

电阻式气体传感过程中的气-固吸附行为分析

牛芳, 李茸, 张巧兰*

兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

摘要: 气体在固体表面的吸附分为物理吸附和化学吸附两种类型。应用表面化学知识, 对电阻式气体传感过程中的实验结果进行模拟分析, 探讨其吸附行为并将其作为本科生创新创业和本科生学位论文设计的科研素材, 能够促进学生深刻认识和理解气-固吸附类型及原理, 提升学生理论联系实际的能力, 培养学生的科研素养。

关键词: 气体传感; 气固吸附; 物理吸附; 化学吸附; 电荷转移

中图分类号: G64; O6

Analysis of Gas-Solid Adsorption Behavior in Resistive Gas Sensing Process

Fang Niu, Rong Li, Qiaolan Zhang *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

Abstract: Gas adsorption on solid surfaces can be categorized into two types: physical adsorption and chemical adsorption. By applying knowledge of surface chemistry, this study aims to simulate and analyze experimental results in the resistive gas sensing process. The objective is to investigate the adsorption behavior and utilize it as research material for undergraduate innovation and entrepreneurship projects and undergraduate thesis designs. This research will enhance students' understanding of gas-solid adsorption principles, improve their ability to apply theory to practice, and cultivate their scientific research skills.

Key Words: Gas sensing; Gas-solid adsorption; Physical adsorption; Chemical adsorption; Charge transfer

气体传感器是近年来迅速发展起来的一类气体检测技术^[1]。该技术可以广泛应用于易燃、易爆、有毒、有害气体的实时在线监测, 极大地降低了生产安全事故的发生, 保障了人民生命财产安全, 有利于企业平稳健康发展。气体传感器根据其检测原理可以分为很多种类型, 其中, 电阻式气体传感器^[2-4]是通过监测传感器电极材料的电阻变化来实现危险气体检测的。

电阻式气体传感器电极是将气敏材料^[5-7]涂覆在叉指电极表面制成的。当待测气体吸附在气敏材料表面, 并与气敏材料产生电荷转移时, 会导致气敏材料导电能力即电阻值的改变。电阻值改变的程度却决定于气体种类和气敏材料位点类型。不同的气体在同一种气敏材料表面, 或者, 同一种气体在不同的气敏材料表面吸附表现出不同的行为。只有与气体之间产生电荷转移的气敏材料才能够产生电阻变化。依据这一基本原理, 人们可以设计不同的气敏材料, 实现对不同气体的传感检测。以上传感过程主要涉及到气体在固体表面的吸附^[8-10], 因此, 我们以氨气、二氧化氮、二氧化硫和甲苯的传感现象为例, 对其中的气固相吸附行为进行深入的分析讨论。

收稿: 2023-11-29; 录用: 2024-01-09; 网络发表: 2024-02-21

*通讯作者, Email: zhangqiaolan@lzu.edu.cn

基金资助: 甘肃省高等教育教学培育项目(PX-48221944)

为了测试传感材料对待测气体的传感性能,我们将传感材料涂覆在叉指电极表面制备了传感器电极。将该传感器电极置于一密闭的三口烧瓶中,通过向密闭三口烧瓶中注射干燥的待检测气体来配制不同浓度的气体气氛。通过真空泵抽出三口烧瓶中的待测气体,同时从另一瓶口吸入新鲜空气,以达到气体置换的目的。在整个过程中,不断的收集传感器电极的电阻值,即可获得气体传感响应曲线。

1 氨气在传感材料A上的吸附

1.1 氨气传感曲线

氨气在传感材料A(共价三嗪框架材料,所含官能团为三嗪环)上的传感响应曲线如图1a所示。首先,在0–100 s内,密闭三口烧瓶中装有新鲜空气,此时传感器电极电阻约为23 k Ω ,称为基线电阻,记为 R_0 。100 s时,向三口烧瓶中注入一定量的干燥氨气,使得瓶中氨气浓度达到0.0034 mol·L⁻¹。从图1a可以看出,注入氨气以后,传感器电阻值迅速下降,大约15 s以后电阻下降到最低,然后维持恒定,此时的传感器电阻值记为 R_g 。400 s时,通过真空泵抽气,将氨气抽出,同时置换入新鲜的空气,则传感器电阻值又缓慢升高。我们定义传感响应值为 $S = |R_g - R_0|/R_0 = |\Delta R|/R_0$ 。图1a中右侧纵坐标展示了传感响应值(负值表示传感响应方向为负)。

