

基于 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 固体电解质的非平衡态 SO_2 传感器

李 强¹, 史王艳¹, 张 骋², 蒋丹宇³

(1. 华东师范大学 化学与分子工程学院, 上海 200062; 2. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 200235; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 基于 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON)固体电解质, 分别以 Na_2SO_4 - BaSO_4 混合盐和 $\text{NaRe}(\text{SO}_4)_2$ 复盐为敏感电极材料制备了片式 SO_2 非平衡态气体传感器。结果表明, 该类型传感器的输出电动势与 SO_2 气体浓度的对数呈良好的线性关系, 在低温 260℃ 具有最佳性能, 灵敏度分别达到了 160 mV/decade 和 136 mV/decade。传感器在不同浓度的 SO_2 气体中的交流阻抗谱测试结果显示, 气体在敏感电极的三相界面处电化学反应的活性随着气体浓度的增大而增强, 结合敏感电极结构, 对该类敏感电极的机理进行了分析。由于 NASICON 具有良好的低温钠离子导电性, 可以大幅降低传感器的工作温度; 由于 Na_2SO_4 - BaSO_4 混合盐和 $\text{NaRe}(\text{SO}_4)_2$ 敏感材料具有更好的化学稳定性, 制备的传感器具有良好的可重复性和稳定性。基于非平衡态设计的传感器, 具有结构简单和成本低的优点。以上特性为该传感器在 SO_2 气体在环境监测方面的应用提供了可能。

关 键 词: 非平衡态; SO_2 传感器; NASICON; 复阻抗谱; 稀土硫酸复盐

中图分类号: 0000 文献标识码: A

SO_2 Non-equilibrium Gas Sensor Based on $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Solid Electrolyte

LI Qiang¹, SHI Wan-Yan¹, ZHANG Chen², JIANG Dan-Yu³

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 20062, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: This paper reported fabrication and sensing properties of solid-state gas electrochemical sensors for sulfur dioxide based on a non-equilibrium working mechanism. Based on $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) solid electrolyte, SO_2 non-equilibrium gas sensors were fabricated by using Na_2SO_4 - BaSO_4 mixture and $\text{NaRe}(\text{SO}_4)_2$ as sensing electrodes. The results showed that there was a good linear relationship between the logarithm of SO_2 gas concentration and the sensor output electric potential value. Working at low temperature of 260℃, the sensors display best performances, with sensitivity up to 160 mV/decade and 136 mV/decade. Furthermore, the devices has good repeatability and stability. AC impedance of the sensors in different concentrations of SO_2 gas reveals that the electrochemical activity at three phase boundary (TPB) rised with the increased SO_2 concentration. Working temperature of the prepared sensor is obviously decreased which is benefited from the high Na^+ conductivity of NASICON at low temperature. The sensor possesses good stability and repeatability due to its high chemical stability of Na_2SO_4 - BaSO_4 mixture and $\text{NaRe}(\text{SO}_4)_2$ as sensing materials. The sensor based on non-equilibrium mechanism has many advantages, such as low-cost and simple structure. Owing to the above features, the sensor can be possibly applied in the environment monitoring of SO_2 .

收稿日期: 2017-06-23; 收到修改稿日期: 2017-11-24

基金项目: 上海应用技术大学研究项目(XTCX2017-4) Research Project of Shanghai Institute of Technology (XTCX2017-4)

作者简介: 李 强(1969-), 男, 教授. E-mail: qli@chem.ecnu.edu.cn

Key words: non-equilibrium; SO₂ gas sensor; NASICON; AC impedance spectroscopy; rare earth sodium sulfate complex salts

大气污染给人类社会带来了极大的危害,因此对空气检测的需求越来越大。SO₂ 不仅会污染人类环境,而且会给地球上的生物带来不同程度上的伤害。为了控制 SO₂ 的排放,SO₂ 的监测技术越来越受到重视。随着监测要求的不断提高,检测所需要适应环境条件的愈加苛刻,促使气体检测技术快速发展^[1-2]。随着电子封装技术的快速发展,一系列灵敏度较高、稳定性好、选择性高的微型传感器的研发受到越来越多研究者的青睐。目前,技术较成熟并且有所实用化的 SO₂ 气体传感器主要包括利用电化学原理和根据 SO₂ 声波原理制备的两种类型^[3-8],其中电化学型气体传感器由于制备方法简单、成本廉价和便携式等特点成为主要研究对象。

混合电动势型气体传感器在器件制备工艺和测试方法上有一定优势,而且在器件的实用性上也有一定进步。鉴于 SO₂ 对人类环境的危害性,对环境以及工业尾气中 SO₂ 的检测标准不断提高,开发出成本低廉、结构简单、测试方法简单、方便携带,并且更加实用化的混合电动势型 SO₂ 气体传感器已成为一项比较迫切的任务。NASICON(Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)是一种 Na⁺导体,且在较低温度 300℃具有与 Na-β-Al₂O₃ 相媲美的离子电导率,成为气体传感器理想的固体电解质材料^[9-13]。此外, NASICON 的工作温度范围较大,可应用于室温至 1100℃的温度范围,具有良好的环境适用性。本工作利用高温固相法合成出物相较纯的固体电解质 NASICON 材料,并以硫酸盐为敏感材料制备片式混合电动势型 SO₂ 传感器,在非平衡态气氛中对 SO₂ 进行测试,获得了满意的结果。

