



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108195907 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201711134128.7

CN 106198677 A,2016.12.07,

(22)申请日 2017.11.16

EP 2833129 A1,2015.02.04,

M. Yousefi et.al.Enhanced

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108195907 A

photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light.《Journal of

(43)申请公布日 2018.06.22

Electroanalytical Chemistry》.2011,第661卷

(73)专利权人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路818号

Shengjie Xia et.al.Ti/ZnO-Fe2O3

composite:Synthesis, characterization and applicationas a highly efficient

(72)发明人 金涵 梁红秋 简家文 邹杰

photoelectrocatalyst for methanol from

(74)专利代理机构 宁波奥圣专利代理事务所

(普通合伙) 33226

CO2 reduction.《Applied Catalysis B:

代理人 方小惠

Environmental》.2016,第187卷

(51)Int.Cl.

G01N 27/30(2006.01)

G01N 27/406(2006.01)

Han Jin et.al.Further enhancement of the light-regulated mixed-potential signalwith ZnO-based electrodes.《Sensors and Actuators B: Chemical》.2017,第255卷

(56)对比文件

CN 106053576 A,2016.10.26,

审查员 王思雨

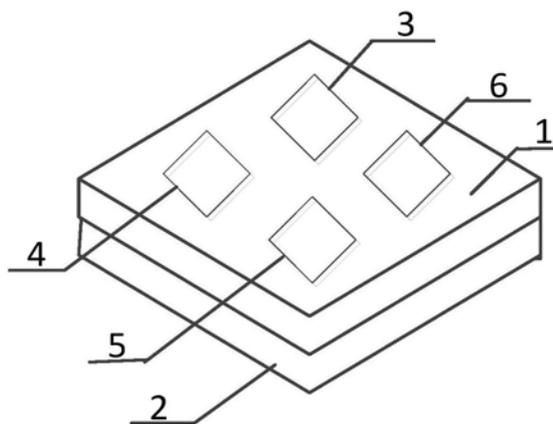
权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种基于光电耦合效应的电化学传感器及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于光电耦合效应的电化学传感器及其制备方法,该电化学传感器包括YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极。三个敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,第一敏感电极的材料为氧化锌,第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,参比电极的材料为二氧化锰;优点是在保证不缩短使用寿命的基础上,使用易于获取的材料制备,灵敏度较高,且可通过光照调整传感器对不同气体的光电耦合效应,实现对多种气体高效识别,选择性强。



CN 108195907 B

1. 一种基于光电耦合效应的电化学传感器,包括YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极,所述的YSZ固体电解质层和所述的加热片均为正方体形状,且所述的YSZ固体电解质层的边长和所述的加热片的边长相等,所述的YSZ固体电解质层的下端面与所述的加热片的上端面贴合且固定连接,所述的参比电极和三个所述的敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,所述的参比电极和三个所述的敏感电极间隔分布在所述的YSZ固体电解质层的上端面上,所述的参比电极的下端面和三个所述的敏感电极的下端面分别与所述的YSZ固体电解质层的上端面贴合且固定连接,其特征在于所述的参比电极和三个所述的敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与所述的YSZ固体电解质层的上端面重叠;三个所述的敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,所述的第一敏感电极的材料为氧化锌,所述的第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,所述的氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;所述的第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,所述的氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,所述的参比电极的材料为二氧化锰;所述的参比电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的第二敏感电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的参比电极上设置有参比电极引线,所述的第一敏感电极上设置有第一敏感电极引线,所述的第二敏感电极上设置有第二敏感电极引线,所述的第三敏感电极上设置有第三敏感电极引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离。

2. 根据权利要求1所述的一种基于光电耦合效应的电化学传感器,其特征在于所述的加热片的材料为氧化铝。

3. 根据权利要求1或2所述的一种基于光电耦合效应的电化学传感器,其特征在于所述的YSZ固体电解质层的长度为 l cm,所述的YSZ固体电解质层的宽度为 d cm,所述的YSZ固体电解质层的厚度为 h mm,所述的加热片的长度为 l cm,所述的加热片的宽度为 d cm,所述的加热片的厚度为 h_1 mm,其中 l 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, d 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, h 的取值范围为 $1\text{mm}\sim 3\text{mm}$, h_1 的取值范围为 $1.1\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的长度分别为 l_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的宽度为 d_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的厚度为 h_2 ,其中 l_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, d_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, h_2 的取值范围为 $14\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$ 。

4. 一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,其特征在于所述的基于光电耦合效应的电化学传感器包括YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极,所述的YSZ固体电解质层和所述的加热片均为正方体形状,且所述的YSZ固体电解质层的边长和所述的加热片的边长相等,所述的YSZ固体电解质层的下端面与所述的加热片的上端面贴合且固定连接,所述的参比电极和三个所述的敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,所述的参比电极和三个所述的敏感电极间隔分布在所述的YSZ固体电解质层的上端面上,所述的参比电极的下端面和三个所述的敏感电极的下端面分别与所述的YSZ固体电解质层的上端面贴合且固定连接,其特征在于所述的参比电极和三个所述的敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与所述的YSZ固体电解质层的上端面重叠;三个所述的敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,所述的第一敏感电极的

材料为氧化锌,所述的第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,所述的氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;所述的第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,所述的氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,所述的参比电极的材料为二氧化锰;所述的参比电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的二敏感电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间;所述的参比电极上设置有参比电极引线,所述的第一敏感电极上设置有第一敏感电极引线,所述的第二敏感电极上设置有第二敏感电极引线,所述的第三敏感电极上设置有第三敏感电极引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离;

