

注：国家自然科学基金（NO.51202303）；重庆市科委基础前沿项目（NO.cstc2016jcyjA0006）；中国发明专利（200910104467.X）

摘要：制作了一种双螺旋电极结构的气敏原件，该元件对天然气甲烷气体显示出良好的气敏性能，在最佳工作温度 320°，检测 100ppm 的甲烷气体，灵敏度达到 47。响应恢复时间短，稳定性优越，并且检测极限达到了 10ppm。该气敏元件具有电场连续、扩散电流特性优异以及电极面积小等优势，在天然气开采现场检测漏气安全隐患等领域，具有广阔的应用前景。

关键词：天然气；甲烷；灵敏度；双螺旋电极；气体传感器

中图分类号：TP212

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2018)09-0007-04

收稿日期：2018-07-28

# 天然气开采气体泄漏检测敏感材料的制作与分析

郑树隆<sup>1</sup> 曾文<sup>2</sup>

1. 中石化国际事业中东有限公司，阿联酋迪拜 262471；2. 重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400030

## 一、前言

近年来，在天然气的开采过程中常会遇到很多无法预知的危险的突发事件发生，尤其是在天然气开采过程中极可能会发生泄露事故。天然气泄露对环境造成污染，甚至会引起爆炸，严重危害到工程人员的生命财产安全以及周边居民的生活环境。所以对于天然气开采现场的安全检测至关重要。

目前采用的半导体气体传感器具有便携，检测快而准确等特点，因此被广泛利用。但目前半导体传感器检测极限过高，而天然气泄漏气体浓度极低，因此在极端环境下，泄漏气体并不能准确检测，给现场作业带来了安全隐患。因此市场对于能够在开采现场极低的天然气浓度环境下，进行准确而快速检测的传感器有着迫切的需求<sup>[1-3]</sup>。

本文首先采用共沉淀法制备了一种天然气敏感材料，然后采用溅射、光刻等制作了一种具有双螺旋微电极结构的气敏电极基片，最后将所制备的气敏材料涂覆在气敏基片上，制得具有高灵敏度的天然气气体

传感器件。研究发现，所制备的气敏元件可检测极低浓度的天然气，由于微电极的特殊结构，敏感电流信号大大放大，从而显著提高了灵敏度。

## 二、实验过程

### 1、敏感材料制备

配置 0.1mol/L 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液，按 1:4 摩尔混合  $\text{SnCl}_4$  溶液和柠檬酸，待柠檬酸完全溶解后得到透明溶胶，将溶胶移至 50ml 水热反应釜中，放置干燥箱升温至 160℃，保持 12h，待自然冷却后取出反应釜内白色乳浊液，采用高速离心机分离乳浊液，并用污水乙醇洗涤若干次。将洗涤后的沉淀物 80℃ 低温真空干燥，得到干凝胶并研磨，最终得到  $\text{SnO}_2$  粉体材料。按照 3% 的质量比例添加固体硝酸银和硝酸铬到  $\text{SnO}_2$  粉体材料中，并用高能球磨机充分混合，最终得到敏感材料。

### 2、传感器元件的制备

平面式气敏元件基片为氧化铝陶瓷片，将所制备

的敏感材料添加聚乙二醇作为粘接剂，调成糊状涂覆氧化铝陶瓷基片上，厚度用光学显微镜测试并控制在0.3mm。元件基片上包括双螺旋电极和两个测试电极。

所有电极材料为金，元件基片结构如图1所示，螺旋电极的间距为100μm，两个侧测试电极的长度为2000μm，两电极之间的间距为3000μm。敏感材料上沉积电极的总面积为6μm<sup>2</sup>，具体制备元件电极过程如图2所示。

(1) 首先用磁控溅射装置将厚度为2μm的铬膜沉积于陶瓷片上，然后在铬膜上再沉积一层10μm厚的金膜；

(2) 用匀胶机将1mm厚的光刻胶涂覆在上述薄膜的表层；

(3) CAD设计双螺旋电极掩膜并做出胶片掩膜，利用紫外光光刻将掩膜中双螺旋电极图形外的光刻胶去除；

(4) 剥离光刻胶后，制得双螺旋电极。

### 3、气敏性能测试

气体敏感性能测试在河南炜盛公司30A气敏元件测试系统中进行，负载电阻为1MΩ，气体灵敏度为：

$$K=R_0/R_a$$

其中， $R_0$ —气敏元件在空气中的电阻值；

$R_a$ —气敏元件在通入甲烷气体后的电阻值。

元件的响应时间标定为响应发生最后到达阻值90%稳定态的时间，恢复时间为从气体撤除到阻值恢复到90%稳定态的时间。测试气体为天然气的主要成分气体甲烷。测试电路如图3所示。

