

二氧化硫气体传感器的研究进展

黄少鹏 陈国萍 林臻 张润坤*

(公共卫生学院广东药科大学, 广东 广州 510310)

摘要: 本文综述了近年电化学与光学 SO_2 气体传感器的研究进展, 并探讨了这两种类型传感器面临的挑战及其未来的发展趋势, 为新型传感器的设计提供参考。

关键词: 二氧化硫; 电化学传感器; 光学式传感器; 综述

二氧化硫 (SO_2), 作为一种无色且具有强烈刺激性气味的气体, 是典型的工业有毒有害气体。其排放源自多种途径, 包括含硫化合物的燃烧过程、火山爆发以及森林火灾等自然现象。美国环境控制署已将环境空气中 SO_2 的可接受水平设定为 0.5 ppm, 当 SO_2 浓度超过 0.5 ppm 时, 会对皮肤和眼睛造成损害。被吸入血液的 SO_2 能抑制酶活性, 进而对碳水化合物与蛋白质的代谢产生显著干扰。短期暴露于高浓度 SO_2 环境下, 呼吸系统会受到严重伤害; 而长期处于低浓度 SO_2 环境中, 则可能引发呼吸系统疾病。因此对 SO_2 气体检测一直是科研工作者研究的热点问题。当前, 针对 SO_2 的常规检测手段包括离子色谱法、分光光度法及紫外荧光法等。然而, 这些方法普遍面临检测流程繁复与仪器维护成本高昂的挑战, 且由于大气环境中 SO_2 浓度在短时间内变化幅度大, 故难以实现其实时监测。

近年来, 气敏传感器技术在气体检测领域取得了显著进展, 借助于与微处理器的集成, 促进了气体检测系统向微型、可视及智能化方向的转变。

一、 SO_2 电化学传感器

(一) 基于金属和金属氧化物纳米结构的 SO_2 传感器

阻抗型气体传感器通过测量电化学阻抗谱以监测目标气体的浓度变化, 该传感器展现出高灵敏度、经济成本低及优良的稳定性等多重优势。传感器性能的好坏, 其核心在于传感材料, 而特定的半导体气敏传感器往往对某种特征气体展现出高度的敏感性。近年来, 科研工作者致力于传感材料的深入研究, 旨在增强阻抗型 SO_2 气体传感器的灵敏度、选择性和耐用性。因具备制作工艺简便、体积小巧、高精度及易于集成携带等优势, 半导体金属氧化物传感器在有害气体监测领域展现出广阔的应用潜力。在半导体金属氧化物传感器研究中, SnO_2 的研究体系较为完善, 已从早期单一的 SnO_2 材料发展到掺杂 SnO_2 。Ma Xiaohui 等用溶剂热法制备纯 SnO_2 , 其在 183 °C 对 800 ppb 的 SO_2 响应值为 1.32。为了增强基于 SnO_2 材料对 SO_2 的响应灵敏度并优化其选择性, 研究者们设计并合成了多种 SO_2 复合材料。Shiva 等向 SnO_2 厚膜中分别掺入 0.5

wt% Ag 和 0.5 wt% Au。相较于纯 SnO_2 厚膜传感器, Ag@SnO_2 传感器实现了工作温度降低 50 °C 的同时, 灵敏度提升了 7 倍; 而 Au@SnO_2 传感器则使工作温度下降了 70 °C, 并且响应增强了 4 倍。

除了 SnO_2 , 还有其他金属氧化物也可用于 SO_2 的检测, 如 WO_3 、 CuO 、 ZnO 。同样, 半导体材料的性能可通过掺入贵金属或与其他金属氧化物复合来优化, 例如提升灵敏度、缩短响应时间以及降低操作温度等。

大多数金属氧化物半导体传感器需在高温范围 (150 °C – 500 °C) 内运作, 而过高的工作温度不仅引发高能耗问题, 还增加了集成的复杂性。在室温环境下, 这类传感器的电阻显著增大, 同时灵敏度下降。因此在实际应用中, 金属氧化物半导体传感器在检测有毒有害气体方面遭遇了显著限制。鉴于此, 研发高性能的室温气体传感器显得尤为重要。

(二) 基于碳材料的 SO_2 传感器

石墨烯, 因具有高比表面积和在室温下展现出的出色载流子迁移率, 已在光催化、锂离子电池及气体传感器等多个领域实现了广泛应用。为了充分利用其优势, 可将石墨烯这一敏感材料, 凭借其低温特性, 掺杂到金属氧化物半导体中。

Tyagi 等通过化学方法将多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和还原氧化石墨烯 (RGO) 分别掺入 SnO_2 纳米粒子胶体溶液中, 制备了 MWCNT- SnO_2 和 RGO- SnO_2 杂化纳米复合传感器。相较于纯 SnO_2 传感器, 这两种复合传感器在检测 500 ppm SO_2 时, 分别展现出了 4.1 倍和 18.3 倍的响应增强, 并且它们的工作温度仅需 60 °C。金属氧化物半导体能有效抑制石墨烯的团聚现象, 从而增大材料的比表面积; 同时, 石墨烯的加入显著提升了复合材料的导电性能, 并在材料表层创造了更多的气体吸附位点。这些特性共同促使复合传感器能够在较低的工作温度下实现高度的响应性。

(三) 基于导电高分子聚合物的 SO_2 传感器

诸如聚噻吩、聚苯胺和聚吡啶等导电高分子聚合物, 是关键性的室温操作材料。当这些材料被掺入金属氧化物中时, 能够有效降低传感器的工作温度。Haoyuan Xu 等研制了基于聚苯胺 (PANI)