所述的制备方法具体包括以下步骤:

- (1) 根据设计尺寸要求制备相应尺寸的YSZ固体电解质层和加热片;
- (2) 将松油醇和乙基纤维素按质量比94:6的比例混合配制成松油醇浆料;
- (3) 将二氧化锰粉末与松油醇浆料按照质量比1:1.5放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第一浆料;
- (4) 采用丝网印刷技术将所述的第一浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面参比电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到参比电极锥形;
- (5) 将步骤(4)处理得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下干燥12小时,然后放置到烧结炉中,在1400℃条件下烧结2个小时成型后冷却至室温,所述的YSZ固体电解质层的上端面上形成参比电极;
- (6) 将氧化锌与松油醇浆料按照质量比1:1.5,放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第二浆料;
- (7) 采用丝网印刷技术将所述的第二浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第一敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第一敏感电极锥形;
- (8) 将步骤(7)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,所述的YSZ固体电解质层的上端面上形成第一敏感电极;
- (9) 称取质量比5:1的氧化锌粉末与氧化铁粉末,将氧化锌粉末与氧化铁粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第三浆料,其中,氧化锌粉末与氧化铁粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;
- (10) 采用丝网印刷技术将第三浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第二敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第二敏感电极锥形;
- (11) 将步骤(10)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,所述的YSZ固体电解质层的上端面上形成第二敏感电极;
- (12) 称取质量比10:3的氧化锌粉末与氧化铈粉末,将氧化锌粉末与氧化铈粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第四浆料,其中,氧化锌粉末与氧化铈粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;
- (13) 采用丝网印刷技术将第四浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第三敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第三敏感电极锥形;
- (14) 在参比电极、第一敏感电极、第二敏感电机和第三敏感电极锥形的表面分别点涂Pt浆,然后经由Pt浆分别引出参比电极引线、第一敏感电极引线、第二敏感电极引线和第三

敏感电极引线；

(15) 将步骤(14)处理后得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下,干燥12小时,然后取出放在烧结炉中,在900℃条件下烧结2个小时成型,取出冷却至室温；

(16) 将加热片放置在步骤(15)处理后得到的产品中的YSZ固体电解质层下方,将加热片和YSZ固体电解质层采用耐高温胶粘剂粘贴一起,传感器制备完成。

5. 根据权利要求4所述的一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,其特征在于所述的加热片的材料为氧化铝。

6. 根据权利要求4或5所述的一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,其特征在于所述的YSZ固体电解质层的长度为 l cm,所述的YSZ固体电解质层的宽度为 d cm,所述的YSZ固体电解质层的厚度为 h mm,所述的加热片的长度为 l cm,所述的加热片的宽度为 d cm,所述的加热片的厚度为 h_1 mm,其中 l 的取值范围为1.3cm~1.7cm, d 的取值范围为1.3cm~1.7cm, h 的取值范围为1mm~3mm, h_1 的取值范围为1.1mm~1.5mm,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的长度分别为 l_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的宽度为 d_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的厚度为 h_2 ,其中 l_1 的取值范围为4mm~6mm, d_1 的取值范围为4mm~6mm, h_2 的取值范围为14um~16um。

一种基于光电耦合效应的电化学传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电化学传感器,尤其是涉及一种基于光电耦合效应的电化学传感器及其制备方法。

背景技术

[0002] 电化学传感器已经广泛应用于空气质量监测、减少废气排放和医疗保健等领域。现有的电化学传感器种类繁多,其中,基于氧化锆(YSZ)的化学传感器能够在高湿度和高温($\geq 450^{\circ}\text{C}$)等恶劣环境下持续保持1200小时工作不被破坏,得到了相当大的关注。

[0003] 目前,基于氧化锆的化学传感器主要包括从上到下排布的电极层、固体电解质层和加热片,固体电解质层的材料为氧化锆,加热片的材料为氧化铝,固体电解质层和加热片为形状大小相同的立方体型,固体电解质层贴合固定在加热片上,电极层包括三个敏感电极和一个参比电极,三个敏感电极和一个参比电极均为立方体型,三个敏感电极和一个参比电极分布在固体电解质层的上表面上,三个敏感电极和一个参比电极的中心连线形成四边形。现有的电化学传感器是通过敏感电极与被测气体发生反应并产生与被测气体浓度成正比的电信号来工作。由于电化学传感器产生的电信号是通过敏感电极与被测气体发生反应而生成的,敏感电极的材料直接决定了敏感电极与被测气体是否能充分快速的发生反应,由此,敏感电极材料的筛选是制备传感器的关键技术。在电化学传感器工作过程中,敏感电极与被测气体的接触有限,由此会导致制备敏感电极的材料不能发挥其本身所有的优势,导致电催化活性弱,以致电化学传感器的灵敏度低。

[0004] 为了提高电化学传感器的灵敏度,研究人员主要从以下两个方面进行了研究:探寻更多的电活性敏感材料来制备敏感电极和通过蚀刻固体电解质层来增加反应位点。但是,现有领域中的电活性敏感材料已被广泛应用,未知的性能更好的电活性敏感材料的探寻耗时且低效,获取周期长且获取成本高;而通过蚀刻固体电解质层的方式虽然可以一定程度上提高电化学传感器的灵敏度,但是该种方式会缩短电化学传感器的使用寿命。如何在保证不缩短使用寿命的基础上,使用易于获取的材料来提高电化学传感器的灵敏度成为目前亟待解决的问题。