### 三、结果与讨论

图4为所制备样品的XRD图谱，如图所示，衍射峰与SnO<sub>2</sub>的各衍射主峰可很好的对应上，说明我们所制备的样品为金红石型的SnO<sub>2</sub>材料，并且衍射峰尖锐，说明样品结晶性良好。由于掺杂的金属离子量较少，因此没有检测出对应物质的衍射峰。

图5为样品的微观形貌照片，由图5所示，所制备的粉末样品主要由球状颗粒组成，颗粒尺寸约为0.5μm~1μm，颗粒大小分布均匀，分散性较好。

半导体气体传感器对气体的敏感信号，主要来自

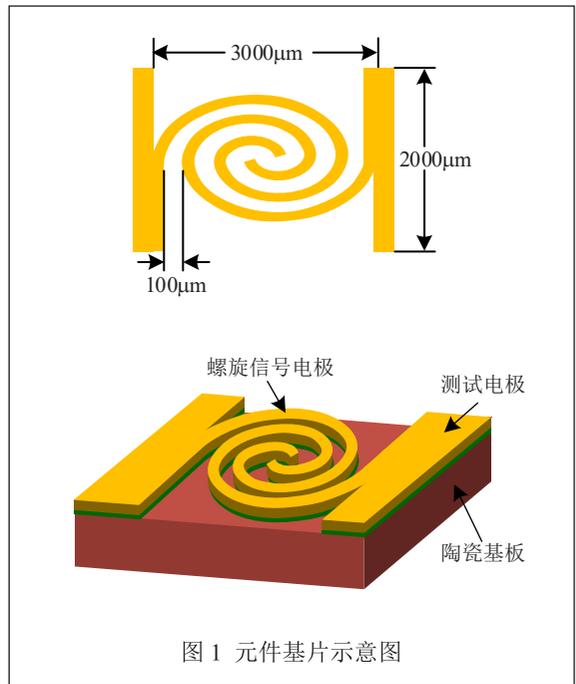


图1 元件基片示意图

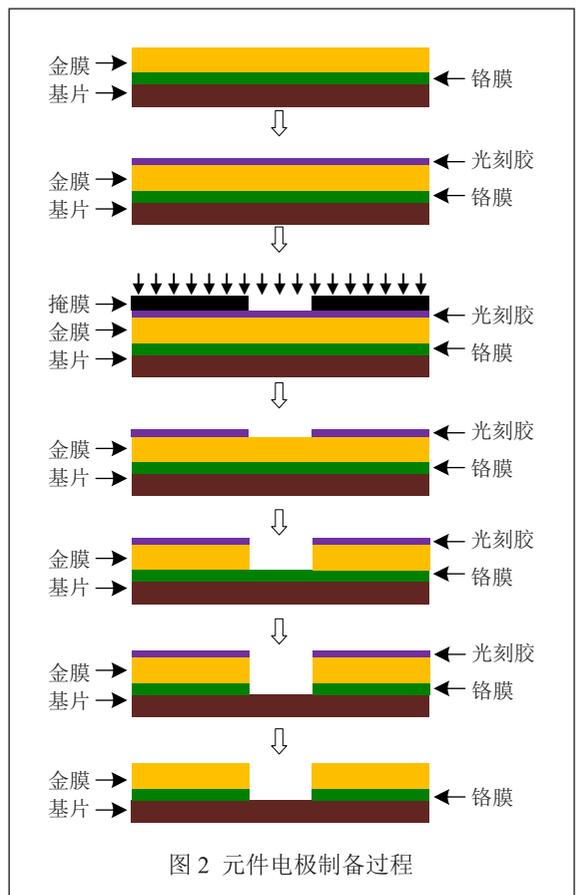


图2 元件电极制备过程

于电阻的变化，其主要的内因是由于半导体材料与气体分子发生吸附作用，当传感器的工作温度改变时，半导体材料表面的吸附氧将发生吸附、脱附和电荷的转移，引起半导体表层电荷的变化，从而引起了电阻的变化，产生不同的电信号。

首先，我们对气敏元件在不同工作温度下进行了测试，气体浓度为 100ppm 的甲烷气体。如图 6 所示，在低温下，元件对甲烷有一定的响应，随着工作温度的升高，元件灵敏度逐渐增大，当温度为 320℃ 时，灵敏度达到了最高值 47。灵敏度值达到了实用型气体传感器的应用标准。

为了进一步考察元件的气敏性能，我们测试了在不同浓度气体的氛围下气敏元件的灵敏度，图 7 为工作温度在 320℃，不同甲烷气体浓度下的灵敏度变化。可以看出，随着气体浓度的增加，元件的灵敏度逐渐

