

## Sensing Gas Pressure Based on ZnO Sensor under High Flow Rate\*

ZENG Chuiyi<sup>1</sup>, ZHANG Yuan<sup>1</sup>, XU Jiaqiang<sup>1\*</sup>, CHEN Xuedong<sup>2</sup>

(1. Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. State Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A new measure method based on ZnO sensors was brought forward and devised to detect and measure the gas pressure distribution for mechanical system gas bearing film pressure. ZnO nanopowder was prepared by chemical precipitation method, and characterized by XRD and SEM. High-pressure gas was detected successfully and the pressure-output voltage curve was draw according to the oxygen chemisorption, piezoelectric effect and heat conduction mechanism. A new method was draw for measuring the gas with high pressure and flow rate.

**Key words:** sensors; gas pressure test; Zinc oxide; nanomaterials

EEACC: 7230

doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2012.09.004

## 基于 ZnO 传感器的高流速气体压力测试\*

曾垂义<sup>1</sup>, 张源<sup>1</sup>, 徐甲强<sup>1\*</sup>, 陈学东<sup>2</sup>

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 华中科技大学数字制造与装备技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 针对机械系统中气体轴承间气膜压力的分布检测, 提出并研发了一种基于 ZnO 传感器的检测方法。ZnO 纳米颗粒敏感材料采用化学沉淀法制备; 用 X 射线衍射和扫描电镜对其进行了表征。利用 ZnO 传感器的响应电压与动态气体压力的关系, 成功测试出高压动态气体的压力。分析了氧气吸附、压电效应和热传导对响应电压的影响, 拟合出对应的气体压力-响应电压关系曲线, 本研究为高流速气体压力的测试提供了一种新途径。

**关键词:** 传感器; 气压测试; 氧化锌; 纳米颗粒

中图分类号: TH138.5; TP212; TH823

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)09-1194-05

随着科学技术的发展, 对气体压力准确的实时监测已经成为当前工业、民用等领域急需解决的问题。压力传感器是传感器系统中应用最为广泛的一类传感器, 在航天、航空、国防科研、能源、交通、冶金化工、环保和材料等诸多领域的精密测量、自动控制中起着举足轻重的作用。随着其应用领域的不断拓展, 对传感器体积、精度、量程和抗干扰能力也提出了更高要求<sup>[1]</sup>。

压力分布检测在汽车机械、国防、化工等领域起着重要作用, 为了能够准确测量啮合面间的压力分布, 人们研制了电容式、压电式、压阻式、应变式、压力光电转换式、光纤式等阵列式压力传感器<sup>[2-3]</sup>。

例如, Mortet<sup>[4]</sup> 等研究了基于压电双晶片微悬臂梁的宽量程压力传感器以用于测量静态情况下压力范围在 1 bar ~ 8 bar 的气体压力; 周高峰<sup>[5]</sup> 等用新型非硅薄膜网格压力传感器测量偏瘫病患者身体接触面间的压力分布; 但是这些方法只能测出静态或固体间接触面的压力分布; 而在实际应用中, 针对

需要适时测量动态、高流速气体的压力的要求与传统静态压力测试的要求有很大不同。尽管目前在高压气体压力测试方面有着一定的研究, 但是均明显存在可操作性低等缺点, 如 Won Song<sup>[6]</sup> 等利用多壁碳纳米管来测量动态、高流速气体压力的方法则存在着响应程度不明显、实验操作复杂等缺点。

ZnO 传感器由于其优异的敏感性能<sup>[7-13]</sup>, 已被广泛地应用在气体成分检测中<sup>[14]</sup>。但是对其在动态、高压气体检测方面的研究鲜有报道, Chang<sup>[15]</sup> 等人制作出了一种可用于测量气体压力且能在高温下工作的 ZnO 压力传感器, 但是其实验的压力范围为 0.03 MPa ~ 0.10 MPa, 使用仍受到一定限制。

在机械加工操作过程中, 华中科技大学陈学东课题组首次发现: 气浮轴承间的气膜压力对材料的加工精度具有重要的影响, 适时地检测气浮轴承气膜面的气体压力, 对生产加工有着重要的指导作用<sup>[16]</sup>。为了能够简单、准确、及时、快速、直观、可重复地测量结合

项目来源: 数字制造装备与技术国家重点实验室开放课题项目 (DMETKF2009008)

