

基于固体电解质的 CH₄ 电化学传感器评述*

唐镜淞^{1,2}, 徐丽萍¹, 李和平¹, 李娟^{1,2}, 向交^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 基于固体电解质的电化学传感器可以在高温条件下实时、原位地检测气体组成。固体电解质和电极材质的不同会直接影响传感器的灵敏度、选择性以及响应时间。根据测量原理的不同, 固体电解质基 CH₄ 电化学传感器通常分为电流型 CH₄ 传感器和电势型 CH₄ 传感器, 对这两类传感器进行了详细的介绍, 并对固体电解质基 CH₄ 电化学传感器在海底火山、热液喷口区等高温高压极端环境的研究与应用进行了展望。

关键词: CH₄; 固体电解质; 电化学传感器; 电势型传感器; 电流型传感器

中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2014)09-0001-03

Review on electrochemical CH₄ sensors based on solid electrolyte*

TANG Jing-song^{1,2}, XU Li-ping¹, LI He-ping¹, LI Juan^{1,2}, XIANG Jiao^{1,2}

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior,

Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Electrochemical sensor based on solid electrolyte are suitable for gas composition detection in situ and real time at high temperature. Difference of solid electrolyte and electrode material can directly affect sensitivity, selectivity and response time of sensor. According to difference of measuring principles, solid electrolyte based CH₄ electrochemical sensors are classified as amperometric and potentiometric CH₄ sensors, and these two types of sensors are described in detail, prospects of research and application of solid electrolyte based electrochemical sensors for detection of CH₄ in submarine volcanoes and hydrothermal vents at high temperature and high pressure are also discussed.

Key words: methane; solid electrolyte; electrochemical sensor; potentiometric sensor; amperometric sensor

0 引言

CH₄ 是生活和工业生产的重要燃料和未来清洁能源天然气水合物的主要成分 (>99%)。同时, CH₄ 亦是汽车和工业炉的尾气, 每分子 CH₄ 产生的温室效应是 CO₂ 的 21 ~ 22 倍^[1]。目前, 检测 CH₄ 气体的方法主要包括半导体气敏法^[2,3]、接触燃烧法^[4]、红外光谱法^[5]、光纤法^[6]、气相色谱法^[7]、电化学方法^[8-21]等, 其中尤以半导体气敏法和电化学方法应用最为广泛。半导体气敏法主要使用 SnO₂ 等半导体作为敏感元件, 该类传感器对烃类气体检测具有很高的灵敏度与准确性, 但对 CH₄ 具有较低的选择性, 且在高温条件下稳定性差。电化学方法虽然不适用于低温 (<250℃) 环境中烃类气体的检测, 但在高温环境中既满

足了灵敏度与准确性的要求, 同时还具有体积小、操作简便、且对 CH₄ 选择性相对较高的优点。在高温、腐蚀等苛刻的环境中, 一般采用基于固体电解质的电化学传感器来检测烃类气体^[8-21]。固体电解质如钇稳定氧化锆 (yttria stabilized zirconia, YSZ) 等在高温条件下具有很强的 O²⁻ 传输性能, 并且可以在极度恶劣的环境中使用, 因此, 普遍应用在烃类气体的检测中。目前国际上相关研究主要集中在在使用固体电解质基电化学传感器检测乙烷、丙烷、丙烯等烃类气体, 而对于 CH₄ 的研究则相对较少。已有文献报道的基于固体电解质的 CH₄ 传感器主要分为固体电解质基电流型 CH₄ 传感器和固体电解质基电势型 CH₄ 传感器 2 种类型。

收稿日期: 2014-02-22

* 基金项目: 国家“863”计划资助项目(2010AA09Z207); 国家自然科学基金资助项目(41006061); 中国科学院大型设备研制项目(YZ200720); 中国科学院地球化学研究所“135”项目

1 固体电解质基电流型 CH₄ 传感器^[8-15]

固体电解质基电流型气体传感器大多是在极限电流(扩散控制)条件下工作,这样即可以在测试过程中有效减缓电极的老化,提高传感器的稳定性与选择性,也可以在后续数据处理过程中简化电流与气体浓度之间的关系。欲使传感器在扩散控制条件下操作,通常的办法是采用针孔结构或在电极表面上涂覆多孔催化剂,使得气体扩散到电极表面的速度远远小于电极反应速度,当气体到达电极表面时,即刻发生电化学反应,使得气体在电极表面上的浓度几乎为0。

