

# CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 复合敏感电极混合位型 NO<sub>2</sub> 传感器的研究

李跃华, 侯欢欢, 韩文, 戴磊, 王岭

(华北理工大学, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 采用具有致密层/多孔层双层结构的 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数)添加的 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 为固体电解质, 在多孔层内丝网印刷的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 复合物为敏感材料, 制备了混合位型 NO<sub>2</sub> 传感器。采用 XRD、SEM 对 NO<sub>2</sub> 传感器敏感材料的相组成和微观形貌进行了表征, 应用电化学工作站测试了传感器的敏感性能和响应机理。结果表明: 粒径 200~300 nm 的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 均匀分布在约 20 μm 厚的多孔层中; 极化曲线和交流阻抗结果表明该传感器为混合位型, 在 600~700 °C、NO<sub>2</sub> 浓度 25~300 ppm, 传感器响应信号值与 NO<sub>2</sub> 浓度之间呈良好线性关系, 600 °C 时具有最好的敏感性、重现性和稳定性; 共存的 NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 对传感器敏感性能几乎没有影响, O<sub>2</sub> 在 5 vol%~21 vol% 浓度范围内随浓度的增大电位值线性减小。在实际应用中可以通过 O<sub>2</sub> 传感器进行校正。

**关键词:** NO<sub>2</sub> 传感器; 混合位型; CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO; La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-435-05

氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是大气主要污染物, 严重威胁人类的健康与生存, 要实现 NO<sub>x</sub> 排放的有效控制, 就必须进行准确检测, 其中电化学传感器法最适合用于汽车尾气的 NO<sub>x</sub> 分析<sup>[1]</sup>。

混合位传感器由电解质和敏感电极构成。传统的 NO<sub>x</sub> 混合位传感器主要基于 YSZ 电解质<sup>[2,3]</sup>, 但磷灰石型的 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 在 500~800 °C 具有更高的氧离子电导率<sup>[4,5]</sup>, 成为最有前途的 YSZ 替代材料。传统混合传感器的制备方法是敏感材料涂在或是印刷到致密的电解质表面。目前采用的敏感电极材料主要是金属氧化物<sup>[6-8]</sup>, 包括单一氧化物如 NiO、WO<sub>3</sub>、CuO, 复合氧化物如 MoO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 钙钛矿型的 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>、LaCr<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>, 尖晶石结构的铬酸盐 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等。Xiong<sup>[9]</sup> 等人研究发现, 单一氧化物与尖晶石结构的铬酸盐构成复合敏感材料可以显著提高传感器的敏感性能。

本研究采用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加的硅酸镧为固体电解质, 构建致密层/多孔层双层结构, 采用丝网印刷技术在多孔层上制备 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 复合敏感电极构成了混合位型 NO<sub>2</sub> 传感器, 该传感器显示了较好性能。

## 1 实验

以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 按照 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 化学计量比称量, 球磨、混合、1300 °C 焙烧 6 h 得到 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 粉末<sup>[10]</sup>。取适量的 La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> 粉末, 加入 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数), 经球磨混合均匀后得到 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LSO 粉末。用压片机将粉末压成直径为 13 mm、厚度为 1 mm 圆片, 然后置于箱式电阻炉中于 1600 °C 下烧结 6 h, 得到致密的氧化钇添加的 LSO 电解质基片。

将适量的 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LSO 粉和 30%(质量分数)石墨粉末混合物经球磨后, 按质量比 3:7 的比例与有机载体 (94%松油醇+6%乙基纤维素, 质量分数) 混合均匀, 得到印刷浆料。然后采用丝网印刷方法在上述致密的 LSO 基片印制浆料, 经干燥后于 1550 °C 烧结 3 h, 即制得具有致密层/多孔层双层结构的 LSO 电解质样品。

采用碳酸氢铵沉淀法制备 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO。将 1 mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的水溶液按照摩尔比为 1:1 进行混合, 然后置于 50 °C 的水浴中, 在不断搅拌下滴加 1 mol/L 的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液, 待完全沉淀后, 抽滤, 洗涤、烘干, 并于 800 °C 处理 3 h, 最终得到 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 黑色粉末。

称取适量的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 粉末, 以质量比 3:7 的比例与有机载体 (94%松油醇+6%乙基纤维素) 混合均匀得到浆料。利用丝网印刷技术在制备好的双层结

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51472073, 51672080); 河北省自然科学基金 (E2016209333); 河北省研究生创新资助项目 (2016B01)

作者简介: 李跃华, 女, 1978 年生, 博士生, 副教授, 华北理工大学化学工程学院, 河北 唐山 063210, 电话: 0315-8805462, E-mail: tsiyuehua@126.com