[0005] 近期,有相关报道提出采用具有光催化活性的氧化锌来制备敏感电极,采用光催化方式来激发制备敏感电极的氧化锌光催化活性,使其与气体产生反应由生成感应信号输出。目前,我们将这种传感器称为基于光电耦合效应的电化学传感器。该电化学传感器在不缩短使用寿命的基础上,使用氧化锌材料来制作,灵敏度较高。但是,该电化学传感器存在以下问题:一、氧化锌材料存在光腐蚀的问题,该电化学传感器长时间工作在光照中稳定性会逐步降低,可靠性不高;二、氧化锌对二甲苯,三甲基苯,乙苯和甲苯这几种测试气体的催化活性程度类似,当待测混合气体中含有这几种气体中的两种以上时,不能够分离这几种气体,选择性差。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是提供一种在保证不缩短使用寿命的基础上,使用易于获取的材料制备,灵敏度较高,且可通过光照调整传感器对不同气体的光电耦合效应,实现对多种气体高效识别,选择性强的基于光电耦合效应的电化学传感器。

[0007] 本发明解决上述技术问题之一所采用的技术方案为:一种基于光电耦合效应的电化学传感器,包括YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极,所述的YSZ 固体电解质层和所述的加热片均为正方体形状,且所述的YSZ固体电解质层的边长和所述的加热片的边长相等,所述的YSZ固体电解质层的下端面与所述的加热片的上端面贴合且固定连接,所述的参比电极和三个所述的敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,所述的参比电极和三个所述的敏感电极间隔分布在所述的YSZ固体电解质层的上端面上,所述的参比电极的下端面和三个所述的敏感电极的下端面分别与所述的 YSZ固体电解质层的上端面贴合且固定连接,所述的参比电极和三个所述的敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与所述的YSZ固体电解质层的上端面重叠;三个所述的敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,所述的第一敏感电极的材料为氧化锌,所述的第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,所述的氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;所述的第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,所述的氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,所述的参比电极的材料为二氧化锰;所述的参比电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的二敏感电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的参比电极上设置有参比电极引线,所述的第一敏感电极上设置有第一敏感电极引线,所述的第二敏感电极上设置有第二敏感电极引线,所述的第三敏感电极上设置有第三敏感电极引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离。

[0008] 所述的加热片的材料为氧化铝。

[0009] 所述的YSZ固体电解质层的长度为 l cm,所述的YSZ固体电解质层的宽度为 d cm,所述的YSZ固体电解质层的厚度为 h mm,所述的加热片的长度为 l cm,所述的加热片的宽度为 d cm,所述的加热片的厚度为 h_1 mm,其中 l 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, d 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, h 的取值范围为 $1\text{mm}\sim 3\text{mm}$, h_1 的取值范围为 $1.1\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的长度分别为 l_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的宽度为 d_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的厚度为 h_2 ,其中 l_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, d_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, h_2 的取值范围为 $14\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$ 。

[0010] 与现有技术相比,本发明的电化学传感器的优点在于通过YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极构建基于光电耦合效应的电化学传感器,参比电极和三个敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与YSZ固体电解质层的上端面重叠;三个敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,第一敏感电极的材料为氧化锌,第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,氧

化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,参比电极的材料为二氧化锰;参比电极位于第一敏感电极和第三敏感电极之间,二敏感电极位于第一敏感电极和第三敏感电极之间,参比电极上设置有参比电极引线,第一敏感电极上设置有第一敏感电极引线,第二敏感电极上设置有第二敏感电极引线,第三敏感电极上设置有第三敏感电极引线,该电化学传感器采用易于获取的材料制备,在保证不缩短使用寿命的基础上,使用灵敏度较高,并且,第一敏感电极、第二敏感电极、第三敏感电极和YSZ固体电解质层之间形成了三相界面,在检测混合气体时,混合气体在进入该三相界面之前,部分会发生了气相反应,而当混合气体进入该三相界面后,分别与第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极发生电化学反应,第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极发生反应所产生的氧离子,在YSZ固体电解质层上不断移动产生电荷变化,由此电化学传感器生成与气体相应的响应信号输出,且光照后本发明的电化学传感器对不同气体的催化活性会发生显著的改变,因此本发明的电化学传感器在光照前后产生的响应信号有明显的不同,即本发明的电化学传感器的响应结果在加光和不加光的过程中扩增了一倍,在结合简单的主元分析法后可实现不同气体的高效分辨,选择性强。

[0011] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,该制备方法制备的电化学传感器在保证不缩短使用寿命的基础上,使用易于获取的材料制备,灵敏度较高,且选择性强。

