

## Study on Characteristics of NASICON Solid-Electrolyte H<sub>2</sub>S Gas Sensor\*

ZHONG Tie-gang, LIANG Xi-shuang, LIU Feng-min, QUAN Bao-fu\*, LU Ge-yu

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

**Abstract:** NASICON (sodium super ionic conductor) solid-electrolyte and Ni/Ti compound oxide materials were prepared by sol-gel method. And solid-electrolyte H<sub>2</sub>S gas sensor was fabricated with NASICON as the ion electric layer and Ni/Ti compound oxide as the sensing electrode. The sensor using Ni/Ti compound oxide as the sensing electrode exhibited well sensing performances to  $1 \cdot 10^{-6} \sim 100 \cdot 10^{-6}$  H<sub>2</sub>S at 260-380°C. The sensitivity (slope) of the sensor was  $-72.4$  mV/decade at 320°C. Also the sensor exhibited well selectivity, resistance against water humidity and response-recovery characteristics. The response time of the sensor to  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $50 \cdot 10^{-6}$  H<sub>2</sub>S was 10 s, 4 s and recovery time was 20 s, 40 s, respectively. At last the sensing mechanism of the sensor was investigated.

**Key words:** gas sensor; solid-electrolyte; H<sub>2</sub>S; Ni/Ti compound oxide

EEACC:7230L

## 固体电解质硫化氢气体传感器的特性研究\*

钟铁钢, 梁喜双, 刘凤敏, 全宝富\*, 卢革宇

(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:** 采用溶胶-凝胶法制备 NASICON(钠离子导体)固体电解质及镍/钛复合氧化物材料。并以 NASICON 为离子导电层, 镍/钛复合氧化物为敏感电极制作固体电解质硫化氢气体传感器。在 260-380°C 温度范围内, 以镍/钛复合氧化物为敏感电极制作的器件对  $1 \cdot 10^{-6} \sim 100 \cdot 10^{-6}$  硫化氢具有良好的敏感特性。在 320°C 时器件的灵敏度(斜率)为  $-72.4$  mV/decade。并且器件具有良好的选择性、抗湿性及响应恢复特性。器件对  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $50 \cdot 10^{-6}$  硫化氢的响应时间为 10 s, 4 s 和 20 s, 40 s。最后对器件的敏感机理做了分析。

**关键词:** 气体传感器; 固体电解质; 硫化氢; 镍/钛复合氧化物

**中图分类号:** TP212.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-1699(2008)10-1674-04

硫化氢是一种具有臭鸡蛋气味和有毒的气体。它的泄露会对人们的生活产生巨大的危害。因此, 对其进行快速而准确的检测具有重要的意义。目前, 检测硫化氢的传感器主要有基于半导体氧化物(SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>)的电导型气体传感器<sup>[1-3]</sup>和电化学传感器<sup>[4-5]</sup>。

我们已经利用 NASICON 和氧化物电极制作了固体电解质硫化氢传感器<sup>[6]</sup>, 研究表明以氧化锆掺杂的氧化锡为敏感电极的器件对硫化氢具有良好的敏感特性。并且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, 近年来得

到了广泛的关注。基于以上的工作, 本文利用一种新的敏感电极材料(镍/钛复合氧化物)制作基于 NASICON 固体电解质的混成电位型硫化氢气体传感器。研究表明, 以镍/钛复合氧化物为敏感电极的器件对硫化氢具有良好的敏感特性。并对敏感机理做了必要的分析。

### 1 实验

#### 1.1 材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备 NASICON 和镍/钛复合

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(60574096)