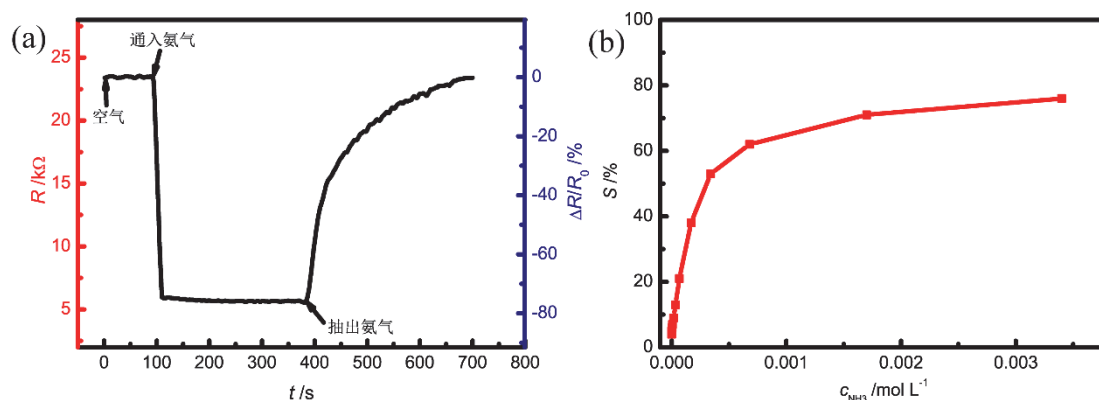


图1 (a) 传感材料A对0.0034 mol·L⁻¹氨气的传感响应曲线; (b) 不同浓度氨气在传感材料A上的响应值曲线

以上传感响应曲线说明,当传感材料A与氨气接触时,氨气的吸附会导致传感材料A电阻值的下降,并且吸附速率很快,15 s达到吸附平衡,此时传感材料A的电阻值降到最小后不再变化。400 s时的气体置换,将新鲜空气引入三口烧瓶,则氨气从传感材料A表面开始脱附,此时传感材料A的电阻值又开始升高。已知传感材料A是一种n型半导体,当它与氨气接触时,其电阻值会下降,说明氨气与传感材料A之间发生了电荷转移,氨气分子的部分电子转移到了传感材料A表面上^[11]。将氨气抽出时,传感材料A的电阻值又升高,说明氨气与传感材料A之间的电荷转移是可逆的,电子随着氨气分子的脱附离开了传感材料A的表面。

接着,我们将传感材料A对不同浓度氨气的响应值进行了汇总分析。如图1b所示,氨气在传感材料A上的响应值 S 随着氨气浓度 c_{NH_3} 的增大而增加(三口烧瓶体积很大,传感器电极上的传感材料为微量,氨气吸附平衡时的平衡浓度与初始浓度 c_{NH_3} 近似相等)。由于不同浓度的响应值都是在恒定温度下(20 °C)测定的,将该响应值–氨气浓度曲线看做等温响应线。其中,响应值和氨气在传感材料A表面的吸附量 V 紧密相关,可假设气体吸附量 $V \propto S$ 。而氨气浓度 $c_{\text{NH}_3} \propto p_{\text{NH}_3}$ ($c_{\text{NH}_3} = p_{\text{NH}_3}/p_0 \times 10^6$,向密闭三口烧瓶中注射的痕量气体不对总压造成影响,可将瓶内总压 p_0 视为恒定值,则 $c_{\text{NH}_3} = k_1 p_{\text{NH}_3}$),故可将此等温响应线与固体表面的气固吸附等温线做类比。图1b中 S 随 c_{NH_3} 的变化趋势与Langmuir吸附等温线高度一致。

1.2 氨气传感结果线性拟合

接着，我们对响应值数据进行了分析拟合。如图2所示，我们发现在低浓度区，响应值 S 与氨气浓度 c_{NH_3} 成正比关系(图2a)。而在浓度较高时， c_{NH_3}/S 与 c_{NH_3} 成正比关系(图2b)。表明这种吸附依然服从Langmuir吸附等温式。