[0012] 本发明解决上述技术问题之二所采用的技术方案为:一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,所述的基于光电耦合效应的电化学传感器包括YSZ固体电解质层、加热片、参比电极和三个敏感电极,所述的YSZ固体电解质层和所述的加热片均为正方体形状,且所述的YSZ固体电解质层的边长和所述的加热片的边长相等,所述的YSZ固体电解质层的下端面与所述的加热片的上端面贴合且固定连接,所述的参比电极和三个所述的敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,所述的参比电极和三个所述的敏感电极间隔分布在所述的YSZ固体电解质层的上端面上,所述的参比电极的下端面和三个所述的敏感电极的下端面分别与所述的YSZ固体电解质层的上端面贴合且固定连接,其特征在于所述的参比电极和三个所述的敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与所述的YSZ固体电解质层的上端面重叠;三个所述的敏感电极分别为第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极,所述的第一敏感电极的材料为氧化锌,所述的第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,所述的氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的20%;所述的第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,所述的氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,所述的参比电极的材料为二氧化锰;所述的参比电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间,所述的二敏感电极位于所述的第一敏感电极和所述的第三敏感电极之间;所述的参比电极上设置有参比电极引线,所述的第一敏感电极上设置有第一敏感电极引线,所述的第二敏感电极上设置有第二敏感电极引线,所述的第三敏感电极上设置有第三敏感电极引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离;

[0013] 所述的制备方法具体包括以下步骤:

[0014] (1) 根据设计尺寸要求制备相应尺寸的YSZ固体电解质层和加热片;

[0015] (2) 将松油醇和乙基纤维素按质量比94:6的比例混合配制成松油醇浆料;

[0016] (3) 将二氧化锰粉末与松油醇浆料按照质量比1:1.5放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第一浆料;

[0017] (4) 采用丝网印刷技术将所述的第一浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面参比电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到参比电极锥形;

[0018] (5) 将步骤(4)处理得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下干燥12小时,然后放置到烧结炉中,在1400℃条件下烧结2个小时成型后冷却至室温,所述的YSZ 固体电解质层的上端面上形成参比电极;

[0019] (6) 将氧化锌与松油醇浆料按照质量比1:1.5,放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第二浆料;

[0020] (7) 采用丝网印刷技术将所述的第二浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第一敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第一敏感电极锥形;

[0021] (8) 将步骤(7)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,所述的YSZ固体电解质层的上端面上形成第一敏感电极;

[0022] (9) 称取质量比5:1的氧化锌粉末与氧化铁粉末,将氧化锌粉末与氧化铁粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第三浆料,其中,氧化锌粉末与氧化铁粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;

[0023] (10) 采用丝网印刷技术将第三浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第二敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第二敏感电极锥形;

[0024] (11) 将步骤(10)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为 130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,所述的YSZ固体电解质层的上端面上形成第二敏感电极;

[0025] (12) 称取质量比10:3的氧化锌粉末与氧化铈粉末,将氧化锌粉末与氧化铈粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第四浆料,其中,氧化锌粉末与氧化铈粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;

[0026] (13) 采用丝网印刷技术将第四浆料在所述的YSZ固体电解质层上端面第三敏感电极设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第三敏感电极锥形;

[0027] (14) 在参比电极、第一敏感电极、第二敏感电机和第三敏感电极锥形的表面分别点涂Pt浆,然后经由Pt浆分别引出参比电极引线、第一敏感电极引线、第二敏感电极引线和第三敏感电极引线;

[0028] (15) 将步骤(14)处理后得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下,干燥12小时,然后取出放在烧结炉中,在900℃条件下烧结2个小时成型,取出冷却至室温;

[0029] (16) 将加热片放置在步骤(15)处理后得到的产品中的YSZ固体电解质层下方,将加热片和YSZ固体电解质层采用耐高温胶粘剂粘贴一起,传感器制备完成。

[0030] 所述的加热片的材料为氧化铝。

[0031] 所述的YSZ固体电解质层的长度为 l cm,所述的YSZ固体电解质层的宽度为 d cm,所述的YSZ固体电解质层的厚度为 h mm,所述的加热片的长度为 l cm,所述的加热片的宽度为 d cm,所述的加热片的厚度为 h_1 mm,其中 l 的取值范围为1.3cm~1.7cm, d 的取值范围为1.3cm~1.7cm, h 的取值范围为1mm~3mm, h_1 的取值范围为1.1mm~ 1.5mm,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的长度分别为 l_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的宽度为

d_1 ,所述的参比电极、所述的第一敏感电极、所述的第二敏感电极和所述的第三敏感电极的厚度为 h_2 ,其中 l_1 的取值范围为4mm~6mm, d_1 的取值范围为4mm~6mm, h_2 的取值范围为14 μ m~16 μ m。

[0032] 与现有技术相比,本发明的制备方法的优点在于首先根据设计尺寸要求制备相应尺寸的YSZ固体电解质层和加热片,配制成松油醇浆料,然后依次制备参比电极、第一敏感电极、第二敏感电极、第三敏感电极、参比电极引线、第一敏感电极引线、第二敏感电极引线和第三敏感电极引线,最后将YSZ固体电解质层和加热片固定连接得到电化学传感器,该电化学传感器中,第一敏感电极的材料为氧化锌,第二敏感电极的材料为氧化锌和氧化铁的混合物,氧化锌和氧化铁的混合物中,氧化铁质量为氧化锌质量的 20%;第三敏感电极的材料为氧化锌和氧化铈的混合物,氧化锌和氧化铈的混合物中,氧化铈质量为氧化锌质量的30%,参比电极的材料为二氧化锰,该电化学传感器采用易于获取的材料制备,在保证不缩短使用寿命的基础上,使用灵敏度较高,并且,第一敏感电极、第二敏感电极、第三敏感电极和YSZ固体电解质层之间形成了三相界面,在检测混合气体时,混合气体在进入该三相界面之前,部分会发生了气相反应,而当混合气体进入该三相界面后,分别与第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极发生电化学反应,第一敏感电极、第二敏感电极和第三敏感电极发生反应所产生的氧离子,在 YSZ固体电解质层上不断移动产生电荷变化,由此电化学传感器生成与气体相应的响应信号输出,且光照后该电化学传感器对不同气体的催化活性会发生显著的改变,因此传感器在光照前后产生的响应信号有明显的不同,即该电化学传感器的响应结果在加光和不加光的过程中扩增了一倍,在结合主元分析法后可实现不同气体的高效分辨,选择性强。