构电解质的多孔层一侧印制敏感电极浆料，干燥后在马弗炉中 800 °C 热处理 1 h。最后将试样的两面涂上铂浆，并用连接铂丝引线，在 800 °C 热处理 1 h，制得 NO<sub>2</sub> 传感器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成分析

样品物相采用 X'pert Pro D/MAX2500 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 2θ: 10°~90°) 进行表征, 如图 1 所示。1600 °C 烧结的 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LSO 样品 XRD 谱图的衍射峰位置与标准卡片 (JCPDS 00-053-0291) 一致, 为斜六方晶系, 峰形尖锐, 说明结晶良好, 但有极少量 La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 杂质。碳酸氢铵共沉淀法得到的沉淀在 800 °C 下烧结 3 h 所制备样品的 XRD 谱图与 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的标准卡片 (JCPDS No. 34-0424) 和 CuO 的标准卡片 (JCPDS No. 48-1548) 对比, 衍射峰位置和强度比例与标准图谱一致, 主要为尖晶石相的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 CuO 相, 图谱中没有其他杂峰。但峰形较宽, 说明材料粒度较小。

### 2.2 微观形貌分析

样品的微观结构采用场发射扫描电镜 (SU4800) 进行表征。图 2 为丝网印刷技术所得到的致密层/多孔层双层结构电解质基片多孔层一侧表面和断面的 SEM 照片。由图可以清晰地看出, 多孔层孔隙均匀, 骨架之间结合紧密为三维网络结构 (图 2a); 固体电解质基体结构致密, 且与多孔骨架层连接紧密, 多孔层厚度大约为 20 μm (图 2b)。表明, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入有效提高了 LSO 的密度, 降低了烧结温度。

图 3 为多孔层上丝网印刷上 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 并经 800 °C 热处理后的表面和断面的 SEM 照片, 图 4 为该传感器断面元素分析结果。如图 3a 所示, 经过高温处

理后, 敏感电极为多孔结构, 颗粒大小均匀, 尺寸为 200~300 nm; 由图 3b 和图 4 可知, 负载敏感电极材料后敏感电极的厚度略有增加, 约为 30 μm, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 颗粒均匀地分布在多孔层三维网状结构中, 且结合牢固。

### 2.3 敏感性性能分析

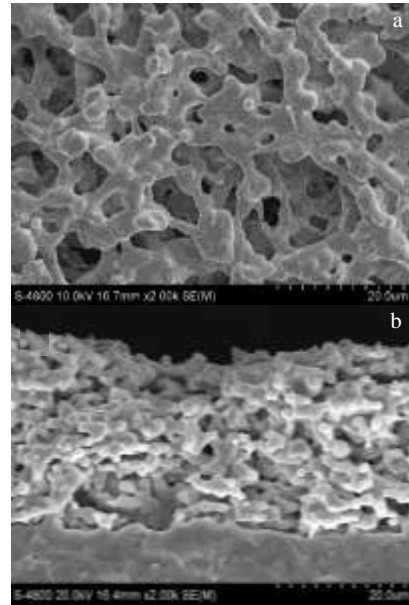


图 2 双层结构电解质 LSO 多孔层一侧的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of the porous layer side of LSO with bilayered structure: (a) surface and (b) cross-section

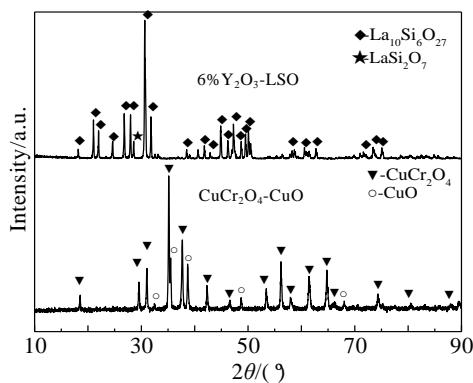


图 1 电解质 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LSO 和敏感材料 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LSO and sensing materials CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO

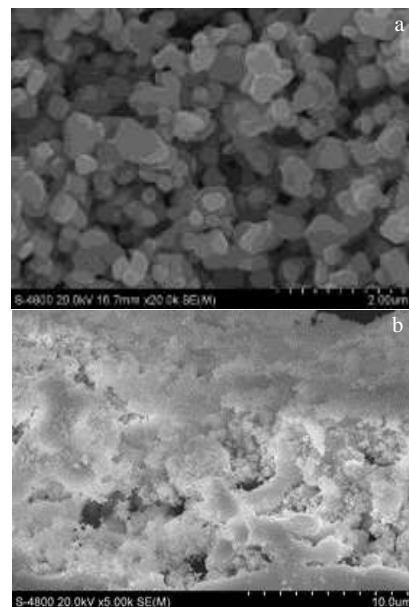


图 3 NO<sub>2</sub> 传感器敏感电极侧的 SEM 照片  
Fig.3 SEM images of sensing side for NO<sub>2</sub> sensor: (a) surface and (b) cross-section

