

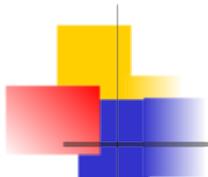
# 第三章 敏感陶瓷

## 第五节 气敏陶瓷

公衍生

---

中国地质大学（武汉）·材料与化学学院



## §3.5 气敏陶瓷

---

一. 概述

二. 气敏陶瓷的基本特性

三. 几种常用的气敏传感器

四. 气敏陶瓷传感器的应用



## 3.5.1 概述

随着液化石油燃料的普及，各种可燃气体、有毒气体以及它们的混合气体在工矿企业部门、科学研究部门和民生日用土得列越来越普遍的使用。

但随之而来的是大气污染、公害、火灾、爆炸事故等不断增加，成为急需解决的问题，特别在石油、化工、煤矿等工业部门以及国防部门，对于可燃、易爆、有毒等气体的检测，监控、报警防火等需要更为迫切，各种气敏元件就是由于这些需要而迅速发展起来的。





# 可检测气体的种类与性质

## 1. 可检测气体的种类

目前，已开发的气体传感器能够检测气体的种类和主要检测场所如下表所示。



## 气敏传感器能够检测气体的种类及主要检测场所

	主要检测气体	主要检测场所
易燃易爆气体	液化石油气、煤气 $\text{CH}_4$ 可燃性气体或蒸汽 CO 等未完全燃烧气体	家庭、油库、油场 煤矿、油场 工厂 家庭、工厂
有毒气体	$\text{H}_2\text{S}$ 、有机含硫化合物 卤族气体、卤化物气体、 $\text{NH}_3$ 等 $\text{O}_2$ (防止缺氧)、 $\text{CO}_2$ (防止缺氧)	特定场所 工厂 家庭、办公室
环境气体	$\text{H}_2\text{O}$ (湿度调节等) 大气污染物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、醛等) $\text{O}_2$ (燃烧控制、空燃比控制)	电子仪器、汽车、温室等 环保 引擎、锅炉
工程气体	CO (防止燃烧不完全) $\text{H}_2\text{O}$ (食品加工)	引擎、锅炉 电子灶
其他	酒精呼气、烟、粉尘	交通管理、防火、防爆



## 2. 可燃性气体的爆炸极限及允许浓度

为了便于气体传感器的应用，下表列出了部分可燃性气体的爆炸极限及允许浓度等综合参数。

可燃性气体是指在空气中达到一定浓度、触及火种可引起燃烧的气体。

当可燃性气体达到爆炸浓度时，触及火种会引起爆炸。

可引起爆炸的浓度范围的最小值称为**爆炸下限**；最大值称为**爆炸上限**。



## 部分可燃性气体的爆炸极限及允许浓度等综合参数表

名称	化学式	空气中爆炸界限(% 体积)	容许浓度 ( $1 \times 10^{-6}$ )	相对质量密度( $\rho_{\text{空气}} = 1$ )	
碳氢 及其 派生物	甲烷	CH <sub>4</sub>	5.0~15.0	—	0.6
	丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.1~9.5	1000	1.6
	丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.8~8.4	—	2.0
	汽油气		1.3~7.6	500	3.4
	乙炔	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.5~81.0	—	0.9
醇类	甲醇	CH <sub>3</sub> OH	5.5~37.0	200	1.1
	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.3~19.0	1000	1.6
醚类	乙醚	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	1.7~48.0	—	2.6
无机 气体	一氧化碳	CO	12.5~74.0	50	1.0
	氢气	H <sub>2</sub>	4.0~75.0	—	0.07



### 3. 主要检测方法

由于需要检测的气体的种类、组成、浓度、用途各不相同，分析和检测的手段也随之不同。

#### 检测方法

电气化学法、光学测量法、色谱分离法等都已有多年的历史。但 these 方法共同的缺点是测定装置复杂，使用维护难度大，成本较高，因而不易推广。

半导体法则是利用半导体材料制成小体积的或膜状的气敏元件来检测的。由于这些半导体气敏元件灵敏度高、结构简单、使用方便、价格低廉。在一些国家中，采用半导体气敏元件的已占这些检测器的半数以上。