收稿日期: 2008-06-02 修改日期: 2008-06-22

氧化物。制备 NASICON 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有所阐述<sup>[5]</sup>,在此不再详细描述。制备过程中注意控制好滴定  $NH_4OH$  的速度和硝酸回溶过程中的 PH 值以及硅胶的配置。溶胶烘干后得到干凝胶,经过  $500^\circ C$  预烧 4 h 后,再在  $1000^\circ C$  高温下焙烧 12 h 制得 NASICON 粉体材料。制备镍/钛复合氧化物所用的主要试剂为:钛酸四丁酯,氯化亚镍,无水乙醇,乙酰丙酮。其中无水乙醇为溶剂,乙酰丙酮为分散剂。制备过程中采用  $80^\circ C$  水浴加热 2 h 制得透明溶胶,之后放入  $80^\circ C$  烘箱中 12 h 得到干凝胶,最后在烧结炉中  $600^\circ C$  烧结 3 h 得到镍/钛复合氧化物材料。

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<sup>[6]</sup>中有所描述,器件结构如图 1 所示。采用 NASICON 为离子导电层,镍/钛复合氧化物为敏感电极来制作固体电解质硫化氢气体传感器,烧结温度分别为  $500, 600, 700^\circ C$ ,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,测试用硫化氢是以硫化氢标准气与洁净空气配制而成。

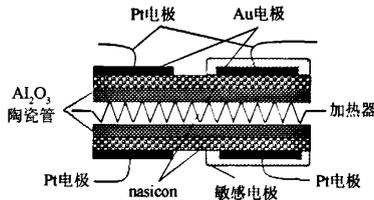


图 1 器件结构剖面图

2 结果与讨论

2.1 NASICON 材料的 XRD 分析

采用 Rigaku wide-angle X-ray diffractometer (D/max rA, using  $Cu K\alpha$  radiation at wavelength  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ) 型 X 射线衍射仪测定材料的晶体结构和估算材料晶粒大小。

图 2 为溶胶-凝胶法制备的 NASICON 材料的 XRD 谱图。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 3 为镍/钛复合氧化物材料的 XRD 谱图。与标准图谱对比,所制备的镍/钛复合氧化物具有金红石结构。由谢乐公式估算出所制备的材料平均粒径为 10 nm。

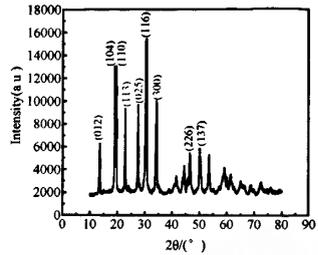


图 2 NASICON 材料的 XRD 谱图

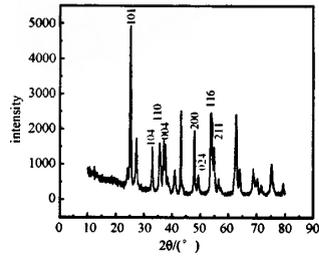


图 3 镍/钛复合氧化物的 XRD 谱图

2.2 硫化氢传感器的气敏特性分析

图 4 为不同镍/钛原子比(1:0,3,1,1,1,3,0:1)的复合氧化物材料制作的器件对硫化氢气体的灵敏度。由图可见,镍/钛原子比为 1:3 的复合氧化物为敏感电极制作的器件对硫化氢的灵敏度最高。

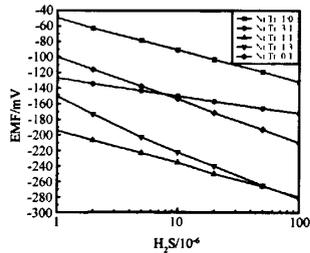


图 4 镍/钛不同原子比的复合氧化物材料为敏感电极制作的器件对硫化氢的灵敏度

图 5 为不同温度( $500, 600, 700^\circ C$ )烧结的器件对硫化氢气体的灵敏度。从图中可以看出  $600^\circ C$  烧结的器件对硫化氢具有最大的灵敏度。