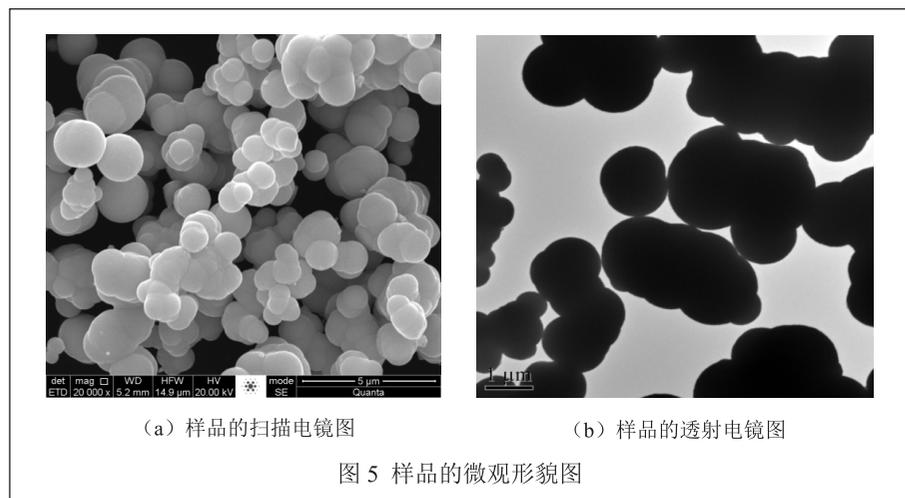
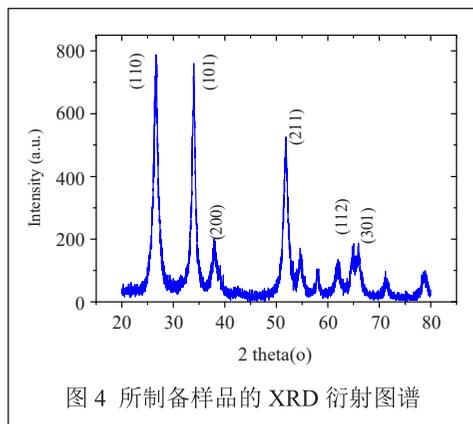
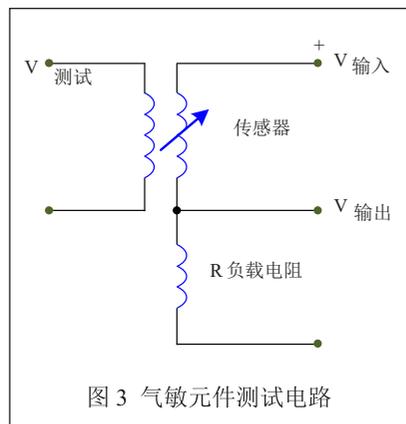
增大，数值变化基本呈现很好的线性关系，最低检测浓度达到了 10ppm，这是由于该元件具有特殊的双螺旋电极敏感微电极结构，克服了气敏元件电场连续性方面的缺点。由于螺旋电极保持了连续的测试电场，并能加速电流扩散等特点，因此可大大增加气敏元件的敏感信号电流，即使在极低气体浓度的检测中，也可有较大的灵敏度。此外，通过后续程序的设计，根据图 7 的浓度与灵敏度的线性关系，进行数据拟合，可进一步降低其检测极限。

最后，测试了气体传感器在 320℃，100ppm 甲烷气体氛围下的响应-恢复特性，如图 8 所示，当接触气体时，元件有显著的反应，响应速度约为 7s，当气体排出后，立即恢复，恢复时间在 10s 左右，因此响应恢复灵敏，另外在循环测试中灵敏度值变化在 1% 以内，稳定性优越。

综合以上气敏测试，表明该气体传感器在天然气开采气体检测方面具有良好的应用前景。

#### 四、结论

本文制作了一种双螺旋电极结构的气敏原件，用该元件对天然气甲烷气体检测显示出了良好的气敏性能，在最佳工作温度 320℃，检测 100ppm 的甲烷气体，灵敏度达到 47。响应恢复时间短，稳定性优越，并且检测极限达到了 10ppm。该气敏元件由于特殊的螺旋电极结构，显示出了显著扩大电流信号的特性，在天然气开采现场检测漏气安全隐患等领域，具有广阔的应用前景。