附图说明

[0033] 图1为本发明的电化学传感器的结构示意图;

[0034] 图2(a)为在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器的第一敏感电极的响应阶梯曲线;

[0035] 图2(b)为在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器的第二敏感电极的响应阶梯曲线;

[0036] 图2(c)为在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器的第三敏感电极的响应阶梯曲线;

[0037] 图3为加光和不加光,条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯、苯和甲醛混合气体的进行测试,混合气体的浓度为25ppm,本发明的电化学传感器的响应曲线;

[0038] 图4为在不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器输出响应的主成分分析图;

[0039] 图5为在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器输出响应的主

成分分析图。

具体实施方式

[0040] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0041] 本发明公开了一种基于光电耦合效应的电化学传感器,以下结合附图实施例对本发明的电化学传感器作进一步详细描述。

[0042] 实施例一:如图1所示,一种基于光电耦合效应的电化学传感器,包括YSZ固体电解质层1、加热片2、参比电极3和三个敏感电极,YSZ固体电解质层1和加热片2均为正方体形状,且YSZ固体电解质层1的边长和加热片2的边长相等,YSZ固体电解质层1的下端面与加热片2的上端面贴合且固定连接,参比电极3和三个敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,参比电极3和三个敏感电极间隔分布在YSZ固体电解质层1的上端面上,参比电极3的下端面和三个敏感电极的下端面分别与YSZ固体电解质层1的上端面贴合且固定连接,参比电极3和三个敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与YSZ固体电解质层1的上端面重叠;三个敏感电极分别为第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6,第一敏感电极4的材料为氧化锌ZnO,第二敏感电极5的材料为氧化锌ZnO和氧化铁Fe₂O₃的混合物,氧化锌ZnO和氧化铁Fe₂O₃的混合物中,氧化铁Fe₂O₃质量为氧化锌ZnO质量的20%;第三敏感电极6的材料为氧化锌ZnO和氧化铈CeO₂的混合物,氧化锌ZnO和氧化铈CeO₂的混合物中,氧化铈CeO₂质量为氧化锌ZnO质量的30%,参比电极3的材料为二氧化锰;参比电极3位于第一敏感电极4和第三敏感电极6之间,二敏感电极位于第一敏感电极4和第三敏感电极6之间,参比电极3上设置有参比电极3引线,第一敏感电极4上设置有第一敏感电极4引线,第二敏感电极5上设置有第二敏感电极5引线,第三敏感电极6上设置有第三敏感电极6引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离。

[0043] 实施例二:本实施例与实施例一基本相同,区别仅在于:

[0044] 本实施例中,加热片2的材料为氧化铝。

[0045] 本实施例中,YSZ固体电解质层1的长度为 l cm,YSZ固体电解质层1的宽度为 d cm,YSZ固体电解质层1的厚度为 h mm,加热片2的长度为 l cm,加热片2的宽度为 d cm,加热片2的厚度为 h_1 mm,其中 l 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, d 的取值范围为 $1.3\text{cm}\sim 1.7\text{cm}$, h 的取值范围为 $1\text{mm}\sim 3\text{mm}$, h_1 的取值范围为 $1.1\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$,参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的长度分别为 l_1 ,参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的宽度为 d_1 ,参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的厚度为 h_2 ,其中 l_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, d_1 的取值范围为 $4\text{mm}\sim 6\text{mm}$, h_2 的取值范围为 $14\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$ 。

[0046] 在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从 $0\sim 100\text{ppm}$ 变化时,本发明的电化学传感器的第一敏感电极的响应阶梯曲线如图2(a)所示;在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从 $0\sim 100\text{ppm}$ 变化时,本发明的电化学传感器的第二敏感电极的响应阶梯曲线如图2(b)所示;在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从 $0\sim 100\text{ppm}$ 变化时,本

发明的电化学传感器的第三敏感电极的响应阶梯曲线如图 2(c) 所示;分析图2(a)~图2(c)可知,加光条件下,第一敏感电极对于甲苯和甲醛的响应增加的幅度较大,对于苯的响应增加的幅度较弱;第三敏感电极只对甲苯和甲醛响应有所增加;第二敏感电极只对甲苯有光增强效应;本发明的三个敏感电极所采用的光电耦合敏感电极材料相比不加光之前响应都要大,提高了电化学传感器的响应值,本发明的电化学传感器灵敏度高。

[0047] 在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度固定在25ppm时,本发明的电化学传感器的三个敏感电极输出的响应信号如图3所示。分析图3可知,本发明的电化学传感器对不同的气体具有选择性增强效应。。

[0048] 在不加光照条件下,采用本发明的电化学传感器对光照和不加光照混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器输出响应的主成分分析图如图4所示;在加光和不加光条件下,采用本发明的电化学传感器对甲苯,苯和甲醛混合气体进行测试,混合气体的浓度从0~100ppm变化时,本发明的电化学传感器输出响应的主成分分析图如图5所示。分析图4和图5可知,本发明的传感器在加光和不加光连用条件下能够达到预期的目标实现多种气体的有效分离。