收稿日期: 2012-03-21 修改日期: 2012-06-20

面间的压力分布,解决轴承间动态、高速气体压力的问题,本文提出了基于 ZnO 传感器氧气吸附、压电特性、热传导等综合因素作用的新的检测方法,同时也拓展了 ZnO 传感器用于气体压力测试方面的应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 ZnO 纳米颗粒的制备:

采用化学沉淀法制备 ZnO 纳米粉体<sup>[11,13]</sup>,首先称取 25 g  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  溶于 250 mL 去离子水中;随后在磁力搅拌作用下用 1.5 mol/L 的氨水调节 pH 值为 8,陈化 1 h 后,用循环水式真空泵真空抽滤,沉淀再用去离子水洗涤后,置于恒温干燥箱中干燥(温度为 110 ℃)。干燥后的样品首先在玛瑙研钵中研磨,然后于马弗炉中在 450 ℃ 下煅烧 2 h,随炉冷却后即得 ZnO 粉体。

### 1.2 ZnO 与 NiO 敏感元件制备

敏感元件按传统方法制成旁热式烧结型元件。具体制作步骤:在玛瑙研钵中加入少许煅烧后的 ZnO 样品,研磨均匀后滴入适量黏合剂,调成糊状后用竹签均匀涂到带 Pt 引线的陶瓷管外面(如图 1(a))。将涂好的陶瓷管置于瓷方舟内并放入马弗炉中 500 ℃ 煅烧 2 h,以除去所用的黏合剂,形成多孔结构,然后自然冷却备用。将涂有敏感材料的陶瓷管的 4 个电极丝焊接在底座上,然后将加热丝从陶瓷管中穿过并将其两端也焊接在底座上,制成气敏元件。为了改善器件的性能,增加元件的稳定性,将焊好的元件置于专用的台式气敏老化台上,加热电压为 5 V,老化 240 h。

NiO 敏感元件制备直接采用国药集团化学试剂有限公司分析纯 NiO,按如上方法制备。进行 NiO 参考实验目的是为了进一步解释、分析 ZnO 的敏感机理。

### 1.3 动态气体压力的测试

采用动态气压法,在 HW-30A 气敏元件测试系统(河南汉威电子有限公司出品)上进行敏感性能测试。基本测试电路如图 1b 所示。其中  $V_h$  为加热电压, $V_c$  为测量电压, $V_{out}$  为负载电阻  $R_L$  上的电压。测试系统的主要技术参数为:测试通道数,30 路;采集速度,1 次/s;系统综合误差,±1%;电源,220 V,50 Hz;加热电压

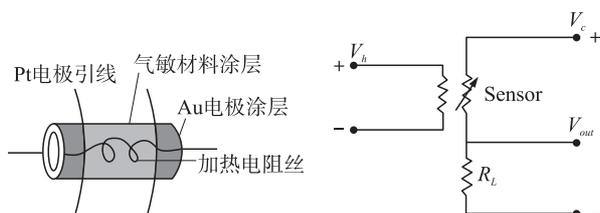


图 1 主要测试结构示意图 (a)ZnO 敏感元件结构示意图 (b)气敏测试系统的电路示意图

$V_h, 0 \sim 6$  V 连续可调;回路电压  $V_c, 2 \sim 10$  V 连续可调;负载电阻  $R_L$ , 可换插卡式。通过测试与气敏元件串联的负载电阻  $R_L$  上的电压  $V_{out}$  来反映敏感元件的敏感特性。试验中设定  $V_h = 5$  V,  $V_c = 5$  V。

通过导气管通气,使动态高压气流直接作用于敏感元件上,再根据敏感元件的响应进行测试,气流分布为空气、氮气;动态气体的压力分别为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 MPa,得出相应实验结果;重复实验;再对气体压力进行持续改变,使气体压力从 0.30、0.25、0.20、0.15、0.10、0.05、0 MPa;得出相应实验结果。

### 1.4 样品的表征

样品的组成和物相用 X 射线粉末衍射(XRD)进行表征( $Cu K\alpha, \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )。所用仪器为国产丹东 DX 2700 型多晶粉末样品 X 射线衍射仪。XRD 数据的采集速率为  $0.02^\circ \cdot s^{-1}$ ,  $2\theta$  的记录范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

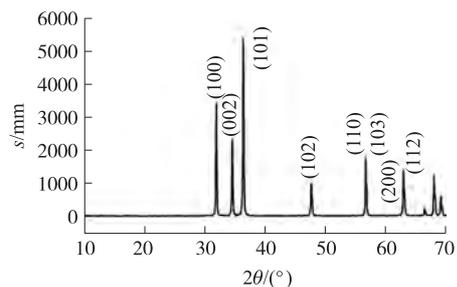
样品的形貌在 JEOL, JSM6510LV 型扫描电子显微镜(SEM)上观察,加速电压 20 kV。

