

固体电解质型 NH_3 传感器综述

张 宇¹, 戴 磊^{1,2}, 刘永光^{1,2}, 王 岭^{1,2}

(1. 华北理工大学 化学工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 河北省环境光催化材料重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: NH_3 作为一种常见的大气污染气体, 具有高毒性和腐蚀性, 因此, 开发高灵敏度和高选择性的 NH_3 传感器对排放源(或环境)进行检测, 对于改善环境 and 安全防护较为重要。文章介绍了几种固体电解质型 NH_3 传感器的工作原理, 并对相关的研究进展进行了总结和归纳, 对不同种类敏感材料的特点及其应用进行了详细介绍, 同时总结了构建高效三相界面的方法及参比电极对传感器性能的影响。

关键词: 固体电解质型; NH_3 传感器; 金属氧化物; 三相界面

中图分类号: O6-1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2022)06-0049-11

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2022.06.008

A Review of Solid Electrolyte NH_3 Sensor

ZHAGN Yu¹, DAI Lei^{1,2}, LIU Yong-guang^{1,2}, WANG Ling^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. Hebei Key Laboratory of Photocatalytic and Electrocatalytic Materials for Environment, Tangshan 063210, China)

Abstract: As a common air pollutants, NH_3 is highly toxic and corrosive. Therefore, the development of high-sensitivity and high-selectivity NH_3 sensors to detect emission sources (or environment) is extremely important for improving the environment and safety protection. In this paper, the working principles of solid electrolyte NH_3 sensors are introduced, and the related research progresses are summarized. The characteristics and applications of different types of sensing materials are introduced in detail, and the methods of constructing efficient triple-phase interfaces and the influence of reference electrodes on sensor performance are summarized.

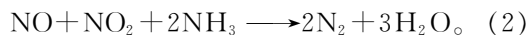
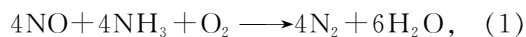
Key Words: solid electrolyte; NH_3 sensor; metal oxide; triple-phase interface

NH_3 是一种有毒气体, 高浓度的 NH_3 会刺激人类的皮肤、眼睛、呼吸道黏膜和肺部, 过量吸入 NH_3 甚至会引发危及生命的疾病^[1]。同时, NH_3 是一种工业生产中常见的化学品, 在制药、化工、制冷系统、土壤肥料及机动车尾气处理装置中均有应用^[2-3]。例如, 汽车柴油

发动机在高空燃比下工作会导致尾气中氧气过量, 从而产生高浓度的 NO 和 NO_2 , 因此在发动机排气系统中安装以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原系统(SCR), 能够起到脱除尾气中的氮氧化物的效果^[4-5], 发生的还原反应如下所示:

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872090, 51772097); 河北省自然科学基金项目(E2020209151); 唐山市科技计划项目(21130214C)

作者简介: 张宇(1998-), 女, 河北唐山人, 硕士研究生, 研究方向为材料电化学。



为了防止 SCR 系统氨泄漏事故的发生,会在 SCR 系统末端设置一个能够迅速且准确地监测 NH_3 浓度的传感器。由于汽车尾气管道空间狭小,并且在发动机功率较高输出时排气温度高达 650°C ,因此在 SCR 系统中安装的是一种体积小且在高温环境下具备高灵敏度和高选择性的 NH_3 传感器。

常见的传感器有很多种类型,如光学传感器、半导体型传感器及电化学传感器等^[6-10]。与其他类型的传感器相比,固体电解质型电化学传感器在恶劣的高温环境下仍具备高选择性、高灵敏度、宽检测范围和良好的稳定性等优点,因此它被广泛应用于环境污染物的现场监测中^[11-14]。

本文拟对固体电解质型 NH_3 传感器研究现状进行综述,首先介绍电位型、电流型和阻抗型 NH_3 传感器的工作原理;然后对其敏感材料进行分类、汇总和比较;继而总结三相界面的调控方法及参比电极的择优选择;最后对高性能 NH_3 传感器的未来发展进行展望。

1 固体电解质型 NH_3 传感器分类及其工作原理

固体电解质型 NH_3 传感器结构简单,由固体电解质、敏感电极(SE)和参比电极(RE)三部分组成。根据检测信号的不同,固体电解质型 NH_3 传感器可分为电位型、电流型和阻抗型。

1.1 电位型 NH_3 传感器

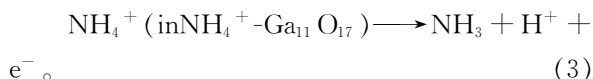
电位型 NH_3 传感器根据响应原理的不同可以分为能斯特型 NH_3 传感器和混合电位型 NH_3 传感器。

1.1.1 能斯特型 NH_3 传感器

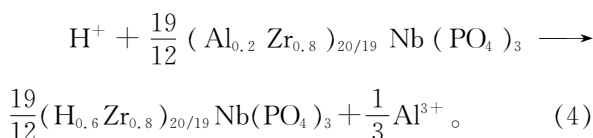
能斯特型 NH_3 传感器的固体电解质一般选用 Al^{3+} 离子导体或 Na^+ 离子导体,敏感电极选择含有 NH_4^+ 离子并且在潮湿环境中具备良好的稳定性和选择性的材料。Tamura 等^[15]选择 $\text{NH}_4^+ - \text{Ga}_{11}\text{O}_{17}$ 作敏感电极,铝金属薄膜作参比电极,制备了一种基于 $(\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})_{20/19}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$

