



引用格式:秦浩,王洋洋,杨永超,等.基于HTCC工艺的电化学NO₂气体传感器设计与测试[J].轻工学报,2019,34(4):59-63.

中图分类号:TP212 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.04.009

文章编号:2096-1553(2019)04-0059-05

基于HTCC工艺的电化学NO₂气体传感器设计与测试

Design and test of electrochemical NO₂ gas sensor based on HTCC technology

秦浩^{1,2},王洋洋¹,杨永超¹,刘智敏¹,佟勇³,徐海鑫³

QIN Hao^{1,2},WANG Yangyang¹,YANG Yongchao¹,LIU Zhimin¹,TONG Yong³,
XU Haixin³

1. 中国电子科技集团公司第四十九研究所,黑龙江哈尔滨 150001;
 2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院,黑龙江哈尔滨 150001;
 3. 陆军航空兵军事代表局驻哈尔滨军事代表室,黑龙江哈尔滨 150001
1. *The 49th Research Institute, China Electronic Technology Group, Harbin 150001, China;*
2. *College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;*
3. *Military Representative Office of Army Air Force in Harbin, Harbin 150001, China*

关键词:

HTCC 工艺; 电化学
NO₂ 气体传感器; 离子
液体; 响应特性

Key words:

HTCC technology;
electrochemistry NO₂
gas sensor; ionic liquid;
response characteristic

摘要:采用高温共烧陶瓷(HTCC)工艺,以氧化锆陶瓷、导电金属浆料、室温离子液体为主要原料,制作了一种电化学NO₂气体传感器,并对该传感器电极的电化学性能、传感器的输出和响应特性等进行了研究.结果表明:实验所用室温离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐适合作为该电化学NO₂传感器的电解液,适宜的工作电压为1.2 V;该传感器的检测范围为0~0.010%(体积分数)时,精度为1.5% FS;该传感器的响应时间(τ_{90})为25 s,优于传统腔室类电化学气体传感器.

收稿日期:2018-10-17

作者简介:秦浩(1983—),男,江苏省徐州市人,中国电子科技集团公司第四十九研究所高级工程师,主要研究方向为敏感材料及化学量传感器技术.

Abstract: An electrochemical NO₂ gas sensor was fabricated by using high temperature co-fired ceramic (HTCC) process with zirconia ceramics, conductive metal paste and room temperature ionic liquid as the main raw materials. The electrochemical performance of the sensor electrode and the output and response characteristics of the sensor were studied. The results showed that the room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis-trifluoromethylsulfonyl imide salt used in the experiment was suitable as the electrolyte of the electrochemical NO₂ gas sensor, and the suitable working voltage was 1.2 V; when the detection range of the sensor was 0 ~ 0.010% (volume fraction), and the accuracy was 1.5% FS. The response time (τ_{90}) of the sensor was 25 s, which was superior to the traditional chamber electrochemical gas sensor.

0 引言

NO₂ 是导致环境污染的因素之一,对生态环境、大气环境、水体环境都会造成破坏,致使地表水酸化、臭氧层破坏、产生光化学烟雾,严重威胁人类的生存与健康^[1-2]. NO₂ 主要来源于高温燃烧过程中废气的释放,如机动车尾气、锅炉废气的排放等^[3]. 常用的 NO₂ 气体检测方法有光学法、质谱法、气体传感器检测等^[4]. 这些检测方法普遍存在仪器体积大、测量易受环境因素干扰、功耗大、测量精度低的问题. 电化学 NO₂ 气体传感器由于具有环境适应性好、体积小、功耗低、易集成等优点,具有广阔的应用空间^[5-7]. 但目前市售的 NO₂ 气体传感器均为腔室结构,存在体积大不易集成、响应时间长、使用寿命短、电解液易干涸的问题^[8-13].

HTCC 工艺是在生瓷带上利用激光打孔、微孔注浆、精密导体浆料印刷等工艺制出所需要的电路图形,然后叠压在一起,烧结制成三维空间电子元器件或传感器的一种元器件制作工艺. 该工艺具有制作简单、产品一致性好、体积小、易集成的优点,用于电化学气体传感器的制造具有广阔的应用前景. 目前 HTCC 工艺在传感器领域比较成熟的应用是用于制造汽车氧传感器,鲜见将该工艺用于 NO₂ 气体传感器制作方面的报道. 鉴于此,本文拟采用 HTCC 工艺,选取贵金属 Au 作为催化电极材料,选用多孔金浆料印刷参比电极、工作电极和辅助电极,以 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐作

为电解液材料,氧化锆陶瓷作为多孔层材料,制作电化学 NO₂ 气体传感器,并对该传感器进行电化学性能、输出特性和响应特性分析,以期解决传统腔室类电化学气体传感器存在的问题.

