

锆基电位型 CO 传感器的制备及其响应性能研究

洪磊, 金涵, 孙寿通, 简家文*

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为提高 CO 传感器的灵敏度, 采用丝网印刷技术制备了一系列以钇稳定氧化锆为固体电解质、以 ZnO 材料中掺杂不同比例的 In_2O_3 为敏感电极、以 Pt 为参比电极的片式结构电位型 CO 传感器, 并于特定的工作条件下测试其对不同气体组分的响应性能. 结果表明, 当掺杂比例为质量分数 0.3, 烧结温度为 1200°C 且工作温度为 500°C 时, 传感器对 CO 气体的响应值最大, 达到 -59 mV , 接近未掺杂前的 2 倍, 传感器的灵敏度有很大提高. 并为阐述传感器的敏感机理, 开展了相应的材料结构表征(XRD/SEM)和电化学催化活性(阻抗谱)测试研究.

关键词: 电位型 CO 传感器; 敏感电极; 掺杂比例; 响应值; 敏感机理

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2015) 03-0019-05

随着现代交通的迅猛发展, 汽车尾气的过量排放, 人为地向大气中排放的 CO 气体越来越多, 给人类健康带来了极大危害. CO 气体主要通过呼吸进入人体, 它们与血红蛋白结合能力要比 O_2 大 200~300 倍, 所以 CO 进入血液后, 会使血液输氧能力降低甚至失去输氧能力, 导致人体缺氧; 轻度中毒有头痛、恶心等症状, 严重时则昏迷、痉挛甚至死亡^[1-2].

因此, 控制汽车尾气中 CO 的排放已成为环境保护刻不容缓的工作. 基于钇稳定氧化锆(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)固体电解质的全固态电化学型 CO 传感器由于能对汽车尾气中 CO 含量简便快速地实时监测, 因而受到了广泛的关注^[3-5].

目前, 传统的 CO 传感器通常采用 ZnO、CdO、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 ZnCr_2O_4 等作为敏感电极材料, 取得了很多令人可喜的成果, 但此类传感器的灵敏度不是很高, 同时由于碳氢化合物的存在对 CO 气体的响应造成极大干扰, 传感器的选择性也较差^[6-9]. 笔者采用 In_2O_3 掺杂 ZnO 材料(比例为质量分数 0.1~0.5)作为敏感电极来制备锆基电位型 CO 传感器, 相比单一的 ZnO 材料, 在大大提高传感器灵敏度的同时, 一定程度上还提高了传感器的选择性.

1 实验

1.1 传感器制备

选用流延法制备的尺寸为 $6.3\text{ mm} \times 6.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 、钇摩尔分数为 8%的氧化锆生瓷片, 在空气环境中, 于 400°C 排胶 2 h 后, 在高温 1450°C 下烧结 2 h, 形成 YSZ 基片.

将 ZnO(分析纯)粉末(一般为 10 mg)掺入 In_2O_3 粉末(比例为质量分数 0.1~0.5, 0.1 递增), 再与松油醇浆料(由松油醇+乙基纤维素配制)按照 1:1 配比于玛瑙研钵中, 混合并研磨均匀, 采用丝网印刷技术将其印刷在 YSZ 基片的某一侧, 点上少许铂(Pt)浆(TR27905 型, 日本田中贵金属工业株式会社), 并引出 Pt 丝作为敏感电极(Sensing Electrode, SE). 然后, 将铂浆与松油醇浆料按照 2:1 的配比, 依据同样方法制备出参比电极(Reference Electrode, RE). 最后, 放入干燥箱中于 140°C 下烘干 1 h 后, 置于

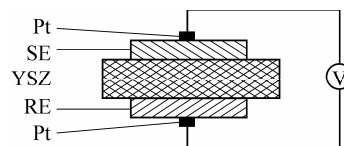


图1 传感器样品结构示意图

收稿日期: 2015-01-05.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(61471210); 浙江省科技厅重大科技专项重点工业项目(2011C16037); 宁波市自然科学基金(2013A610002).