## 4. 气敏陶瓷的主要分类

将气体参量转化成电信号的陶瓷材料。它能以物理或化学吸附的方式吸附气体分子。气敏陶瓷大致可分为半导体式、固体电解质式及接触燃烧式三种：

典型的气敏半导体陶瓷主要有：

氧化锌( $\text{ZnO}$ )系气敏陶瓷

氧化锡( $\text{SnO}_2$ )系气敏陶瓷

氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )系气敏陶瓷



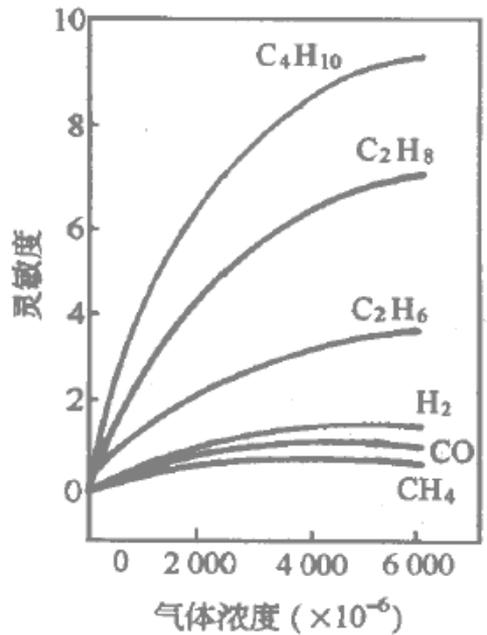
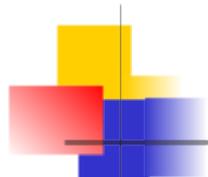


## 1) ZnO系气敏陶瓷

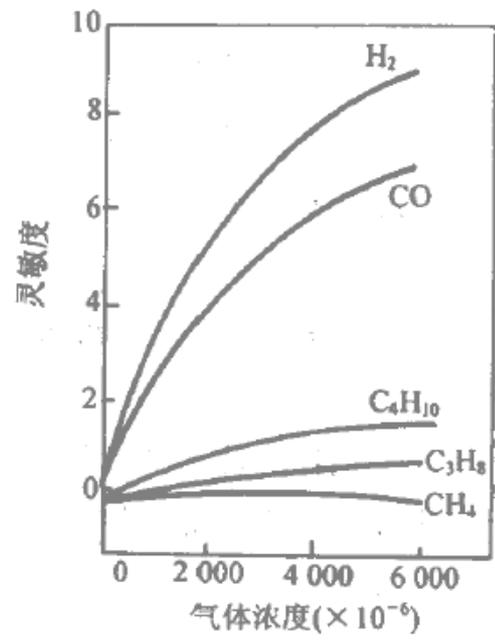
ZnO气敏元件的工作温度较高（ $450^{\circ}\text{C}$ ），其灵敏度和选择性也不高。用 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等掺杂并添加活性催化剂可提高其对气体的选择性。