的能斯特型 NH_3 传感器(其结构示意图见图 1),并在潮湿环境下测试了其氨敏感性能,结果表明,测试温度为 230°C 时,该传感器有良好的氨敏感性;当湿度达到 $4.2 \text{ vol. } \% \text{ H}_2\text{O}$ 时,传感器的响应值仍符合理论能斯特方程。该传感器发生了下列电化学反应:

敏感电极:



敏感电极与电解质界面:



参比电极:

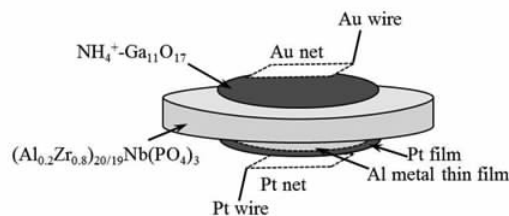
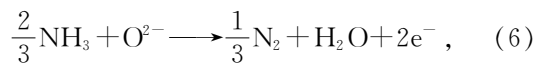


图 1 以 $\text{NH}_4^+ - \text{Ga}_{11}\text{O}_{17}$ 作敏感电极的能斯特型 NH_3 传感器结构示意图

1.1.2 混合电位型 NH_3 传感器

混合电位的形成机制是当 NH_3 在气体/敏感电极/固体电解质三相界面(TPB)处发生的电化学氧化反应(6)和氧气在 TPB 处发生的还原反应(7)达到平衡态时会产生混合电位。



氧化反应(6)和还原反应(7)的电流密度可以用下式表示:

$$i_{\text{NH}_3} = i_{\text{NH}_3}^0 \exp \frac{2\alpha F(E - E_{\text{NH}_3}^0)}{RT}, \quad (8)$$

$$i_{\text{O}_2} = i_{\text{O}_2}^0 \exp \frac{-2\alpha F(E - E_{\text{O}_2}^0)}{RT}. \quad (9)$$

式中, E 为电极电位, E^0 为平衡时的电极

电位, i^0 为交换电流密度, α 为转移系数, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为温度。

在平衡态下, 上述电流密度的绝对值相同, 但方向相反。所以平衡态可以用下面的方程式来表示:

$$i_{\text{NH}_3} + i_{\text{O}_2} = 0. \quad (10)$$

假设交换电流密度分别满足下列动力学方程:

$$i_{\text{NH}_3} = B_1 C_{\text{NH}_3}^m, \quad (11)$$

$$i_{\text{O}_2} = -B_2 C_{\text{O}_2}^n. \quad (12)$$

式中, C 表示 NH_3 或 O_2 的浓度, B_1, B_2, m 和 n 是常数。

通过方程(8)–(12), 可得到以下方程:

$$E_m = E_0 + \frac{nRT}{(2\alpha_1 + 4\alpha_2)F} \ln C_{\text{O}_2} - \frac{mRT}{(2\alpha_1 + 4\alpha_2)F} \ln C_{\text{NH}_3}, \quad (13)$$

$$E_0 = \frac{RT}{(2\alpha_1 + 4\alpha_2)F} \ln \frac{B_1}{B_2} + \frac{\alpha_1 E_{\text{NH}_3}^0 + 2\alpha_2 E_{\text{O}_2}^0}{\alpha_1 + 2\alpha_2}. \quad (14)$$

式中, E_m 是敏感电极在平衡状态下的电极电位, 称为混合电位。

由式(13)可以看出, 当氧气浓度固定时, 混合电位与 NH_3 浓度的对数成线性关系, 因此可以把混合电位作为传感器的响应信号来检测 NH_3 浓度^[16–19]。混合电位型 NH_3 传感器的结构简单, 工作温度范围宽, 高温下有优异的化学稳定性, 并且可选择的敏感材料多。

Wang 等^[20] 制备了一种以 CeVO_4 为敏感电极的混合电位型 NH_3 传感器, 传感器结构示意图见图 2。该传感器在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内对 NH_3 有良好的响应恢复特性, 但选择性差。为了提高传感器的选择性, 将 Au 纳米粒子引入到 CeVO_4 中, 结果表明, Au 的引入可使传感器的灵敏度增大至 -78.9 mV/decade , 同时大大提高了传感器对 NO_2 的抗干扰能力。Wang 等^[21] 以钇稳定氧化锆 (YSZ) 为固体电解质, 以掺杂 5 at. % MgO 的 BiVO_4 为敏感电极组装了混合电位型 NH_3 传感器, 并对其敏感性能进行了测试, 结果表明, 在 600°C 的测试温度下,

该传感器的灵敏度可达 61.8 mV/decade 。

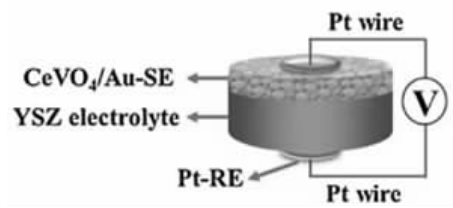


图2 以 CeVO_4 为敏感电极的混合电位型 NH_3 传感器结构示意图^[20]

1.2 电流型 NH_3 传感器

电流型 NH_3 传感器的工作原理是: 当在参比电极和敏感电极之间施加固定电压时, 氧分子在参比电极一侧被还原, 产生氧离子, 氧离子穿过固体电解质到达敏感电极侧; 而在敏感电极侧, NH_3 在敏感材料的催化作用下与迁移来的氧离子反应生成水, 并产生电流信号。与混合电位型 NH_3 传感器相比, 电流型 NH_3 传感器的选择性更好, 其缺点是如果长时间对其施加偏压会对其稳定性产生影响, 并且能耗较大。