固体电解质基电流型气体传感器的原理:以电流型 O₂ 传感器为例。传感器通常由固体电解质 YSZ 与 2 个 Pt 电极所组成。当对 YSZ 两电极表面施加一恒定电压时,使得 O₂ 在阴极表面发生还原反应: $O_2^{2-} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ 。生成的 O²⁻ 在固体电解质 YSZ 氧离子传输的作用下,到达阳极表面发生氧化反应: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ 。

测量通过传感器的电流大小,即可确定 O₂ 的含量。对于电流型 CH₄ 传感器,在含氧的气氛中,选择对 CH₄ 氧化反应具有较高催化活性的电极或外加一合适的电压可使 CH₄ 在到达阴极表面之前就被 O₂ 完全氧化成 H₂O 和 CO₂, 对比实验前后消耗的 O₂ 的量即可确定 CH₄ 的量。或者 CH₄ 在电极表面直接发生电化学氧化,测量通过的电流即可确定 CH₄ 的浓度。

Tan Y 等人第一个建立了电流型烃类传感器响应与速率关系的理论模型^[8]。所用传感器的主要结构包括 Pt 阴极、Pt 阳极和固体电解质 YSZ,并在 Pt 阴极表面上涂覆对 CH₄ 氧化有催化作用的多孔催化层 7CuO · 10ZnO · 3Al₂O₃。该传感器在扩散条件下操作,先只通入一定浓度的 O₂,通过施加一足够高的外电压使 O₂ 在阴极全部反应,该过程中 O₂ 从体相通过多孔催化剂在 Pt 阴极表面得到电子解离生成 O²⁻,O²⁻ 由固体电解质 YSZ 的晶格传输到阳极表面,并在阳极表面发生氧化反应生成 O₂,此时所测得的电流作为基线电流;当通入 CH₄ 和 O₂(O₂ 应过量)时,在催化剂的作用下,一部分 O₂ 与 CH₄ 反应,其余的 O₂ 则发生上述的反应,此时测得的电流与基线电流作比较即可确定 CH₄ 的含量。该类传感器响应平均在 5 min 左右;但选择性不高,对其他烃类气体亦有响应;且若通入 CH₄ 的量过小,会造成测得电流与基线电流的差别不明显,导致敏感性也不高。一般来说,电流型传感器的选择性与敏感性会随着 O₂ 浓度的增加而降低,因此,需消除 O₂ 的干扰,为此,科学工作者们对电流型传感器提出了许多相应的改进措施。

Eguchi Y^[9] 和 Takeuchi T 等人^[10],同时将 Pt 或 Pd 活性电极与 Au 惰性电极置于 YSZ 的一侧作为阴极,另一 Pt 电极置于 YSZ 的相反一侧作为阳极,组成 2 组电池进行测

量。在扩散控制下,外加一个恒定电势,分别测量 2 组电池间的电流,由电流差值 ΔI 即可确定 CH₄ 的浓度,即 ΔI 与 CH₄ 的浓度存在一线性关系。这种测量方法,同样可消除 O₂ 的干扰。

Somov S 等人^[11-13]使用 2 只电流型传感器串联的方式平行分析 CH₄ 与 O₂。第一个传感器作为氧泵电池,通过施加一个阴极电势把 O₂ 泵出体系;在第二个传感器上,施加一个阳极电势把 CH₄ 氧化成 CO₂。第二个电池上测得的极限电流正比于 CH₄ 的浓度。这种传感器的优点是可以通过控制外加电压,可以提高单一传感器的选择性;诸如 O₂ 等干扰气体,可以被第一个传感器去除,提高了传感器的选择性,使得测量结果准确性大大增加;缺点是传感器结构较为复杂。

由于 CH₄ 相对高的稳定性,使用传统的活性电极催化 CH₄ 的反应通常都是在高温下(600 ~ 800℃)进行,要使传感器在较低的温度下有高的响应信号,就需选择催化活性更高的电极材料和离子导电能力更强的电解质。Bi Zhong-he 等人^[14]使用 LSGM 作为电解质,Pd-ITO 作为活性电极,RuO₂ 作为惰性电极对 CH₄ 进行检测,即使在较低温度(400℃)时,该传感器对 CH₄ 仍有很高的灵敏度。