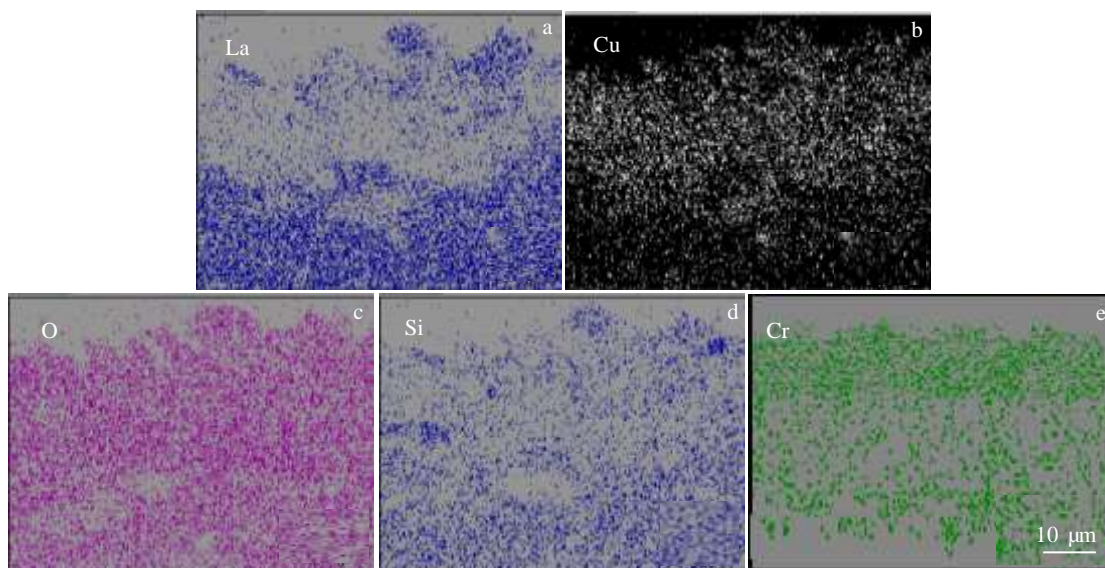


图 4 基于  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CuO}$  敏感电极的  $\text{NO}_2$  传感器的断面能谱元素分布图

Fig.4 Elements distribution maps of the cross-section of  $\text{NO}_2$  sensor with the sensing materials of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ : (a) La, (b) Cu, (c) O, (d) Si, and (e) Cr

图 5a~5c 为制得的传感器在 500、600 和 700 °C 测试温度下的  $\text{NO}_2$  气氛中的动态响应曲线。从图中可以看出，在背景气体  $\text{N}_2$  气氛中，传感器的基准电位值接近于 0，并保持稳定；当通入一定浓度的  $\text{NO}_2$  气体后，

电位值迅速增大至稳定值；当重新回到  $\text{N}_2$  气氛时，电位值又很快恢复到基准值；随着  $\text{NO}_2$  浓度的增加，电位值增大。这是由于具有纳米结构的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CuO}$  复合敏感电极对  $\text{NO}_2$  有很好的吸附、电催化作用。