Dai 等^[22] 以浸渍技术制得的纳米级 CoWO_4 作为敏感电极, 并以 $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ 作电解质制备了一种电流型 NH_3 传感器。测试结果发现, 在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 时此传感器表现出了优异的响应和灵敏度。Cong 等^[23] 以 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 作固体电解质, 分别以 SrM_2O_4 ($M = \text{Sm}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) 作敏感电极制备了一种电流型 NH_3 传感器, 传感器结构及传感机理如图 3 所示。实验结果表明, 与以 SrLa_2O_4 , SrGd_2O_4 或 SrY_2O_4 作敏感电极的传感器相比, 采用 SrSm_2O_4 作敏感电极的传感器有更好的响应性能, 在汽车尾气处理中具有广阔的应用前景。

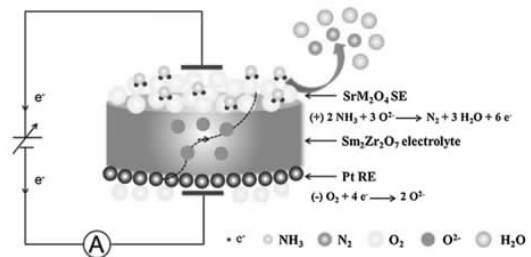


图3 以 SrM_2O_4 为敏感电极的电流型 NH_3 传感器传感机理示意图^[23]

1.3 阻抗型 NH_3 传感器

阻抗型 NH_3 传感器是基于低频下阻抗谱参数(包括实部、虚部、模值和相角)与 NH_3 浓度之间的关系而建立起来的一种传感器。图 4(a)^[24] 是一种阻抗型 NH_3 传感器在宽频率范围(一般为 $0.1 \sim 10^6$ Hz)测得的阻抗谱。在高频区,阻抗谱代表固体电解质的阻抗。在低频区,阻抗谱反映了 NH_3 在 TPB 处的电化学反应程度,其阻抗值也会随 NH_3 浓度发生规律性变化。图 4(b)^[24] 是这种传感器的等效电路图, R_0 代表由电连接引起的器件的欧姆电阻;高频电弧的直径代表固体电解质的电阻(R_{se}),它会随传感器测试温度的变化而变化,这与电解质的电导率有关,在同一温度下通入不同浓度的 NH_3 , R_{se} 不会发生变化;低频电弧的直径代表电荷转移电阻(R_{ct}),它与 TPB 处的氧离子转移有关, NH_3 浓度升高时,氧离子转移速率变快,会导致 R_{ct} 变小。

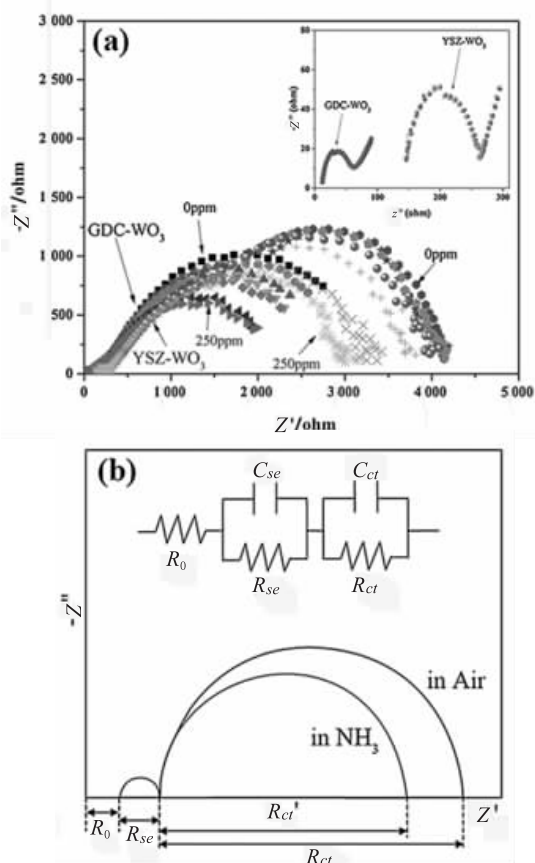


图 4 NH_3 传感器的阻抗谱及等效电路图^[24]

在实际应用中,对于混合电位型传感器,要根据响应信号与气体浓度的对数之间的线性关系来确定样品气体浓度,而对于阻抗型传感器,样品气体浓度可直接根据响应信号与气体浓度之间的线性关系来确定,因此阻抗型传感器具有更高的灵敏度。但与混合电位型传感器相比,阻抗型传感器存在加电参数设定复杂等缺点。Dai 等^[25] 提出采用阻抗测量法来研究固体电解质型 NH_3 传感器,测试结果表明,以 $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ 为电解质,纳米 CoWO_4 作敏感电极的阻抗型 NH_3 传感器表现出良好的恢复响应特性,并且对各种共存气体有低交叉灵敏度。

2 固体电解质型 NH_3 传感器敏感材料的分类

在生产生活中,高性能 NH_3 传感器需要满足选择性强、灵敏度高和长期稳定性好等条件。敏感材料作为 NH_3 传感器的组成部分,在传感器的响应过程中起到了吸附 NH_3 和促进 NH_3 电催化氧化反应的作用,因此选择合适的敏感材料是制得高性能 NH_3 传感器的关键。关于固体电解质型 NH_3 传感器的研究工作主要集中在对敏感电极材料的组成及其形貌、形态的改善上。早期选用的敏感电极材料多为贵金属,如 Pt, Au 和 Ag 等,但这类敏感电极成分单一,可控性差,并且价格高,从而限制了其应用。目前, NH_3 传感器的敏感电极材料多选用简单金属氧化物、钒酸盐、尖晶石型氧化物、钙钛矿型氧化物和复合氧化物。