第一作者: 洪磊(1990-), 男, 安徽合肥人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 锆基气敏传感器. E-mail: hongshaolong@126.com

*通信作者: 简家文(1967-), 男, 河南淮滨人, 教授, 主要研究方向: 气体敏感材料. E-mail: jianjiawen@nbu.edu.cn

高温炉中, 于 1 000~1 300 °C 烧结 2 h 后取出, 得到如图 1 所示的传感器样品。

1.2 传感器测试

采用 X 光衍射仪(XRD, Bruker AXS D8, Germany)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800, Japan)分别对制备好的样品进行晶体结构和表面形貌的表征。

选用体积分数为 50% O_2 +余 N_2 、 1000×10^{-6} CO (或 C_3H_8 、NO、 NO_2) + 余 N_2 及高纯 N_2 等几种标准气体, 利用质量流量控制器(MFC: D07-19BM, 北京七星华创电子股份有限公司)通过动态配气的方法可以实现 O_2 的体积分数保持在 5% 不变、不同体积分数 CO ($0 \sim 500 \times 10^{-6}$) 和余 N_2 的混合样气, 通入如图 2 所示的测试装置中。

传感器测试装置中, 进出气口的石英管位于管式高温炉中, 通过温控仪控制管式高温炉, 给放置在石英管中的传感器样品提供不同的测量温度 (400~600 °C)。测试时, 密闭连接好相关气路以防止外气干扰, 保持通入石英管中的样气流量恒定在 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过数字万用表测得各种浓度、各种温度下传感器的响应特性, 并在适当的温度下, 利用阻抗测试仪进行阻抗谱的测试。

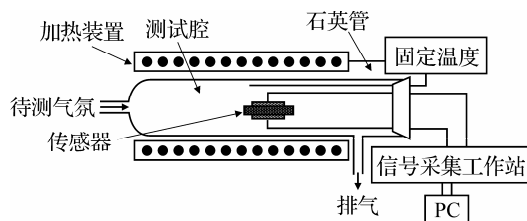
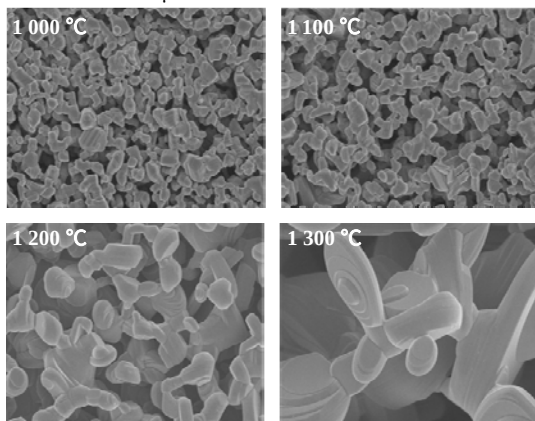


图2 传感器测试装置

$\times 10 \text{ K}$ $\longleftrightarrow 2 \mu\text{m}$



(a) 敏感电极表面的 SEM 图谱

2 结果及讨论

2.1 理化测试结果分析

2.1.1 XRD 分析

图 3 是 ZnO 电极材料中掺杂不同比例的 In_2O_3 于 1 200 °C 下烧结制备而成的传感器样品的 XRD 图谱。可以看到, 单一 ZnO 材料的 XRD 图谱特征峰明显, 与 ZnO 标准卡(JCPDS 36-1451)相对照, 完全符合, 且物相单一, 没有杂相。而随着 In_2O_3 掺杂比例的提高, 开始出现新的特征峰, 经过与标准卡进行比对, 确定是 In_2O_3 (JCPDS 06-0415) 的特征峰, 但不够尖锐也不完整; 提高掺杂比例后会发现, 属于 In_2O_3 的特征峰个数增多, 而属于 ZnO 的个数减少, 但是没有新特征峰产生。由 XRD 图谱分析可得, 将 In_2O_3 掺入 ZnO 中, 在 1 200 °C 的烧结温度下, 没有产生杂相。