## 2 结果与讨论

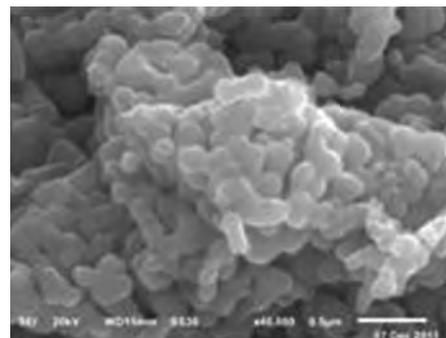
### 2.1 样品的标准结果

#### 2.1.1 样品的物相

图 2(a)为 ZnO 样品的 XRD 谱,可以看出,ZnO 纳米颗粒在  $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ, 67.9^\circ$  和  $69.1^\circ$  处出现 ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) 和 (112) 的特征



(a)ZnO 样品的 XRD 图



(b)ZnO 样品的 SEM 图

图 2 ZnO 样品表征图

衍射峰,与六方晶系纤锌矿结构的标准衍射峰一致,表明合成样品为六方晶系纤锌矿结构。所合成的样品的结晶度和纯度均很高,没有出现  $ZnAc_2$  和  $Zn(OH)_2$  等可能的杂质峰。

### 2.1.2 样品的形貌

图 2(b) 为样品的 SEM 照片,由图可见  $ZnO$  纳米颗粒的平均粒径约为 125 nm,且粒度分布较均匀,仅有少量的颗粒团聚现象。

## 2.2 测试结果

### 2.2.1 氮气、空气气氛中测试

将  $ZnO$  敏感元件分别在氮气、空气气氛下进行测试,加热电压  $V_h$  为 5 V,测量电压  $V_e$  为 5 V,具体的测试结果如下图 3 所示。

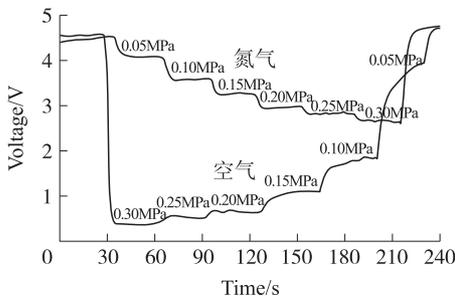


图 3 不同压力的氮气、空气气氛下  $ZnO$  元件响应曲线

由图 3 可见:在纯氮气气氛中,动态气体压力从 0 MPa 逐步增大到 0.30 MPa,响应电压  $V_{out}$  呈现出规律性的变化,即动态气体压力增大,使得响应电压  $V_{out}$  减小,由图 1(b) 电路分析可知, $ZnO$  敏感元件的电阻相应增大。

在空气气氛中,动态气体压力从 0.30 MPa 逐步减小到 0 MPa,响应电压  $V_{out}$  呈现出规律性的变化,即动态气体压力减小,使得响应电压  $V_{out}$  增大, $ZnO$  敏感元件的电阻相应减少。

### 2.2.2 氮气、空气气氛中测试结果的拟合

为了能对工程应用起指导作用,对  $ZnO$  敏感元件在氮气、空气气氛下进行测试的结果进行非线性拟合,具体的测试结果如图 4 所示。

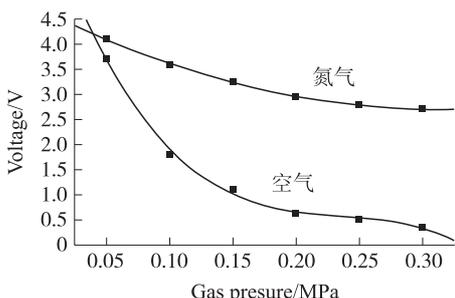


图 4 氮气、空气气氛中  $ZnO$  气敏元件的压力-响应电压关系曲线

氮气气氛中对应的压力-响应电压的拟合函数式为:

$$V_{out}(V) = 4.670 - 12.543P + 20.000P^2 \text{ (MPa)}$$

空气气氛中对应的压力-响应电压的拟合函数式为:

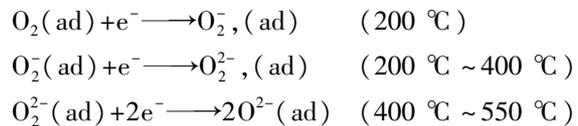
$$V_{out}(V) = 6.662 - 74.017P + 306.778P^2 - 434.815P^3 \text{ (MPa)}$$

## 2.3 结果分析与讨论

对实验结果分析,发现  $ZnO$  敏感元件对高压动态气体的检测具有可行性,其压力-响应电压拟合曲线模型对于工业生产中测试应用有一定的指导作用。实验的响应机理分析主要有氧气吸附、压电效应、热传导等。

### 2.3.1 响应机理分析

氧气吸附机理<sup>[7,17-18]</sup>:氧化锌是表面电阻控制型的 n 型半导体气敏材料,即利用表面电阻的变化来检测各种气体。当  $ZnO$  暴露于空气中时会吸附空气中的  $O_2$ ,在一定的温度下, $O_2$  发生化学吸附从  $ZnO$  中夺取电子形成吸附态的氧负离子 ( $O_2^{2-}$ 、 $O^{2-}$ 、 $O^-$  等),这些负离子吸附在半导体表面及晶粒间界面处,减少了材料的自由电子,从而使半导体电阻上升。其氧气吸附是一个化学吸附放热过程,吸附反应式为:



实验过程中的加热电压为 5 V,其温度约为 350  $^\circ\text{C}$ ,因此  $ZnO$  气敏元件表面的吸附氧主要以  $O_2^{2-}$  形式存在为主, $O_2^-$ 、 $O^{2-}$  存在形式为辅。

压电效应机理<sup>[12,19]</sup>: $ZnO$  是一种新型的具有压电特性的直接宽带隙半导体材料,在常温下的稳定相是六角晶系纤锌矿结构,空间群为  $P63mc$ ,晶格常数为  $a=0.325 \text{ nm}$ , $c=0.521 \text{ nm}$ ,其  $c/a=1.602$ ,比理想的六角柱紧堆积结构的 1.633 稍小。尽管其是四面体成键状态,但  $ZnO$  键具有部分的离化特性,倾向于  $Zn^{1.2+}O^{1.2-}$  的电荷分布状态,c 轴方向的  $Zn-O$  间距为 0.199 nm,其它方向间距为 0.197 nm。由于 c 轴为极性轴,导致  $ZnO$  具备压电特性。通过试验,试验中随着气体压力的增大,响应电压  $V_{out}$  减小,气敏元件的电阻增大。

热传导机理: $N_2$  或空气由气瓶直接作用到气敏元件时,使得元件处于一个低温的气氛中,并且由于气体快速流动,带走相应的热量,导致其温度降低。样品  $ZnO$  半导体材料在温度较低时,电子束缚力

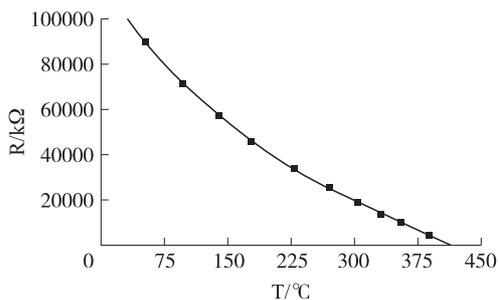
强,自由电子数量少;当温度升高,电子吸收能量,价电子增多,电阻相应减少,如图 5 所示。而本实验中元件温度降低,因而导致元件电阻增大,响应电压  $V_{out}$  减小。

2.3.2 各机理响应程度大小讨论

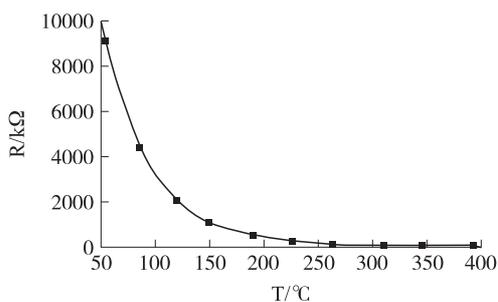
(1) 压电效应与热传导效应对响应影响程度比较

针对图 3 进行分析,ZnO 元件在纯  $N_2$  气氛中,其压力-响应电压关系曲线呈二次方程变化,主要是  $N_2$  在元件表面的物理吸附、压电效应、热传导共同作用的结果。 $N_2$  的物理吸附与气敏元件无电子交换,由于元件体积与热容均很大,物理吸附的  $N_2$  对元件的温度影响很小,从而对敏感元件电阻改变亦很小。可得造成图 3 氮气气氛中响应曲线变化的原因只有压电效应、热传导两个因素。