[0049] 本发明还公开了一种上述基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,以下结合附图实施例对本发明的电化学传感器的制备方法作进一步详细描述。

[0050] 实施例一:如图1所示,一种基于光电耦合效应的电化学传感器的制备方法,基于光电耦合效应的电化学传感器包括YSZ固体电解质层1、加热片2、参比电极3和三个敏感电极,YSZ固体电解质层1和加热片2均为正方体形状,且YSZ固体电解质层1的边长和加热片2的边长相等,YSZ固体电解质层1的下端面与加热片2的上端面贴合且固定连接,参比电极3和三个敏感电极分别为大小尺寸相同的正方体形状,参比电极3和三个敏感电极间隔分布在YSZ固体电解质层1的上端面上,参比电极3的下端面和三个敏感电极的下端面分别与YSZ固体电解质层1的上端面贴合且固定连接,参比电极3和三个敏感电极的中心连接形成一个正方形且该正方形放大后能与YSZ固体电解质层1的上端面重叠;三个敏感电极分别为第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6,第一敏感电极4的材料为氧化锌ZnO,第二敏感电极5的材料为氧化锌ZnO和氧化铁Fe₂O₃的混合物,氧化锌ZnO和氧化铁Fe₂O₃的混合物中,氧化铁Fe₂O₃质量为氧化锌ZnO质量的20%;第三敏感电极6的材料为氧化锌ZnO和氧化铈CeO₂的混合物,氧化锌ZnO和氧化铈CeO₂的混合物中,氧化铈CeO₂质量为氧化锌ZnO质量的30%,参比电极3的材料为二氧化锰;参比电极3位于第一敏感电极4和第三敏感电极6之间,二敏感电极位于第一敏感电极4和第三敏感电极6之间;参比电极3上设置有参比电极3引线,第一敏感电极4上设置有第一敏感电极4引线,第二敏感电极5上设置有第二敏感电极5引线,第三敏感电极6上设置有第三敏感电极6引线;在加光和不加光的条件下,采用该电化学传感器对甲苯、苯、甲醛混合气体进行检测,实现气体的分离;制备方法具体包括以下步骤:

[0051] (1) 根据设计尺寸要求制备相应尺寸的YSZ固体电解质层1和加热片2;

[0052] (2) 将松油醇和乙基纤维素按质量比94:6的比例混合配制成松油醇浆料;

[0053] (3) 将二氧化锰粉末与松油醇浆料按照质量比1:1.5放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第一浆料;

[0054] (4) 采用丝网印刷技术将第一浆料在YSZ固体电解质层1上端面参比电极3设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到参比电极3锥形;

[0055] (5) 将步骤(4)处理得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下干燥12小时,然后放置到烧结炉中,在1400℃条件下烧结2个小时成型后冷却至室温,YSZ固体电解质层1的上端面上形成参比电极3;

[0056] (6) 将氧化锌ZnO与松油醇浆料按照质量比1:1.5,放入玛瑙研钵中混合并研磨均匀,形成第二浆料;

[0057] (7) 采用丝网印刷技术将第二浆料在YSZ固体电解质层1上端面第一敏感电极4设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第一敏感电极4锥形;

[0058] (8) 将步骤(7)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,YSZ固体电解质层1的上端面上形成第一敏感电极4;

[0059] (9) 称取质量比5:1的氧化锌ZnO粉末与氧化铁Fe₂O₃粉末,将氧化锌ZnO粉末与氧化铁Fe₂O₃粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第三浆料,其中,氧化锌ZnO粉末与氧化铁Fe₂O₃粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;

[0060] (10) 采用丝网印刷技术将第三浆料在YSZ固体电解质层1上端面第二敏感电极5设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第二敏感电极5锥形;

[0061] (11) 将步骤(10)处理后得到的产品放入干燥箱中,设置干燥箱的温度条件为130℃,干燥半小时,取出冷却至室温,YSZ固体电解质层1的上端面上形成第二敏感电极5;

[0062] (12) 称取质量比10:3的氧化锌ZnO粉末与氧化铈CeO₂粉末,将氧化锌ZnO粉末与氧化铈CeO₂粉末的混合物与松油醇浆料在玛瑙研钵中混合并研磨均匀,得到第四浆料,其中,氧化锌ZnO粉末与氧化铈CeO₂粉末的混合物与松油醇浆料的质量比1:1.5;

[0063] (13) 采用丝网印刷技术将第四浆料在YSZ固体电解质层1上端面第三敏感电极6设计位置处按照设计尺寸进行印制,得到第三敏感电极6锥形;

[0064] (14) 在参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电机和第三敏感电极6锥形的表面分别点涂Pt浆,然后经由Pt浆分别引出参比电极3引线、第一敏感电极4引线、第二敏感电极5引线和第三敏感电极6引线;

[0065] (15) 将步骤(14)处理后得到的产品放入干燥箱中,在130℃条件下,干燥12小时,然后取出放在烧结炉中,在900℃条件下烧结2个小时成型,取出冷却至室温;

[0066] (16) 将加热片2放置在步骤(15)处理后得到的产品中的YSZ固体电解质层1下方,将加热片2和YSZ固体电解质层1采用耐高温胶粘剂粘贴一起,传感器制备完成。