上述各实验,外加的都是一恒定电压,当然外加一可变电电压也可检测 CH₄ 及其他烃类气体。Shoemaker E L 等人^[15]使用 NiO | Pt | YSZ | Pt 作为传感器,利用循环伏安法准确地检测了 CH₄ 和其他烃类气体。

2 固体电解质基电势型 CH₄ 传感器^[16-21]

固体电解质基电势型 CH₄ 传感器主要分为 2 类:平衡电位型 CH₄ 传感器(能斯特型)与混合电位型 CH₄ 传感器(非能斯特型)。

2.1 平衡电位型 CH₄ 传感器^[16-18]

此类传感器的工作原理^[16]为:设计一电池 Pd | YSZ | Au,其中 Pd 对 CH₄ 氧化有很高的催化活性,作为活性电极;而 Au 对 CH₄ 氧化不起催化作用,作为惰性电极。当 CH₄ 浓度较低时,活性电极上将发生反应为: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$,反应达到平衡时该电极的电极电势由 O₂ 的分压所决定。惰性电极上发生反应为: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$,由此,两电极间建立一电动势,该电动势可由能斯特方程计算得出。

Hibino T 等人^[17]使用 2 个 Pd | YSZ | Au 电池在 650 ~ 850℃ 对含 O₂, H₂O 和 CH₄ 气氛中的 CH₄ 进行了检测,2 个 Pd 活性电极位于两电池中间。当含 CH₄, O₂ 和 H₂O 气氛在 750℃ 条件下通入传感器时,其中一个电池用来测量因活性电极和惰性电极对 CH₄ 氧化反应程度不同产生的氧浓差电势,另一电池(氧泵电池)两电极间外加一电压,通过

YSZ向Pd电极表面补充消耗的O₂。施加在氧泵电池上的电流与CH₄浓度存在一线性关系,且施加的电流大小与O₂浓度无关。

Inaba T等人^[18]在800℃使用一氧泵电池和Pt|YSZ|Pr₆O₁₁电势型传感器组合方式检测CH₄。由于两电极对CH₄催化活性的差异,导致两电极上氧化CH₄所用的O₂量不同,产生氧浓度差。当样品气中O₂浓度远高于CH₄浓度时,CH₄在活性电极上消耗的O₂的量很低,使两电极上O₂的浓度几乎不发生变化,从而导致输出信号几乎不变。因此,Inaba T等人加入一个氧泵电池以减少体系内O₂的浓度,从而达到通入少量的CH₄气体就可产生较大输出信号的目的,提高了传感器的灵敏度。实验结果表明:该传感器对于H₂与CO的灵敏度较低,对CH₄有较高的选择性。

2.2 混合电位型CH₄传感器^[19-21]

Fleming W J^[22]首先提出了混合电势的概念。他认为电势偏离能斯特行为是由于O₂的阴极还原反应和CO的阳极氧化反应在电极上同时发生造成的,当2个反应达到平衡时所产生的电势称为混合电势,并解释了电化学O₂传感器在CO存在的气氛中所产生的异常电动势。后来,基于该理论,CO,NO_x,H₂,CH_x等大量的混合电势型传感器被研制。选择不同的电极材料,传感器会产生不同的平衡电势。

Guth U和Zosel J等人^[19,20]使用钙钛矿电极La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ga_yO_{3-d},Au与金属氧化物的混合物作为活性电极,Pt作为惰性电极,在700℃条件下测量了CH₄体积分数。当CH₄的体积分数为10×10⁻⁶时,传感器所得的信号都在0.001~0.1mV之间。但使用LaCr_{0.9}Ga_{0.1}O₃₋作为活性电极时,其信号低于0.001mV。当使用Au/20%Nb₂O₅或La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.9}Ga_{0.1}O₃作为活性电极时,CH₄的响应信号与LaCr_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-d}电极相比增加了2个数量级。

Ueda T等人^[21]使用YSZ作为固体电解质、In₂O₃作为活性电极、Pt作为惰性电极在770~840℃的温度区间测量了CH₄等气体的浓度。在790℃时,该传感器对于CO,NO,C₃H₆和C₃H₈的电势响应几乎为0mV,对于CH₄产生了-100mV左右的电势,该传感器对CH₄有很高的选择性和灵敏度。