1 实验方法

1.1 NASICON 的制备

按一定比例取 Na₂CO₃、ZrO₂、SiO₂、NH₄H₂PO₄ (均为分析纯)加入球磨罐中并加入适量无水乙醇,充分球磨 24 h。研磨后的浆料在 80℃烘箱中烘干,然后将混合粉放入管式炉中,控制升温速率 2℃/min,升温至 1125℃,并保温 12 h。烧结后的粉体在经过研钵粗磨 2 h 后,再进行球磨 24 h,烘干后得到 NASICON 细粉。所合成的 NASICON 粉体利用粉末压片机初步干压成 $\phi 1\text{ cm} \times 1.3\text{ mm}$ 的圆片,再经过 160 MPa 等静压处理后得到 NASICON 片的素坯。然

后将素坯放入坩埚并埋粉(NASICON 细粉)在 1175℃保温处理 12 h,控制管式炉升温速率 1℃/min。烧结后的瓷片,经过磨床打磨和抛光处理后进行表征和测试。

1.2 硫酸复盐敏感电极材料的制备

稀土硫酸钠复盐的制备过程如下:称取一定质量的硝酸铈/铈溶于醇水混合溶剂,无水乙醇与蒸馏水的体积比为 1:2,调节溶液 pH 为 1~2,然后按无水硫酸钠与稀土硝酸盐的质量比 2:1 向溶液中加入硫酸钠并搅拌 30 min 后,溶液静置半小时,进行抽滤,并用大量蒸馏水洗涤,80℃烘干,得到超细硫酸复盐粉体。

1.3 传感器的制备

首先,利用丝网印刷在制备的 NASICON 瓷片一面印刷出两个平行的矩形 Pt 电极,并使用少量 Pt 浆分别在两个 Pt 电极一端引出 Pt 作为外接设备的引线。烘干后,放入管式炉中,先以 1℃/min 速度升到 400℃,然后再 2℃/min 速度将炉温升高至 800℃,并保温 2 h。随后自然冷却至室温,得到带有 Pt 电极的 NASICON 基片试样。

然后,按照摩尔比 7:3 取分析纯无水硫酸钠和硫酸钡,放入球磨罐,加入适量松油醇,振动球磨 2 h,即得到所需的敏感电极浆料。在 NASICON 基片试样的一个 Pt 电极上均匀涂抹一层 Na₂SO₄-BaSO₄ 浆料,在 884℃处理 20 min。图 1 为传感器的结构示意图。

采用同样工艺制备硫酸复盐敏感电极的气体传感器。

2 结果与讨论

2.1 基于硫酸钠和硫酸钡混合盐 SO₂ 传感器性能

实验首先研究了基于 NASICON,以硫酸钠和

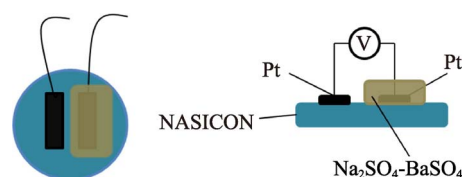


图 1 传感器的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sensor

(a) Top and bottom view; (b) Cross-section view

硫酸钡混合盐作为电极材料的传感器的性能, 包括器件在不同温度下对不同浓度(20~100 ppm, 体积比) SO_2 气体的输出电动势以及器件对气体测试的重复性。图 2(a)是器件对各种气体浓度在含有背景气(模拟空气)切换情况下的气体响应曲线, 图 2(b)是不同浓度 SO_2 连续切换器件的气体响应曲线图, 可以看出器件对各种浓度的 SO_2 气体响应曲线平滑, 台阶平稳, 并且规律明显。

图 3 给出了传感器在 260~600℃ 对不同浓度 SO_2 的输出电动势与 SO_2 浓度的关系曲线, 从图中可以看出, 随着 SO_2 气体浓度的升高, 传感器的输出电压值逐渐增大, 当在气体浓度一定时, 工作温度对传感器的输出电动势与灵敏度还有很大的影响。对测试结果进行线性拟合, 各温度下直线的拟合度(R)均达到了 0.99, 呈现良好的线性关系(见表 1)。

表 1 还给出了不同测试温度下器件的灵敏度(S), 从表中可以看出, 器件的灵敏度受工作温度的影响较大, 器件在低温 260℃ 时灵敏度最大, 达到 160 mV/decade。当温度升高灵敏度显著降低; 而当温度升高至 500℃ 时, 灵敏度又呈现增强的趋势, 但 600℃ 灵敏度比 500℃ 灵敏度略低。

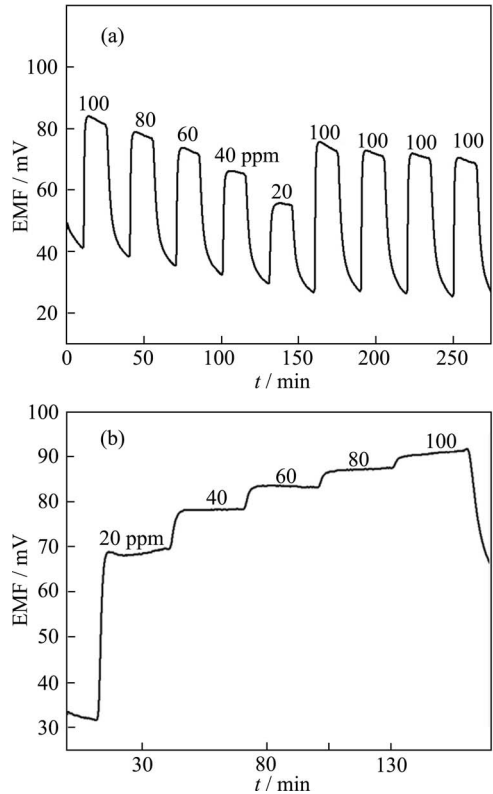


图 2 基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器(a)对不同浓度 SO_2 气体的响应恢复曲线和(b)阶梯响应曲线
Fig. 2 (a) Response/recovery transients and (b) step response transients to SO_2 concentration for the sensor based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ mixture