[0067] 实施例二:本实施例与实施例一基本相同,区别仅在于本实施例中,加热片2的材料为氧化铝。

[0068] 本实施例中,YSZ固体电解质层1的长度为1 cm,YSZ固体电解质层1的宽度为 dcm,YSZ固体电解质层1的厚度为hmm,加热片2的长度为1 cm,加热片2的宽度为 dcm,加热片2的厚度为h₁mm,其中1的取值范围为1.3cm~1.7cm,d的取值范围为 1.3cm~1.7cm,h的取值范围为1mm~3mm,h₁的取值范围为1.1mm~1.5mm,参比电极 3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的长度分别为l₁,参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的宽度为d₁,参比电极3、第一敏感电极4、第二敏感电极5和第三敏感电极6的厚度为h₂,其中l₁的取值范围为4mm~ 6mm,d₁的取值范围为4mm~6mm,h₂的取值范围为14um~

16um。

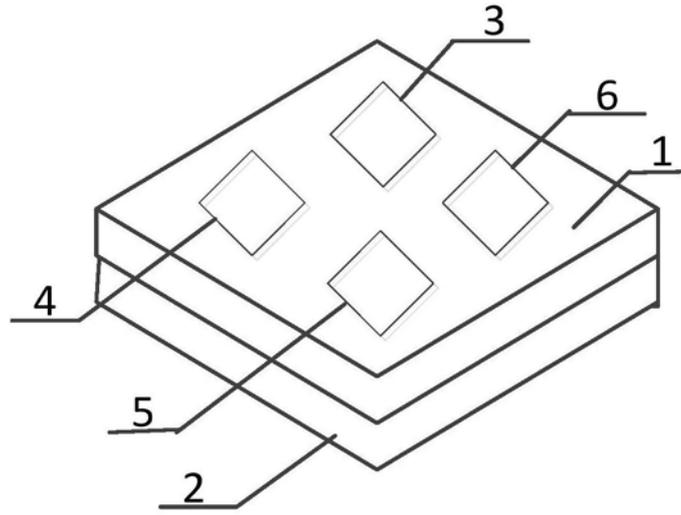


图1

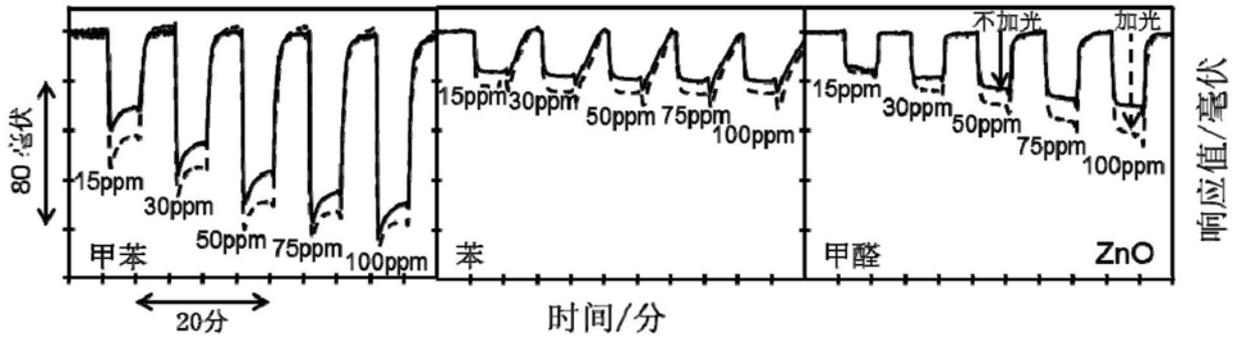


图2 (a)

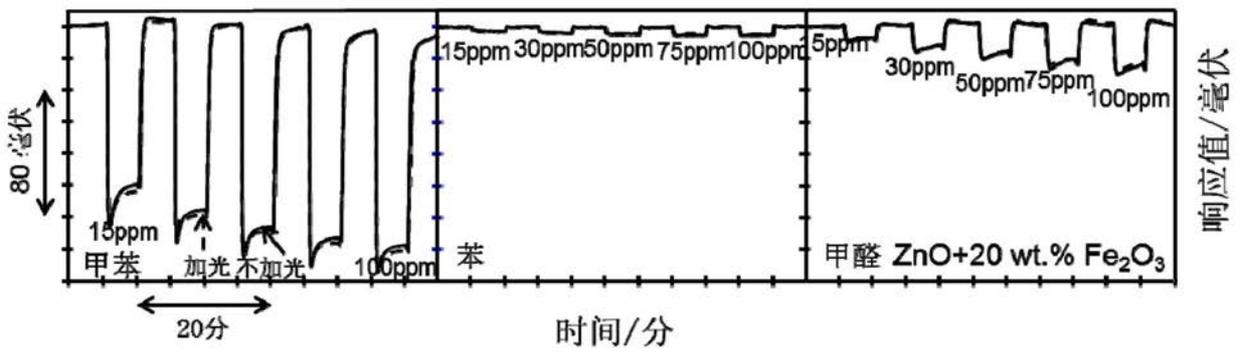


图2 (b)