为验证压电效应与热传导对敏感元件影响程度,先进行了样品 ZnO 敏感元件与 NiO 敏感元件阻温曲线对比试验,关系曲线如图 5 所示。



(a) ZnO 元件阻温曲线图



(b) NiO 元件阻温曲线图

图 5 不同样品元件阻温曲线图

从图 5(b) 可得, NiO 敏感元件在  $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ , 其电阻随温度影响明显大于 ZnO 敏感元件, 为研究热传导效应大小, 特选定在 2.6V 即加热温度为  $110\text{ }^\circ\text{C}$  时, (加热温度与加热电压关系为  $T = 100\text{ V} - 150$ ) 对 NiO 元件进行气敏性能测试, 对 NiO 的气敏性能按上述实验所述动态气体测试步骤进行试验, 具体为往原处于空气氛围中的气敏元件上通入纯氮气, 再逐渐改变通入的动态氮气的压力, 测试结果如图 6 所示。

在氮气气氛中, 从图 3 氮气气氛中 ZnO 元件与图 6 归纳可得表 1。

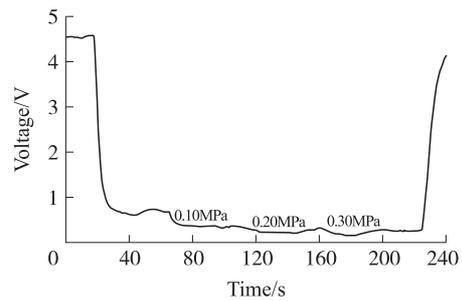


图 6 样品 NiO 元件动态响应曲线图

表 1 不同样品元件测试结果对比分析

元件名称	测试中主要影响机理	对动态压力响应程度	热传导效应
ZnO 元件	压电效应+热传导	响应大	阻温曲线变化小
NiO 元件	热传导	响应较小	阻温曲线变化大

由此 NiO 实验可得, 热传导效应对敏感元件在进行动态气体测试时影响较小, 即单纯动态气体所形成的热传导效果对元件所造成的温度影响相对较小。从而可得在氮气气氛中, ZnO 元件的压电效应明显强于热传导效应, 压电效应对  $N_2$  气氛中 ZnO 传感器的影响占主导作用。

(2) 氧气吸附、压电效应与热传导对响应影响程度比较

针对图 3 进行分析, ZnO 气敏元件在空气气氛中, 其压力-响应电压关系曲线呈三次方程变化, 影响主要原因  $O_2$  化学吸附、 $O_2$  物理吸附、压电、热传导共同作用结果。 $O_2$  通入时, 其主要以化学吸附为主, 其单位时间吸收  $O_2$  量显著增大, 导致其初始曲线急剧变化。随着空气压力增大, 流量增高, 其化学吸附趋向饱和, 电阻增加较缓慢, 而此时相对化学吸附而言, 以物理吸附为主。压电与热传导效应同时导致元件电阻相应增大。

针对三个影响因素进行具体对比分析如图 7 所示, 在同等测试条件下, 对空气、氮气中的测试结果进行比较、分析, 可得同样气体流速、压力、外在测量电压情况下, 空气气氛的响应程度远大于氮气气氛; 以气压为 0.30MPa 为例, 其气氛影响程度达到总体影响

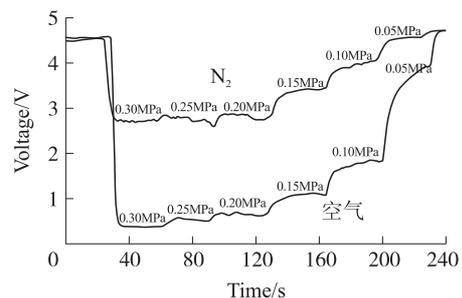


图 7 氮气、空气下 ZnO 气敏元件响应曲线对比图

程度的55%,占主要影响地位。两个实验唯一的变量即气氛氮气与空气,因而可推断出,空气中的氧气含量对整个响应电压变化起着主导作用。

### 3 结论

ZnO 传感器可用于检测动态高流速、高压气体的压力,在一定压力范围内,在氮气气氛中,其压力-响应电压间的拟合关系可以参照拟合方程  $V_{out}(V) = 4.670 - 12.543P + 20.000P^2$  (MPa) 进行一定的预测。