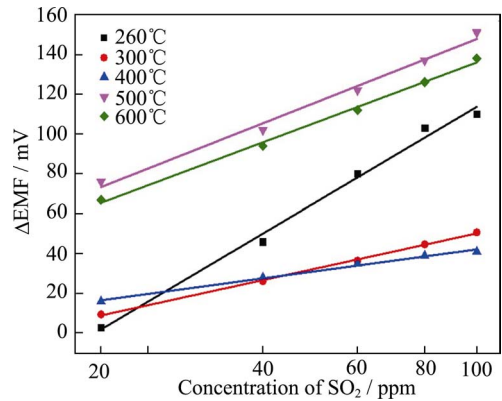


图 3 不同温度下基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器的输出电势与 SO_2 气体浓度关系
Fig. 3 Relationship between EMF and the logarithmic SO_2 concentration of the sensor based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ mixtures at different temperatures

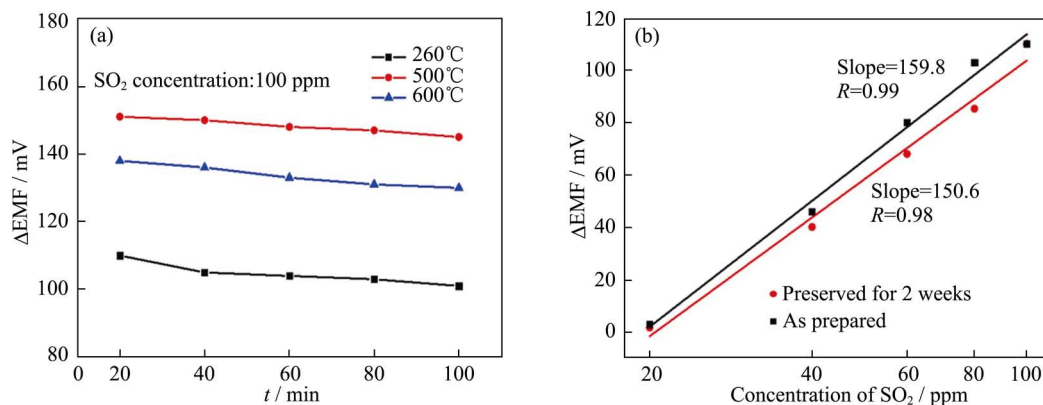
表 1 不同温度下基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器的线性拟合度(R)和灵敏度(S) (mV/decade)

260℃		300℃		400℃		500℃		600℃	
R	S	R	S	R	S	R	S	R	S
0.99	160	0.99	59	0.99	37	0.99	106	0.99	101

图 4(a)是器件分别在 260、500、600℃ 下对 100 ppm SO_2 五次重复测试的输出电动势, 可以看出器件在 500℃ 输出电动势最大, 在较低温度下(260℃)输出值较小, 而三个温度下的五次重复性测试的输出电动势基本都不变。而图 4(b)是新制备的器件和在空气放置两周后的器件分别在 260℃ 下对不同浓度 SO_2 对比性测试结果, 由图可以看出, 空气中放置两周后的器件的输出值和灵敏度相对于新制备的器件都略有降低, 这可能是由于传感器的电极材料硫酸钠吸收空气中的水蒸气而发生部分潮解现象造成的, 但是差值都在合理的误差范围以内。上述对比性重复测试结果表明: 器件的稳定性较好, 可重复性较强。

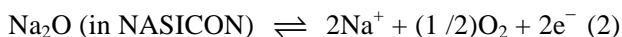
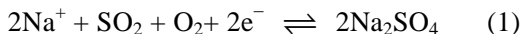
2.2 以 Na_2SO_4 为电极材料基于 NASICON 非平衡态 SO_2 传感器机理分析

基于 NASICON, 以 Na_2SO_4 为电极材料的非平衡态结构 SO_2 传感器是由固体电解质 NASICON 和两个电极构成, 与平衡电动势型传感器的不同之处在于当进行气体测试时, 传感器的两个电极处于相同气氛中, 即不需要参比气体。因此, 相对于文献中基于 NASICON, 以 Na_2SO_4 为电极材料, O_2 作为参比气体的平衡态结构的 SO_2 传感器, 本研究的传感器结构比较简单, 实用性更强, 但其传感器的工作

图 4 基于 Na₂SO₄-BaSO₄ 混合盐传感器的输出电动势的重复性测试Fig. 4 Repeatability of the output electric potential for the sensor based on Na₂SO₄-BaSO₄ mixtures
(a) Different temperature; (b) Different preservation time (black-as prepared; red-preserved for two weeks)

机理也会更加复杂。基于实验设计的简单结构, 根据文献[14-15], 对传感器的工作原理进行讨论。

当器件置于待测气体中, 由于同时存在 SO₂ 和 O₂, 在敏感电极上会同时发生以下两个化学反应:



这两个反应在敏感电极上形成一个局域的原电池, 当两个反应速率达到动力学平衡时, 由于两个反应产生的电势不同, 会在敏感电极上产生一个电动势, 称为混合电势(E_M)。那么敏感电极所产生的电极电位可用反应(3)表示:

$$E_{SE} = E_{mix} = E_{(2)} - E_{(3)} \quad (3)$$

将反应(2)和(3)按照文献[14, 15]进行处理可得混合电动势与气体浓度的关系, 如式(4)所示:

$$E_{mix} = E_0 + pA \ln C_{O_2} - qA \ln C_{SO_2} \quad (4)$$

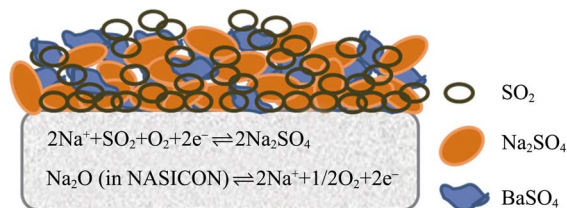
式中 E_0 , A 在一定温度下为常数, 分别可用式(5)和(6)表示:

$$E_0 = \frac{RT}{2(\alpha_1 + \alpha_2)F} \ln \left(\frac{B_1}{B_2} \right) + \frac{\alpha_1 E_{O_2}^\circ + \alpha_2 E_{SO_2}^\circ}{(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (5)$$

$$A = \frac{RT}{2(\alpha_1 + \alpha_2)F} \quad (6)$$

由式(4)可以看出, 当 O₂ 含量一定时, 传感器的电动势与 SO₂ 气体浓度的对数呈线性关系。

图 5 是传感器敏感电极与固体电解质接触面的截面示意图, 从图中可以看出, 气体通过材料间隙扩散到 TPB 反应点, 在敏感电极的 TPB 处, 由于同时含有 SO₂ 和 O₂, 会同时发生式(1)和(2)所示的两个反应, 其中式(1)所示的反应在整个电池反应中占主导地位, 决定着传感器的敏感性能。在该反应中, 包括 SO₂ 的催化氧化和硫酸钠的生成两个过程, 所以敏感电极处所产生的混合电动势 E_{mix} 的大小取决于 TPB 活性位点的数量和到达 TPB 处 SO₃ 的浓度。

图 5 基于 Na₂SO₄-BaSO₄ 混合盐传感器模型示意图Fig. 5 Schematic diagram of the SO₂ sensing model for the sensor based on Na₂SO₄-BaSO₄ mixtures

不同于平衡态结构的器件, 传感器在实际气体测试结果发现, 工作温度为 260°C 时, 器件具有优异的敏感性能, 这是因为 260°C 时, 固体电解质已经具有较高的电导率, 同时 SO₂ 转化生成 SO₃ 是一个吸热的可逆反应, 随着工作温度的升高, SO₂ 的转化率下降, 降低了反应点处 SO₃ 的浓度, 因而传感器的灵敏度较高。而当工作温度升高到 500~600°C 时, 高温促进了 SO₂ 气体的氧化的速率和气体的扩散速率, 传感器的输出电势有所增加, 但是 SO₂ 的转化率降低, 导致灵敏度相对 260°C 有所降低^[16-17], 所以传感器的灵敏度在 260°C 相对较大, 性能较优。

为了进一步探讨该传感器的敏感机理, 实验采用交流阻抗谱对器件进行分析。在 260°C, 使用 LCR 交流阻抗测试仪对器件在模拟空气中 (21% O₂ + 79% N₂)、20 ppm 以及 60 ppm 的 SO₂ 气体中进行交流阻抗谱测试, 偏压设定为 0.25 V, 扫描频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 测试结果如图 6(a) 所示。从图 6(a) 可以看出, 器件在各种不同浓度的 SO₂ 气氛中的交流阻抗谱均呈现半圆弧状, 而且随着 SO₂ 气体浓度的增大, 圆弧的直径逐渐减小, 呈现良好的规律性, 这说明随着 SO₂ 气体浓度增加, 电极电阻逐渐减小。

图 6(b) 为器件在 20 ppm 和 60 ppm SO₂ 气氛中根据等效电路 $R_s(R_pQ)$ 模型拟合的 Nyquist 结果, 从

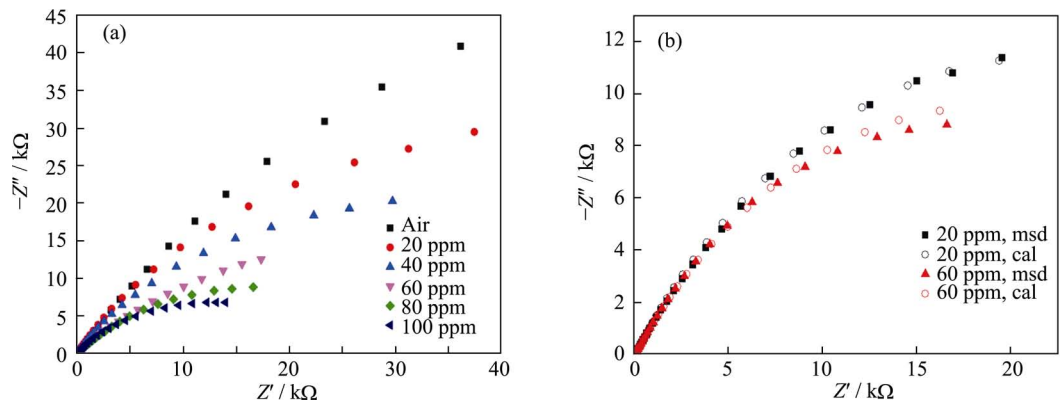


图 6 基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器在不同浓度的 SO_2 气氛中的(a)交流阻抗谱图和(b)根据等效电路拟合的 Nyquist 谱图
Fig. 6 (a) Impedance spectra and (b) equivalent circuit fitting curves of the sensor based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ mixtures under the atmosphere with different concentrations of SO_2

