

文章编号:1671-6833(2013)06-0063-04

电流型氟化氢气体传感器的研究

薛永亮¹, 张永超², 张小水¹, 詹自力³, 古瑞琴¹, 谷永谦¹

(1. 郑州炜盛电子科技有限公司, 河南 郑州 450001; 2. 郑州测绘学校, 河南 郑州 450015; 3. 郑州大学
化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:研发了一种电流型电化学传感器用于空气中 HF 气体监控. 采用化学还原法合成了 Au 催化剂, 并利用 XRD、SEM 和 BET 对 Au 粉体进行了表征, 催化剂比表面积达到 $32.12 \text{ m}^2/\text{g}$. 利用丝网印刷技术制备传感器的气体扩散电极, 按照三电极结构装配成电流型电化学传感器, 并测试了传感器性能. 结果表明, 该传感器对 HF 的灵敏度大于 $1.2 \mu\text{A}$ ($0.89 \text{ mg}/\text{m}^3$ HF 中), 响应和恢复时间分别为 45 s 和 15 s, 同时传感器还具有较好的一致性、重复性和长期稳定性; 传感器完全满足对空气中低浓度 HF 气体的检测要求.

关键词:氟化氢; 纳米金; 电化学传感器

中图分类号: O657.3; TP212.2

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.016

0 引言

氟化氢(HF)是一种强腐蚀性气体,即使低浓度也会对人体造成严重伤害.目前,氟化物的测定方法主要分为两类:实验室分析方法和利用传感器在线监测.实验室较为常用的分析方法有化学滴定法、比色法、离子色谱法、氟离子选择电极法和光谱法^[1-3].实验室分析方法具有成熟且准确的优点,但是操作繁琐、时间长,不能在线检测大气环境中的 HF 浓度.氟化物在线监测是利用传感器进行实时监控技术的,而性能优良的气体传感器是实现在线监测的关键^[4-5].半导体金属氧化物气体传感器是应用最为广泛的气体传感器^[6].但其选择性差、受环境温湿度影响大、信号线性差等缺点,给准确地测量 HF 气体带来困难^[7];也有研究者将色谱分离柱和 SnO_2 传感器结合用以检测 HF,这会带来响应时间长的问题.电化学气体传感器具有信号线性范围宽、响应恢复快、稳定性好、测量精度高的优点,是气体传感器中的高端产品.

笔者研究的目的是开发一种低浓度 HF 气体检测的电流型电化学气体传感器,用于工作环境下空气中 HF 气体的自动检测和监控.笔者采用

化学还原法制备纳米金作为电极反应的催化剂,利用丝网印刷技术制备传感器电极,采用三电极结构制造电流型氟化氢传感器,并对其性能进行了测试.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氟化氢标准气体,大连大特气体有限公司; HAuCl_4 、柠檬酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;其他试剂均为分析纯,所用溶液均用二次蒸馏水配制.

DS05 型电化学传感器性能测试台用于测试传感器性能,郑州炜盛电子科技有限公司;日本电子 JSM-7500F 扫描电镜观测催化剂形貌和粒径,荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪对 Au 的晶型进行了分析;Nova4200e 比表面积分析仪用于催化剂的比表面积测定.

1.2 催化剂的制备

首先,将 10 mL 质量分数为 5% 的氯金酸加入到 1 000 mL 三口烧瓶中,用二次蒸馏水稀释至 470 mL,通入保护气 10 min,然后在水浴锅内加热至 80°C ,磁力搅拌,之后加入 30 mL 质量分数为 2% 的柠檬酸钠,不断搅拌,同时伴随有灰黑色沉

收稿日期:2013-05-08;修订日期:2013-07-28

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(2012-940)

作者简介:薛永亮(1981-),男,河南焦作人,郑州炜盛电子科技有限公司工程师,主要从事化学传感器研究, E-mail:alexoe@163.com.

通讯作者:詹自力(1965-),男,郑州大学副教授,博士,主要从事化学传感器研究.

淀出现,40 min 后停止搅拌,反应完成后 10 min,停止保护气,待沉降 40 min 后,倒出上层清液.将沉淀物用二次蒸馏水多次洗涤至中性,将沉淀物转到表面皿上,然后将表面皿放置于红外烤灯下干燥,即得纳米金催化剂.

1.3 传感器组装及测试

在大规模传感器生产过程中多采用丝网印刷方法制备电极.将催化剂粉体、松油醇、分散液按质量比 1:3:1 混合均匀,采用丝网印刷技术印刷在聚四氟乙烯膜上,放在烘箱烘烤干燥后,即得工作电极、对电极和参比电极.将处理好的三个电极按图 1 装配成三电极电化学传感器.

