

## 固体电解质电位型甲醇气体传感器

钟铁钢<sup>1</sup>, 蒋 芳<sup>1</sup>, 赵 旺<sup>1</sup>, 梁喜双<sup>2</sup>

(1. 辽宁工程技术大学电子与信息工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105;  
2. 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

**摘 要:** 以 NASICON(钠超离子导体)固体电解质为离子导电层,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  为敏感电极研究了用于检测甲醇气体的电化学传感器。结果表明, 器件对体积浓度为  $(100\sim 1000)\times 10^{-6}$  (体积分数, 下同) 内的甲醇气体具有较好的敏感特性。在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时, 器件对浓度为  $120\times 10^{-6}$  的甲醇的灵敏度为  $-145\text{ mV}$ , 对浓度为  $(100, 300, 500)\times 10^{-6}$  的甲醇的响应时间为 30, 22, 10 s, 恢复时间为 50, 75, 105 s。并且器件对甲醇具有较高的选择性和良好的短期稳定性。

**关键词:** 气体传感器; 甲醇; 固体电解质; 电位型

中图分类号: TP212 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0155-04

网络出版时间: 2015-12-23 05:19:59

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.024.html>

## Solid Electrolyte Potentiometric Methanol Gas Sensor

ZHONG Tiegang<sup>1</sup>, JIANG Fang<sup>1</sup>, ZHAO Wang<sup>1</sup>, LIANG Xishuang<sup>2</sup>

(1. School of Electronic and Information Engineering, Liaoning Technical University, Huludao 125105, Liaoning;  
2. College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, Jilin)

**Abstract:** An electrochemical gas sensor was investigated with NASICON (sodium super ionic conductor) solid electrolyte as a ion conductive layer material and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  as a sensing electrode for the measurement of methanol. The results show that the sensor exhibits superior sensing characteristics to  $(100\sim 1000)\times 10^{-6}$  methanol. The sensitivity of the sensor to  $120\times 10^{-6}$  methanol is  $145\text{ mV}$  at  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . The response and recovery time to  $(100, 300\text{ and }500)\times 10^{-6}$  methanol was 30, 22 and 10 s and 50, 75 and 105 s, respectively. Also, the sensor has a high selectivity and a good short-term stability to methanol.

**Keywords:** gas sensor; methanol; solid electrolyte; potentiometric

甲醇作为一种重要的有机溶剂, 已经在汽车燃料, 工业燃料, 药品, 香水, 甲醛的合成等方面有着广泛的应用。然而, 甲醇具有较强的毒性, 对人体的神经系统和血液系统影响较大, 并且对环境的污染也比较严重, 国内外对甲醇的检测越来越重视。因此, 开发研制一种能够快速、准确、灵敏的甲醇气体传感器是十分有意义和必要的。

目前, 国内外针对于甲醇气体主要采用  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等半导体气体传感器<sup>[1-5]</sup>。Patel 等利用 ITO 薄膜测试浓度为  $430\times 10^{-6}$  (体积分数, 下同) 的甲醇, 其灵敏度为  $0.1$ <sup>[1]</sup>。Nogami 等利用无机玻

璃薄膜测试甲醇的灵敏度为  $63.2\text{ mV/decade}$ <sup>[3]</sup>。另外, 利用聚环氧乙烷和碘薄膜<sup>[6]</sup>、有机杯芳烃超分子化合物<sup>[7]</sup>、 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  分体<sup>[8]</sup>等制作甲醇气体传感器, 取得了一定的进展。但基于钠超离子导体 (NASICON) 固体电解质的甲醇气体传感器少有报道。基于 NASICON 固体电解质和复合氧化物或金属氧化物电极, 如:  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  等, 已经研制了  $\text{NO}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{SO}_2$ <sup>[10]</sup>、甲苯<sup>[11]</sup>等传感器。

本工作以 NASICON 为固体电解质, 以  $\text{Co}_2\text{O}_3$  为敏感电极制作了电化学电位型气体传感器, 研究了器件对甲醇气体的敏感特性, 并探讨了其敏感机理。

收稿日期: 2015-07-08。 修订日期: 2015-09-02。

基金项目: 国家自然科学基金(61240014)资助项目。

第一作者: 钟铁钢(1984—), 男, 讲师。

Received date: 2015-07-08. Revised date: 2015-09-02.

First author: Zhong Tiegang (1984—), male, Lecturer.