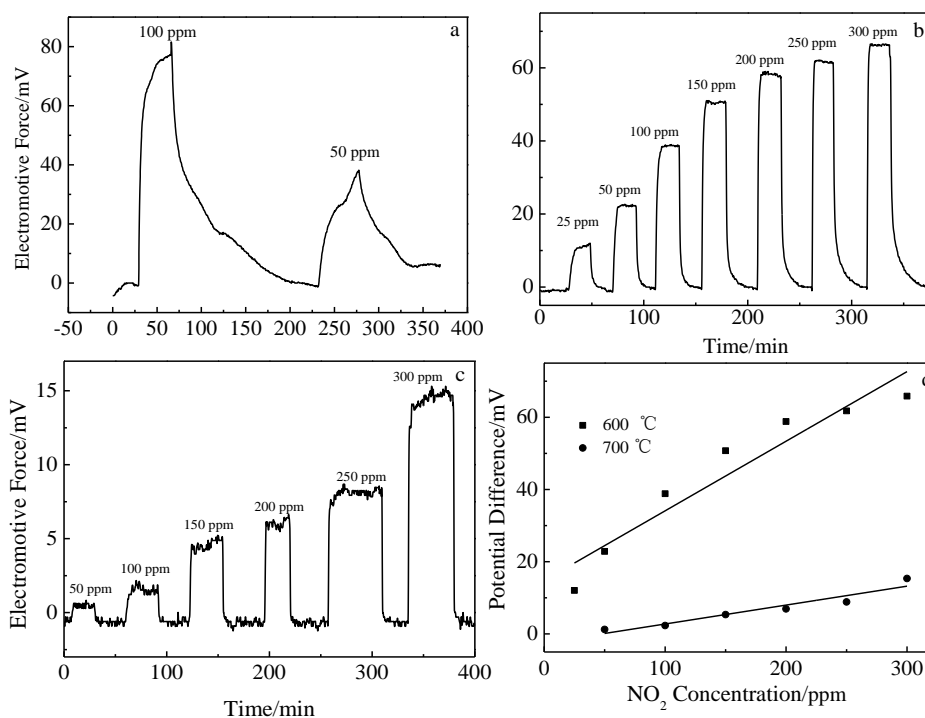


图 5 不同温度下传感器的响应恢复曲线及传感器响应电位与  $\text{NO}_2$  浓度之间的关系

Fig.5 Transient response-recovery curves for the sensor based on  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CuO}$  at 500 °C (a), 600 °C (b), and 700 °C (c); relationship between response signals and the logarithm of  $\text{NO}_2$  concentrations at different temperatures (d)

由图 5a~5c 所知, 当 500 °C 时, 100 ppm NO<sub>2</sub> 电位响应值可达到 80 mV, 但是响应时间约为 30 min, 恢复时间长达 160 min; 当工作温度升高到 600 °C 时, 100 ppm NO<sub>2</sub> 电位响应值为 38.8 mV, 响应时间 128 s, 恢复时间为 80 s, 响应与恢复速度都比较快, 因此传感器在此工作温度综合性能较好。当工作温度进一步升高至 700 °C 时, 响应信号急剧减小, 对 100 ppm NO<sub>2</sub> 电位响应值仅为 2.5 mV。若将响应信号定义为传感器在样品气体和背景气体中电位响应的差值, 图 5d 为 600 和 700 °C 时响应信号与 NO<sub>2</sub> 浓度的关系。从图上可以看出 NO<sub>2</sub> 浓度和传感器响应信号之间存在较好的线性关系, 600 °C 时, 灵敏度为 19.3 mV/dec, 敏感性最好, 因此选定 600 °C 为最佳工作温度。

### 2.4 抗干扰性能和稳定性

O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 等是常见的 NO<sub>2</sub> 共存气体, 传感器对这些气体的选择性是实际应用的关键问题。实验结果显示, 在 600 °C 时, 100 ppm NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 引起传感器对 100 ppm NO<sub>2</sub> 响应值变化分别为 -0.56、-0.32、0.21、0.002 mV, 说明上述气体几乎不

干扰传感器的响应。在 100 ppm NO<sub>2</sub> 浓度下, 600 °C 的测试温度下, O<sub>2</sub> 浓度在 5 vol%~21 vol% 范围内, 响应电位随氧气浓度的增大线性减小, 在实际应用中可以使用 O<sub>2</sub> 传感器预先测定 O<sub>2</sub> 浓度进行校正。

600 °C 时, 该传感器在 NO<sub>2</sub> 浓度为 100 ppm 时在 3 h 的测试时间内, 响应信号稳定, 几乎没有变化。该传感器具有良好的稳定性能。

### 2.5 传感器的极化曲线和交流阻抗分析

图 6a 为 600 °C 下传感器在 N<sub>2</sub> 及不同浓度 NO<sub>2</sub> 气氛中的交流阻抗谱图。在低频区阻抗值随着 NO<sub>2</sub> 浓度的增大而减小, 在高频区曲线基本重合。这个结果表明, 电化学反应在界面进行, 且随着 NO<sub>2</sub> 浓度增加, 界面阻抗减小。

图 6b 为传感器在氮气和样品气氛中的极化曲线。通过阴极曲线与阳极曲线的交点可以确定理论混合电位值。由图 6b 可知, NO<sub>2</sub> 在 50~200 ppm 浓度范围内, 理论响应值与实际测量值相近 (相差 1 mV 以内), 证明该传感器遵从混合位响应机理。