ZnO陶瓷气敏元件对各种气体的灵敏度和选择性与催化剂的种类有关，可以通过掺杂不同的催化剂，来获得对不同气体的选择性检测。





掺Pt的ZnO气敏元件的灵敏度



掺Pd的ZnO气敏元件的灵敏度





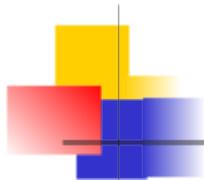
## 2) $\text{SnO}_2$ 系气敏陶瓷

$\text{SnO}_2$ 气敏元件可在较低的温度下使用，其最高灵敏温度为 $300^\circ\text{C}$ ，通过添加催化剂可降低其工作温度。

$\text{SnO}_2$ 气敏陶瓷对各种可燃气体都具有气敏特性，其缺点是选择性差，掺杂贵金属Pt、Pd及其氧化物后，对气体的灵敏度和选择性都有明显的提高。

$\text{SnO}_2$ 气敏元件是生产量最大，应用最广的气敏元件。





# SnO<sub>2</sub>系气敏陶瓷

SnO<sub>2</sub>系气敏陶瓷以SnO<sub>2</sub>为基材，加入催化剂、黏结剂等，按照常规的陶瓷工艺方法制成的。

SnO<sub>2</sub>粉料粉料越细，比表面积越大，对被测气体越敏感。





## SnO<sub>2</sub>系气敏陶瓷的优点

- ◆ SnO<sub>2</sub>元件阻值变化与气体浓度成指数关系，在低浓度范围内这种变化十分明显，因此，对低浓度气体检测非常适宜。
- ◆ SnO<sub>2</sub>材料的物理化学稳定性好，耐腐蚀，寿命长。
- ◆ SnO<sub>2</sub>气敏元件对气体的检测是可逆的，而且吸附、脱附时间短。
- ◆ SnO<sub>2</sub>元件结构简单，成本低，可靠性好，耐震动和冲击性能好。
- ◆ SnO<sub>2</sub>气体检测不需要复杂设施，待测气体可通过气敏元件电阻值的变化直接转化成电信号，且阻值变化大，用简单电路就可实现检测。





### 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系气敏陶瓷

氧化铁系气敏陶瓷是20世纪80年代发展起来的，氧化铁系气敏陶瓷不需要添加贵金属催化剂就可以制成灵敏度高、稳定性好的气敏陶瓷元件。

以  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为基的液化石油气报警器和以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为基的煤气报警器已进入实用化阶段。





## 3.5.2 气敏陶瓷的基本特性

### 1. 气敏元件的主要性能指标

气敏陶瓷元件的主要性能指标有：**初始电阻**、**灵敏度**、**响应时间**、**恢复时间**、**工作温度**和**寿命**。

#### 1). 初始电阻

**初始电阻**指在室温下，清洁空气中或一定浓度的检测气体中气敏元件的电阻值。





## 2). 灵敏度

灵敏度表示气敏元件对被测气体的敏感程度。

通常用元件在清洁空气中的电阻与在一定浓度被测气体中的电阻之比来表示，也可以用被测气体在两个浓度下的电阻之比来表示，即：

$$\text{灵敏度} = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}} \text{ 或 } \text{灵敏度} = \frac{R_{c1}}{R_{c2}}$$

式中： $R_{\text{air}}$ ——气敏元件在清洁空气中的电阻值；

$R_{\text{gas}}$ ——通入被测气体时气敏元件的电阻值；  $R_{c1}$ ——被测气体浓度为0.1%时气敏元件的电阻值；

$R_{c2}$ ——通入被测气体时气敏元件的电阻值。





### 3) 响应时间

响应时间表示气敏元件对被测气体的响应速度。一般用从通入被测气体之后到元件电阻值稳定时所需要的时间表示。

### 4) 恢复时间

恢复时间是指被测气体解吸所需要的时间，也称脱附时间。它表示对被测气体解吸的快慢。

恢复时间的长短对气敏元件的响应特性有直接影响。





## 5). 工作温

度

气敏元件多属化学敏感元件，因此需要创造一个适当高的温度条件，元件才能正常工作。

**对工作温度的要求是：**在工作温度下，元件的阻值比较稳定，在加热温度波动时，不致使元件阻值波动，同时在接触被测气体时，元件的灵敏度高。

## 6). 寿命

元件能正常工作的时间称为它的寿命。

影响寿命的因素有**催化剂的老化、中毒**，及气敏陶瓷材料在使用过程中的**晶粒长大**等。





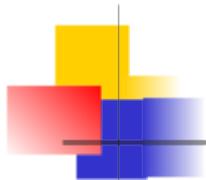
## 2. 气敏元件的工作原理

半导体陶瓷通常都是某种类型的金属氧化物，通过掺杂或非化学计量比的改变而使其半导化。

其气敏特性，大多通过待测气体在陶瓷表面的附着，产生某种化学反应(如氧化、还原反应)、与表面产生电子的交换(俘获或 解放电子)等作用来实现的，这种气敏现象称之为表面过程。