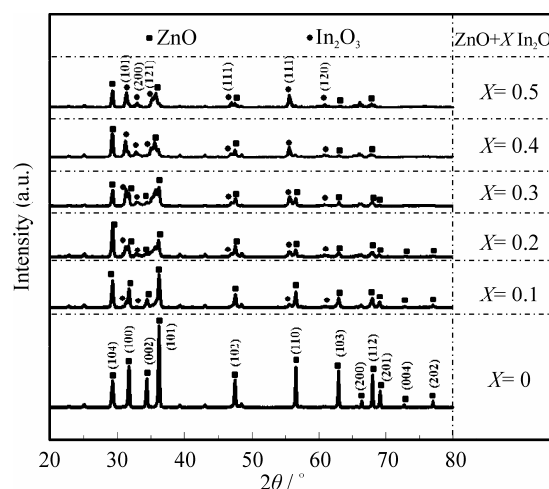
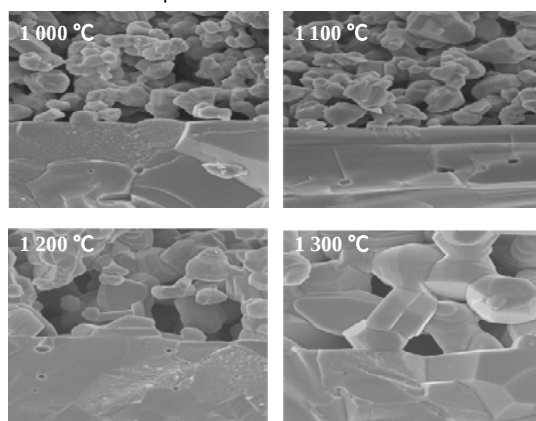


图3 传感器样品的 XRD 图谱

$\times 20 \text{ K}$ $\longleftrightarrow 1 \mu\text{m}$



(b) 横截面的 SEM 图谱

图4 传感器样品的 SEM 图谱

2.1.2 SEM 分析

以 ZnO 掺杂质量分数 0.3 的 In_2O_3 为敏感电极, 以 1 000~1 300 $^{\circ}\text{C}$ 为烧结温度制备传感器样品, 进行扫描电镜分析(SEM), 测试结果如图 4 所示. 其中, 图 4(a)为敏感电极表面的 SEM 图谱, 可以看到, 晶粒排列疏松, 呈 0.5~2 μm 大小不等的不规则多面体, 且随着烧结温度的升高, 晶粒的直径和晶粒间的孔隙都越来越大. 图 4(b)为横截面(敏感电极与 YSZ 接触面)的 SEM 图谱, 由图可见, 敏感电极与 YSZ 接触紧密且层次分明, 三相界面形成良好. 此外, 随着烧结温度的提高, 敏感电极与 YSZ 的接触越发致密, 三相界面越发明显.

2.2 传感器的响应特性

2.2.1 单一 ZnO 材料敏感电极

据文献报道^[2,4,6], 以 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的单一 ZnO 材料为敏感电极的传感器对 CO 气体有很好的响应. 笔者重复了他们的实验过程, 得到图 5 的结果. 由图可见, 维持 O_2 在体积分数 5% 不变, 调节目标气体的体积分数为 200×10^{-6} , 测试温度为 450~550 $^{\circ}\text{C}$, 此时 CO 气体的最大响应值只有 -38 mV, 并且随着温度的升高, 有小幅的下降. 另外, C_3H_6 气体对其造成了严重干扰(响应值最大有 -49 mV), 传感器的选择性较差.

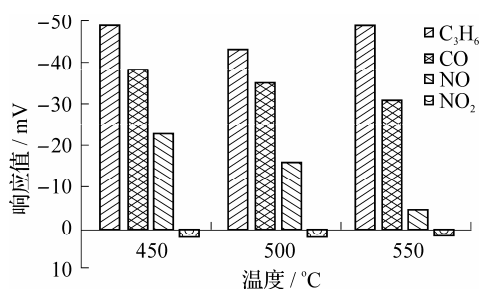
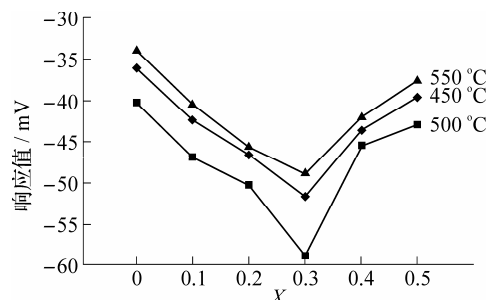


