

A Real-Time Monitoring and Processing System for Detecting Indoor Formaldehyde Based on Pd-Ni/Si Nanowires Electrode*

TAO Bairui*, MIAO Fengjuan, ZHANG Qi, YAO Yingfan

(College of Communications and Electronics Engineering, Qiqihar University, Qiqihar Heilongjiang 161006, China)

Abstract: In this paper, a novel indoor formaldehyde sensor was designed. Firstly, a silicon nanowire with great surface to volume was obtained by an electrochemical etching method and modified with nickel (Ni/Si Nanowires) and palladium (Pd-Ni/Si Nanowires) by electroless plating. The Pd-Ni/Si Nanowires electrode has stronger catalysis for formaldehyde when it was used as a working electrode. Ni/Si Nanowires electrode was adopted as a counter electrode, and Ag/AgCl served as a reference electrode. These sensors present a high sensitivity of 0.265 mA/(mmol/L) and the corresponding detection limit of 2 $\mu\text{mol/L}$ at a signal to noise ratio of 3. Furthermore, STC12C5410AD micro controller (MCU) is employed to generate a triangular-wave voltage which could drive the electrochemistry formaldehyde sensor working. The peak current value of the circuit was recorded by the PKD01 unit. The concentration of formaldehyde is detected and disposed according to the peak current value corresponding to the process of catalytic oxidation of formaldehyde. The device is simple, inexpensive, easily integratable, highly sensitive, and portable.

Key words: electrochemical formaldehyde sensor; Pd-Ni/Si Nanowires electrode; cyclic voltammetry; peak current holder

EEACC:7200;7230

doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2012.06.002

基于 Pd-Ni/Si Nanowires 电极室内甲醛实时监测处理装置*

陶佰睿*, 苗凤娟, 张琦, 姚颖帆

(齐齐哈尔大学通信与电子工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 研究设计一种室内甲醛气体实时监测和处理一体化装置。首先, 通过电化学方法刻蚀大面积硅纳米线阵列并通过无电镀技术制备镍/硅纳米线 (Ni/Si Nanowires) 和钯-镍/硅纳米线 (Pd-Ni/Si Nanowires) 阵列电极, Pd-Ni/Si Nanowires 阵列电极对甲醛有很强电化学催化氧化作用, 以其为电化学甲醛传感器工作阳极, 以 Ni/Si Nanowires 阵列为对电极, Ag/AgCl 为参考电极, 循环伏安技术测试结果显示该传感器对甲醛浓度灵敏度高达 0.265 mA/(mmol/L), 三倍信噪比检测限为 2 $\mu\text{mol/L}$ 。其次, 利用 STC12C5410AD 单片机产生三角波扫描电压模拟循环伏安原理, 可利用回路中因催化氧化产生的峰电流值来监测室内甲醛浓度, 并进一步通过恒压电催化将甲醛处理。该设计方案新颖、成本低廉、便于携带, 具有较大实际应用价值。

关键词: 电化学甲醛传感器; 钯-镍/硅纳米线电极; 循环伏安; 峰电流保持

中图分类号: TQ150.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)06-0729-04

甲醛是一种无色, 有强烈刺激性气味的气体, 化学式 CH_2O , 由于它特殊的化学活性、纯度高、价格便宜, 是最广泛的建材产品原料之一, 但它同时也是一种有毒物质, 危害人民健康。因此室内甲醛实时检测处理意义重大。

甲醛浓度可采用滴定分析、分光光度、色谱及电化学分析法等来测量^[1-2], 但这些测试方法操作复杂, 要在特定场所使用, 成本高, 不便于家庭使用。

半导体金属氧化物型甲醛传感器是目前商用传感器的主流, 例如: 美国 DuPont 公司采用溶胶-凝胶法制备的氧化锡 (SnO_2), $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 甲醛气体气敏元件; 大连理工大学利用 $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ 共掺杂的 SnO_2 制作的甲醛气体传感器; 以及学者 JA. Dikrsnet 等报道的基于 $\text{CuO/Ag}_2\text{O/TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷、钢镧氧化物纳米粉体等气敏元制作的半导体型甲醛气体传感器^[3-5]。这类半导体传感器具有使用寿命长, 信号