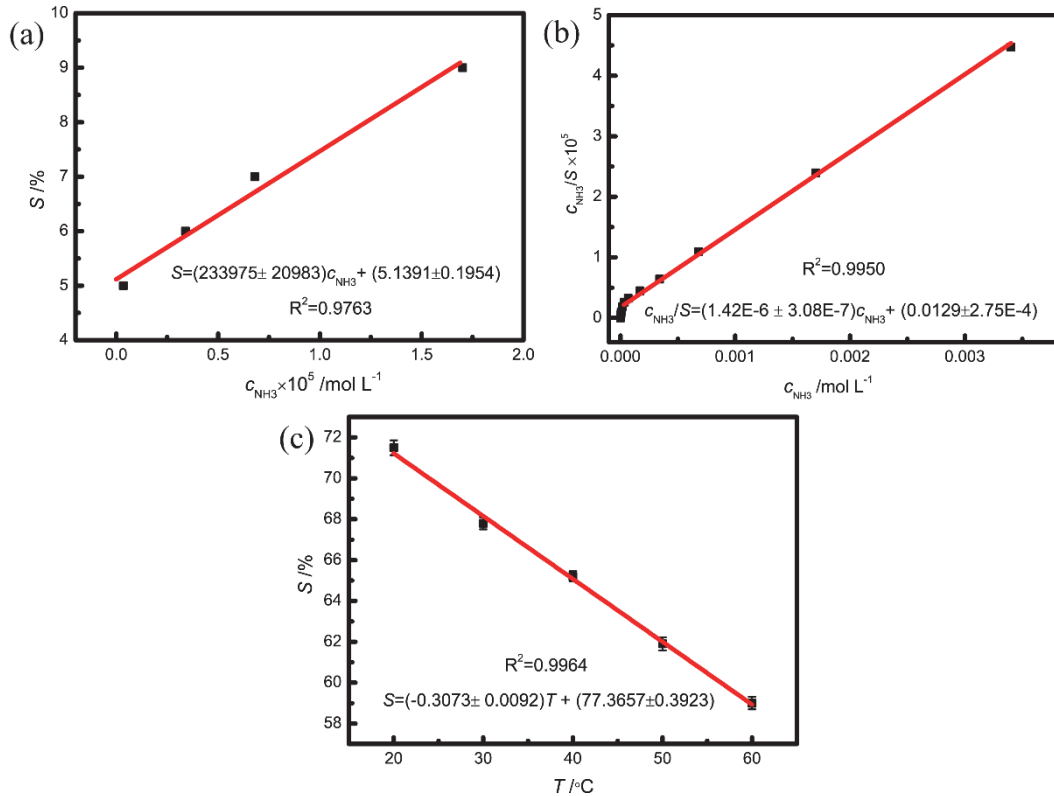


图2 (a) 低浓度区间， S 与 c_{NH_3} 的线性拟合；(b) 中等浓度区间， c_{NH_3}/S 与 c_{NH_3} 的线性拟合；
(c) $0.0017 \text{ mol L}^{-1}$ 氨气在传感材料A上的响应值随温度的变化曲线

按照Langmuir单分子吸附理论：等温下，气-固吸附达平衡时，存在着如下关系：

$$V/V_m = ap/(1 + ap) \quad (1)$$

V 为气体吸附量， V_m 为饱和吸附量， p 为气体分压， a 为气体吸附系数。 $V \propto S$ 写作 $V = k''S$ ， $c_{\text{NH}_3} = k_1 p_{\text{NH}_3}$ ，即 $p_{\text{NH}_3} = k'c_{\text{NH}_3}$ ， $k' = 1/k_1$ 代入，则

$$k''S/V_m = ak'c_{\text{NH}_3}/(1 + ak'c_{\text{NH}_3}) \quad (2)$$

上式整理可得，

$$k''S/c_{\text{NH}_3} = V_m ak'/(1 + ak'c_{\text{NH}_3})$$

再取倒数有：

$$c_{\text{NH}_3}/k''S = 1/V_m ak' + c_{\text{NH}_3}/V_m$$

即

$$c_{\text{NH}_3}/S = k''/V_m ak' + k''c_{\text{NH}_3}/V_m$$

或者

$$c_{\text{NH}_3}/S = k/V_m + k''c_{\text{NH}_3}/V_m \quad (3)$$

其中 $k = k''/ak'$ 。显然， c_{NH_3}/S 与 c_{NH_3} 成正比关系，直线斜率为 k''/V_m ，截距为 k/V_m 。

而当 c_{NH_3} 很小时， $ak'c_{\text{NH}_3} \ll 1$ ， $1 + ak'c_{\text{NH}_3} \approx 1$ ，