尽管这种表面过程在不同的半导体及不同的气氛中作用不尽相同，但大多与陶瓷表面氧原子(离子)的活性(结合能)的情况密切相关。





半导体气敏传感元件有N型和P型之分。

N型在检测时阻值随气体浓度的增大而减小；P型阻值随气体浓度的增大而增大。

象 $\text{SnO}_2$ 金属氧化物半导体气敏材料，属于N型半导体，在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 温度它吸附空气中的氧，形成氧的负离子吸附，使半导体中的电子密度减少，从而使其电导率增加。





## 基本原理

当遇到有能供给电子的可燃气体(如CO等)时，原来吸附的氧脱附，而由可燃气体以正离子状态吸附在金属氧化物半导体表面；氧脱附放出电子，可燃性气体以正离子状态吸附也要放出电子，从而使氧化物半导体导带电子密度增加，电阻值下降。

可燃性气体不存在了，金属氧化物半导体又会自动恢复氧的负离子吸附，使电阻值升高到初始状态。

这就是半导体气敏元件检测可燃气体的基本原理。

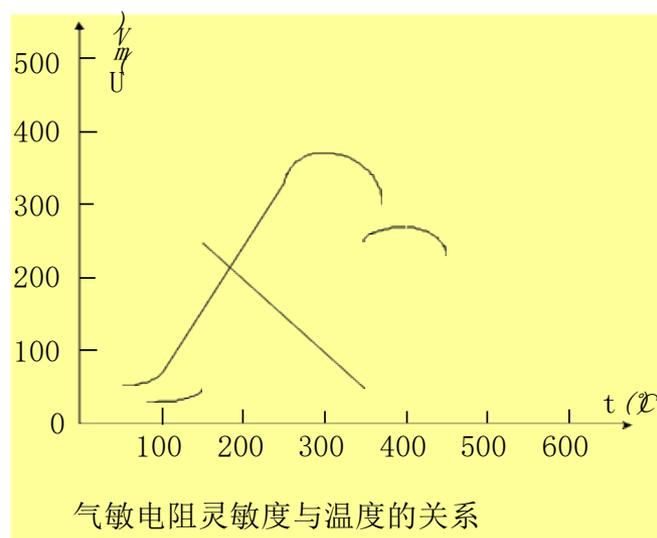


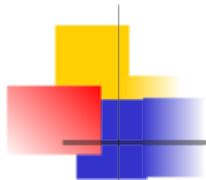


以 $\text{SnO}_2$ 气敏元件为例，气敏电阻的温度特性如图所示，图中纵坐标为灵敏度，即由于电导率的变化所引起在负载上所得到的信号电压。由曲线可以看出：