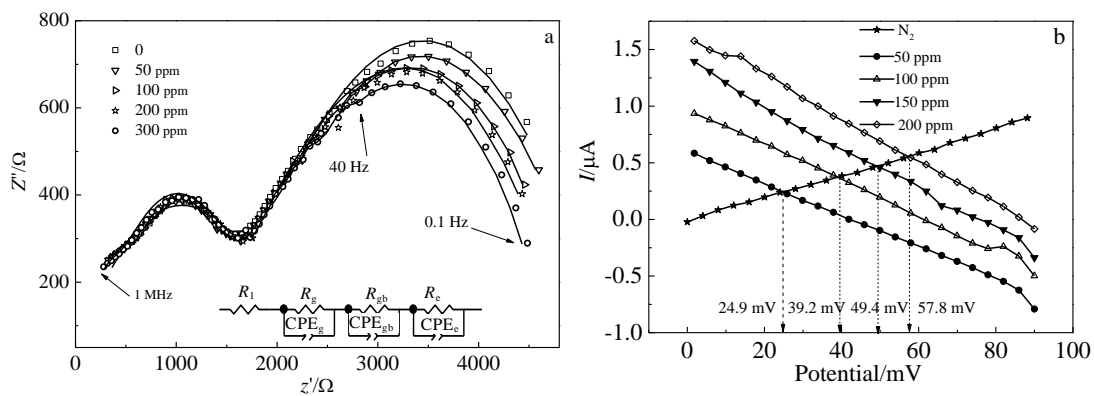


图 6 600 °C 下传感器在不同浓度 NO<sub>2</sub> 气氛中的交流阻抗谱和极化曲线

Fig.6 Impedance spectra (a) and polarization curves (b) of the sensor with different NO<sub>2</sub> concentrations at 600 °C

## 3 结论

1) 采用沉淀法制备了粒径 200~300 nm 的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO 为复合材料, 以其为敏感电极, 致密层/多孔层双层结构的 LSO 为固体电解质制备了混合位型 NO<sub>2</sub> 传感器。该传感器显示良好的敏感性能。在 NO<sub>2</sub> 浓度 25~300 ppm, 600 °C 时, 传感器响应信号与 NO<sub>2</sub> 浓度之间呈线性关系。

2) 传感器具有较好的稳定性和抗干扰性能, 其响应遵从混合位机理。

### 参考文献 References

[1] Kale G M, Wang L, Hayes J E *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38(21): 4293  
 [2] Miura N, Lu G Y, Yamazoe N. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1998, 52(1-2): 169  
 [3] Liu Y X, Parisi J, Sun X C *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(26): 9919  
 [4] Takeda N, Itagaki Y, Aono H *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2006, 115(1): 455  
 [5] Wang L, Han B X, Wang Z J *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2015, 207: 791

- [6] Hao Zengchuan(郝增川), Wang Ling(王 岭), Dai Lei(戴 磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 413
- [7] Cai H, Sun R Z, Yang X *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(10): 12 503
- [8] Wang L, Wang Y F, Dai L *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 583: 361
- [9] Xiong W Z, Kale G M. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2006, 119(2): 409
- [10] Wang L, Han B X, Dai L *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 262: 545

## Mixed-potential Type NO<sub>2</sub> Sensor Prepared with CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO Composite Sensing Electrode

Li Yuehua, Hou Huanhuan, Han Wen, Dai Lei, Wang Ling  
(North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** A novel mixed potential-type NO<sub>2</sub> sensor based on 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> (LSO) electrolyte with a bilayered structure and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO composite sensing electrode was fabricated. The CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO composite sensing electrode was dispersed onto LSO porous layer by a screen printing method to prepare the sensor. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the phase composition and morphology of the samples. The sensing performance and responding mechanism were investigated by electrochemical workstation. The results show that CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO composite with particle size of 200~300 nm is evenly distributed in the LSO porous layer with a thickness of about 20 μm. The polarization curves and the AC impedance results indicate that the sensor is a mixed-potential type. The sensor exhibits well response-recovery characteristics to NO<sub>2</sub>. The response signals are of linear dependence on NO<sub>2</sub> concentrations in the range of 25~300 ppm at 600~700 °C. The sensor exhibits the best performance at 600 °C, including sensitivity, repeatability and stability. The response potential of the sensor is hardly affected by co-existent NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>. However, in the concentration range of 5 vol%~21 vol%, the potential value of the sensor decreases linearly with the increase of oxygen concentration. The influence can be calibrated with another O<sub>2</sub> sensor in practical use.

**Key words:** NO<sub>2</sub> sensor; mixed potential; CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO; La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>

---

Corresponding author: Wang Ling, Ph. D., Professor, College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805462, E-mail: tswling@126.com