则

$$k''S/V_m = ak'c_{\text{NH}_3}$$

即

$$S = ak'V_m/k'' \times c_{\text{NH}_3} \quad (4)$$

低浓度时, S 与 c_{NH_3} 成正比关系, 直线斜率为 $ak'V_m/k''$ 。

以上推论和图2a、2b拟合结果非常吻合, 再次证明氨气在传感材料A表面的吸附行为符合Langmuir吸附模型, 氨气在传感材料A表面的吸附是单分子层的。

1.3 温度对氨气传感结果的影响

最后, 我们还研究了温度对传感响应值的影响。如图2c所示, 不同温度下, 传感材料A对 $0.0017 \text{ mol L}^{-1}$ 氨气的传感响应值随着温度的升高而下降, 这一特点与气固吸附时的化学吸附非常相符。综上所述, 氨气在传感材料A表面上的吸附从温度的影响、响应值-浓度拟合和电荷转移情况来看都属于化学吸附。

2 二氧化氮在传感材料B上的吸附

2.1 二氧化氮的传感曲线

图3展示了二氧化氮在传感材料B(紫精共价有机框架材料, 所含官能团为紫精基团)上的传感性能。从图3a可以看出, 当二氧化氮吸附在传感材料B表面上时, 会导致传感材料B的电阻下降。而当二氧化氮被抽出, 引入新鲜空气置换时, 传感材料B的电阻又快速升高。说明二氧化氮在传感材料B表面上吸附时会有电荷转移现象发生, 但是当二氧化氮离开时, 电荷转移现象消失, 电子随二氧化氮的离去而离开了传感材料B的表面。图3b绘制了室温下($20 \text{ }^\circ\text{C}$)不同浓度二氧化氮的传感响应值曲线。可以看出, 响应值依旧随着二氧化氮浓度的增大而增大。

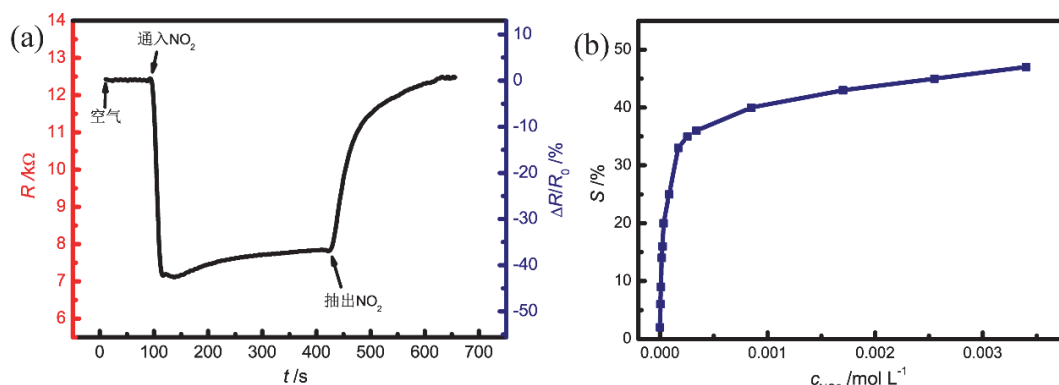


图3 (a) 传感材料B对 $0.0017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氧化氮的传感响应曲线;

(b) 不同浓度二氧化氮在传感材料B上的响应值曲线

2.2 二氧化氮传感曲线线性拟合

我们对二氧化氮响应值与浓度的线性关系也进行了分析拟合。如图4所示, 在低浓度区, 传感响应值 S 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 成正比(图4a), 而在中等浓度区间, $c_{\text{NO}_2}^{1/2}/S$ 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 成正比关系。这一特点跟气体在固体表面吸附时发生解离的情况非常吻合。

按照气固相吸附理论, 当气体吸附以后发生解离, 则吸附等温式为:

$$V/V_m = (ap)^{1/2}/[1 + (ap)^{1/2}] \quad (5)$$

V 为气体吸附量, V_m 为饱和吸附量, p 为气体分压, a 为气体吸附系数。

$V \propto S$ 写作 $V = k''S$, $c_{\text{NO}_2} = k_1 p_{\text{NO}_2}$, 即 $p_{\text{NO}_2} = k'c_{\text{NO}_2}$, $k' = 1/k_1$, 则

$$k''S/V_m = (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2}/[1 + (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2}] \quad (6)$$