2.1 简单金属氧化物

WO_3 ^[26], TiO_2 ^[27], In_2O_3 ^[28], V_2O_5 ^[29], SnO_2 ^[30], MoO_3 ^[31], Bi_2O_3 ^[32] 和 Cr_2O_3 ^[33] 等简单金属氧化物已被用作 NH_3 传感器的敏感材料。Liang 等^[34] 以 NASICON 为固体电解质,以掺碳 Cr_2O_3 作敏感电极, Au 作参比电极制备了一种混合电位型 NH_3 传感器。测试结果发现,在中低温($250 \sim 400$ °C)下该传感器的响应值与 NH_3 浓度对数之间呈良好的线性关系,灵敏度最高可达 -91 mV/decade。Lee 等^[35] 用 YSZ 作电解质, Pt 作参比电极,并分别以 In_2O_3 ,

CeO₂, WO₃, ZnO 及 SnO₂ 作为敏感电极,制备了一系列混合电位型 NH₃ 传感器,在 700 °C 对基于不同氧化物电极的传感器的敏感性能进行了测试,结果表明,In₂O₃ 敏感电极对 NH₃ 的灵敏度最高,长期稳定性最好,但对 NO₂ 交叉敏感性高。Meng 等^[36] 以 La₁₀Si_{5.5}Al_{0.5}O₂₇ (LSAO) 作固体电解质,以 TiO₂ 为敏感电极制备了一种混合电位型 NH₃ 传感器,并在 450~600 °C 下进行了敏感性能测试,结果表明,该传感器具备良好的响应恢复特性,500 °C 时传感器灵敏度高达 169.7 mV/decade,并且对 CH₄, CO₂ 和 NO₂ 有较好的抗干扰能力。

2.2 钒酸盐

研究表明 Bi_{0.95}Ni_{0.05}VO_{3.975}^[37], CuV₂O₆^[38], CeVO₄^[39], InVO₄^[40], Cd₂V₂O₇^[41], FeVO₄^[42] 和 Ni₃V₂O₈^[43] 等钒酸盐具有较高的电催化活性和稳定性,因此常被用作 NH₃ 传感器的敏感电极。Wang 等^[20] 研制了一种以 CeVO₄ 作敏感电极的混合电位型 NH₃ 传感器,并通过浸渍方法将 Au 纳米颗粒引入到 CeVO₄-SE 中。Au 纳米颗粒的引入不仅提高了传感器的灵敏度,而且明显削弱了 NO₂ 对传感器的干扰。对近年来以钒酸盐作敏感电极的 NH₃ 传感器的性能进行比较发现:以 La₁₀Si_{5.5}Al_{0.5}O₂₇ 为电解质、CuV₂O₆ 作敏感电极的 NH₃ 传感器的测试温度最低,可低至 350 °C^[38];以 YSZ 作电解质、FeVO₄ 作敏感电极的 NH₃ 传感器的检测限最低,可低至 200 ppb^[42]。

2.3 尖晶石型氧化物

尖晶石型氧化物(如 NiFe₂O₄^[44], CuFe₂O₄^[45], ZnFe₂O₄^[46] 和 CoFe₂O₄^[47]) 以其较强的氧化活性、良好的结构稳定性和化学稳定性引起了人们的广泛关注。Meng 等^[44] 以尖晶石型氧化物 NiFe₂O₄ 作敏感电极制备了一种阻抗型 NH₃ 传感器。该传感器在 600 °C 下的响应和恢复时间短,灵敏度高($|Z|$ 和 θ 的灵敏度分别为 9.46×10^{-4} ppm⁻¹ 和 0.034 7 °/ppm),并且具有良好的抗干扰能力。

2.4 钙钛矿型氧化物

钙钛矿型氧化物的熔点高,催化活性强,因

此也可作为高温固体电解质型 NH₃ 传感器的敏感电极。钙钛矿型氧化物的结构通式为 ABO₃, A 位一般为离子半径较大的金属离子, B 位一般为过渡金属离子。Li 等^[48] 在双层结构的 YSZ 电解质多孔层中,通过浸渍法合成了层状钙钛矿型氧化物 La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} ($n=1, 2$ 和 3) 敏感材料,组装了阻抗型 NH₃ 传感器。性能测试结果表明,该传感器具有高灵敏度、良好的稳定性和对其他气体较强的抗干扰能力。Li 等^[49] 通过一步高温合成法制备了负载 Ag 纳米颗粒的 AgNbO₃ 钙钛矿,并将其作为混合电位型 NH₃ 传感器的 SE。该传感器性能测试的结果表明,450 °C 时基于 AgNbO₃/Ag-SE 的传感器的灵敏度(-91.2 mV/decade) 高于基于 AgNbO₃-SE 的传感器的灵敏度(-40.75 mV/decade),同时银离子明显抑制了 NO₂ 在 SE 上的吸附。Li 等^[50] 采用电化学溶出法制备了用于混合电位型 NH₃ 传感器的 AgNbO₃/Ag 复合敏感电极,传感器性能测试结果表明,400 °C 时基于 AgNbO₃-SE 的传感器对低浓度的 NH₃ 几乎没有响应,并且该传感器的响应值 ΔV 和 NH₃ 浓度的对数之间不存在线性关系。相比而言,以电化学脱溶制备的以 AgNbO₃/Ag 为敏感电极的传感器表现出优异的响应/恢复性能,其灵敏度高达 -80.1 mV/decade,并且检测限低至 10 ppm。