$\text{SnO}_2$ 在室温下虽能吸附气体，但其电导率变化不大。但当温度增加后，电导率就发生较大的变化，因此气敏元件在使用时需要加温。

此外，在气敏元件的材料中加入微量的铅、铂、金、银等元素以及一些金属盐类催化剂可以获得低温时的灵敏度，也可增强对气体种类的选择性。



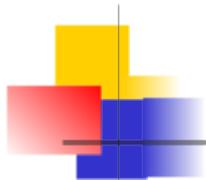


气敏半导瓷的气敏特性和气体的吸附作用及催化剂的催化作用有密切关系。

气敏材料对气体的吸附可以分为：

物理吸附和化学吸附两种。



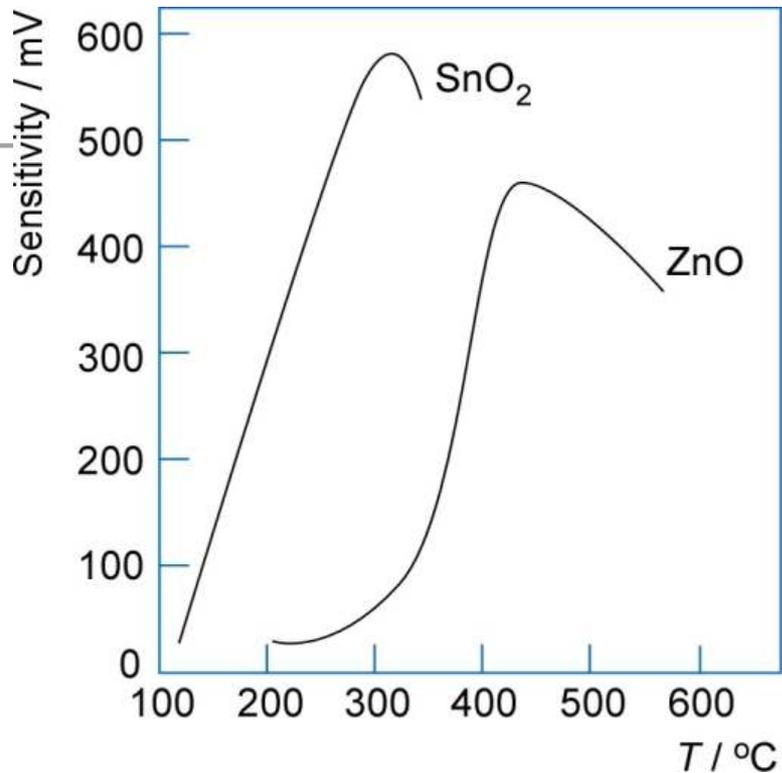
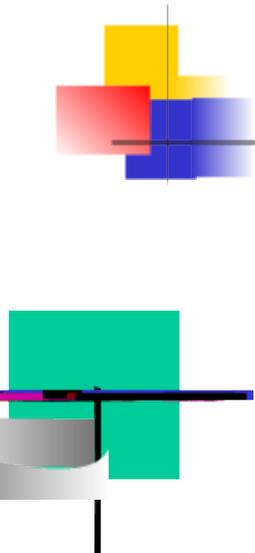


**物理吸附**是指气体在气敏材料表面上的分子吸附状态，气体与材料表面之间的结合力主要是范德华力，它们之间没有电子交换，不形成化学键。

**化学吸附**是指气体在材料表面上的离子吸附状态，气体与材料表面之间的结合力主要是化学键力，它们之间有电子交换。

在一般情况下，物理吸附和化学吸附是同时存在的，在常温下物理吸附是吸附的主要形式，随着温度的增加，化学吸附也增加，在某一温度达到最大值，超过最大值后，气体解吸的几率增加，物理吸附与化学吸附同时减少。

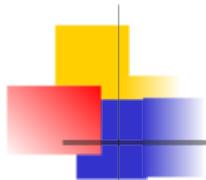




气敏半导体检测灵敏度和温度的关系

检测气体: **0.1%**丙烷





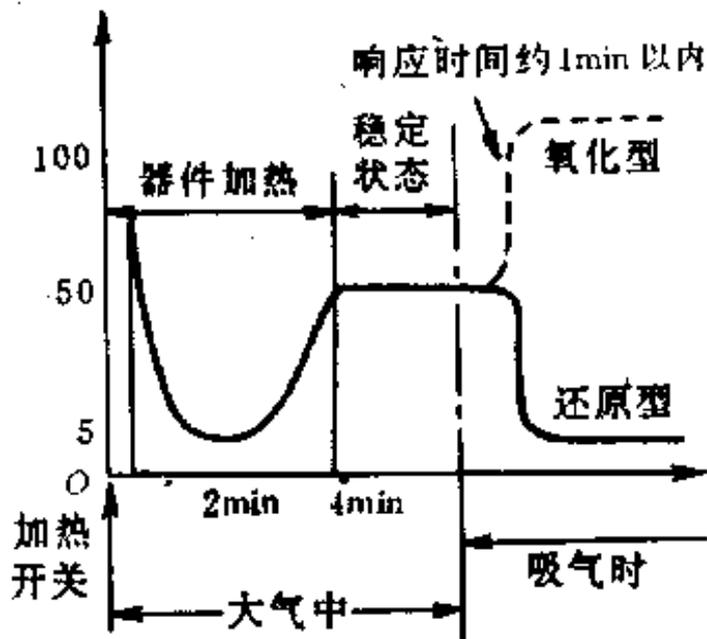
为了获得较高的灵敏度和较快的响应时间，通常需要在气敏元件上加装加热丝使之在灵敏度峰值温度附近工作。