3 结束语

CH₄传感器技术发明至今仅有十余年的历史,虽然期间发展了多种测量方法,但应用相对成熟的只有半导体气敏法和电化学方法。国内外现有的少量基于固体电解质基电化学CH₄传感器目前主要用于汽车尾气等高温气相环境中CH₄的检测。海底火山和热液喷口处于高温高压水热环境中,海底火山和热液喷出的流体温度可达350~400℃,溶解有大量的CH₄,对于该区CH₄,目前仅见个别使用半导体

气体传感器进行检测的报道,尚未见成功使用固体电解质基电化学传感器进行检测的报道。已有资料表明:海底火山活动带和海底热液活动带与天然气水合物分布区联系密切,可应用于海底高温高压极端环境中CH₄检测的固体电解质基电化学传感器的研制,将为海底天然气水合物的探查和海底资源成矿环境的研究提供技术支持。

参考文献:

- [1] 梁瑞,黄国宏,梁战备,等.大气甲烷的源和汇与土壤氧化(吸收)甲烷研究进展[J].应用生态学报,2002,13(12):1707-1712.
- [2] Bose S,Chakraborty S,Ghosh B K,et al. Methane sensitivity of Fe-doped SnO₂ thick films[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2005,105(2):346-350.
- [3] Min B K,Choi S D. Undoped and 0.1 wt. % Ca-doped Pt-catalyzed SnO₂ sensors for CH₄ detection[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2005,108(1/2):119-124.
- [4] Sun Liangyan,Qiu Fabin,Quan Baofu. Investigation of a new catalytic combustion-type CH₄ gas sensor with low power consumption[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2000,66(1-3):289-292.
- [5] Saito M,Kato T. Fast infrared spectrometer for flowing gases by the use of a hollow fiber and a PtSi sensor array[J]. Infrared Physics and Technology,2006,48(1):53-58.
- [6] Wu Suozhu,Shuang Shaomin,Zhang Yan,et al. Study on mode-filtered light sensor for methane detection[J]. Chinese Chemical Letters,2009,20(2):210-212.
- [7] Loftfield N,Flessa H,Augustin J,et al. Automated gas chromatographic system for rapid analysis of the atmospheric trace gases CH₄,CO₂ and NO₂[J]. Journal of Environmental Quality,1997,26(2):560-564.
- [8] Tan Y,Tan T C. Modelling and sensing characteristics of an amperometric hydrocarbon sensor[J]. Chemical Engineering Science,1996,51(16):4001-4011.
- [9] Eguchi Y,Watanabe S,Kubota N,et al. A limiting current type sensor for hydrocarbons[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2000,66(1-3):9-11.
- [10] Takeuchi T,Watanabe S,Hatano Y,et al. Current-voltage characteristics of various metal electrodes in limiting-current-type zirconia cells[J]. Journal of the Electrochemical Society,2001,148(9):H132-H138.
- [11] Somov S I,Reinhardt G,Guth U,et al. Gas analysis with arrays of solid state electrochemical sensors: Implications to monitor HCs and NO_x in exhausts[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,1996,36(1-3):409-418.
- [12] Somov S I,Guth U. A parallel analysis of oxygen and combustibles in solid electrolyte amperometric cells[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,1998,47(1-3):131-138.

(下转第7页)