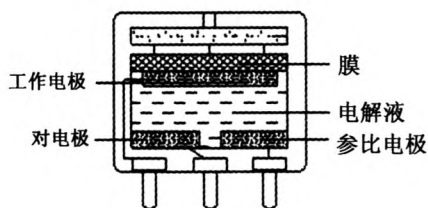


图 1 传感器结构示意图

Fig.1 Schematic illustration of structure for the sensor

将传感器连接到 DS05 型电化学传感器测试台上,在温度、湿度分别为 25 ℃ 和 54% RH 环境条件下,以 500 mL/min 流量通入 8.93 mg/m³ 的 HF 标准气体测试传感器的性能.

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

相同电极反应因电极材料的不同,其反应速率可能相差十几个数量级,因此电化学传感器的电极催化剂是决定传感器性能的关键因素^[8].电化学传感器在常温下工作,通常采用贵金属或者贵金属合金作为电极催化剂,并且制备成纳米粉体以提高催化剂比表面积和催化活性^[9-10].图 2 为催化剂的 XRD 图谱.由图 2 可知,制备的金催化剂所显示结构与标准图谱 JCPDS No. 01-089-3697 的结果完全一致,说明制备的金催化剂为立方结构.根据 Scherrer 公式由 (111) 峰的半峰宽计算得到金平均粒径为 19 nm.

图 3 为制备的 Au 催化剂的 SEM 图.由图 3 可见,催化剂为球形颗粒组成,粒径分布在 220 ~ 930 nm 之间,平均粒径为 650 nm.图 3 中的内插图球形颗粒放大 20 万倍的图.由内插图可知,每一个球形颗粒是由更小粒径的球形纳米 Au 颗粒团聚组成,小颗粒平均粒径为 20 nm,这与上述

XRD 数据计算的平均粒径相一致.可见,纳米金颗粒是先形成 20 nm 的颗粒进而组装成平均粒径为 650 nm 球状颗粒.

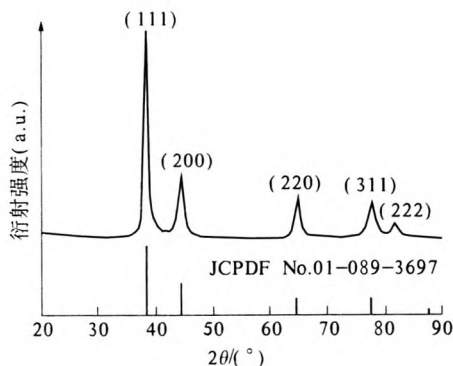


图 2 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of catalyst

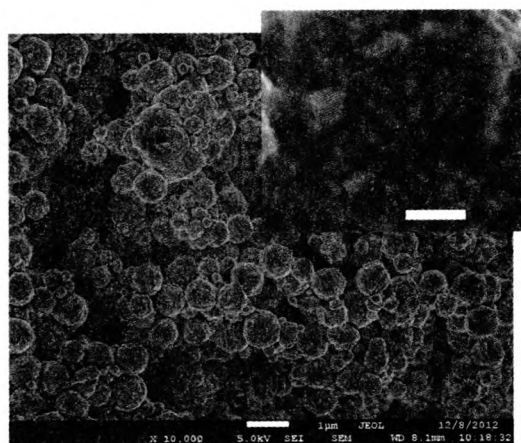


图 3 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of catalyst

催化材料比表面积的大小是决定催化剂催化能力的关键因素.图 4 是采用 BET 比表面积测试法在 Navo 比表面积分析仪上测试催化剂的比表面积.经多点测试,测试结果:斜率 99.466,截距 8.968 e+00, $R=0.985\ 537$,常数 C 为 12.1.计算出比表面积为 32.12 m²/g;这说明催化剂的比表面积非常大,能够提供很好的催化反应界面.