2.5 复合氧化物

与单一敏感材料相比,复合氧化物具有更优异的催化活性、对 NH₃ 的选择性和稳定性,并且可以通过调整其化学组成来控制其性能。研究发现,在主体敏感材料中掺入贵金属或氧化物能够提高传感器对 NH₃ 的选择性和灵敏度。Meng 等^[37] 利用水热法合成了 Bi_{0.95}Ni_{0.05}VO_{3.975}, 并引入 Ag 颗粒,制备了混合电位型 NH₃ 传感器,结果表明 Ag 引入后,传感器的灵敏度和抗干扰性能均有明显提高,尤其对 NO₂ 的交叉敏感性降低。这是由于 Ag 的引入提高了 Bi_{0.95}Ni_{0.05}VO_{3.975} 敏感电极的电导率,并且有效抑制了 NO₂ 在敏感材料表面的吸附。Abkenar 等^[51] 在 450~600 °C 下测试了

以 $\text{Au-50}\%\text{V}_2\text{O}_5$ 为敏感电极的 NH_3 传感器,结果表明,与基于 Au 敏感电极的传感器相比,基于 $\text{Au-50}\%\text{V}_2\text{O}_5$ 的传感器在高温($550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)下对 NH_3 的选择性更高, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时该传感器的灵敏度达 62 mV/decade 。Bhardwaj 等^[45]制备了基于 $\text{SnO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 复合敏感材料的 NH_3 传感器,与 SnO_2 和 CuFe_2O_4 敏感材料相比,

$\text{SnO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 复合敏感电极的氨敏性明显提高。在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,基于 $\text{SnO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 的 NH_3 传感器对 80 ppm NH_3 的响应值为 -40 mV ,是基于 CuFe_2O_4 的 NH_3 传感器和基于 SnO_2 的 NH_3 传感器响应值的 2 倍和 4 倍。

对相关文献中的 NH_3 传感器敏感材料及其对应的传感器性能进行汇总,结果见表 1。

表 1 不同类型敏感材料及其对应的 NH_3 传感器性能比较

敏感材料	电解质	测试温度 / $^\circ\text{C}$	最佳测试 温度/ $^\circ\text{C}$	最低检测 浓度/ppm	灵敏度 /(mV/decade)	参考 文献
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	YSZ	$600\sim 750$	650	50	-96	[43]
InVO_4	YSZ	$550\sim 650$	600	10	-86.7	[40]
FeVO_4	YSZ	550	550	0.2	-55.7	[42]
$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	YSZ	$575\sim 725$	650	1	-66.0	[41]
CeVO_4	YSZ	$450\sim 700$	550	10	-80.3	[39]
CeVO_4	YSZ	$500\sim 600$	500	100	-55.2	[20]
CuV_2O_6	$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{27}$	$350\sim 550$	400	10	-83.4	[38]
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{VO}_{3.975}$	$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{27}$	$500\sim 650$	550	50	-49.5	[37]
ZnFe_2O_4	YSZ	$650\sim 750$	700	5	-16.7	[46]
CoFe_2O_4	YSZ	450	450	20	55.0	[47]
NiFe_2O_4	YSZ	$600\sim 750$	650	20	-77.6	[52]
NiWO_4	YSZ	$500\sim 600$	550	0.4	-90.0	[53]
CoWO_4	$\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$	$400\sim 700$	400	30	-72.2	[54]
CoWO_4	YSZ	400	400	20	-35.5	[55]
AgNbO_3	YSZ	$400\sim 550$	450	25	-40.8	[49]
NiO/Au	YSZ	800	800	20	—	[56]
SnO_2/Au	YSZ	$590\sim 700$	650	10	-59.6	[57]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	YSZ	$650\sim 750$	700	5	-31.3	[46]
CeVO_4/Au	YSZ	$500\sim 600$	500	100	-78.9	[20]
FeVO_4/NiO	YSZ	$600\sim 675$	650	5	-48.8	[58]
AgNbO_3/Ag	YSZ	$400\sim 550$	450	25	-91.2	[49]
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{VO}_{3.975}/\text{Ag}$	$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{27}$	$500\sim 650$	550	50	-70.9	[37]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$	YSZ	$650\sim 700$	650	10	-70.0	[59]
CoWO_4/PdO	YSZ	$350\sim 500$	400	20	-76.8	[55]
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	YSZ	550	550	50	-76.5	[60]
ZnO/LaCoO_3	YSZ	$450\sim 525$	475	10	-75.3	[61]
$\text{TiO}_2@\text{WO}_3$	$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{27}$	$400\sim 550$	450	50	74.8	[62]
$\text{SnO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$	YSZ	$550\sim 700$	650	1	-30.0	[45]

3 固体电解质型 NH_3 传感器三相界面的调控方法

高性能传感器的制备不仅与敏感材料有关,而且还与三相界面有很大关系。这是由于 NH_3 传感器的响应基于在 TPB 处发生的电化学反应,因此扩大 TPB 面积可以增加