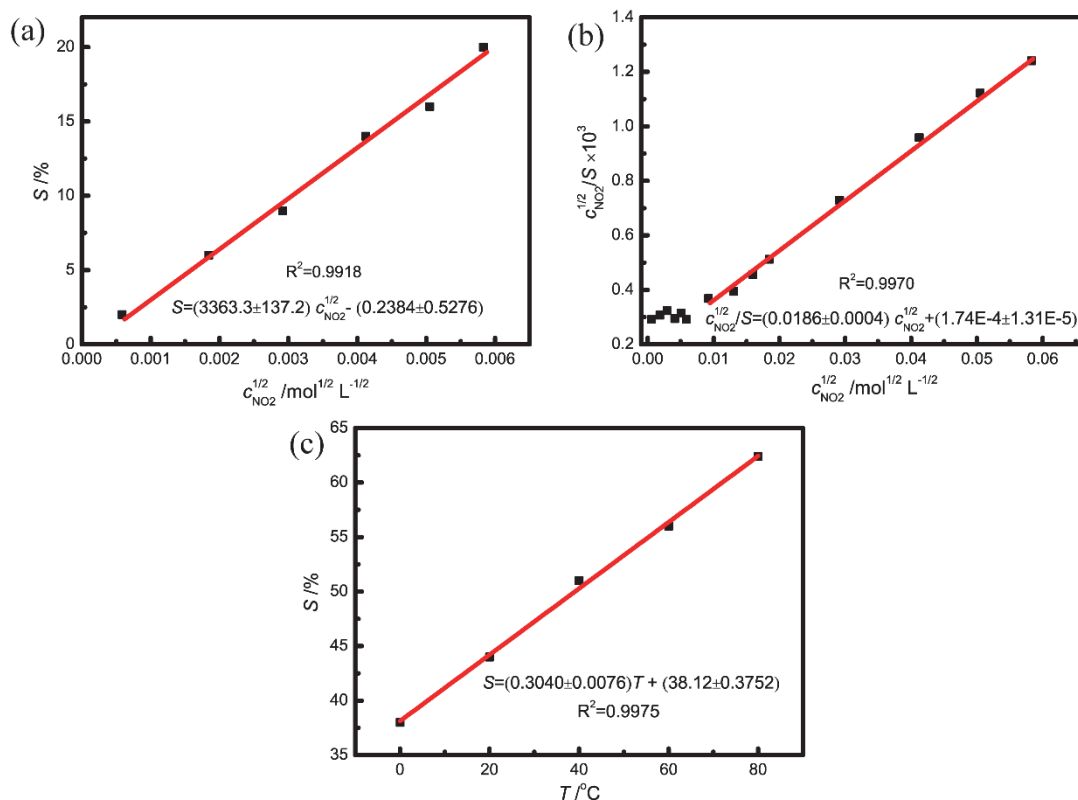


图4 (a) 低浓度区间, S 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 的线性拟合, (b) 中等浓度区间, $c_{\text{NO}_2}^{1/2}/S$ 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 的线性拟合;
(c) $0.0017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氧化氮在传感材料B上的响应值随温度变化曲线

该式整理得到

$$k''S/c_{\text{NO}_2}^{1/2} = V_m(ak')^{1/2}/[1 + (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2}]$$

再取倒数有:

$$c_{\text{NO}_2}^{1/2}/k''S = 1/V_m(ak')^{1/2} + (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2}/V_m(ak')^{1/2}$$

即

$$c_{\text{NO}_2}^{1/2}/S = k''/V_m(ak')^{1/2} + k''c_{\text{NO}_2}^{1/2}/V_m$$

或者

$$c_{\text{NO}_2}^{1/2}/S = k/V_m + k''c_{\text{NO}_2}^{1/2}/V_m \quad (7)$$

其中 $k = k''/(ak')^{1/2}$ 。显然, $c_{\text{NO}_2}^{1/2}/S$ 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 成正比关系, 直线斜率为 k''/V_m , 截距为 k/V_m 。

而当 c_{NO_2} 很小时,

$$(ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2} \ll 1, 1 + (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2} \approx 1$$