E-mail: 86621816@qq.com

# 1 实验

## 1.1 NASICON 材料的制备

采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 NASICON 粉体材料, 制备过程见文献[10]。通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/max RA, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.1541$  nm)测定 NASICON 材料的晶体结构和估算材料晶粒大小。

## 1.2 器件的制作及测试

器件结构如图 1 所示, 器件制作工艺过程见文献[10]。采用 NASICON 为固体电解质, 氧化钴为敏感电极, 制作电位型甲醇气体传感器, 器件烧结条件为: 600  $^{\circ}$ C, 3 h。利用 TR 8652 型气敏元件特性测试仪, 采用静态配气法测试器件对挥发性有机化合物气体的敏感特性。

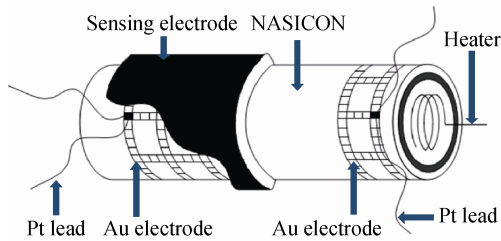


图 1 器件结构剖面图

Fig. 1 Cross-sectional view of device structure

# 2 结果与讨论

## 2.1 NASICON 材料的 XRD 分析

图 2 为溶胶-凝胶法制备的 NASICON 粉体的 XRD 谱。由图 2 可见, NASICON 材料具有菱形结构, 衍射峰比较尖锐, 结晶良好。由 Scherrer 公式计算得知, 所制备的 NASICON 材料的平均晶粒粒径约为 22 nm。

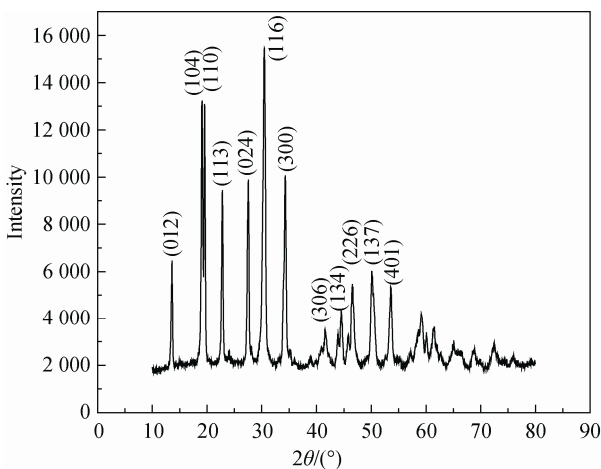


图 2 NASICON 材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of sodium super ionic conductor NASICON material

## 2.2 工作温度对器件性能的影响

图 3 为不同工作温度时器件的电动势( $E_{mf}$ )随甲醇气体浓度的变化规律。由图 3 可见, 在不同工作温度下, 器件的  $E_{mf}$  与甲醇气体浓度基本上呈现对数关系, 其斜率确定了器件的灵敏度。因此, 器件在 220, 250, 300, 350 和 400  $^{\circ}$ C 时对浓度为  $(100\sim 1000)\times 10^{-6}$  的甲醇的灵敏度分别为 -7, -35, -80, -60 和 -25 mV/decade。

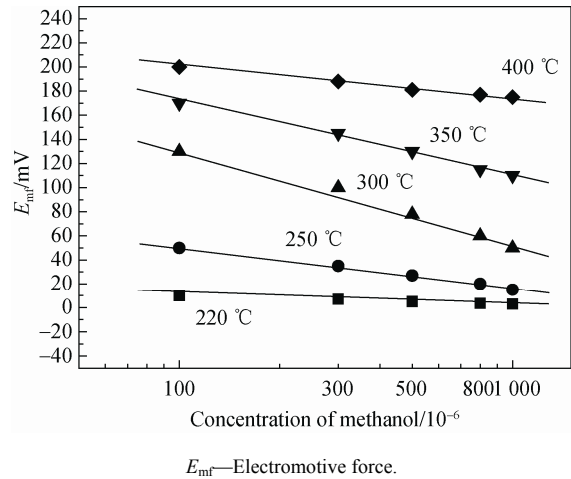


图 3 不同工作温度下器件对甲醇的灵敏度

Fig. 3 Sensitivity of the sensor to methanol at different operating temperatures

器件的  $E_{mf}$  随甲醇浓度的对数变化关系的斜率在 300  $^{\circ}$ C 时达到最大值。其原因可能是, 当工作温度低于 300  $^{\circ}$ C 时, 甲醇气体分子主要以物理吸附的形式吸附到氧化钴敏感电极材料表面, 而参与化学吸附并发生电化学还原氧化反应的甲醇气体分子数较少, 器件  $E_{mf}$  变化较小, 灵敏度较低。随着工作温度上升, 由物理吸附转变为化学吸附的甲醇气体分子数增多, 在电极处发生的电化学反应不断加剧, 器件对甲醇气体的灵敏度升高。当工作温度超过 300  $^{\circ}$ C 时, 温度更有利于氧化钴敏感电极材料表面甲醇气体分子的解吸附, 甲醇气体分子通过物理吸附的形式吸附到材料表面的数量降低, 参与电化学反应的甲醇气体分子数下降, 器件  $E_{mf}$  值的变化变缓, 灵敏度下降。