和银纳米粒子修饰的二氧化锡纳米结构 (Ag/PANI/SnO₂) 研制了一种光助 SO₂ 气体传感器, 该传感器具有显著的 SO₂ 灵敏度和良好的回收性能。在 365 nm 紫外光照射下, Ag/PANI/SnO₂ 传感器对 50 ppm SO₂ 的响应几乎是纯 SnO₂ 传感器的 10 倍, 紫外光辅助的 Ag/PANI/SnO₂ 传感器对 50 ppm SO₂ 具有快速的响应时间 (110 s) 和恢复时间 (100 s)。

二、光学式气体传感器

(一) 化学发光型

催化发光 (CTL) 是化学发光现象中的一种, 指气体在固体材料表面发生催化反应产生的化学发光现象。CTL 展现出一系列优势, 包括高灵敏度、快速反应、良好的稳定性、设备小巧便携, 并且在反应进程中催化剂无损耗, 使得长时间监测多种环境气体成为可能。近年来, 围绕 CTL 效应开发气体传感器的研究工作, 已激发起科研界的广泛关注与兴趣。

周考文等利用纳米 Ti₃CeY₂O₁₁ 作为催化剂, 开展了甲醛、苯和 SO₂ 的催化发光检测研究。研究发现, 这三种气体的催化发光信号具有交叉响应特征, 并在特定的波长位置 (420 nm、535 nm 和 680 nm) 处呈现出特定的响应关系。通过整合这些波长下的发光信号, 能够有效且精确地测定甲醛、苯及 SO₂ 的浓度水平。该方法在 SO₂ 检出限方面表现出色, 仅为 0.10 mg/m³, 且回收率为 97.2%~103.3%, 发光强度的相对偏差小于等于 2%。该方法的线性范围为 0.3~115 mg/m³。

(二) 光谱吸收型

光谱学方法因其在气体分析中不受其他气体干扰的特性, 展现出广泛的应用潜力, 成为监测污染性气体排放的重要发展方向。光学检测技术可细分为荧光光谱、光声光谱及吸收光谱三大类。其中, 吸收光谱法依据朗伯-比尔定律, 是应用最为普及的光学检测技术。在此基础上, 进一步衍生出多种气体分析方法, 诸如非分散红外光谱技术、差分吸收光谱技术以及可调谐半导体激光吸收光谱技术等, 这些方法在实践中较为常见。

近年来, 痕量级气体检测领域的研究聚焦于光声光谱技术。该技术的高灵敏度主要取决于光声信号的强度和声探测手段的灵敏度。值得关注的是, 光声光谱技术不受环境中杂散光和反射光的干扰, 加之其零背景检测的特性, 使得检测具有极高的灵敏度。Xukun Yin 等使用量子级联激光器 (QCL) 实现对 SO₂ 分子 bbp 量级探测灵敏度, 这是目前已报道的 SO₂ 气体最高探测灵敏度。

三、总结和展望

在近十几年的迅猛进展中, SO₂ 气体传感器的研究虽已取得一定突破, 但仍难以满足广泛领域及复杂应用场景的需求。因此,

亟需对方法与技术进行进一步优化, 以应对日益增长的对于 SO₂ 气体的快速、高灵敏度、高效能及实时监测的需求。

设计与研究 SO₂ 传感器仍面临诸多挑战, 包括技术层面与理论层面的诸多难题。在电化学 SO₂ 传感器的开发中, 半导体金属氧化物常被用作传感材料。科研工作者主要采取以下策略来提升 SO₂ 检测的灵敏度: ①掺杂如 Au、Pt 等贵金属元素; ②构建半导体金属氧化物与异质结构的复合体系; ③融合碳材料及有机聚合物进行复合材料的设计。然而, 基于半导体金属氧化物的 SO₂ 传感器在设计上往往面临者选择性欠缺、需要较高的操作温度以及对环境湿度敏感等挑战。因此, 未来的研究焦点将放在传感材料的创新设计上, 以期提高 SO₂ 响应的选择性, 并加强传感器的抗湿度干扰性能。

针对利用 SO₂ 光学特性的光学传感器, 应从其基本响应机制着手, 设计出更多高效的新型光学 SO₂ 检测装置。尽管基于催化发光原理的 SO₂ 传感器已有所进展, 但仍面临传感工作温度高及催化剂稳定性不足的挑战, 这些限制了其在实际应用中的表现。高效传感材料的设计、辅助或联用技术的引入, 以及传感响应机制的深入探索与相应催化理论模型的建立, 可以有效地解决上述问题, 同时也是该研究领域内亟需深入探索的重要方向。

参考文献:

- [1] 曹冠龙, 李铁, 潘国峰, 等. 掺杂金属氧化物半导体气敏传感器性能的研究进展 [J]. 光电技术应用, 2020, 35 (06): 15 ~ 22.
- [2] 李瑞君. SnO₂ 基纳米片的制备及其 SO₂ 气敏特性研究 [D]. 西安工业大学, 2023.
- [3] 刘航, 王秋晨, 于兰伊, 等. 金属氧化物半导体 SO₂ 气体传感器的研究现状 [J]. 传感器与微系统, 2021, 40 (02): 1 ~ 3.
- [4] 王生会. 基于光声光谱的痕量 SO₂ 气体浓度检测研究 [D]. 郑州大学, 2022.

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目 (S202310573023); 广东省一流本科课程 (粤教高函 [2023] 33 号); 2022 年度广东省本科高校教学质量与教学改革工程项目 (粤教高函 [2023] 4 号); 广东药科大学 2022 年校级一流本科课程。

* 通讯作者: 张润坤, 博士, 副教授, 研究方向: 气体传感器,
E-mail: zhangrk@gdpu.edu.cn