项目来源: 黑龙江省自然科学基金项目 (F201008); 齐齐哈尔市科学技术计划项目 (GYGG2010-03-1); 黑龙江省青年科学基金项目 (QC2011C092); 齐齐哈尔大学青年资助重点项目 (2010K-Z02, 2011k-Z01); 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目 (1251G067, 1252G067)

收稿日期: 2011-11-30 修改日期: 2012-04-09

稳定等特点,但是它一般需要在 300 °C 以上才能工作,且存在的选择性差,灵敏度低,能耗高等缺点,限制了其应用^[6]。Wang 等人试制了一次使用的安培型甲醛传感器,这类电化学甲醛传感器具有灵敏度高、便捷和可在常温下工作等优点^[7-9],成为当前甲醛气体传感器研究应用热点之一。

本文采用了基于 Pd-Ni/Si Nanowires 甲醛催化电极,利用 STC12C5410AD 单片机和 LM324 等器件,仿照电化学工作站循环伏安技术,进行低成本、便捷、快速响应和高灵敏度的电化学电流型甲醛气体传感器设计。

1 室内甲醛电化学检测

1.1 甲醛电化学电极制备

文献报道,碱性溶液中金属 Pd 对甲醛有很好的电催化氧化作用^[8-9]。我们以湿法刻蚀的硅纳米线(SiNWs)为骨架,在其上通过无电镀方法沉积 Pd-Ni 薄层,并在 RTA(快速热退火)系统中,氢气保护氛围下,400 °C 快速热退火 300 s,以进一步增强 Pd-Ni 镀层与 SiNWs 的结合,促进镶嵌在 Ni 薄层间的 Pd 粒子分布更加均匀。同时,部分 Ni 粒子向 Si 体相扩散过程中会形成低电阻率的 NiSi 层,有利于促进化学反应过程中电子的输运并可以保护电极中的硅材料不被溶液中的 OH⁻ 离子腐蚀。用以上方法来制备甲醛的电化学催化氧化电极扫描电子显微照片(SEM)如图 1(a)所示,该电极的能谱(EDS)测试结果如图 1(b)所示。可以看出该电极由大量硅纳米线骨架构成,线径 200 nm 左右,其表面被 O, Ni, Pd 三种元素构成的薄膜所覆盖,并且镍的含量要远大于钯。

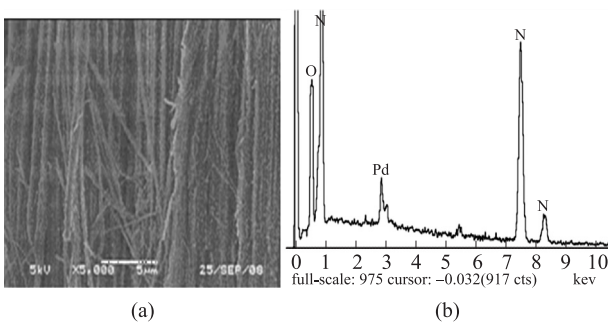
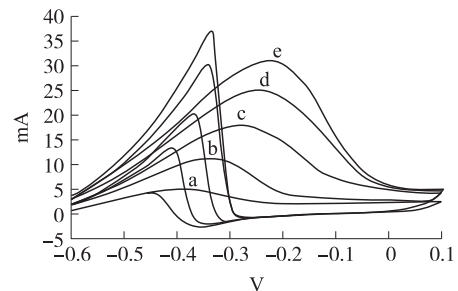