图5 传感器(ZnO 敏感电极)的响应

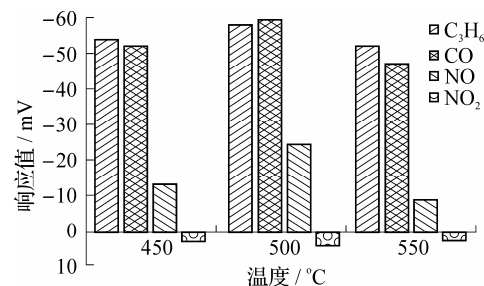
2.2.2 复合材料敏感电极及最佳掺杂比例

为提高传感器的灵敏度, 在 ZnO 材料中掺杂一定比例的 In_2O_3 材料(传感器的烧结温度依然是 1 200 $^{\circ}\text{C}$), 测试结果如图 6 所示. 其中, 图 6(a)为当 O_2 维持在体积分数 5% 不变, CO 体积分数为 200×10^{-6} , 测试温度为 450~550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 改变 ZnO 中掺杂 In_2O_3 的比例(质量分数 0~0.5)得到的传感器响应图. 结果表明, 最佳的掺杂比例为质量分数 0.3, 最佳的工作温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 此时传感器的响应值最大(达到 -59 mV), 接近未掺杂之前的 2 倍. 图 6(b)为

ZnO 中掺杂质量分数 0.3 的 In_2O_3 时, 在体积分数 5% 的 O_2 环境下, 传感器对体积分数为 200×10^{-6} 时各目标气体的响应. 可以看到, 虽然 C_3H_6 的干扰依然存在, 但较之未掺杂之前, 传感器的选择性显著提高.



(a) 不同掺杂比例下对 CO 气体的响应



(b) 最佳掺杂比例传感器对不同气体的响应

图6 传感器(复合材料敏感电极)的响应

2.2.3 最佳烧结温度

为探究最佳掺杂比例下传感器的最佳烧结温度, 特改变传感器制备时的烧结温度(1 000~1 300 $^{\circ}\text{C}$)以测量传感器的响应值, 结果如图 7 所示. 由图可见, 在体积分数 5% 的 O_2 、体积分数为 200×10^{-6} 的 CO 环境下, ZnO 中掺杂 In_2O_3 的比例为质量分数 0.3 时, 随着烧结温度的提高, 传感器对 CO 气体的响应值逐渐增大, 当烧结温度超过 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 则急剧减小, 即 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳掺杂比例(质量分数 0.3)下的最佳烧结温度, 此时传感器的响应值最大, 且 500 $^{\circ}\text{C}$ 依然为传感器的最佳工作温度.

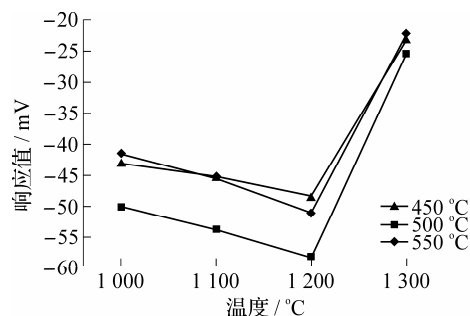
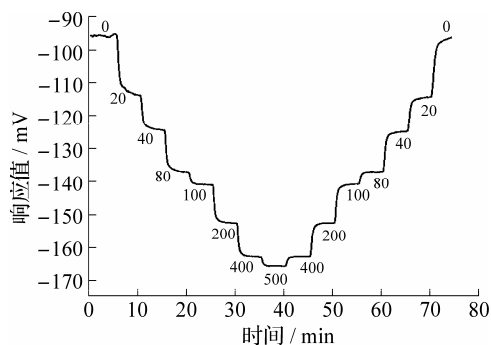