1 主要材料与仪器

主要材料: 1901 - Au 型多孔金浆料、5574 氧化锆多孔浆料,美国 ESL 公司产;室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(纯度 99%),上海成捷公司产.

主要仪器: INSPECT - S50 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司产; Autolab 302N 型电化学工作站,瑞士万通公司产.

2 传感器的设计与制作

图 1 为电化学 NO₂ 气体传感器的结构图. 本文设计的电化学 NO₂ 气体传感器为三电极结构,有工作电极、辅助电极和参比电极. 采用无膜式电解池结构,被测气体可直接接触到电极,在辅助电极/电解液/NO₂ 气体三相界面上发生电化学还原反应:

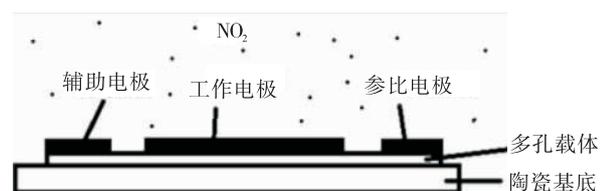
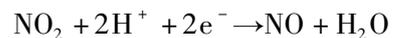
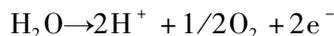


图 1 电化学 NO₂ 气体传感器结构图

Fig. 1 Structure diagram of electrochemical NO₂ gas sensor

同时在对电极上 H₂O 失去电子发生氧化反应:



总反应为



本实验设计的传感器制作步骤如下.

1) 采用丝网印刷的方法在氧化铝生瓷片表面印刷多孔氧化锆陶瓷层,厚度为 20 μm,获得用于支撑电解液的多孔载体层(烧结固化前),并使用铂浆料印刷电极引出端.

2) 将第一步印好的多孔层、电极引出端、陶瓷基底高温共烧成型,获得多孔层结构用于固载电解液.

3) 在各电极引出端焊接引线.

4) 采用丝网印刷的方式在多孔载体层表面相应位置印刷 Au 作为工作电极、对电极和参比电极,获得完整的传感器电解池结构,其尺寸为 10 mm × 10 mm.

5) 使用移液器量取 0.4 μL 的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐作为电解液,滴加并渗透进多孔层内. 图 2 为电解池样品的片式结构设计,其机制在于实现 NO₂ 传感器的微型化与易集成化.

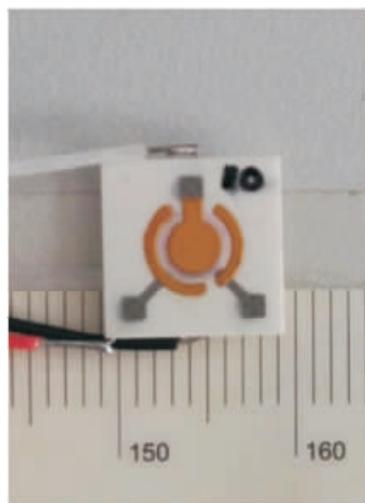


图 2 电解池样品

Fig. 2 Sample of electrolytic cell

3 传感器性能测试与讨论

3.1 传感器性能测试方法

采用扫描电子显微镜对传感器电极表面的微观形貌进行测试:工作电压为 20 kV;利用电化学工作站对电化学 NO₂ 气体传感器的输出性能进行测试:循环伏安曲线(CV)扫描电压范围为 0.2 ~ 2.5 V,扫描速率为 0.01 V/s;电流输出特性曲线扫描电压 1.2 V,采样频率 120 次/min.

3.2 传感器电极表面微观形貌分析

图 3 为 Au 电极表面的 SEM 图. 由图 3 可以看出,Au 电极表面疏松多孔且无团聚,比表面积大,这使得被检测气体与催化电极的接触面积较大,能有效提高催化效率,有利于电化学反应的进行. 同时,NO₂ 在多孔结构 Au 电极内的扩散较快,提高了电极反应速率,缩短了响应时间.

