

A Study on Solid Electrolyte Potentiometric CO Gas Sensor *

ZHONG Tie-gang, LIANG Xi-shuang, LIU Kui-xue, QUAN Bao-fu *

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: An electrochemical gas sensor was investigated for measuring CO using NASICON (sodium super ionic conductor) solid electrolyte as the ion conductive layer and Y_2O_3 as the sensing electrode. The results showed that the sensor exhibited well sensing characteristics to $(5 \sim 50) \times 10^{-6}$ CO. The sensitivity of the sensor to CO was -45 mV/decade at 400° . Also the sensor exhibited high selectivity and response-recovery performance to CO.

Key words: gas sensor; CO; solid electrolyte; Y_2O_3

EEACC:7230L

固体电解质电位型 CO 气体传感器的研究 *

钟铁钢,梁喜双,刘奎学,全宝富 *

(集成光电子国家重点实验室吉林大学实验区 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, Y_2O_3 为敏感电极研制了一种用于测定 CO 的电化学气体传感器。结果表明,器件对 $(5 \sim 50) \times 10^{-6}$ 范围内的 CO 具有较好的敏感特性。在 400° 下,器件对 CO 的灵敏度为 -45 mV/decade。并且器件对 CO 具有较高的选择性和良好的响应恢复特性。

关键词: 气体传感器; 一氧化碳; 固体电解质; 氧化钇

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2009)02-0187-03

一氧化碳(CO)是无色、无味气体,它对动物和人类具有高毒性^[1],日常生活中煤气泄露而导致的死亡事件时有发生。CO 达到 400×10^{-6} 体积分数时,经过 1~2 h 出现头痛、恶心;达到 1600×10^{-6} 体积分数时,20 min 后会感到头痛、头晕,经过 1h 就会导致死亡。因此,对 CO 的检测就成为国内外科学工作者的研究热点。

目前主要采用金属氧化物半导体传感器和电化学传感器对 CO 进行检测^[2-3]。近年来,由于固体电解质型传感器具有体积小、灵敏度高、响应恢复快、成本低等特点,而得到了广泛的关注。基于 NASICON 固体电解质和氧化物电极,如: Pr_6O_{11} - SnO_2 , $ZnSnO_3$, $Cd_3O_2SO_4$ 等,我们研究了对 H_2S ^[4], SO_2 ^[5], Cl_2 ^[6] 等有毒气体的响应。作为上述研究的扩展,本文以 NASICON 为离子导电层, Y_2O_3 为敏感电极制作了固体电解质气体传感器,研究其对

CO 的气敏性能。

1 实验

1.1 NASICON 材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备 NASICON 基体材料,所用的主要化学试剂为: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, NH_4OH , HNO_3 , $Si(OC_2H_5)_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ 等。制备过程在我们以前的工作中已有阐述^[5]。通过 Rigaku wide-angle X-ray diffractometer (D/max rA, using Cu K radiation at wavelength = 0.1541 nm) 型 X 射线衍射仪测定 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

器件的制作过程在我们以前的工作^[7]中有所描述。器件结构如图 1 所示。

本文采用 NASICON 为离子导电层,氧化钇为

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(60574096); 国家杰出青年基金(60625301); 吉林大学 985 工程 研究生创新基金资助(20080221)

收稿日期: 2008-09-10 修改日期: 2008-10-31

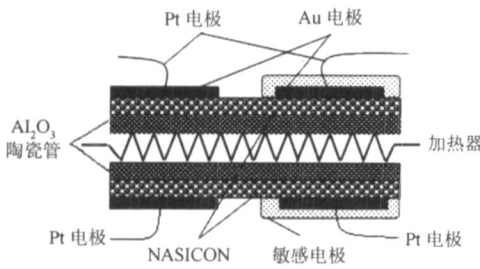


图1 器件结构剖面图

敏感电极来制作固体电解质甲苯气体传感器, 烧结温度分别为 500, 600, 700, 烧结时间 3 h。利用 TR 8652 型气敏元件特性测试仪及静态配气法来测试器件的气敏性能, 测试用样气是以市售标准气与洁净空气配制而成。

2 结果与讨论

2.1 NASICON材料的 XRD 分析

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析手段确定 NASICON 材料的晶体结构。图 2 所示为溶胶-凝胶法制备的 NASICON 材料的 XRD 谱图。从图中可以看出, 所制备的 NASICON 具有菱形结构。并且由谢乐公式估算出所制备的 NASICON 材料的平均粒径约为 22 nm。