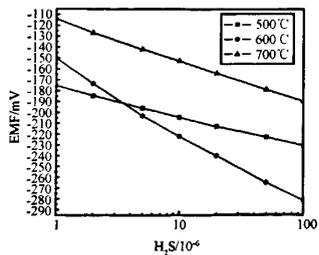


图 5 不同温度烧结的器件对硫化氢的灵敏度

工作温度对器件的灵敏度具有较大的影响。图 6 为器件在不同工作温度下对硫化氢气体的灵敏

度。从图中可以看出,器件在不同工作温度下的EMF值与硫化氢气体浓度的对数呈现线性关系。并且器件在260,320和380℃的工作温度下对硫化氢气体的灵敏度分别为-53.5,-72.4和-48.8 mV/decade。随着工作温度的增加,器件的灵敏度变大。在320℃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,大量的气体分子吸附到材料表面,但只有一小部分能量高的分子参加反应,温度升高有利于化学反应的进行,故灵敏度随着温度的升高而增大。但温度过高时,有利于材料表面气体的脱附,参加反应的硫化氢浓度减少,灵敏度不断的下降。因此器件的最佳工作温度为320℃。

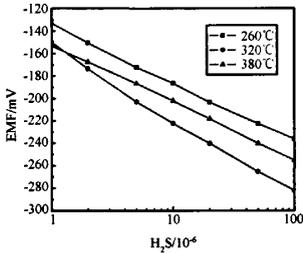


图6 器件在不同工作温度下对硫化氢的灵敏度

选择性是器件的重要参数之一。图7为320℃工作温度下,器件对H<sub>2</sub>S, HCHO, NO<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub>和C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>气体的灵敏度。

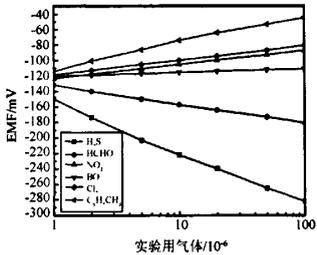


图7 器件的选择特性

器件对H<sub>2</sub>S, HCHO, NO<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub>和C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>气体的灵敏度分别为-72.4,-25.5,18.4,5.0,18.9,40.4 mV/decade。器件对其它气体的灵敏度要远小于对硫化氢的灵敏度,器件具有较好的选择性。

环境湿度会对器件特性产生一定的影响。图8为器件在不同湿度(0%,45%,80% RH)下对硫化氢气体的灵敏度。从曲线斜率可以看出器件在不同湿度下对硫化氢的灵敏度的变化不大。只是EMF值有一定的漂移。

通常,元件接触被测气体后,以电位达到变化值的90%所需的时间为响应时间,定义为t<sub>r1</sub>;元件脱离被测气体后,以电位恢复到变化值的90%所需的

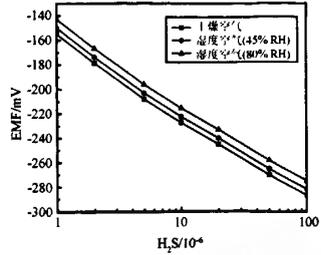


图8 器件在不同湿度下对硫化氢的灵敏度

时间为恢复时间,定义为t<sub>r2</sub>。图9为器件对5×10<sup>-6</sup>,20×10<sup>-6</sup>,50×10<sup>-6</sup>硫化氢气体的响应-恢复特性。器件对5×10<sup>-6</sup>,20×10<sup>-6</sup>,50×10<sup>-6</sup>硫化氢气体的响应时间分别为10 s,8 s,4 s,恢复时间分别为20 s,28 s,40 s。可见,器件具有快速的响应恢复特性。