在空气气氛中,其压力-响应电压间的拟合关系可以参照拟合方程  $V_{out}(V) = 6.662 - 74.017P + 306.778P^2 - 434.815P^3$  (MPa) 进行一定的预测;实验结论对实践有着一定的指导作用。

用 ZnO 敏感材料来进行高压动态气体测试,是由各响应机理综合作用的结果,即  $O_2$  化学吸附和物理吸附、ZnO 压电特性与热传导的综合作用。影响因素相对大小为: $O_2$  气氛吸附主导因素,压电特性为第二因素,热传导为第三因素。

### 参考文献:

- [1] 王磊,杜军,宋月清,等. 气体压力敏感材料的发展[J]. 光学仪器,2004,26(2):211-216.
- [2] Buttner L, Bayer, Voigt J, et al. Precise Flow Rate Measurements of Natural Gas under High Pressure with a Laser Doppler Velocity Profile Sensor[J]. Exp Fluids, 2008, 45(6):1103-1115.
- [3] 杨晶,韩晓冰,张东波,等. 一种新颖的布拉格光栅气体压力传感器的设计与实验[J]. 传感技术学报,2012,25(3):355-358.
- [4] Mortet V, Petersen R, Haenen K, et al. Wide Range Pressure Sensor Based on a Piezoelectric Bimorph Microcantilever[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13):133511-1-3.
- [5] 周高峰,赵玉龙,蒋庄德,等. 新型非硅薄膜网格压力传感器的研究[J]. 传感技术学报,2008,21(6):929-932.

- [6] Jin-Won Song, Jong-Hong Lee, Hee-Won Seo, et al. Characterization and Air Pressure Sensing of Doubly Clamped Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. Nanotechnology, 2008, 19(1):015201-1-4.
- [7] 徐甲强. 氧化物纳米材料的合成、结构与气敏特性研究[D]. 上海:上海大学化学系,2005.
- [8] Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu, et al. A ZnO Nanowire Vacuum Pressure Sensor [J]. Nanotechnology, 2008, 19(9):095505-1-4.
- [9] 宋彦良,张华林,李超,等. ZnO 纳米棒的制备与气敏性能的研究[J]. 材料导报 B, 2011, 25(6):109-111.
- [10] Deok Kyu Kima, Hong Bae Kimb. Room Temperature Deposition of Al-Doped ZnO Thin Films on Glass by RF Magnetron Sputtering under Different Ar Gas Pressure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(2):421-425.
- [11] Xu J Q, Q Y. Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZnO Gas Sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 66(1-3):277-279.
- [12] 陈文. Li 和 Mn 掺杂 ZnO 压电薄膜的制备及性能研究[D]. 大连:大连理工大学化学系,2005.
- [13] 张源. 一维 ZnO 纳米材料的合成、组装与气敏性能研究[D]. 上海:上海大学化学系,2009.
- [14] 周小岩,王文新,张晶. 氧化锌纳米棒/单晶硅的酒精传感器研究[J]. 传感技术学报,2010,23(10):1390-1393.
- [15] Chang C C, Fang S K. A Study of the Design of ZnO Thin Film Pressure Sensors[J]. International Journal of Electronics, 2000, 87(8):1013-1023.
- [16] 何学明,陈学东,李斌. 超精密气浮轴承垂直方向的动力学分析[J]. 华中科技大学学报,2006,34(2):94-98.
- [17] Noboru Yamazoe, Go Sakai, Kengo Shimanoe. Oxide Semiconductor Gas Sensors[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2003, 7(1):1-13.
- [18] Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe. Basic Approach to the Transducer Function of Oxide Semiconductor Gas Sensors[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2011, 160(1):1352-1362.
- [19] Nicola A Hill, Umesh Waghmare. First-Principles Study of Strain-Electronic Interplay in ZnO: Stress and Temperature Dependence of the Piezoelectric Constants[J]. Physical Review B, 2000, 62(13):8802-8810.



曾垂义(1987-),男,湖南娄底人,上海大学理学院化学系研究生,主要从事半导体气体压力传感器研究, xuexiang321@126.com;



徐甲强(1963-),男,博士,河南卫辉人。上海大学教授、博士生导师。中国电子学会敏感技术分会气湿敏传感技术专业委员会副主任,《功能材料》期刊编委。主要研究方向为气体传感器与纳米结构材料。累计发表 SCI 学术论文百余篇,其中 ESI 高引用论文 6 篇,被 SCI 引用 1500 次, xujiaqiang@shu.edu.cn。