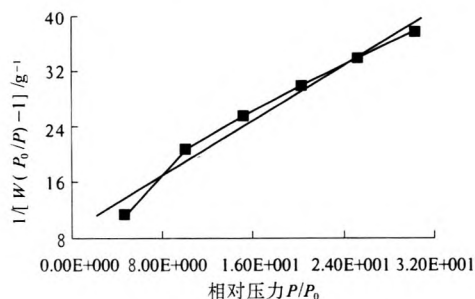


图 4 催化剂 BET 图

Fig.4 The BET surface area of catalyst

2.2 传感器性能

2.2.1 响应恢复性能

图 5 为传感器对 8.93 mg/m³ HF 的瞬时响应曲线图。由图 5 可知:传感器在洁净空气中时,反应为零。传感器进入 8.93 mg/m³ HF 气氛时,传感器在前 15 s 输出信号迅速上升,45 s 时反应超出灵敏度 90%,45 s 后输出信号缓慢上升,直至灵敏度达到 1.3 μA (0.89 mg/m³ HF)。测试系统中通入清洁空气置换 HF 气体后,输出信号从 210 s 处开始下降,在 15 s 内信号恢复了 90% 以上,60 s 内恢复到零点处。分析可知传感器响应时间小于 45 s,恢复的时间小于 15 s。英国 City Technology 公司的 HF 电化学气体传感器的灵敏度为 300 nA,响应时间为 90 s。可见研制的 HF 传感器灵敏度是英国公司同类产品的 4 倍,并且具有更快的响应恢复性能。这可能是因为制备的纳米金催化剂粒径小,比表面积大,电催化活性高,所以传感器表现出更高的灵敏度。

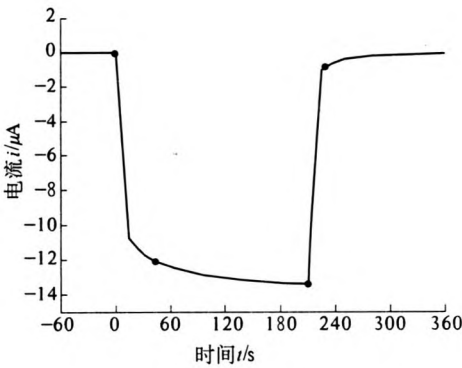


图 5 氟化氢传感器在 8.93 mg/m³ HF 中的响应恢复特性

Fig.5 Response and recovery of hydrogen fluoride gas Sensor

2.2.2 传感器的一致性

随机抽取 5 支传感器测试传感器的信号动态输出信号,结果见表 1。由表 1 可以看出:5 支传感器的灵敏度 S 均在 1.240 ~ 1.292 μA (0.89 mg/m³ HF) 之间,响应时间都小于 45 s。5 支传感器输出信号(mV)偏差小于 4%,同批次传感器性能有很好的一致性。传感器性能好的一致性得益于传感器催化剂制备和固化工艺控制的高度一致性,该工艺保证了电极的有效面积、厚度差异小,从而保证传感器性能的一致性较好。这也说明,在现有工艺条件下传感器性能稳定,为传感器互换提供了可能。

表 1 氟化氢传感器对 HF 气体的动态反应

Tab.1 Dynamic reaction of sensor to hydrogen

样品	fluoride gas						mV
	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	90 s	
1#	0	260	281	289	298	310	1.240
2#	0	256	283	296	304	316	1.264
3#	0	247	278	295	306	323	1.292
4#	0	245	279	298	307	320	1.280
5#	0	271	291	303	310	320	1.280

2.2.3 信号的重复性

表 2 为同一传感器在 8.93 mg/m³ HF 气氛中重复 6 次测试时的电压输出结果。由表 2 可以看出,传感器输出信号相对标准偏差小于 2.0%,说明传感器在重复测试过程中输出信号稳定,偏差较小,能够保证准确测定 HF 气体浓度,达到了实际应用水平。

表 2 HF 传感器重复性测试

Tab.2 Repeatability test of HF sensor

样品	mV						重复性/ %
	1	2	3	4	5	6	
1#	310	301	315	313	306	313	1.7
2#	316	320	322	315	319	323	1.0
3#	323	318	325	326	320	316	1.2

注:重复性是指相对标准偏差 RSD,RSD = 标准偏差/平均值。

2.2.4 传感器稳定性

图 6 为氟化氢传感器灵敏度在一个月内的变化情况。在开始 15 d 内灵敏度的波动较大。15 d 之后,传感器灵敏度基本稳定,其重复性小于 2%。传感器信号在第一天就比较稳定的原因是因为传感器装配后经过 48 h 老化后开始测量性能。开始的几天传感器灵敏度波动较大可能是氟化氢传感器经过老化后,传感器内仍然残存着有机物,这些有机物参与电极反应,使传感器表现较高灵敏度的假象,经过通电运行后,残存有机物通过电极反应消耗掉,传感器信号趋于稳定,这可以通过增加老化时间来消除杂质的影响。由此可见,传感器在长期使用过程中稳定性良好。