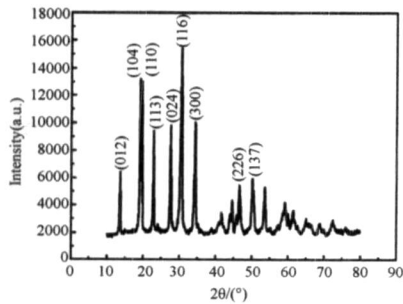


图2 NASICON材料的 XRD 谱图

2.2 烧结温度对器件性能的影响

图 3 所示为不同温度 (500, 600, 700) 烧结的器件对 CO 气体的灵敏度。器件在 500, 600, 700 下对 CO 的灵敏度分别为 - 24, - 45, - 22 mV/decade。可以看出 600 烧结的器件对 CO 具有最大的灵敏度。器件烧结温度为 600 较好。

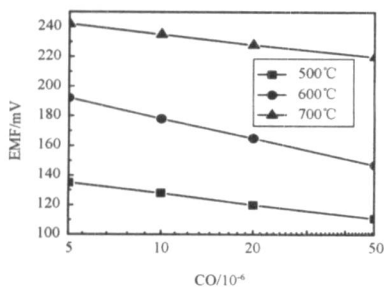


图3 不同烧结温度的器件对 CO 的灵敏度

2.3 工作温度对器件性能的影响

本文研究了器件在不同工作温度下对 CO 气体的灵敏度, 如图 4 所示。从图中可以看出, 器件在不同工作温度下的 EMF 值与 CO 气体的浓度呈现对数关系。并且器件在 350, 375, 400, 430 和 450 的工作温度下对 CO 气体的灵敏度分别为 - 20, - 38, - 45, - 28 和 - 25 mV/decade。

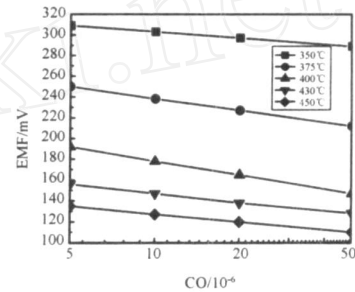


图4 不同工作温度下, 器件对 CO 的灵敏度

随着工作温度的增加, 器件的灵敏度变大。在 400 时, 灵敏度达到最大值。但工作温度继续增加, 灵敏度开始下降。这可能是由于在低温时, 大量的 CO 气体分子吸附到材料表面, 但只有一小部分参加反应, 工作温度的增加有利于化学反应的进行, 因此器件的灵敏度随工作温度的增加而增大。然而过高的工作温度更有利于材料表面 CO 气体的脱附, 材料表面气体分子数量下降, 器件的灵敏度降低。

2.4 器件的选择性

选择性是器件的重要参数之一。本文研究了在 400 工作温度下, 器件对 CO, NO₂, NO, Cl₂, H₂S, NH₃, SO₂ 和 H₂ 气体的敏感特性, 如图 5 所示。器件对浓度均在 (5 ~ 50) × 10⁻⁶ 范围内的 CO, NO₂, NO, Cl₂, H₂S, NH₃, SO₂ 和 H₂ 的灵敏度分别为 - 45, 12, 5, 5, - 24, - 31, - 20, - 21 mV/decade。可见器件对于 CO 气体具有较高的选择特性。

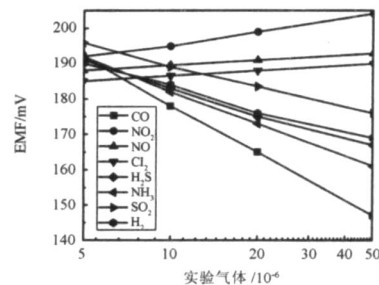


图5 器件的选择性

2.5 器件的响应恢复特性

本文研究了器件的响应-恢复特性。按通常 90% 定义响应恢复时间, 器件对 (5, 10, 20, 50) × 10⁻⁶ CO 气体的响应时间分别为 25, 22, 20, 18 s, 恢