图7 不同烧结温度下对 CO 气体的响应

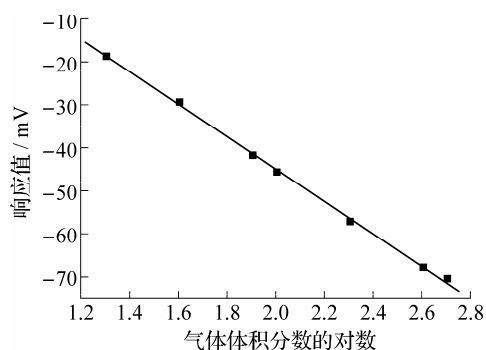
2.2.4 阶梯响应及线性曲线

为探究传感器样品(以最佳掺杂比例和最佳烧结温度制备)在高浓度的 CO 环境及最佳工作温度下的表现, 特改变 CO 的体积分数($0 \sim 500 \times 10^{-6}$), 得到传感器的阶梯响应曲线如图 8(a)所示. 结果表明, 随着通入的 CO 浓度逐渐变大, 传感器的响应值也快速增大, 当 CO 浓度趋于稳定时, 传感器表现出良好的电势平台; 而随着 CO 浓度又逐渐减小时, 传感器的电势又能较好的恢复. 可见传感器样品对 CO 气体的响应重复性较好.

图 8(b)为此传感器样品的响应值与 CO 气体体积分数的对数之间的关系图. 由图可见, 基本上每个点都在图中所画的直线上, 换言之, 传感器的响应值与 CO 气体浓度的对数之间存在较好的线性关系, 拟合公式为 $V = -40.08 \ln C + 34.27$, 式中, V 为传感器的响应值, C 是 CO 气体的体积分数.



(a) 传感器样品的阶梯响应曲线



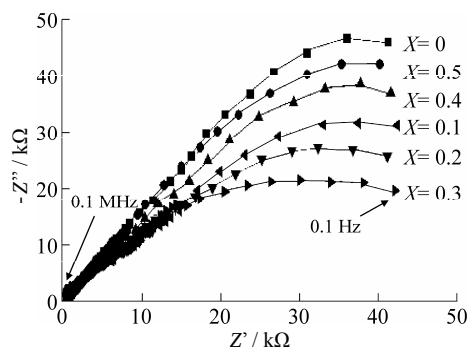
(b) 传感器响应与 CO 体积分数对数的关系

图 8 传感器样品的阶梯响应曲线及线性关系

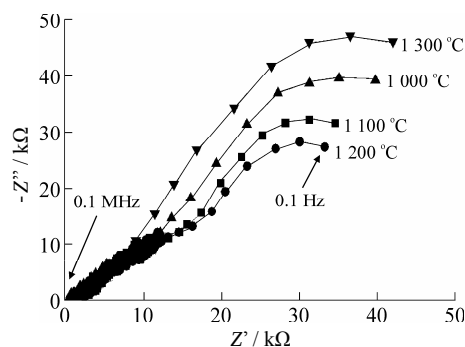
2.3 传感器的阻抗谱测试

图 9 为传感器样品在 500°C 、体积分数 5% 的 O_2 和体积分数为 200×10^{-6} 的 CO 环境下测得的传感器的阻抗谱. 其中, 图 9(a) 为 1200°C 烧结温度、不同掺杂比例(质量分数 $0 \sim 0.5$) 下探究掺杂比例的影响, 而图 9(b) 为同一掺杂比例(质量分数 0.3)、不同

烧结温度($1000 \sim 1300^\circ\text{C}$) 下探究烧结温度的影响. 结果显示, 这些传感器样品在 $0.1\text{ Hz} \sim 0.1\text{ MHz}$ 范围内的阻抗谱显示为一组半圆弧形, 根据文献[10-12]表明, 弧形收缩越大, 说明界面阻抗越小, 也就意味着反应界面的催化活性越高, 同时电子传输率也较大, 从而可以推断出某种气体在反应界面的反应较为剧烈, 响应信号也就较大. 因此, 半圆弧形收缩越大, 传感器的响应值就越高.



(a) 不同掺杂比例下传感器的阻抗谱



(b) 不同烧结温度下传感器的阻抗谱

图 9 传感器阻抗谱测试

此外, 由图 9 可见, 当固定烧结温度为 1200°C , 掺杂比例为质量分数 0.3 时的界面阻抗最小, 而当固定掺杂比例为质量分数 0.3, 烧结温度为 1200°C 时的界面阻抗最小. 根据上述分析可知, 此时传感器对 CO 气体的响应值最大. 即最佳掺杂比例为质量分数 0.3 和最佳烧结温度为 1200°C , 这与之前的测试结果完全吻合.