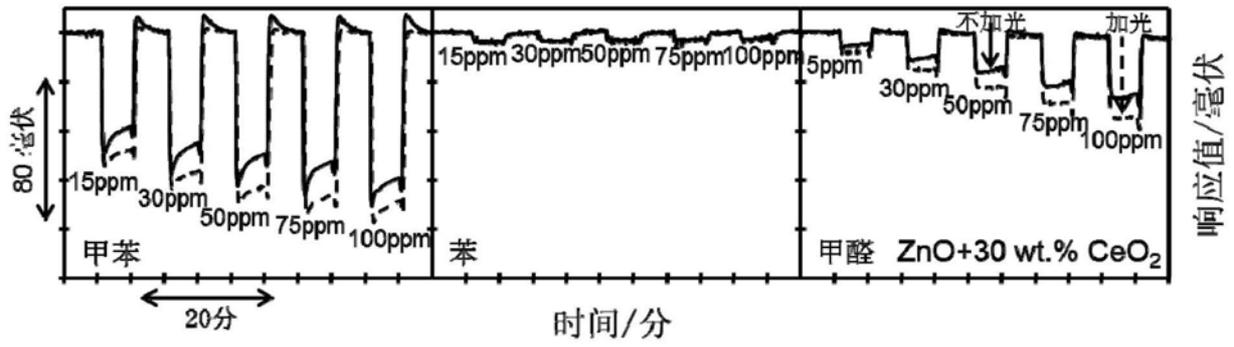


图2(c)

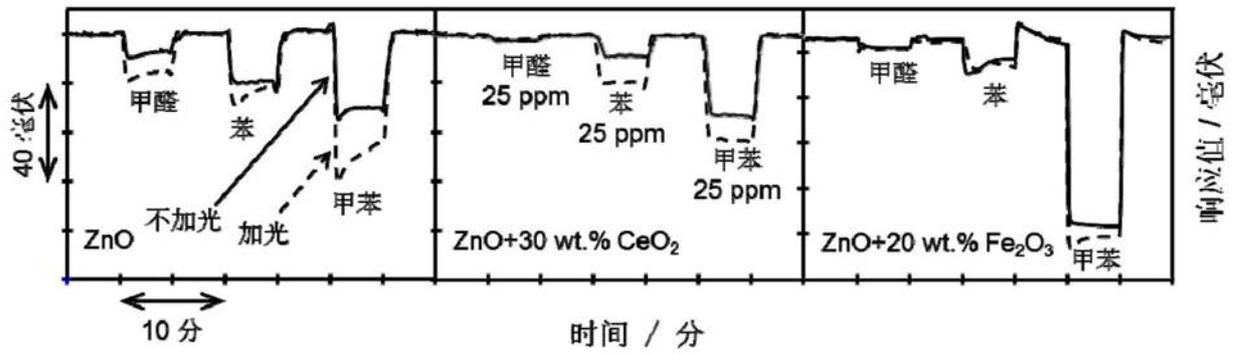


图3

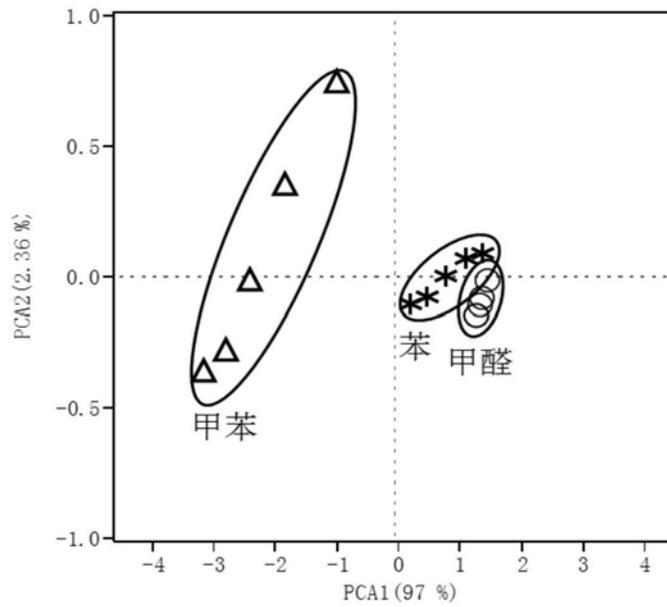


图4

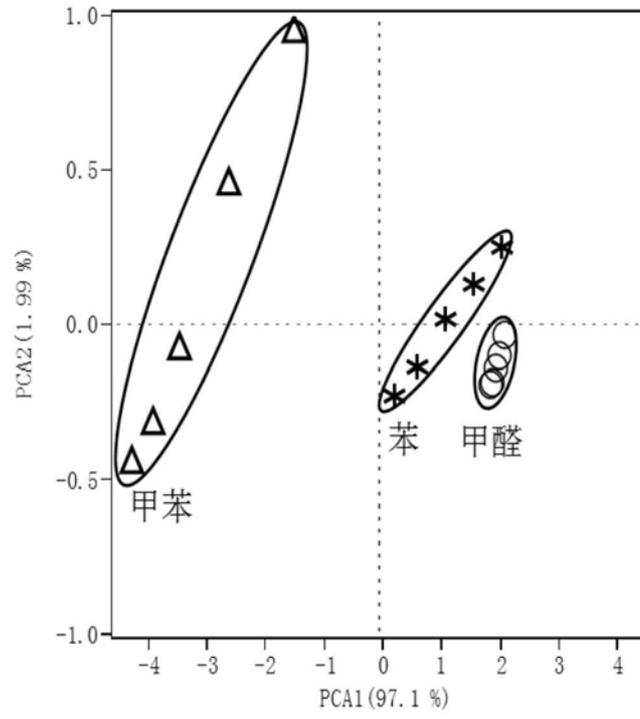


图5