$\text{SnO}_2$ 的峰值温度较低，故成为应用最广泛的半导瓷气敏材料。





器件电阻 (k $\Omega$ )



N型半导体吸附气体时器件阻值的变化图





## 催化剂

气敏元件在**高温条件**下工作不仅要消耗额外的加热功率，而且会增加安装成本，甚至增加引起火灾的不安全因素。**为了使气敏元件能在常温下工作，必须大大提高气敏元件在常温下的灵敏度，为此要使用各种催化剂。**

实验表明，在气敏半导瓷材料中添加少量催化剂后制成的气敏元件在常温下的灵敏度可以大大提高。

例如在 $\text{SnO}_2$ 中添加**2wt%**的**PdCl**就可以大大提高它对还原性气体的灵敏度。



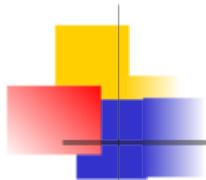


### 3.5.3 几种常用的气敏传感器

使用气敏电阻传感器，可以把某种气体的成分、浓度等参数转换成电阻变化量，再转换为电流、电压信号。

气敏电阻传感器品种繁多，主要有可测量还原性气体和测量氧气浓度的两大类。





所谓还原性气体就是在化学反应中能给出电子，化学价升高的气体。还原性气体多数属于可燃性气体，例如石油蒸气、酒精蒸气、甲烷、乙烷、煤气、天然气、氢气等。

测量还原性气体的气敏电阻一般是用 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等金属氧化物粉料添加少量铂催化剂、激活剂及其它添加剂，按一定比例烧结而成的半导体器件。





# 气体传感器的分类

常用的主要有接触燃烧式气体传感器、电化学气敏传感器和半导体气敏传感器等。

接触燃烧式气体传感器的检测元件一般为铂金属丝（也可表面涂铂、钯等稀有金属催化层），使用时对铂丝通以电流，保持 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的高温，此时若与可燃性气体接触，可燃性气体就会在稀有金属催化层上燃烧，因此，铂丝的温度会上升，铂丝的电阻值也上升；通过测量铂丝的电阻值变化的大小，就知道可燃性气体的浓度。

电化学气敏传感器一般利用液体（或固体、有机凝胶等）电解质，其输出形式可以是气体直接氧化或还原产生的电流，也可以是离子作用于离子电极产生的电动势。

半导体气敏传感器具有灵敏度高、响应快、稳定性好、使用简单的特点，应用极其广泛。





## 半导体气敏陶瓷基本特性

半导体材料	添加物质	检测气体	使用温度/°C
SnO <sub>2</sub>	PdO, Pd	Co, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 乙醇	200-300
SnO <sub>2</sub> +SnCl <sub>2</sub>	Pt, Pd, 过渡金属	CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO	200-300
SnO <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> , SbCl <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO	200-300
SnO <sub>2</sub>	PdO+MgO	还原性气体	150
SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>	Co, 煤气, 乙醇	250-300
SnO <sub>2</sub>	稀土类金属	乙醇类可燃气体	250-300
SnO <sub>2</sub>	过渡金属	还原性气体	250-300
ZnO	Pt, Pd	可燃性气体	250-400
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Ir	丙烷	350
δ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Ir	可燃性气体	250





# 1. 表面电阻控制型气体传感器

## 1) 表面控制型气体传感器的结构

表面控制型气体传感器有三种结构类型：**烧结型**、**薄膜型**及**厚膜型**。其中，烧结型最为成熟，薄膜型及厚膜型特性一致性较差。

这里仅介绍烧结型。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/905030210204011312>