图中可以看出, 拟合曲线与测试曲线基本一致, 差值均保持在有效误差范围之内。由拟合结果得到的传感器在各浓度 SO_2 气氛中的电解质电阻和电极电阻见表 2。

由表 2 中的数据可以看出, 在 260°C 测试温度下, 三种浓度 SO_2 气氛中传感器的电解质电阻在 $43\ \Omega$ 左右, 基本保持不变, 符合实际规律; 而电极电阻随着 SO_2 气体浓度的增加而减小, 从模拟空气中的 $248.90\ \text{k}\Omega$ 下降到 $60\ \text{ppm}\ \text{SO}_2$ 中的 $49.72\ \text{k}\Omega$, 说明待测气体 SO_2 在固体电解质和电极界面发生了化学反应, 并且该化学反应随 SO_2 气体浓度的增加而逐渐加剧。

图 7 给出了基于 NASICON, 以硫酸钠-硫酸钡为电极材料的传感器在不同浓度 SO_2 气体中电极电阻与 SO_2 气体浓度对数的关系, 从图中可以看出, 电极电阻随 SO_2 气体浓度的增大而减小, 而且电极电阻值与 SO_2 气体浓度的对数呈现良好的线性关系 ($R=0.995$)。这从微观角度揭示了传感器在气体测试时输出电动势与 SO_2 气体浓度对数呈线性关系的原因。

2.3 基于稀土硫酸钠复盐 SO_2 传感器性能

由于硫酸钠容易潮解, 影响敏感电极的稳定性,

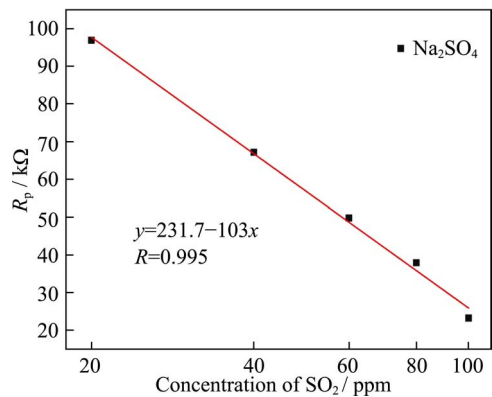


图 7 基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器电极电阻与 SO_2 浓度对数的关系图
Fig. 7 Relationship between logarithmic SO_2 concentration and electrode resistance of the sensor based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ mixtures

所以本实验使用 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐作为非平衡态 SO_2 传感器的敏感材料。为了克服硫酸钠的潮解问题, 提高敏感电极的稳定性, 实验采用钠的稀土硫酸复盐为敏感材料, 分别选用硫酸镧钠及硫酸铈钠作为敏感材料制备非平衡态 SO_2 传感器。

利用质量流量计控制气体流速为 $100\ \text{mL/min}$, 分别研究了器件在 260 、 300 、 400 、 500 及 600°C 下对不同浓度的 SO_2 的输出电动势与 SO_2 浓度对数的关系, 结果如图 8 所示。从图 8 结果可以看出, 在各个工作温度下, 传感器的输出值随着 SO_2 气体浓度的增大而增大, 在低温 260°C 和 300°C 下都有较高的输出电动势值和灵敏度, 但当工作温度升高至 400°C 后, 器件的性能显著性变差, 这可能是因为 260°C 已经提供电极反应所需能量, 当温度升高至 400°C 以上, 材料对气体的脱吸附速率增大, 并且高温下, 在敏感电极三相界面反应位点部分失活, 从而导致器件性能的显著性变差。以硫酸铈钠为电极材料的器件的气体响应结果(见图 8(a))与硫酸镧钠作

表 2 260°C 时基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 混合盐传感器的电解质电阻和电极电阻

Table 2 Electrolyte resistance (R_s) and electrode resistance (R_p) of the sensor based on $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ mixtures at 260°C		
SO_2	R_s/Ω	$R_p/\text{k}\Omega$
0 ppm	43.02	248.90
20 ppm	43.02	96.91
40 ppm	44.12	67.15
60 ppm	44.37	49.72
80 ppm	44.05	37.81
100 ppm	45.01	23.14