电化学反应活性位点。由此可知,适当地调控三相界面可以优化传感器的性能。目前已报道了许多扩大三相界面的方法,具体如下。

3.1 模板法

研究表明,模板法可以使固体电解质的表面粗糙化,从而增大固体电解质的比表面积,有

利于敏感电极与电解质更紧密接触^[57,63]。Wang等^[57]采用模板(聚苯乙烯球)法制得了具有纳米碗状结构的YSZ基板,并使用该基板和SnO₂敏感电极制备了NH₃传感器,在高温下评估了该传感器的传感特性。结果表明,与未处理的传感器相比,基于处理过的YSZ基板的传感器在高温下对NH₃的灵敏度明显提高。这是因为模板法处理过的传感器有更多的TPB位点,促进了电极反应的发生,进而提高了传感器的敏感性能。

3.2 双层电解质结构法

双层电解质结构法是指通过丝网印刷技术在致密的电解质基片和敏感电极之间制备一层多孔电解质层。研究发现,双层电解质结构可以提高NH₃传感器的敏感性能。Meng等^[36]以La₁₀Si_{5.5}Al_{0.5}O₂₇(LSAO)为固体电解质,TiO₂为敏感电极,设计了混合电位型NH₃传感器,并通过丝网印刷技术在致密的LSAO电解质和TiO₂之间制备了多孔LSAO层,有效提高了传感器的敏感性能。结果显示,500℃时具有双层电解质结构的传感器其灵敏度高达169.7 mV/decade,这是因为多孔层的存在使电解质与TiO₂间更好地接触,同时扩大了三相界面(NH₃/TiO₂敏感电极/LSAO电解质)面积,从而提高了传感器的敏感性能。

3.3 共烧技术法

研究发现,共烧技术可以使电极和电解质之间更好地结合,从而提供更有有效的催化活性中心。Yuan等^[47]考虑到Pt,YSZ和CoFe₂O₄的烧结温度相同,制作了一种电极与电解质共烧的传感器。首先在绿色YSZ表面丝网印刷Pt浆料,在40℃下烘干约10 h,然后将制备的CoFe₂O₄粉末和有机黏结剂混合后丝网印刷在Pt导电层上并烘干,最后在1400℃下烧结2 h后制得传感器。结果发现,与未采用共烧技术制备的传感器相比,该传感器表现出更优越的传感性能,在450℃下,传感器的灵敏度达55 mV/decade。这是因为共烧技术使电极更好地附着在固体电解质上,从而提供了更有效的TPB,增加了反应位点。

4 固体电解质型NH₃传感器参比电极的选择

在实际应用中,NH₃常与HCs,NO_x和CO等气体共存,因此提高NH₃传感器的选择性是十分重要的。一些研究表明,选择合适的参比电极能够提高NH₃传感器对NO_x的抗干扰能力。Lee等^[35]以YSZ作电解质,In₂O₃作为敏感电极,制备了一种混合电位型NH₃传感器,并对其性能进行了表征。结果显示,In₂O₃敏感电极对NH₃有良好的响应,但通入NO₂后,传感器对NH₃的响应明显变小;为了减少NO₂的干扰,改用LaCoO₃作参比电极,则大大降低了该传感器对NO₂的交叉灵敏度。这是因为In₂O₃和LaCoO₃对NO₂有相似的电催化活性,所以LaCoO₃可以抵消NO₂对该传感器的干扰。Dai等^[28]提出选用对NO₂具有良好灵敏度的CuO代替Pt作参比电极的方法降低了NO₂对NH₃传感器的干扰。当样品气中同时存在100 ppm NO₂和100 ppm NH₃时,传感器对NO₂的交叉灵敏度从44%(Pt参比电极)降至15.6%(CuO参比电极)。因此,选择合适的氧化物作参比电极可以降低NO₂的交叉干扰。

5 结论

本文综述了固体电解质型NH₃传感器的工作原理、常用的敏感材料以及制备高性能NH₃传感器的方法。目前,固体电解质型NH₃传感器性能的优化主要是通过扩大三相界面和选择合适的敏感电极材料来实现的。由于在实际应用中固体电解质型NH₃传感器的工作环境复杂,因此传感器的低检测限、抗干扰能力和稳定性显得尤为重要。所以,未来固体电解质型NH₃传感器的研究重点仍应放在提高选择性、降低检测下限和实现长期稳定性上。与单一敏感材料相比,复合敏感材料的氨敏性更高,工作温度范围更宽,且对其他干扰气体的交叉灵敏度更低,因此,未来应在复合敏感材料的组成成分和制备工艺方面继续深化研究,制备出可规模化生产的NH₃传感器,满足实际应用。

参考文献:

- [1] ERISMAN J W, SUTTON M A, GALLOWAY J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(10): 636 – 639.
- [2] COMOTTI M, FRIGO S. Hydrogen generation system for ammonia-hydrogen fuelled internal combustion engines[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(33): 10673 – 10686.
- [3] MANI G K, RAYAPPAN J B B. Selective detection of ammonia using spray pyrolysis deposited pure and nickel doped ZnO thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 405 – 412.
- [4] PAIVA J A E, DAZA P C C, RODRIGUES F A, et al. Synthesis and electrical properties of strontium-doped lanthanum ferrite with perovskite-type structure[J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (11): 18419 – 18427.
- [5] TSUI L K, BENAVIDEZ A, PALANISAMY P, et al. Automatic signal decoding and sensor stability of a 3-electrode mixed-potential sensor for NO_x/NH₃ quantification[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 141 – 148.
- [6] MOOS R, MULLER R, PLOG C, et al. Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 83 (1 – 3): 181 – 189.
- [7] SPETZ A L, HUOTARI J, BUR C, et al. Chemical sensor systems for emission control from combustions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 187: 184 – 190.
- [8] TIMMER B, OLTHUIS W, BERG A V D. Ammonia sensors and their applications-a review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107(2): 666 – 677.
- [9] WU Q S, ZHENG Y G, JIAN J W, et al. Gas sensing performance of ion-exchanged Y zeolites as an impedimetric ammonia sensor[J]. *Ionics*, 2017, 23(3): 751 – 758.
- [10] KWAK D, LEI Y, MARIC R. Ammonia gas sensors: a comprehensive review[J]. *Talanta*, 2019, 204: 713 – 730.
- [11] XIONG L, COMPTON R G. Amperometric gas detection: a review[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(12): 7152 – 7181.
- [12] AZAD A M. Solid-state gas sensors: a review[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(12): 3690.
- [13] HAN H J, KIM T W, KIM S, et al. Fast initializing solid state electrochemical carbon dioxide sensor fabricated by a tape casting technique using yttria stabilized zirconia and sodium beta alumina heterojunction[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 856 – 861.
- [14] MIURA N, SATO T, ANGGRAINI S A, et al. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors[J]. *Ionics*, 2014, 20(7): 901 – 925.
- [15] TAMURA S, NAGAI T, IMANAKA N. Highly water durable NH₃ gas sensor based on Al³⁺ ion conducting solid electrolyte with NH₄⁺-gallate[J]. *Electrochemistry*, 2011, 79(6): 450 – 452.
- [16] SCHÖNAUER D, WIESNER K, FLEISCHER M, et al. Selective mixed potential ammonia exhaust gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 140 (2): 585 – 590.
- [17] MIURA N, WANG J, NAKATOU M, et al. Zirconia-based gas sensors using oxide sensing electrode for monitoring NO_x in car exhaust[J]. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 2005, 26(5): 3 – 13.
- [18] MACAM E R, BLACKBURN B M, WACHSMAN E D. Effect of La₂CuO₄ electrode area on potentiometric NO_x sensor response and its implications on sensing

- mechanism[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 158(1): 304 – 312.
- [19] SAZHIN S G, SOBOROVER E I, TOKAREV S V. Sensor methods of ammonia inspection[J]. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2003, 39(10): 791 – 806.
- [20] WANG L, MENG W W, HE Z X, et al. Enhanced selective performance of mixed potential ammonia gas sensor by Au nanoparticles decorated CeVO_4 sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 272: 219 – 228.
- [21] WANG C, XU J L, YANG B, et al. Effect of MgO doping on the BiVO_4 sensing electrode performance for YSZ-based potentiometric ammonia sensor[J]. *Solid State Electronics*, 2018, 147: 19 – 25.
- [22] DAI L, ZHOU H Z, YANG G X, et al. Ammonia sensing characteristics of $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ -based amperometric-type sensor attached with nano-structured CoWO_4 sensing electrode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663: 86 – 93.
- [23] CONG J, DUAN P, ZHONG F L, et al. Gas sensing properties of amperometric NH_3 sensors based on $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid electrolyte and SrM_2O_4 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) sensing electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127220.
- [24] ZHANG J J, ZHANG C, XIA J F, et al. Mixed-potential NH_3 sensor based on $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 249: 76 – 82.
- [25] DAI L, MENG W W, MENG W, et al. An impedancemetric NH_3 sensor based on $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ electrolyte and nano-structured CoWO_4 sensing electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 163(3): B1 – B7.
- [26] HIEU N V, QUANG V V, HOA N D, et al. Preparing large-scale WO_3 nanowire-like structure for high sensitivity NH_3 gas sensor through a simple route[J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(3): 657 – 661.
- [27] DHIVYA P, PRASAD A K, SRIDHARAN M. Nanostructured TiO_2 films: enhanced NH_3 detection at room temperature[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 409 – 415.
- [28] DAI L, LIU Y Y, MENG W, et al. Ammonia sensing characteristics of $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MgO}_{26}$ -based sensors using In_2O_3 sensing electrode with different morphologies and CuO reference electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 716 – 724.
- [29] SCHÖNAUER K D, FLEISCHER M, MOOS R. Influence of the V_2O_5 content of the catalyst layer of a non-Nernstian NH_3 sensor[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 270 – 273.
- [30] RANI S, ROY S C, BHATNAGAR M C. Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO_2 thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 122(1): 204 – 210.
- [31] KIDA T, KAWASAKI K, IEMURA K, et al. Gas sensing properties of a stabilized zirconia-based sensor with a porous MoO_3 electrode prepared from a molybdenum polyoxometallate-alkylamine hybrid film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 119(2): 562 – 569.
- [32] SATSUMA A, KATAGIRI M, KAKIMOTO S, et al. Effects of calcination temperature and acid-base properties on mixed potential ammonia sensors modified by metal oxides[J]. *Sensors (Basel)*, 2011, 11(2): 2155 – 2165.
- [33] LIANG X S, ZHONG T G, GUAN H S, et al. Ammonia sensor based on NASI-