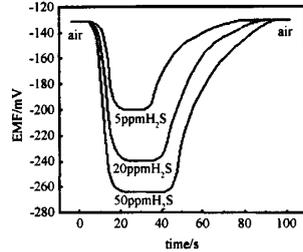


图9 器件的响应恢复特性

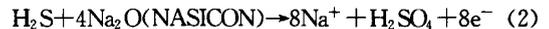
### 2.3 器件敏感机理的分析

由上述所知,器件的EMF值与硫化氢浓度的对数呈现良好的线性关系。可以利用Lu等人提出的混成电位理论<sup>[7]</sup>解释本实验的敏感机理。NASICON起到了离子导电层的作用,而镍/钛复合氧化物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H<sub>2</sub>S及O<sub>2</sub>的电化学反应为式(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<sup>[7]</sup>。参照文献[6]中同样的方法,处理反应式(2)和式(3)可以得到如下的方程

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

其中,C<sub>O<sub>2</sub></sub>和C<sub>H<sub>2</sub>S</sub>为O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的浓度,E<sub>0</sub>,m和n为常数。A在固定温度下为常数,E<sub>M</sub>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  $H_2S$  气体浓度的对数呈线性变化, 如反应式(5)所示。

$$E_M = E'_0 - mA \ln C_{H_2S} \quad (5)$$

其中,

$$E'_0 = E_0 + nA \ln C_{O_2} \quad (6)$$

反应式(5)可以很好的解释图 4 中的实验结果。

### 3 结论

以 NASICON 为离子导电层, 镍/钛复合氧化物为敏感电极制作了固体电解质硫化氢气体传感器。器件 EMF 值的变化与硫化氢气体浓度的对数呈现良好的线性关系。在  $320^\circ\text{C}$  时, 器件对  $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$  浓度范围内的硫化氢的灵敏度为  $-72.4 \text{ mV/decade}$ 。并且器件对硫化氢具有良好选择性、抗湿特性及快速的响应-恢复特性, 器件对体积分数为  $5 \times 10^{-6}$ ,  $50 \times 10^{-6}$  的硫化氢的响应时间分别为 10 s, 4 s, 恢复时间分别为 20 s, 40 s。

#### 参考文献:

- [1] Kong X, Li Y. High Sensitivity of CuO Modified  $\text{SnO}_2$  Nanoribbons to  $H_2S$  at Room Temperature[J]. Sens. Actuators B.



钟铁钢(1984-), 男, 吉林农安人, 博士, 从事气体传感器的研究工作, gang-tiel984@126.com

2005, 105, 449-453.

- [2] Li J, Wang Y, Gao X, Ma Q, Wang L, Han J.  $H_2S$  Sensing Properties of the  $\text{SnO}_2$ -Based Thin Films[J]. Sens. Actuators B. 2000, 65, 111-113.
- [3] Ionescu R, Hoel A, Granqvist C G, Llobet E, Heszler P. Low-Level Detection of Ethanol and  $H_2S$  with Temperature-Modulated  $\text{WO}_3$  Nanoparticle Gas Sensors[J]. Sens. Actuators B. 2005, 104, 132-139.
- [4] Miura N, Yan Y, Lu G, Yamazoe N. Sensing Characteristics and Mechanism of Hydrogen Sulfide Sensor Using Stabilized Zirconia and Oxide Sensing Electrode[J]. Sens. Actuators B. 1996, 34, 367-372.
- [5] Chun Yu, Yujiang Wang, Kaifeng Hua, Wei Xing, Tianhong Lu, Electrochemical  $H_2S$  Sensor with  $H_2SO_4$  Pre-Treated Nafion Membrane as Solid Polymer Electrolyte[J]. Sensors and Actuators B. 2002, 86, 259-265.
- [6] Xishuang Liang, Fengmin Liu, Tiegang Zhong, Baofu Quan, Geyu Lu, Solid-State Potentiometric  $H_2S$  Sensor Combining NASICON With  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Doped  $\text{SnO}_2$  Electrode[J]. Sensors and Actuators B. 2007, 125, 544-549.
- [7] Lu G, Miura N, Yamazoe N. High-Temperature Sensors for NO and  $\text{NO}_2$  Based on Stabilized Zirconia and Spinel-Type Oxide Electrodes[J]. Mater. Chem. 1997, 7, 1445-1449.



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