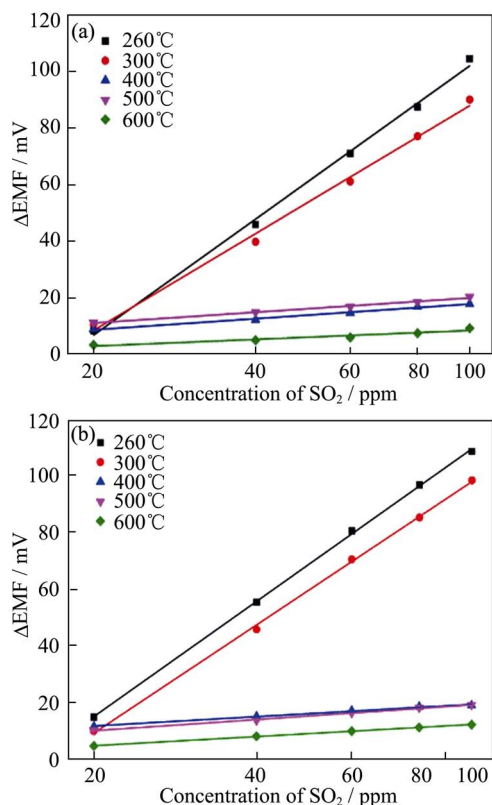


图 8 硫酸钠复盐作电极材料的传感器(a)NaLa(SO₄)₂ 和(b) NaCe(SO₄)₂ 的输出电动势与 SO₂ 浓度关系图

Fig. 8 Relationship between EMF and the logarithmic SO₂ concentration of the sensor (a) NaLa(SO₄)₂ and (b) NaCe(SO₄)₂

电极材料的器件(见图 8(b))规律相似。当温度一定时,器件的输出电压随着 SO₂ 气体浓度的增大而增大,并且输出电压值与 SO₂ 气体浓度的对数呈现良好的线性关系。但是当温度升高到 400℃后,器件的输出电动势以及器件的灵敏度都出现显著性的减小,该现象的发生原因与硫酸镧钠器件类似。此外,由材料的比热重分析可以知道,硫酸钠复盐在 580℃会发生热分解,也是器件在高温性能变差的一个重要原因。

一般情况下,工作温度影响传感器的性能,并且会呈现一定的规律性。实验制备的传感器由固体电解质、敏感电极和参比电极组成,每一部分都需要在合适的温度下才能进行工作,同时每一部分的工作都有一个最佳工作温度。此外,SO₂ 气体传感器在工作时,还存在 SO₂ 转化为 SO₃ 的反应。因此,传感器存在最佳工作温度。

传感器的灵敏度受温度影响较大,两种器件的灵敏度与温度的关系如图 9 所示。在实际气体测试中,当工作温度低于 260℃时,由于温度达不到电极反应所需温度,且固体电解质的电导率也较低,测试结果较差,无规律性,因此图中未列出相关结果。从图 9 可以看出,两种传感器在 260℃和 300℃

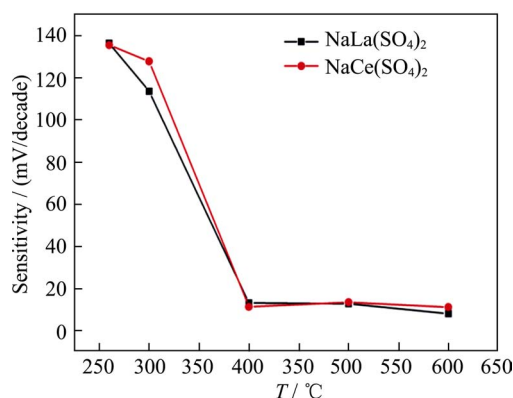


图 9 基于硫酸钠复盐传感器的灵敏度与温度的关系

Fig. 9 Relationship between sensitivity and temperature of the sensors based on rare earth sodium sulfate complex salts

都有较好的灵敏度,特别是在 260℃时,灵敏度为 133 mV/decade,接近文献报道的 500℃的结果。而随着工作温度的升高,灵敏度显著下降,这是由于较高温下,材料对气体的脱吸附速率增大,且部分反应位点失活,从而大大降低了传感器的敏感性能。测试结果说明基于 NASICON,以稀土硫酸钠作为敏感电极辅助相材料的器件的最佳工作温度在 260~300℃,适用于低温工作。

从图 5 可以看出气体通过材料间隙扩散到 TPB 反应点,在敏感电极的 TPB 处,由于同时含有 SO₂ 和 O₂,会同时发生两个反应,其中反应(2)在整个电池反应中占主导地位,决定着传感器的敏感性能。传感器在进行气体测试时,当工作温度为 260~300℃时,已经满足反应(2)所需能量,同时在该温度范围,SO₂ 的转化率很高(>99%),所以器件在该温度范围内具有比较理想的敏感性能。当工作温度升高,SO₂ 转化率降低,稀土硫酸钠复盐材料的稳定性降低,使得三相界面活性位点部分失活,并且对气体的脱吸附率增加,从而大大降低传感器的性能。因此稀土硫酸钠作为电极材料的传感器的最佳工作温度为 260~300℃。

为了进一步分析传感器的活性机理,实验检测了基于硫酸钠稀土复盐传感器的复阻抗谱。设定工作温度为 300℃,对以硫酸镧钠为电极材料的传感器在背景气和 20~100 ppm SO₂ 中进行交流阻抗谱测试,结果如图 10 所示。图 10(a)为传感器的交流阻抗谱图,从图中可以看出,各个 SO₂ 浓度下,传感器的交流阻抗谱图均呈现半圆弧状,而且圆弧的半径随着 SO₂ 气体浓度的增大而逐渐收缩,说明传感器电极电阻的逐渐减小。图 10(b)为传感器在 20 和 60 ppm SO₂ 气体中的交流阻抗谱图(实心点)和根据等效电路模型 $R_s(R_pQ)$ 拟合的 Nyquist 图谱