复时间分别为 16,22,25,39 s。器件具有较好的响应恢复特性。

2.6 器件的稳定性测试

稳定性是器件能否用于实际的重要参数。本文研究了器件在 30 d 内对 CO 气体的灵敏度,如图 6 所示。

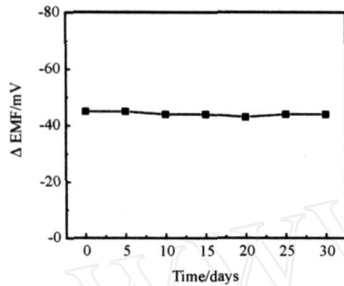


图 6 器件的稳定性

从图中可以看出,器件的灵敏度在 30 天内的变化小于等于 3 mV。因此器件具有一定的短期稳定性。

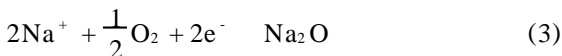
2.7 器件敏感机理的分析

由上述所知,器件的 EMF 值与 CO 浓度的对数呈现良好的线性关系。依据 Lu 等人提出的混成电位^[7]的敏感机制,器件的敏感机理如下。在此,NASICON 起到了离子导电层的作用,而氧化钇起到了很好的催化作用。

器件可以表示成如下的电化学电池:



在此电池上发生 CO 及 O₂ 的电化学反应式(2)及式(3)



这两个电化学反应在敏感电极处构成一个局部的化学电池。当反应式(2)和式(3)的速率相等时,它们达到一个动态的平衡。此时,在敏感电极处的电极电势被称为混成电位^[7]。参照文献[7]中同样的方法,处理反应式(2)和式(3)可以得到如下的方程:

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

其中,C_{CO₂}和 C_{CO}为 O₂和 CO 的浓度,E₀,m 和 n 为常数。A 为与温度有关的常数。E_M为平衡状态下敏感电极处的电极电位。当氧气浓度一定时,混成电位随着 CO 气体浓度的对数呈线性变化,如反应式(5)所示。

$$E_M = E_0 - mA \ln C_{\text{CO}} \quad (5)$$

其中,

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

反应式(5)可以很好的解释图 4 中的线性关系。

3 结论

以 NASICON 为离子导电层,氧化钇为敏感电

极制作了固体电解质一氧化碳气体传感器。结果表明,器件的 EMF 值与 CO 气体浓度的对数呈现较好的线性关系。在 400 °C 时,器件对 (5 ~ 50) × 10⁻⁶ 浓度范围内的 CO 的灵敏度为 - 45 mV/decade。并且器件对 CO 具有良好的响应-恢复特性,器件对体积分数为 5,10,20,50 × 10⁻⁶ CO 气体的响应时间分别为 25,22,20,18 s,恢复时间分别为 16,22,25,39 s。在 400 °C 下,器件对浓度均在 (5 ~ 50) × 10⁻⁶ 范围内的 CO,NO₂,NO,Cl₂,H₂S,NH₃,SO₂和 H₂的灵敏度分别为 - 45,12,5,5,- 24,- 31,- 20,- 21 mV/decade,器件具有较好的选择性。

参考文献:

- [1] 日本健康住宅促进协会. 空气、环境与人[M]. 彭斌,译. 北京:科学出版社,2000:22-24.
- [2] 杨邦朝,段建华. 一氧化碳传感器的应用与进展[J]. 传感器技术,2001,20(12):1-4.
- [3] 孙成文,王鹏,王梅东等. 测空气中微量 CO 的 Pt/YSZ 电位型传感器[J]. 传感技术学报,1995,(4):16-21.
- [4] Liang Xishuang, He Yuehua, Fengmin Liu et al. Solid-State Potentiometric H₂S Sensor Combining NASICON with Pr₆O₁₁-Doped SnO₂ Electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 125: 544-549.
- [5] Zhong Tiegang, Quan Baofu, Liang Xishuang et al. SO₂-Sensing Characteristics of NASICON Sensors with ZnSnO₃ Sensing Electrode[J]. Materials Science and Engineering B, 2008, 151: 127-132.
- [6] Liang Xishuang, Liu Fengmin, Zhong Tiegang et al. Chlorine Sensor Combining NASICON with CaMg₃(SiO₃)₄-Doped CdS Electrode[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1636-1640.
- [7] Lu G, Miura N, Yamazoe N, High-Temperature Sensors for NO and NO₂ Based on Stabilized Zirconia and Spinel-Type Oxide Electrodes[J]. Mater. Chem, 1997, 7: 1445-1449.



钟铁钢(1984-),男,汉族,吉林农安人,博士,从事气体传感器的研究工作, gangtie1984@126.com



全宝富(1945-),男,汉族,辽宁辽中人,教授,从事传感器研究工作, Quanbf@mail.jlu.edu.cn