, 已被证实为原癌基因, 其过度表达和失调均可导致细胞周期调控异常而发生肿瘤<sup>[13-15]</sup>。鉴于 Wnt1 在小鼠乳腺癌中的作用和人类乳腺癌中的表达, 本文检测了 Wnt1 基因的 mRNA 在乳腺癌多药耐药细胞株 MCF-7 细胞中的表达, 经 RT-PCR 检测结果发现 Wnt1 在乳腺癌细胞呈高表达, 使用化学合成的双链 siRNA 沉默 Wnt1 基因, 可显著下调 Wnt1 mRNA 的表达, Wnt1 蛋白的表达也明显减弱, 说明 siRNA 转染后抑制了 Wnt1 基因的转录过程, 同时也抑制了相应蛋白的翻译和表达。本研究通过 MTT 试验发现, 沉默后的 MCF-7/ADR 细胞对多柔比星的敏感性明显增强, 表明沉默 Wnt1 基因可以部分逆转 MCF-7/ADR 细胞对多柔比星的耐药性。

综上所述, Wnt1 基因在乳腺癌细胞呈高表达, 沉默 Wnt1 基因下调 Wnt1 基因的转录和翻译, 能显著增强乳腺癌细胞对多柔比星的敏感性, 部分逆转其对多柔比星的耐药性, 说明 Wnt/ $\beta$ -catenin 信号通路可能在乳腺癌多药耐药中具有重要作用, 为寻求克服 MDR 开辟了新的方向。

#### 参考文献:

- [1] Nusse R. Wnt signaling in disease and in development[J]. *Cell*, 2005, 15(1): 28-32.
- [2] Santos A, Bakker AD, Zandieh-Doulabi B, et al. Pulsating fluid flow modulates gene expression of proteins involved in Wnt signaling pathways in osteocytes [J]. *J Orthop Res*, 2009, 27(10): 1280-1287.
- [3] Fodde R, Brabletz T. Wnt/ $\beta$ -catenin signaling in cancer stemness and malignant behavior[J]. *Curr Opin Cell Bio*, 2007, 19(2): 150-158.
- [4] 肖若芝, 陈琰, 王立琳, 等. 索拉非尼通过抑制 WNT 信号

通路诱导白血病细胞株 U937 凋亡[J]. *中国实验血液学杂志*, 2011, 19(2): 353-357.

- [5] Putzke AP, Rothman JH. Repression of Wnt signaling by a Fer-type nonreceptor tyrosine kinase[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2010, 107(37): 16154-16159.
- [6] Steele BM, Harper MT, Macaulay IC, et al. Canonical Wnt signaling negatively regulates platelet function[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2009, 106(47): 19836-19841.
- [7] Watanabe K, Dai X. Winning WNT: race to Wnt signaling inhibitor[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2011, 108(15): 5929-5930.
- [8] Cselenyi CS, Jernigan KK, Tahinci E, et al. LRP6 transduces a canonical Wnt signal independently of Axin degradation by inhibiting GSK3's phosphorylation of  $\beta$ -catenin[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2008, 105(23): 8032-8037.
- [9] Cadigan KM, Nusse R. Wnt signaling: a common theme in animal development[J]. *Genes Deve*, 1997, 11(24): 3286-3305.
- [10] Woodward WA, Chen MS, Behbod F, et al. WNT/ $\beta$ -catenin mediates radiation resistance of mouse mammary progenitor cells[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2007, 104(2): 618-623.
- [11] Wang YZ, Krivtsov AV, Sinha AU, et al. The Wnt/ $\beta$ -catenin pathway is required for the development of leukemia stem cells in AML[J]. *Science*, 2010, 327(5973): 1650-1653.
- [12] Milovanovic T, Planutis K, Nguyen A, et al. Expression of Wnt genes and frizzled 1 and 2 receptors in normal breast epithelium and infiltrating breast carcinoma[J]. *Int J Oncol*, 2004, 25(5): 1337-1342.
- [13] Bala S, Peltomäki P. CYCLIN D1 as a genetic modifier in hereditary nonpolyposis colorectal cancer[J]. *Cancer Res*, 2001, 61(16): 6042-6045.
- [14] 柳华, 彭芝兰. Wnt 信号传导通路 with 妇科肿瘤[J]. *现代妇产科进展*, 2009, 18(1): 60-62.
- [15] Reya T, Clevers H. Wnt signalling in stem cells and cancer[J]. *Nature*, 2005, 434(7035): 843-850.

(收稿日期: 2012-01-09 修回日期: 2012-02-22)

(上接第 3867 页)

- [13] Jang J, Bae J. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 122(1): 7-13.
- [14] Yang X, Li L. Polypyrrole nanofibers synthesized via reactive template approach and their NH<sub>3</sub> gas sensitivity[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(11/12): 1365-1367.
- [15] Ruangchuay L, Sirivat A, Schwank J. Electrical conductivity response of polypyrrole to acetone vapor: effect of

dopant anions and interaction mechanisms[J]. *Synthetic Met*, 2004, 140(1): 15-21.

- [16] Fan L, Ge H, Zhang SY, et al. Optimization of sensitivity induced by surface conductivity and sorbed mass in surface acoustic wave gas sensors[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2012, 161(1): 114-123.

(收稿日期: 2012-07-02 修回日期: 2012-10-25)