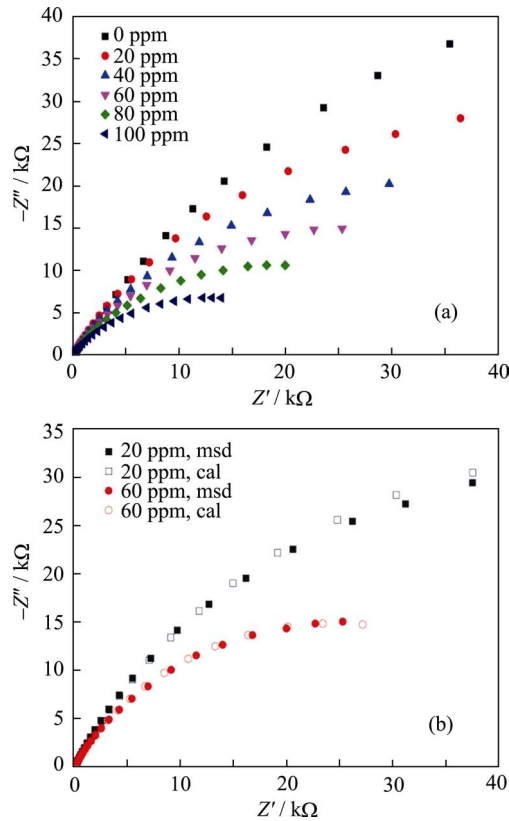


图 10 硫酸镧钠为电极材料的传感器(a)交流阻抗谱图和(b)等效电路拟合图

Fig. 10 (a) Impedance spectra and (b) equivalent circuit fitting curves of the sensor based on $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$

(空心点), 从图中可以看出, 测试图与拟合图几乎重合, 图形基本保持一致, 拟合误差均保持在合理范围内。

根据等效电路模型拟合所得到的各气体浓度中传感器的电解质电阻 R_s 和电极电阻 R_p 的值如表 3 所示, 从表中可以看出, SO_2 气体浓度从 0 到 100 ppm, 电解质电阻基本维持在 70 Ω , 符合实际规律; 而电极电阻随着待测气体浓度的增大, 由最开始的 172.9 k Ω 逐渐下降到 22.55 k Ω , 说明 SO_2 气体在硫酸镧钠、固体电解质 NASICON 和待测气体所组成的三相界面处发生了电化学反应, 且反应随着 SO_2 浓度的增大而逐渐加剧, 体现在气体测试的结果就是输出电动势值的逐渐增大。

图 11 是基于 NASICON, 以硫酸镧钠复盐为电极材料的传感器在不同浓度 SO_2 气体中电极电阻与 SO_2 气体浓度对数的关系, 从图中可以看出, 电极电阻随 SO_2 气体浓度的增大而减小, 而且电极电阻值与 SO_2 气体浓度的对数呈现良好的线性关系 ($R=0.998$), 从微观角度揭示了传感器在气体测试时输出电动势与 SO_2 气体浓度对数呈线性关系的原因。

表 3 260℃时基于 $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ 传感器的电解质电阻和电极电阻

Table 3 Electrolyte resistance (R_s) and electrode resistance (R_p) of the sensor based on $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ at 260℃		
SO_2 conc.	R_s/Ω	$R_p/\text{k}\Omega$
21% O_2	77.02	172.9
20 ppm	74.55	97.21
40 ppm	73.85	66.76
60 ppm	72.11	48.89
80 ppm	70.06	34.75
100 ppm	66.89	22.55

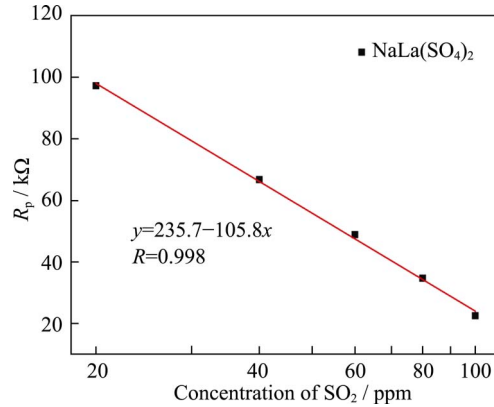


图 11 基于 $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ 混合盐传感器电极电阻与 SO_2 浓度对数的关系图

Fig. 11 Relationship between logarithmic SO_2 concentration and electrode resistance of the sensor based on $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$

硫酸铈钠复阻抗谱的结果与硫酸镧钠类似。电化学阻抗谱测试结果, 直观地表明了待测气体 SO_2 气体中, 敏感电极材料、固体电解质和气体所组成的三相界面处发生了不同程度的电化学反应, 并且这种反应过程随着 SO_2 气体浓度的变化, 呈现规律性的变化。

3 结论

以 NASICON 作为固体电解质, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ 为电极材料制备出非平衡态片式 SO_2 气体传感器。在很低的工作温度下(260℃), 该传感器的输出电动势值与 SO_2 浓度的对数呈现良好的线性关系, 并获得较高的灵敏度(160 mV/decade)及良好的重复性。交流阻抗谱测试结果表明电极电阻随气体浓度增加而降低, 证明了敏感电极的电化学活性与 SO_2 气体浓度的关系。

同样基于 NASICON 固体电解质, 以不易潮解的硫酸钠稀土复盐作为新型敏感材料制备非平衡态片式 SO_2 气体传感器。该器件在非平衡态气氛中, 在较低工作温度条件下(260℃), 获得较高的灵敏度