则

$$k''S/V_m = (ak'c_{\text{NO}_2})^{1/2}$$

即

$$S = V_m(ak')^{1/2}/k'' \times c_{\text{NO}_2}^{1/2} \quad (6)$$

低浓度时, S 与 $c_{\text{NO}_2}^{1/2}$ 成正比关系, 直线斜率为 $V_m(ak')^{1/2}/k''$ 。

以上推论和图4a、4b拟合结果非常吻合, 说明二氧化氮在传感材料B表面吸附时, 发生了解离。

2.3 温度对二氧化氮传感结果的影响

图4c展示了不同温度下传感材料B对 $0.0017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氧化氮的传感响应值。如图所示, 传感响应值随着温度的升高而升高, 这一特点与氨气在传感材料A表面的吸附性质不同, 非常符合气固吸

附时的化学吸附未达吸附平衡时的行为。

综上所述,二氧化氮在传感材料B表面上的吸附从温度效应来看属于化学吸附,从电荷转移来看亦属于化学吸附。从响应值-浓度拟合直线来看,二氧化氮吸附以后发生了解离。所以,二氧化氮在传感材料B表面的吸附属于化学吸附。

3 二氧化硫在传感材料C上的吸附

图5显示了二氧化硫在传感材料C(亚胺共价有机框架材料,所含官能团为亚胺基团)上的响应曲线。从图5a可以看出,在新鲜空气中时,传感器电极电阻较小(约为27 k Ω)。当注入二氧化硫时,传感器电极电阻快速增加至36 k Ω 并继续缓慢增加。400 s时,用真空泵把二氧化硫气体抽出,同时用新鲜空气置换,但是传感器电阻并未快速恢复,电阻值稍微降低了一点便维持在一个恒定值,不再变化。说明二氧化硫和传感材料C接触时发生了表面化学反应,传感材料C表面的基团与二氧化硫反应转化成了其他物种。用真空泵抽气置换时,只是将气相中的二氧化硫气体抽出了,但是传感材料C表面的基团性质再也无法恢复了。所以,传感器电极电阻也不再恢复。可以预测,这样的传感器电极在二次暴露于二氧化硫气体气氛中时,再也无法产生传感响应了。事实上,当我们把已经测试了一次的传感器电极再次置于密闭三口烧瓶中,进行传感性能测试时,该传感器电极电阻一直维持在35 k Ω 左右,不再对二氧化硫气体产生传感响应(图5b)。

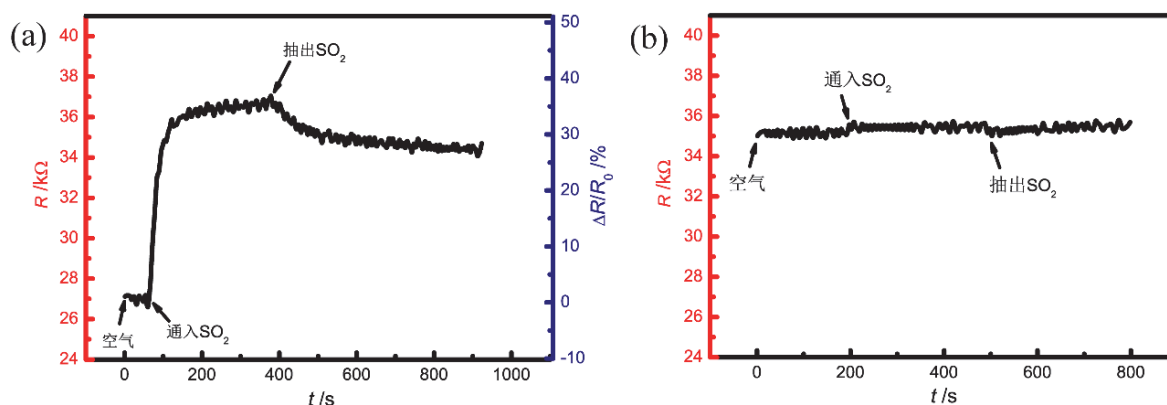


图5 传感材料C对0.0034 mol·L⁻¹二氧化硫的传感响应曲线

综上所述,二氧化硫在传感材料C表面发生了表面化学反应,这种情形不适用于气体传感。因为传感材料只能在初次测试时显示出传感响应,但是不能可逆恢复,无法多次重复使用。

4 甲苯在传感材料A上的吸附

图6显示了甲苯在传感材料A(共价三嗪框架材料)上的传感响应曲线。从图可见,注入甲苯之后传感器电极电阻未产生任何变化,说明甲苯在传感材料A表面上的吸附属于物理吸附。甲苯与传感材料A之间的吸附作用力为范德华力,不会导致传感材料A的电阻值变化。所以,单纯的物理吸附不会产生气体传感现象。