3 结论

研究表明,所制备的金催化剂为立方结构晶体,形貌为 20 nm 的球形颗粒,这些小的颗粒组成 650 nm 大的球形催化剂颗粒;催化材料比表面积 32.12 m²/g,这说明催化剂能够提供很好的催化

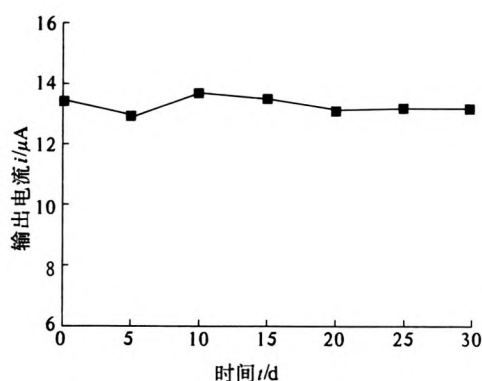


图6 传感器的长期稳定性

Fig. 6 The long-term stability of sensor

反应界面. 传感器灵敏度高, 大于 $1.2 \mu\text{A}$ ($0.89 \text{ mg/m}^3 \text{ HF}$), 同时传感器响应和恢复快, 一致性和稳定性好. 采用的丝网印刷技术可以大规模印刷电极, 为传感器的工业生产奠定了基础.

研究还发现传感器需要较长的老化时间, 15 d 老化能够保证传感器性能稳定. 所得到的传感器达到了进口同类产品性能, 完全可以代替进口产品用于工厂工作环境中 HF 气体的监控, 保证人身和生产安全.

参考文献:

- [1] MERTENS J, FINOT E, NADAL M H, et al. Detection of gas trace of hydrofluoric acid using microcantilever[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2004, 99: 58–65.
- [2] 罗建志, 王少波, 杨献奎. 氟化氢处理技术及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(4): 33–36.

- [3] 郑秋艳, 王少波, 李翔宇, 等. 氟化氢的分析方法研究[J]. *舰船防化*, 2010(1): 1–5.
- [4] 冯冬青, 李风光, 黄俊杰, 等. 转辙机功率传感器设计[J]. *郑州大学学报:工学版*, 2008, 29(4): 65–68.
- [5] 吴子燕, 代凤娟, 杨海峰. 结构健康监测中传感器优化设置方法研究[J]. *郑州大学学报:工学版*, 2006, 27(4): 92–96.
- [6] ZHAN Zi-li, LU Jiang-wei, SONG Wen-hui, et al. Highly selective ethanol In_2O_3 -based gas sensor[J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 228–235.
- [7] ZHAN Zi-li, WANG Wei-ning, ZHU Li-ying, et al. Flame aerosol reactor synthesis of nanostructured SnO_2 thin films high gas-sensing properties by control of morphology[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2010, 150: 609–615.
- [8] LI Hui, WANG Qing-jiang, XU Ji-ming, et al. A novel nano-Au-assembled amperometric SO_2 gas sensor: preparation, characterization and sensing behavior[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2002, 87: 18–24.
- [9] GILLIAM R J, KIRK D W, THORPE S J. Effect of electrode size on catalytic activity[J]. *Electrochem Commun*, 2007(9): 875–878.
- [10] LIANG Han-pu, WAN Li-jun, BAI Chun-li, et al. Gold hollow nanospheres: Tunable surface plasmon resonance controlled by interior-cavity sizes[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 7795–7800.

Study of Amperometric Hydrogen Fluoride Gas Sensors

XUE Yong-ying¹, ZHANG Yong-chao², ZHANG Xiao-shui¹, ZHAN Zi-li³, GU Rui-qin¹, GU Yong-qian¹

(1. Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., LTD, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou School for Surveying and Mapping, Zhengzhou 450015, China; 3. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The Au particles were synthesized by chemical reduction method and characterized by XRD, SEM and BET. Catalyst specific surface area reached $32.12 \text{ m}^2/\text{g}$. The gas diffusion electrodes were prepared by screen-printing technology. The electrochemical sensors were constructed as a three-electrode cell system. The results show that the sensors have high sensitivity up to $1.2 \mu\text{A}$ (in $0.89 \text{ mg/m}^3 \text{ HF}$) to hydrogen fluoride gas, and the response and recovery time are 45 s and 15 s, respectively. Moreover, the sensors have good consistency of product quality, reproducibility of signal and long-term stability. The amperometric sensors are suitable to detect the low concentration in atmosphere.

Key words: hydrogen fluoride; nano gold particles; electrochemical sensor