(133 mV/decade)。交流阻抗谱测试结果也验证了敏感电极的电化学活性与 SO_2 气体浓度的关系。

以上基于 NASICON 固体电解质, 以硫酸钠混合盐或复盐为敏感材料设计的非平衡态片式 SO_2 传感器, 在大幅降低工作温度(260℃)前提下, 仍保持较高灵敏度。该类传感器具有结构简单, 重复性好的优点, 有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] BERGLEN T F, BERNTSEN T K, ISAKSEN I S A, *et al.* A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere: the sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **10**(5): 1564–1567.
- [2] SCOTT BARRETT, KATHRYN GRADDY. Freedom, growth, and the environment. *Environment and Development Economics*, 2000, **5**(4): 433–456.
- [3] LIU FANGMENG, WANG YINGLIN, BIN WANG, *et al.* Stabilized zirconia-based mixed potential type sensors utilizing MnNb_2O_6 sensing electrode for detection of low-concentration SO_2 . *Sensors and Actuators B*, 2017, **238**: 1024–1031.
- [4] RITTE THOMAS, HAGEN GUNTER, KITA JAROSLAW, *et al.* Self-heated HTCC-based ceramic disc for mixed potential sensors and for direct conversion sensors for automotive catalysts. *Sensors and Actuators B*, 2017, **248**: 793–802.
- [5] DAS S, RANA S, MURSALIN SK MD, *et al.* Sonochemically prepared nanosized BiFeO_3 as novel SO_2 sensor. *Sensors and Actuators B*, 2015, **218**: 122–127.
- [6] CHOI SOON-DON, CHUNG WAN-YOUNG, LEE DUK-DONG. SO_2 sensing characteristics of Nasicon electrolytes. *Sensors and Actuators B*, 1996, **35–36**: 263–266.
- [7] SUGANUM SHIGEAKI, WATANABE MISA, KOBAYASHI TUYOSHI, *et al.* SO_2 gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism. *Solid State Ionics*, 1999, **126**: 175–179.
- [8] SKEAFF J M, DUBREUIL A A. Electrochemical measurement of $\text{SO}_3\text{--SO}_2$ in process gas streams. *Sensors and Actuators B*, 1993, **10**: 161–168.
- [9] WU JIAN, ZHANG CHENG, LI QIANG, *et al.* Application of TiO_2 to amperometric NO_x sensors based on NASICON. *Solid State Ionics*, 2016, **292**: 32–37.
- [10] TAKEDA HIROTAKA, UEDA TARO, KAMADA KAI, *et al.* CO -sensing properties of a NASICON-based gas sensor attached with Pt mixed with Bi_2O_3 as a sensing electrode. *Electrochimica Acta*, 2015, **155**: 8–15.
- [11] LORENC PIOTR, STRZELCZYK ANNA, CHACHULSKI BOGDAN, *et al.* Properties of Nasicon-based CO_2 sensors with $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ reference electrode. *Solid State Ionics*, 2015, **271**: 48–55.
- [12] HUANG LE-ZHI, WEN ZHAO-YIN, JIN JUN, *et al.* Preparation and characterization of PEO-LATP/LAGP ceramic composite electrolyte membrane for lithium batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 249–252.
- [13] ZHANG ZHI-ZHEN, SHI SI-QI, HU YONG-SHEN, *et al.* Sol-Gel synthesis and conductivity properties of sodium ion solid state electrolytes $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1255–1260.
- [14] LIANG X, ZHONG T, QUAN B, *et al.* Solid-state potentiometric SO_2 sensor combining NASICON with V_2O_5 -doped TiO_2 electrode. *Sensors and Actuators B*, 2008, **134**: 25–30.
- [15] IZU N, HAGEN G, SCHÖNAUER D, *et al.* Planar potentiometric SO_2 gas sensor for high temperatures using NASICON electrolyte combined with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2 + \text{Au}$ or Pt electrode. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2011, **119**: 687–691.
- [16] CHIOU CHIOU-YEN, CHOU TSE-CHUAN. Amperometric SO_2 gas sensors based on solid polymer electrolytes. *Sensors and Actuators B*, 2002, **87**: 1–7.
- [17] MIN BONG-KI, CHOI SOON-DON. SO_2 -sensing characteristics of Nasicon sensors with $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--BaSO}_4$ auxiliary electrolytes. *Sensors and Actuators B*, 2003, **93**: 209–213.

我与严东生先生



左 1, 蒋丹宇; 左 2, 严东生;
右 1, 张骋; 右 2, 李强

在我的相册中有一张非常珍贵的照片, 那是当年严先生作为导师和我们三个同期毕业的博士研究生的合影。三年的学习时光短暂但弥足珍贵, 我们不但收获了知识, 更近距离感受到先生作为一代宗师的精神魅力。在其感染下, 我们从起初的迷茫和稚嫩成长为能独自前行的探索者。当年曾有世行的官员问询先生, 为何众多弟子中也有部分改行不从事科研的? 先生风趣的回答道, 因为我会的多, 学生学到的本领不仅限于科研。其实, 多少年过去了, 我们当年同期毕业的三位同学, 仍然在知识的田野上耕耘, 更多是先生独特精神魅力的引领。当年我们三位在先生风华绝代的精神感召下走到一起, 今后我们依然携手同行, 在材料科学领域不辍探寻。

李强