## 2.3 器件的选择性

图 4 为在工作温度为 300  $^{\circ}$ C 时传感器对甲醛、二甲苯、丙酮和甲醇的敏感特性。从图 4 可以看出, 器件对浓度为  $120\times 10^{-6}$  的甲醛、二甲苯、丙酮和甲醇的灵敏度  $\Delta E_{mf}$  分别为 -15、-20、-25 和 -145 mV, 可见其它气体对甲醇气体检测的干扰较小。

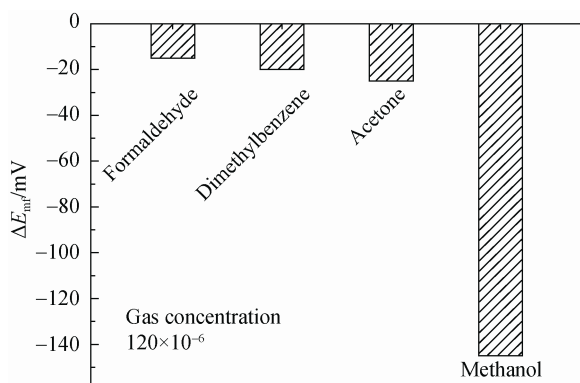


图 4 器件对不同气体的选择性

Fig. 4 Selectivity of the sensor to different gases

## 2.4 器件的响应-恢复特性

测试了工作温度为 300 °C 时器件对不同浓度甲醇气体的响应-恢复特性。响应时间和恢复时间按照器件被测量在洁净空气与甲醇气体中的变化量的 90% 计算。器件对浓度为  $100 \times 10^{-6}$ ,  $300 \times 10^{-6}$ ,  $500 \times 10^{-6}$  甲醇的响应时间分别为 30, 22 和 10 s, 恢复时间分别为 50, 75 和 105 s。

## 2.5 器件的稳定性测试

以 5 d 时间间隔, 测试了 30 d 内器件对浓度为  $120 \times 10^{-6}$  甲醇气体的  $\Delta E_{mf}$  的变化, 如图 5 所示。器件的  $\Delta E_{mf}$ , 即灵敏度在 30 d 内的变化小于等于 4 mV, 变化率小于 2.8%。器件具有一定的短期稳定性。

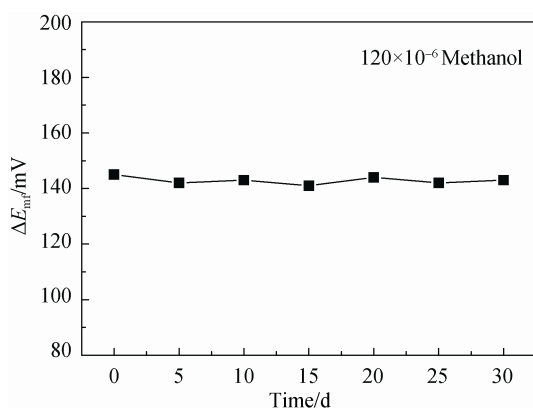


图 5 器件的稳定性

Fig. 5 Stability of the sensor

## 2.6 器件敏感机理的分析

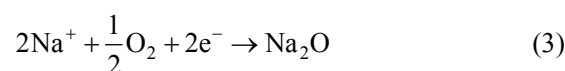
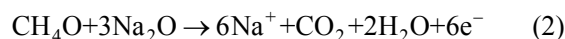
由图 3 可见, 基于  $\text{Co}_2\text{O}_3$  敏感电极和 NASICON 固体电解质传感器的  $E_{mf}$  值与甲醇浓度的对数呈现一定的线性关系。Lu 等<sup>[12]</sup>利用稳定氧化锆及氧化镍敏感电极研究了  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  气体传感器, 提出了“混成电位”的气体敏感机理。在本研究中, 钠超离子导体起到了离子导电层的作用, 而氧化钴

敏感电极起到了催化的作用, 可促进到达三相界面的甲醇气体分子参与如反应式(2)所示的电化学还原反应。

在本研究中的器件体现的电化学电池如下:



此时, 在电池的三相界面处发生的甲醇及  $\text{O}_2$  的电化学还原氧化反应如下。



$\text{Na}^+$  在 NASICON 固态材料中具有低的迁移活化能, 容易在材料中移动, 使 NASICON 材料具有高的电导率。当甲醇气体进入并吸附到三相界面时, 发生电化学还原氧化反应。反应(2)、(3)在氧化钴敏感电极处形成一个局部的电化学电池, 当反应(2)和(3)的反应速率相同时, 即达到了动态平衡, 此时在氧化钴敏感电极处所产生的电极电势被定义为“混成电位”<sup>[12]</sup>。参照文献[12]中类似的处理方法, 有如下关系式:

$$E_M = E_0 + nA \ln C_{\text{O}_2} - mA \ln C_{\text{CH}_4\text{O}} \quad (4)$$

其中:  $C_{\text{O}_2}$  和  $C_{\text{CH}_4\text{O}}$  分别为  $\text{O}_2$  和甲醇的浓度;  $E_0$ ,  $m$  和  $n$  均为常数;  $A$  是只与温度有关的参数;  $E_M$  为稳态下的混成电位。当  $\text{O}_2$  浓度不变时,  $E_M$  值与甲醇气体浓度的对数表现出线性关系, 式(4)可改写成式(5):

$$E_M = E'_0 - mA \ln C_{\text{CH}_4\text{O}} \quad (5)$$

其中,

$$E'_0 = E_0 + nA \ln C_{\text{O}_2} \quad (6)$$

此结果与图 3 中得到的  $E_{mf}$  值与甲醇浓度对数的线性关系曲线相吻合。

## 4 结论

以三氧化二钴为敏感电极制作了 NASICON 固体电解质甲醇气体传感器。器件  $E_{mf}$  值的变化与甲醇气体浓度的对数体现一定的线性关系。300 °C 工作温度下, 器件对浓度为  $120 \times 10^{-6}$  的甲醇的灵敏度可达到 -145 mV。器件对浓度为  $(100, 300, 500) \times 10^{-6}$  的甲醇的响应时间分别为 30, 22 和 10 s, 恢复时间分别为 50, 75 和 105 s。在 300 °C 时, 基于  $\text{Co}_2\text{O}_3$  敏感电极和 NASICON 固体电解质传感器对相同浓度 ( $120 \times 10^{-6}$ ) 的甲醛、二甲苯、丙酮和甲醇的  $\Delta E_{mf}$  分别为 -15, -20, -25 和 -145 mV, 具有一定的选择性。

## 参考文献:

- [1] PATEL N G, PATEL P D, VAISHNAV V S. Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature[J]. *Sensor Actuat B*, 2003, 96(1-2): 180–189.
- [2] NERI G, BONAVIDA A, RIZZO G, et al. Methanol gas sensing properties of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films [J]. *Sensor Actuat B*, 2006, 114(2): 687–695.
- [3] NOGAMI M, MAEDA T, UMA T. A methanol gas sensor based on inorganic glass thin films [J]. *Sensor Actuat B*, 2009, 137(2): 603–607.
- [4] MABROOK M, HAWKINS P. A rapidly-responding sensor for benzene, methanol and ethanol vapours based on films of titanium dioxide dispersed in a polymer operating at room temperature[J]. *Sensor Actuat B*, 2001, 75(3): 197–202.
- [5] COMINI E, BARATTO C, FAGLIA G, et al. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors [J]. *Prog Mater Sci*, 2009, 54(1): 1–67.
- [6] 饶志明, 谢静宜, 刘林洁, 等. 基于 TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体催化发光甲醇气体传感器的研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(6): 532–536.  
RAO Zhiming, XIE Jingyi, LIU Linjie, et al. J Chin Chem Soc (in Chinese), 2007, 65(6): 532–536.
- [7] 陈春姣. 非共轭有机高分子 PEO 的气敏性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.  
CHEN Chunjiao. Study on gas-sensing performance of nonconjugated organic polymer PEO (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2008.
- [8] 戴云林, 曹忠, 曾巨澜等. 杯芳烃超分子对甲醇的识别机理分析及应用[J]. *化学学报*, 2011, 69(3): 291–297.  
DAI Yunlin, CAO Zhong, ZENG Julan, et al. J Chin Chem Soc (in Chinese), 2011, 69(3): 291–297.
- [9] ZHONG Tiegang, LIANG Xishuang, ZHANG Han, et al. Sensing Characteristics of Potentiometric NO Sensor Using NASICON and NiWO<sub>4</sub> Sensing Electrode[J]. *Sensor Lett*, 2011, 9(1): 1–4.
- [10] ZHONG T G, QUAN B F, LIANG X S, et al. SO<sub>2</sub>-sensing characteristics of NASICON sensors with ZnSnO<sub>3</sub> sensing electrode [J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 151(1): 127–132.
- [11] ZHONG T G, LIANG X S, LU G Y, et al. Toluene sensor using NASICON and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing electrode [J]. *Sensor Lett*, 2009, 7(1): 1–6.
- [12] LU G, MIURA N, YAMAZOE N. High-temperature sensors for NO and NO<sub>2</sub> based on stabilized zirconia and spinel-type oxide electrodes [J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(8): 1445–1449.