3 结论

采用丝网印刷技术制备了一系列以 YSZ 为固体电解质、以 ZnO 材料中掺杂不同比例(质量分数 $0.1 \sim 0.5$, 0.1 递增)的 In_2O_3 为 SE、以 Pt 为 RE 的片式结构电位型 CO 传感器, 并于体积分数为 5% 的

O₂、体积分数为 200×10^{-6} 的各气体、450~550 °C 温度等条件下测试了它们的响应性能, 并在选出最佳掺杂比例之后进行烧结温度变化(1 000~1 300 °C)对传感器性能影响的研究。结果表明, 当掺杂比例为质量分数 0.3, 烧结温度为 1 200 °C, 工作温度为 500 °C 时, 传感器对 CO 气体的响应值最大, 达到 -59 mV, 接近未掺杂之前的 2 倍。可见, 掺杂提高了传感器的灵敏度, 一定程度上也提高了传感器的选择性。另外, 笔者还从 XRD、SEM 及阻抗谱的角度对上述现象做出解释, 而对于如何消除 C₃H₆ 气体的干扰, 还有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Miura N, Raisen T, Lu Geyu, et al. Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes[J]. *Sensors and Actuators B*, 1998, 47:84-91.
- [2] Fergus J W. Solid electrolyte based sensors for the measurement of CO and hydrocarbon gases[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 122:683-693.
- [3] 王常珍. 固体电解质和化学传感器[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000:33-56.
- [4] Patil D R, Patil L A. Cr₂O₃-modified ZnO thick film resistors as LPG sensors[J]. *Talanta* 2009, 77:1409-1414.
- [5] 高建元, 简家文, 邹杰, 等. NiO 电极中 YSZ 添加量对 NO_x 传感器气敏性能的影响[J]. *传感技术学报*, 2011, 24(7):954-958.
- [6] Jin Han, Huang Youju, Jian Jiawen. Plate-like Cr₂O₃ for highly selective sensing of nitric oxide[J]. *Sensors and Actuators B*. 2015, 206:107-110.
- [7] 周贞, 简家文, 吴翔, 等. CO 气体对极限电流型氧传感器特性的影响[J]. *传感器与微系统*, 2012, 31(5):20-22.
- [8] Xiao Junjia, Chen Biaohua, Liang Xin, et al. NiO microspheres with tunable porosity and morphology effects for CO oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2011(1): 999-1005.
- [9] 高建元, 邹杰, 章东兴, 等. 氧气对 NO_x 传感器气敏特性的影响[J]. *传感技术学报*, 2010, 23(9):1215-1219.
- [10] 罗志安, 肖建中, 固态混合电势气体传感器的原理和应用[J]. *传感器世界*, 2005, 11(8):17-20.
- [11] Iio A, Ikeda H, Miura N, et al. Potentiometric YSZ-based oxygen sensor using BaFeO₃ sensing electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 11(48):134-137.
- [12] 简家文, 高建元, 邹杰. NiO/YSZ 结构 NO 传感器的敏感特性[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(6):1036-1041.

Research on Fabrication and Performance of Zirconia-based CO Sensor

HONG Lei, JIN Han, SUN Shou-tong, JIAN Jia-wen*

(Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: To improve the sensitivity of CO sensor, several plate structure potential sensors are prepared using screen-printing technology. The process is operated on yttria-stabilized zirconia, taking ZnO materials doped with different proportion of In₂O₃ as the sensing electrode and Pt as the reference electrode. The sensing characteristics of these sensors are evaluated under fixed conditions. The results indicate that the response reaches the largest in value with the doping ratio being 30 wt.%, sintering temperature being 1200 °C and working temperature being 500 °C, which reaches -59 mV, nearly twice as much as that before doped, suggesting the significantly improved sensitivity of the sensor. Finally, a series of characterization methods such as SEM, XRD as well as the evaluation of the electrochemical catalytic activity (refers to impedance spectroscopy) are adopted to establish the correlation between the microstructure of the SEs, based on which the working principle of the sensor is illustrated in detail.

Key words: potentiometric CO sensor; sensing-electrode; ping ratio; sponse value; the sensing mechanism

(责任编辑 章践立)