事实上,固体都有自发吸附外来气体分子以降低自身表面能的趋势。一般将气体在固体表面的吸附分为物理吸附和化学吸附两种类型。物理吸附时,气体分子与固体表面之间是范德华力,包括偶极-偶极相互作用、偶极-诱导偶极相互作用和色散相互作用等物理力。而在化学吸附时,气体分子与固体表面基团之间有化学键合力,一般包括电子的交换、转移或共有^[12]。在电阻式气体传感过程中,待检测气体在传感材料表面上的吸附属于化学吸附,气体与传感材料之间发生了电荷转移现象。但是,这种电荷转移又达不到表面化学反应的程度,因为抽气时传感材料电阻完全恢复了。如果某

种气体在传感材料表面完全是物理吸附, 那么通过监测材料电阻是观察不到传感现象的。如果某种气体在传感材料表面完全是表面化学反应, 那么这种材料仅在初次使用时有传感现象, 随后则完全失效。将这种吸附现象作为气体传感、本科生创新创业及本科学位论文的科研素材, 既能开发新型气体传感器材料, 还能加深学生对气体在固体表面吸附行为的认识和理解, 促进了理论与实践的有机结合, 实现了从理论到实践的真正过渡。

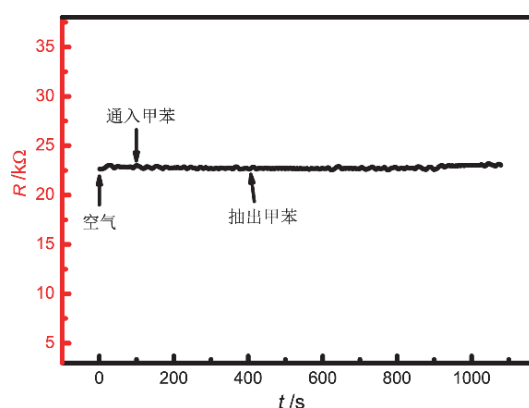


图6 传感材料A对 $0.0034 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲苯的传感响应曲线

5 结语

本文分析了电阻式气体传感器在气体检测过程中的气固吸附行为, 发现它是一种化学吸附模式, 这种吸附模式在电阻式气体传感过程中有潜在应用价值。将气固相吸附过程作为本科生创新创业及本科学位论文科研素材, 可以加强学生对气固吸附过程的理论认知和理解, 为进一步培养学生科研素养夯实基础, 能够有效提升学生理论联系实际的能力。

参 考 文 献

- [1] 杨希军. 化工管理, **2023**, No. 29, 131.
- [2] 刘弘禹, 孟钢, 邓赞红, 李蒙, 常盛青, 代甜甜, 方晓东. 物理化学学报, **2022**, 38 (5), 2008018.
- [3] 杨天野. 金属氧化物半导体微纳结构制备与快速响应气敏性能研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [4] 杨姝, 高适, 王学峰, 张顺平. 传感器与微系统, **2023**, 42 (8), 39.
- [5] 童海峰, 陈再平, 刘伟, 程纲. 科学通报, **2023**, 68 (27), 3594.
- [6] 谢晓铮, 夏炎. 大学化学, **2021**, 36 (9), 2012045.
- [7] 高宜逊, 许锦棠, 尹昱博, 王耀. 分子科学学报, **2023**, 39 (5), 413.
- [8] 郭元元, 蒋楚宁, 郑晓虹. 功能材料与器件学报, **2023**, 29 (3), 141.
- [9] 贺俊铭. 基于菲并吡啶衍生物有机敏感材料的室温 NH_3 传感器研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [10] 卢若飞, 郭兰鹏, 吕司韬, 王辰旭, 王耀. 分子科学学报, **2023**, 39 (4), 283.
- [11] Niu, F.; Shao, Z. W.; Tao, L. M.; Ding, Y. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2020**, 321, 128513.
- [12] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法. 第1版. 北京: 科学出版社, 2009: 1-6.