- tronic data sheet (TEDS)[S].
- [6] Zhang Yong, Gu Yikang, Vlatkovic Vlatko, et al. Progress of smart sensor and smart sensor networks [C]// Proceedings of the 5th World Congress on Intelligent Control and Automation, 2004: 3600-3606.
- [7] 王雪文, 张志勇. 传感器原理及应用[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004.
- [8] 李守智, 田敬民. 智能传感器技术及相关工艺的研究进展[J]. 传感器技术, 2002, 21(4): 61-64.
- [9] 闫晓, 钱晓龙, 汪晋宽. 一种电流真有效值测量智能传感器设计[C]// 中国仪器仪表学会第五届青年学术会议, 2003: 107-123.
- [10] 肖继学, 杨瑜, 王凯, 等. 基于定义的交流电力有功功率测试法[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2010, 29(2): 152-155.
- [11] 梅涛. 阵列式智能气体传感器综述[J]. 传感技术学报, 1992(4): 52-57.
- [12] Sixsmith Andrew, Johnson Neil. A smart sensor to detect the falls of the elderly[J]. IEEE Journal of Pervasive Computing, 2004, 3(2): 42-47.
- [13] 肖继学, 李世玺, 程志. 交流电压智能传感器的粗信号处理[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2011, 30(2): 35-38.
- [14] 肖继学, 杨瑜, 王凯, 等. 基于相关分析的交流电力有功功率测试研究[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2010, 29(4): 5-7.
- [15] 车畅, 胡丹. 交流电力功率智能传感器粗信号处理[J]. 西南交通大学学报, 2011, 46(4): 598-603.
- [16] 侯勇, 苗升展, 崔尚文, 等. 超低功耗一氧化碳智能传感器的设计[J]. 天津科技大学学报, 2013, 28(6): 60-64.
- [17] 于灵芝, 梁卫冲, 颜国正. 现场总线基于知识的智能传感器故障诊断[J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(4): 787-788.
- [18] 翁桂荣. 关于人工神经网络在智能传感器中的应用研究[J]. 仪器仪表学报, 2002, 23(3): 298-300.
- [19] Pereira J M Dias, Postolache Octavian, Silva Girão P M B. Adaptive self-calibration algorithm for smart sensors linearization[C]// Proceedings of Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2005: 648-652.
- [20] 庄哲民. 基于环境参数融合的智能气体传感器设计[J]. 计量学报, 2004, 25(4): 380-383.
- [21] 杨新勇, 黄圣国. 智能磁航向传感器的研制及误差补偿算法分析[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(3): 244-248.
- [22] Sorribas J, Rto J del, Trullols E, et al. A smart sensor architecture for marine sensor networks[C]// Proceedings of International Conference on Networking and Services, 2006: 93.
- [23] Ciancetta Fabrizio, D'Apice Biagio, Gallo Daniele, et al. Plug-n-play smart sensor based on web service[J]. IEEE Sensors Journal, 2007, 7(5): 882-889.
- [24] Jadsonlee da Silva Sá, Jaidilson Joda Silva, Miguel Goncalves Wanzeller, et al. Monitoring of temperature using smart sensors based on CAN architecture[C]// Proceedings of the 13th International Conference on Eeetroncis, Communciations and Computers, 2005: 218-222.
- [25] 刘刚, 周兴社. EEPIC: 一种新的无线智能传感器网络组织结构与协议[J]. 计算机工程, 2005, 31(18): 47-49.
- [26] 赵曦, 解永平. 基于 Zig Bee 的智能传感器网络无线接口设计[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(6): 1639-1640.

作者简介:

赵丹(1982-), 女, 四川攀枝花人, 博士研究生, 副教授, 主要从事传感器、网络安全研究。

(上接第3页)

- [13] Somov S I, Reinhardt G, Guth U, et al. Multi-electrode zirconia electrolyte amperometric sensors [J]. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 543-547.
- [14] Bi Zhonghe, Mastumoto H, Ishihara T. Solid-state amperometric CH₄ sensor using LaGaO₃-based electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27-32): 1941-1644.
- [15] Shoemaker E L, Vogt M C, Dudek F J, et al. Gas microsensors using cyclic voltammetry with a cermet electrochemical cell [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, 42(1): 1-9.
- [16] Hibino T, Wang S. A novel sensor for C1-C8 hydrocarbons using two zirconia-based electrochemical cells [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 61(1-3): 12-18.
- [17] Hibino T, Kuwahara Y, Kuroki Y, et al. Solid electrolyte HC sensor on gasoline engines [J]. Solid State Ionics, 1997, 104(1/2): 163-166.
- [18] Inaba T, Saji K, Sakata J. Characteristics of an HC sensor using a Pr6O11 electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 108(1/2): 374-378.
- [19] Guth U, Zosel J. Electrochemical solid electrolyte gas sensors-hydrocarbon and NOx analysis in exhaust gases [J]. Solid State Ionics, 2004, 10(5/6): 366-377.
- [20] Zosel J, Muller R, Vashook V, et al. Response behavior of perovskites and Au/oxide composites as HC-electrodes in different combustibles [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 531-533.
- [21] Ueda T, Elumalai P, Plashnitsa V V, et al. Mixed-potential-type zirconia-based sensor using In₂O₃ sensing-electrode for selective detection of methane at high temperature [J]. Chemistry Letters, 2008, 37(1): 120-121.
- [22] Flemming W J. Physical principles governing nonideal behavior of the zirconia oxygen sensor [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124(1): 21-28.

作者简介:

唐镜淞(1987-), 男, 山东莒县人, 硕士研究生, 主要研究方向为化学传感器的研制与应用。