3.3 传感器电极的电化学性能分析

图 4 为 Au 电极在 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐电解液中对 NO₂ 气体的循环伏安曲线. 由图 4 可以看出,实验使用的电解液电化学窗口较宽,1.5 V 以内未发生明显电解,说明该离子液体电化学性能较稳定. 当工作电压为 1.2 V 左右时,NO₂ 在电解液系内出

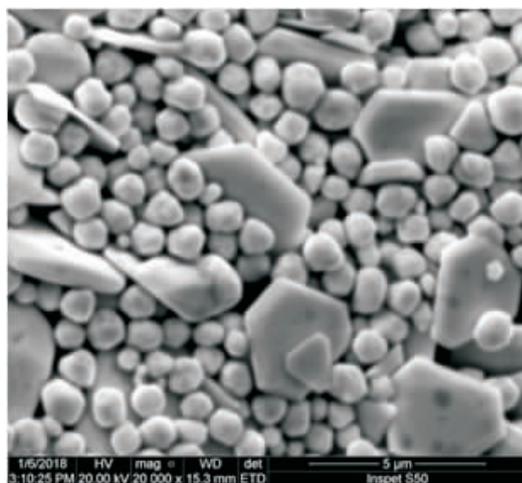


图 3 Au 电极表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of Au electrode surface

现了明显的氧化峰,说明在 1.2 V 时电解池体系内发生了明显的电化学反应,即在 Au 电极的催化下 NO₂ 在 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐中的电解电位为 1.2 V,该离子液体适合作为电化学气体传感器的电解液,同时因室温离子液体不易干涸,可延长传感器的使用寿命. 本文设计的 NO₂ 传感器采用恒压供电,故选定其工作电压为 1.2 V.

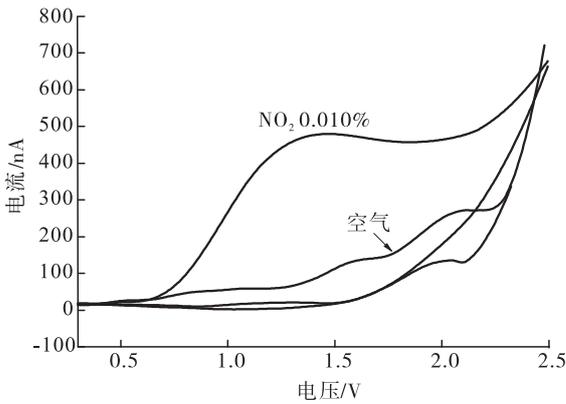


图 4 Au 电极在 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐电解液中
对 NO₂ 的循环伏安特性曲线

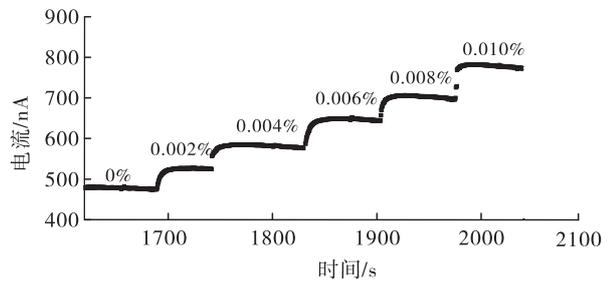
Fig. 4 Cyclic voltammetric characteristics of porous Au electrode for nitric oxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis-trifluoromethylsulfonil imide salt

3.4 传感器电流输出特性分析

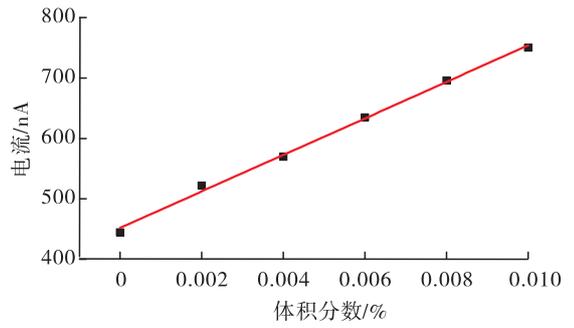
图 5 为电化学 NO₂ 气体传感器的电流特性输出曲线. 由图 5 可以看出,随着 NO₂ 体积分数的增加,该传感器的输出电流逐渐增大. 经计算电化学 NO₂ 气体传感器的工作方程为 $y = 2.99x + 471.54$,精度为 1.5% FS,传感器线性输出较好.

3.5 传感器响应特性分析

本文选取 τ_{90} 为传感器的响应时间,即从通入 NO₂ 气体开始,到传感器输出达到上限 (R_g) 的变化量的 90% 所用的时间. 图 6 为 NO₂ 体积分数为 0.010% 下电化学 NO₂ 气体传感器的响