图 1 Pd-Ni/Si Nanowires 甲醛催化电极

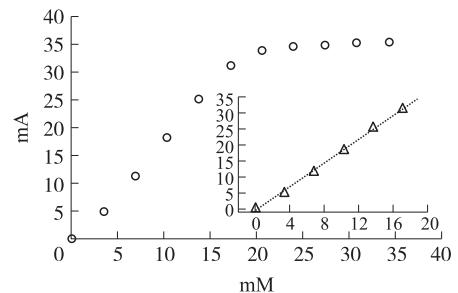
1.2 基于循环伏安原理的甲醛浓度检测

采用 LK3200A 电化学工作站,选择电化学测试窗口区间为-0.6 V ~ 0.2 V。电化学扫描速率固定在 100 mV/s,第 1 次 CV 测试背景溶液是浓度 1 mol/L 的 100 mL KOH,然后依次以此背景溶液为基础分别配置 3.4 mmol/L、6.8 mmol/L、10.2 mmol/L、13.6 mmol/L 和 17.1 mmol/L 的甲醛溶液。测试所对应的

CV 曲线结果如图 2(a)中的 a ~ e 所示。当甲醛浓度从 3.4 mmol/L 增加到 17.1 mmol/L 时,氧化峰电流值也相应从 5.04 mA 增加到 31.09 mA。因浓差极化引起工作电极上氧化峰电位相应从-0.40 V 增加到 0.01 V。第 2 次 CV 测试还是以 100 mL 浓度为 1 mol/L KOH 为背景溶液,然后每次注入 3.4 mmol/L 的甲醛,使甲醛浓度从 0 mmol/L 直至达到 342 mmol/L。抽取每次 CV 测试的峰电流值进行作图并进行线性拟合,其结果如图 2(b)所示。CV 测试技术下,当甲醛浓度小于 17.1 mmol/L 时,电极对甲醛电催化氧化峰电流值随浓度增高近似线性增加,这段甲醛浓度范围内电极的动力学可能主要受传质扩散过程控制;而当甲醛浓度大于 20.4 mmol/L 后,氧化峰电流值突然开始增加缓慢,这可能与电极动力学过程过渡到表面反应控制过程有关。



(a) 甲醛浓度与回路电流 CV 测试结果



(b) 回路峰电流值线性拟合

图 2 CV 方法甲醛浓度检测

2 系统硬件电路设计

系统硬件功能模块设计如图 3 所示。在微处理器的控制下,经过 DAC0832 和功率放大器输出可调幅度的三角波形电压;另一方面,由回路中 PDK01 采样峰电流值,通过程序修订后送 LCD1602 显示输出对应室内空气甲醛含量检测值^[10-12]。

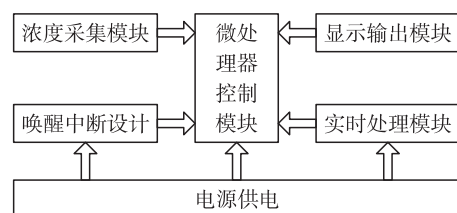


图 3 系统功能模块

系统电源供电模块由 7805 三端稳压器和 0.1 μF 与 10 μF 去耦滤波电容构成。选择 STC12C5410AD 微处理器及时钟与复位电路组件核心控制模块。其中关键电路是由 DAC0832 数模转换器与 OP27 功率放大器设计的可调三角波电压驱动电路, 如图 4 所示; 以及由 ADC0804 数模转换器与 PDK01 峰电流保持器设计的回路电流峰值采样保持电路, 如图 5 所示。