- CON and Cr_2O_3 electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136(2):479–483.
- [34] LIANG X S, LU G Y, ZHONG T G, et al. New type of ammonia/toluene sensor combining NASICON with a couple of oxide electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 150(1):355–359.
- [35] LEE I, JUNG B, PARK J, et al. Mixed potential NH_3 sensor with LaCoO_3 reference electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176:966–970.
- [36] MENG W W, DAI L, MENG W, et al. Mixed-potential type NH_3 sensor based on TiO_2 sensing electrode with a phase transformation effect[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240:962–970.
- [37] MENG W W, WANG L, LI Y H, et al. Enhanced sensing performance of mixed potential ammonia gas sensor based on $\text{Bi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{VO}_{3.975}$ by silver[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259:668–676.
- [38] LI X, LIU Y G, DAI L, et al. Mixed-potential type NH_3 sensor based on $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{27}$ electrolyte and CuV_2O_6 sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 294:206–215.
- [39] WANG C, YANG B, XU J L, et al. Effects of CeVO_4 electrode morphology and oxygen content on ammonia sensing properties for potentiometric sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299:126863.
- [40] WANG C, YANG B, LIU H M, et al. Potentiometric ammonia sensor with InVO_4 sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 316:128140.
- [41] LIU F M, LI S Q, HE J M, et al. Highly selective and stable mixed-potential type gas sensor based on stabilized zirconia and $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sensing electrode for NH_3 detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 279:213–222.
- [42] LU Q, HUANG L C, LI W J, et al. Mixed-potential ammonia sensor using Ag decorated FeVO_4 sensing electrode for automobile in-situ exhaust environment monitoring[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 348:130697.
- [43] LIU F M, SUN R Z, GUAN Y H, et al. Mixed-potential type NH_3 sensor based on stabilized zirconia and $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 210:795–802.
- [44] MENG W W, WANG L, ZHOU H Z, et al. An impedimetric NH_3 sensor based on YSZ and spinel-type oxide with θ response[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 327:128874.
- [45] BHARDWAJ A, KUMAR A, SIM U, et al. Synergistic enhancement in the sensing performance of a mixed-potential NH_3 sensor using $\text{SnO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ sensing electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 308:127748.
- [46] YANG B, WANG C, XIAO R, et al. High sensitivity and fast response sensor based on sputtering Au tuned ZnFe_2O_4 -SE for low concentration NH_3 detection[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 239:122302.
- [47] YUAN Y, WANG B, WANG C, et al. Effects of CoFe_2O_4 electrode microstructure on the sensing properties for mixed potential NH_3 sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239:462–466.
- [48] LI Y H, LI S X, MENG W W, et al. Layered perovskite oxides $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$, and 3) for detecting ammonia under high temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344:130289.
- [49] LI X, DAI L, MENG W, et al. A novel mixed-potential type NH_3 sensor based on Ag nanoparticles decorated AgNbO_3 sensing electrode synthesized by demixing

- method[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2019,301:127146.
- [50] LI Y H, LI S X, LI X, et al. Electrochemical exsolution of Ag nanoparticles from AgNbO₃ sensing electrode for enhancing the performance of mixed potential type NH₃ sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,344:130296.
- [51] ABKENAR G N, RIEU M, BREUIL P, et al. Development of a selective ammonia YSZ-based sensor and modeling of its response[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,338:129833.
- [52] YANG B, WANG C, XIAO R, et al. High NH₃ selectivity of NiFe₂O₄ sensing electrode for potentiometric sensor at elevated temperature[J]. *Analytica Chimica Acta*,2019,1089:165 – 173.
- [53] BHARDWAJ A, KIM I H, MATHUR L, et al. Ultrahigh-sensitive mixed-potential ammonia sensor using dual-functional NiWO₄ electrocatalyst for exhaust environment monitoring[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2021,403:123797.
- [54] DAI L, YANG G X, ZHOU H Z, et al. Mixed potential NH₃ sensor based on Mg-doped lanthanum silicate oxyapatite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016,224:356 – 363.
- [55] MENG W W, WANG L, LI Y H, et al. Mixed-potential type NH₃ sensor based on CoWO₄-PdO sensing electrode prepared by self-demixing[J]. *Electrochimica Acta*,2019,321:134668.
- [56] ELUMALAI P, PLASHNITSA V V, FUJIO Y, et al. Stabilized zirconia-based sensor attached with NiO/Au sensing electrode aiming for highly selective detection of ammonia in automobile exhausts[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*,2008,11(11):J79.
- [57] WANG B, YAO S T, LIU F M, et al. Fabrication of well-ordered porous array mounted with gold nanoparticles and enhanced sensing properties for mixed potential-type zirconia-based NH₃ sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2017,243:1083 – 1091.
- [58] LU Q, HUANG L C, HAO X D, et al. Mixed potential type NH₃ sensor based on YSZ solid electrolyte and metal oxides (NiO, SnO₂, WO₃) modified FeVO₄ sensing electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,343:130043.
- [59] BHARDWAJ A, KUMAR A, BAE H, et al. Surface decorated spinel-oxide electrodes for mixed-potential ammonia sensor: Performance and DRT analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396:122601.
- [60] WANG C, LI X D, XIA F, et al. Effect of V₂O₅-content on electrode catalytic layer morphology and mixed potential ammonia sensor performance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 658 – 663.
- [61] ZHANG Y R, XIAO B, YANG L, et al. Sensitivity and selectivity enhancement of the YSZ-based mixed-potential ammonia sensors with flame-spray-made double-sensing electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,344:130165.
- [62] MENG W W, DAI L, ZHU J, et al. A novel mixed potential NH₃ sensor based on TiO₂@WO₃ core-shell composite sensing electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,193:302 – 310.
- [63] WANG B, LIU F M, YANG X, et al. Fabrication of well-ordered three-phase boundary with nanostructure pore array for mixed potential-type zirconia-based NO₂ sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2016,8(26):16752 – 16760.

(责任编辑:冯兆娜)