a) 时间-输出电流曲线



b) 工作直线

图 5 电化学 NO₂ 气体传感器的电流输出特性曲线

Fig. 5 Current output characteristic curve of electrochemical NO₂ gas sensor

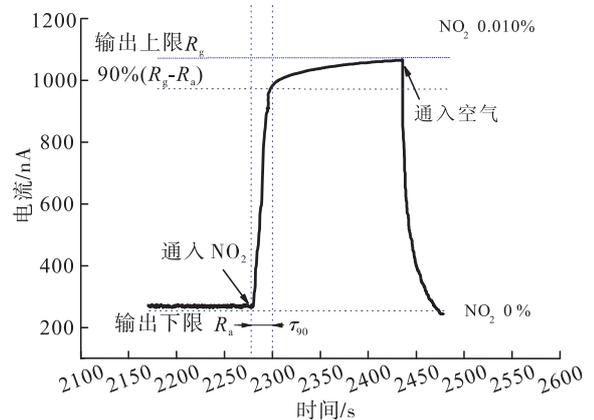


图 6 电化学 NO₂ 气体传感器响应-恢复曲线

Fig. 6 Response-recovery curve of electrochemical NO₂ gas sensor

应-恢复时间曲线. 由图 6 可以看出,该传感器的响应时间 (τ_{90}) 为 25 s, 优于传统腔室类电化学气体传感器^[14]. 这是由于本文设计的电化学 NO₂ 气体传感器的电解池为无膜开放式结构,被测气体可直接与 Au 电极表面接触,无传统腔室结构的电化学气体传感器气体在透气膜中

扩散的过程,从而提高了响应速度,缩短了响应时间.

4 结论

本文以氧化锆陶瓷、导电金属浆料、室温离子液体为主要原料,设计制做了一种基于 HTCC 工艺的电化学 NO₂ 气体传感器,通过对其电极电化学性能、输出特性和响应特性进行测试与分析发现,实验所用室温离子液体适合作为该电化学 NO₂ 气体传感器的电解液,同时因室温离子液体不易干涸,延长了传感器的使用寿命,传感器适宜的工作电压为 1.2 V;该传感器的检测范围为 0 ~ 0.010% (体积分数),精度为 1.5% FS;该传感器的响应时间 (τ_{90}) 为 25 s,优于传统腔室类电化学气体传感器.

本文设计的传感器解决了目前市售传感器使用寿命短、体积大不易集成等问题;同时,设计制作的开放式电解池结构,使该传感器具有灵敏度高、响应速度快、准确性好等优点.

参考文献:

- [1] 王成杨,李玉玲,丁文波,等. 基于 MEMS 工艺的 NO₂ 气体传感器研制[J]. 传感器与微系统,2018,37(7):81.
- [2] 王欣,赵文杰,张福君,等. 一种 AlN 基陶瓷微热板 NO₂ 气体传感器研究[J]. 传感技术学报,2018,31(6):866.
- [3] 李辉,高致慧,林伟豪,等. 温度对石墨烯 NO₂ 气体传感器的影响[J]. 传感器与微系统,2018,37(6):5.
- [4] 郑豪男,陈珍珍,施佩影,等. 基于微纳传感器的有毒有害气体检测方法研究[J]. 传感技术学报,2019,32(4):514.
- [5] 卞贺明,边超,佟建华,等. 用于氨氮检测的无透气膜安培型 NH₃ 微传感器及系统[J]. 纳米技术与精密工程,2012,10(2):120.
- [6] WASILEWSKI T, GEBICKI J, KAMYSZ W. Prospects of ionic liquids application in electronic and bioelectronic nose instruments [J]. Trends in Analytical Chemistry,2017,93:23.
- [7] TONIOLO R, BORTOLOMEAZZI R, SVIGELJ R, et al. Use of an electrochemical room temperature ionic liquid-based microprobe for measurements in gaseous atmospheres [J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2017,240:239.
- [8] MOYA A, GABRIEL G, VILLA R, et al. Inkjet-printed electrochemical sensors [J]. Since Direct,2017,3(1):29.
- [9] WAN H, YIN H Y, MASON A J. Rapid measurement of room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor using transient double potential amperometry [J]. Sensors and Actuators B:Chemical. 2017,242:658.
- [10] ZEVENBERGEN M A G, WOUTERS D, DAM V A. Electrochemical sensing of ethylene employing a thin ionic-liquid layer [J]. Analytical Chemistry,2011,83:6300.
- [11] OUDENHOVEN J F M, KNOBEN W, VAN SCHAIJK R. Electrochemical detection of ammonia using a thin ionic liquid film as the electrolyte [J]. Procedia Engineering, 2015, 120:983.
- [12] WEI D, IVASKA A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors [J]. Analytica Chimica Acta,2008,607:126.
- [13] 秦浩,王洋洋,杨永超,等. 开放式快响应电化学 NH₃ 传感器研制[J]. 传感器与微系统,2018,37(9):81.
- [14] 李冬梅,王荣,曹晓卫,等. 基于室温离子液体的电导型气体传感器[J]. 化学研究与应用,2009,21(6):843.