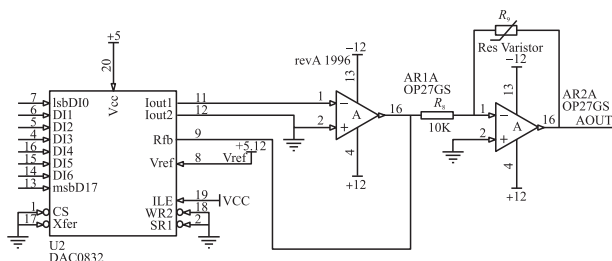


图 4 三角波电压驱动电路

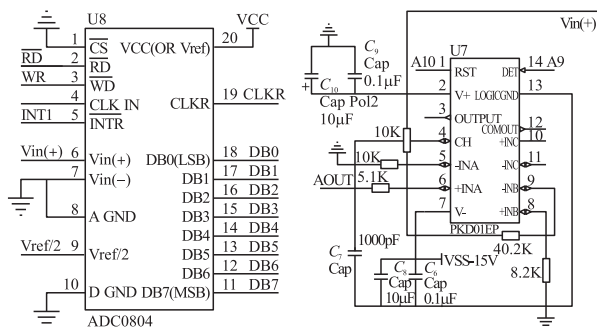


图 5 回路电流峰值采样保持电路

系统平时处于休眠状态时, 如果室内空气中含有甲醛, 则甲醛气体分子会溶解在电解质中, Pd-Ni/Si Nanowires 电极就会对甲醛进行电催化氧化, 并产生最高达 -1.08 V 的电极电压, 本设计设置 -0.9 V 阈值唤醒系统工作。之后单片机 STC12C5410AD 微处理器运行程序驱动三角波电压生成电路输出三角波扫描电压, 电压扫描范围预置在 -1.0 V ~ 1.0 V, 步长 0.1 V, 扫描速率从 100 mV/s 到 10 mV/s。系统依照循环伏安测试原理工作, 回路中会采样到甲醛催化氧化峰电流值, 以此标定室内空气甲醛含量, 如果回路峰电流值超过阈值, 则启动甲醛气体 -0.2 V 恒电压催化氧化电路, 对甲醛进行电化学催化燃烧处理, 并最终使其生成二氧化碳和水。

3 系统功能模块子程序设计流程

3.1 键盘子程序设计

键盘子程序的功能主要是对电压进行加减控制, 本文需设电压输出的量程为 -1 V ~ 1 V, 实现步进电压为 0.1 V。

采用 5.12 V 自制基准电压, DAC0832 的 8 脚输出电压的分辨率为:

$$\frac{5.12 \text{ V}}{256} = 0.02 \text{ V} \quad (1)$$

即 D/A 输入数据端每增加 1, 电压增加 0.02 V。所以输入数据增加 5 次时能得到输出电压的电压分辨率:

$$0.02 \text{ V} \times 5 = 0.1 \text{ V} \quad (2)$$

这样当调节电压的时候, 以每次 0.1 V 的梯度增加或者降低电压。

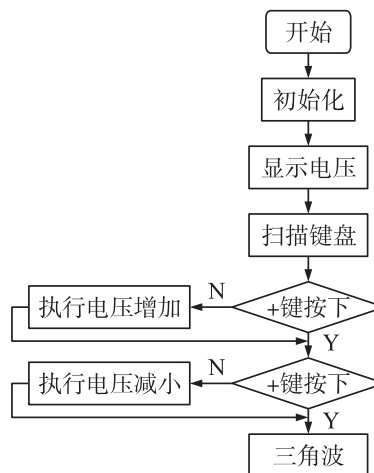


图 6 键盘子程序流程图

3.2 输出三角波电压子程序设计

该模块完成了三角波输出的功能, 该段子程序的设计思路: 首先宏定义 #include <absacc.h> 使用其中宏定义来访问绝对地址操作, 对 XBYTE 进行访问, DAC0832 的执行外部地址为 0X7FFE, 然后定义变量 uchar high 和 uchar time, 因为字符型 uchar 的范围为 0 到 255, 所以三角波随着 time 从 0 点开始向上升时, 当到达峰值 high 为 255 时, 又开始随着 time 向下降到 0 点为止, 如此的不循环, 就能形成连续的三角波了。

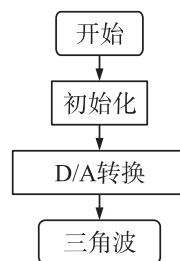


图 7 三角波子程序流程图

3.3 电流峰值采集子程序设计

此程序模块的设计, 主要完成电流采集的功能, 本模块的设计思路是这样的: 利用 STC12C5410AD 单片机内部硬件自带 8 路 10 bit 精度的 AD 采样器, 通过一系列算法, 把电流转换成电压的方式输出, 并显示于液晶上。它的流程图如图 8 所示。