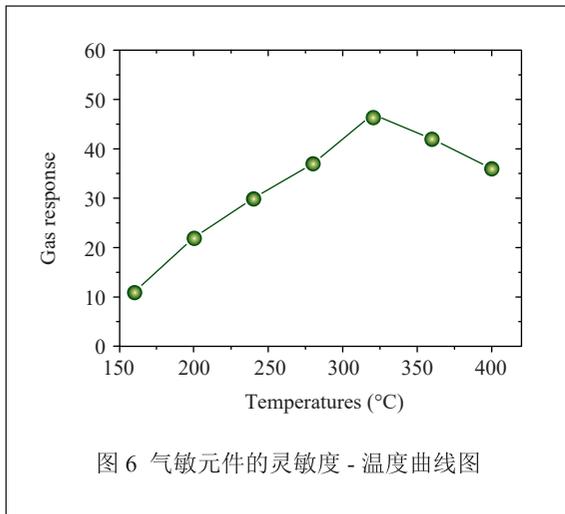


图6 气敏元件的灵敏度 - 温度曲线图

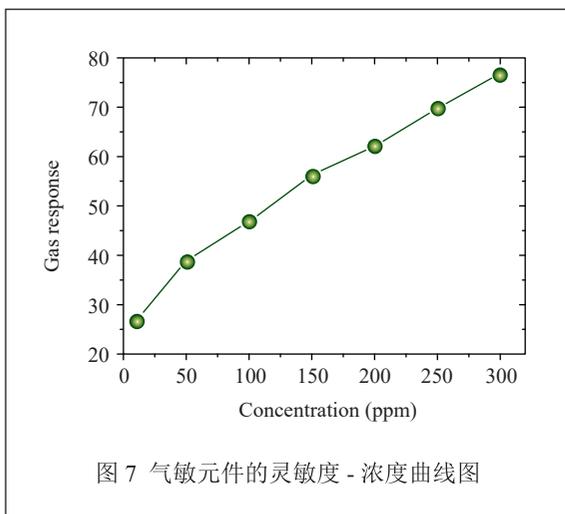


图7 气敏元件的灵敏度 - 浓度曲线图

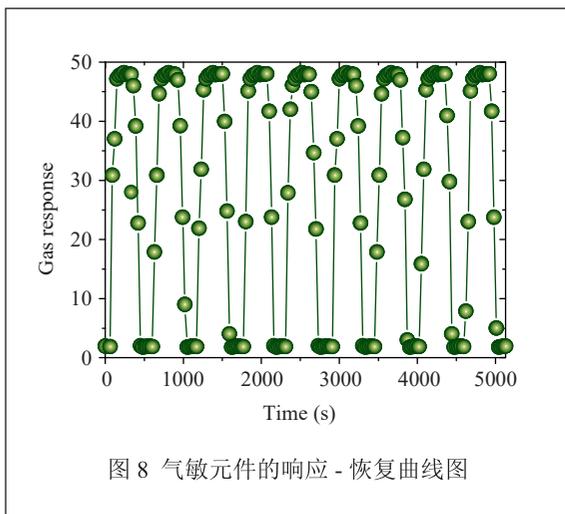


图8 气敏元件的响应 - 恢复曲线图

参考文献

[1] 王喆, 王岳, 张然. 天然气泄漏检测技术现状及发展趋势 [J]. 中国石油化工, 2017, 5: 16-17.  
 [2] 邓梁, 程诚. 石油天然气长输管道泄漏检测及定位探讨 [J]. 石化技术, 2017, 24(5): 190.  
 [3] 高丙坤, 郑仁谦, 尹淑欣, 张莉, 岳武峰. 基于 RBF 神经网络的天然气管道泄漏检测技术研究 [J]. 电子设计工程, 2016, 24(16): 78-81.

**Fabrication and Analysis of a Kind of Gas Sensitive Material for Natural Gas Leakage Detection in Natural Gas Exploitation**

ZHENG Shu-long<sup>1</sup>, ZENG Wen<sup>2</sup>

(1. Sinopec International Business Middle East Limited, Dubai 262471, United Arab Emirates; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** A kind of gas sensing cell with double helix electrode structure is fabricated, which shows good gas sensitivity to natural gas methane with sensitivity of 47 in 100ppm methane gas at the optimum working temperature of 320°. The response and recovery time of the cell are short, the stability is excellent, and the detection limit reaches 10ppm. The gas sensor has the advantages of continuous electric field, excellent diffusion current performance and small electrode area. It has a broad application prospect in the field of natural gas extraction for detecting the hidden danger of gas leakage.

**Key words:** natural gas; methane; sensitivity; double helix electrode; gas sensor

作者简介

郑树隆, 中石化国际事业中东有限公司, 工学学士, 工程师, 主要从事油气勘探开发工程设备研究及物资采购。

曾文, 重庆大学材料科学与工程学院, 博士, 副教授, 主要从事半导体器件及敏感功能材料等研究。

通讯地址: 重庆大学 A 区综合实验大楼 226

邮编: 400044

邮箱: wenzeng@cqu.edu.cn.