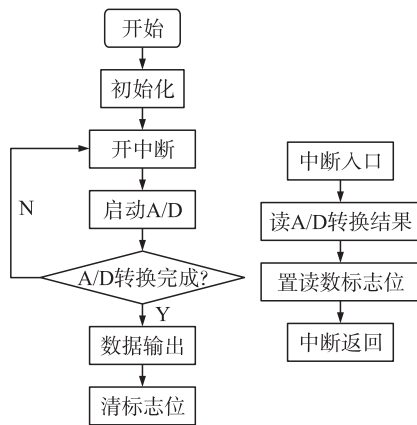


图8 电流采集流程图

3.4 实时处理程序设计

PCON 是控制内部电源而单片机待机时只有外部中断,当传感器传送给单片机大于等于 2.5 mA 电流时外部中断产生-0.9 V 电压唤醒单片机工作从而产生-0.2 V 恒压,当电流小于 2.5 mA 时单片机再次处于待机状态。图9是实时处理装置流程图。

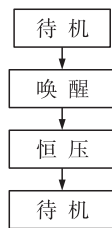


图9 实时处理流程图

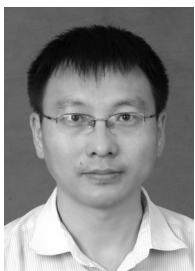
4 总结

本设计详细地介绍了室内甲醛检测与实时处理装置的设计原理和方案选择,硬件设计和软件编程及仿真与实现。从仿真结果上看,电路的设计和软件编程满足设计的要求,串口输入和按键输入功能满足室内甲醛检测与实时处理装置的性能要求。从整体电

路上看,电路的设计简洁,功能安排合理。为新型电化学甲醇处理装置的实用化提供了可行的思路。

参考文献:

- [1] 季振国,孙兰侠,何振杰,等.可鉴别室内有害气体的铜锡氧化物薄膜气敏性研究[J].传感技术学报,2004,17(2):277-279.
- [2] Shimomura T, Itoh T, Sumiya T, et al. Electrochemical Biosensor for the Detection of Formaldehyde Based on Enzyme Immobilization in Mesoporous Silica Materials[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 135:268-275.
- [3] 于文强,易清风.电沉积纳米金修饰钛电极对甲醛的电催化氧化[J].传感技术学报,2009,22(11):1529-1932.
- [4] 秦健,魏春光,彭智.甲醛智能监控系统的研制[J].装备制造技术,2009(1):73-75.
- [5] Lv P, Tang Z A, Yu J, et al. Study on a Micro-Gas Sensor with SnO₂-NiO Sensitive Film for Indoor Formaldehyde Detection[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 132:72-80.
- [6] Maruo Y Y, Nakamura J. Portable Formaldehyde Monitoring Device Using Porous Glass Sensor and Its Applications in Indoor Air Quality Studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2011(702):247-253.
- [7] Zheng Y G, Wang J, Yao P J. Formaldehyde Sensing Properties of Electrospun NiO-Doped SnO₂ Nanofibers [J]. Sensors and Actuators B, 2011(156):723-730.
- [8] Lucia H, Mascaro D G, Luis O S, et al. Electrocatalytic Properties and Electrochemical Stability of Polyaniline and Polyaniline Modified with Platinum Nanoparticles in Formaldehyde Medium [J]. Thin Solid Films, 2004, 461(2):243-249.
- [9] Tao B R, Zhang J, Miao F J. Capacitive Humidity Sensors Based on Ni/Si Nanowires Nanocomposites [J]. Sens. Actuators B: Chemical, 2009, 136, 144-150.
- [10] John I Peterson. The Determination of Trace of Formaldehyde[J]. Talanta, 3110, 31(10):763-771.
- [11] 孙兰侠,季振国,杜娟,等.二氧化锡薄膜气敏传感器对常见室内污染气体的电阻-温度特性及机理分析[J].传感技术学报, 2005, 18(1):47-52.
- [12] 任志刚,张俊刚,白伟超.多功能信号发生器的设计与制作[J].西安航空技术高等专科学校学报,2008,42(3):571-583.



陶佰睿(1972-),男,汉族,吉林洮南人,副教授,理学博士,研究方向为微纳传感器和无线传感器网络等。