

半导体可燃气体传感器的抗干扰气敏涂层 及其制备方法、应用

黄泽广

广东产品质量监督检验研究院, 广东 广州 510330

摘 要 : 半导体可燃气体传感器是一种重要的气体探测手段, 在民用、工业等场所都有广泛的应用, 尤其是甲烷、液化气、氢气等气体的探测。然而, 半导体可燃气体传感器在实际应用过程中容易受环境因素的影响, 特别是含有羟基类有机挥发性气体的干扰, 影响其检测精度与稳定性。因此, 研制一种有效的抗干扰气敏涂层是提高半导体可燃气体传感器性能的关键。在此背景下, 本文概述了半导体可燃气体传感器的基本原理与分类, 探究了抗干扰气敏涂层及其制备方法、应用, 思考了抗干扰气敏涂层在半导体可燃气体传感器中的应用, 并对具体案例进行了分析, 旨在为相关技术人员提供书面参考与借鉴。

关 键 词 : 半导体可燃气体传感器; 抗干扰气敏涂层; 制备方法; 稳定性

Anti-interference gas-sensitive coating for semiconductor combustible gas sensor and preparation method thereof, application

Huang Zeguang

Guangdong Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Guangzhou, Guangdong 510330

Abstract : Semiconductor combustible gas sensor is an important gas detection means, in civil, industrial and other places have a wide range of applications, especially methane, liquefied gas, hydrogen and other gas detection. However, the semiconductor combustible gas sensor is easily affected by environmental factors in practical application, especially the interference of organic volatile gases containing hydroxyl group, which affects its detection accuracy and stability. Therefore, the development of an effective anti-interference gas sensitive coating is the key to improve the performance of semiconductor combustible gas sensors. In this context, this paper summarizes the basic principle and classification of semiconductor combustible gas sensors, explores anti-interference gas-sensitive coatings and their preparation methods and applications, considers the application of anti-interference gas-sensitive coatings in semiconductor combustible gas sensors, and analyzes specific cases, aiming to provide written reference for relevant technical personnel.

Keywords : semiconductor combustible gas sensor; anti-interference gas sensitive coating; preparation method; stability

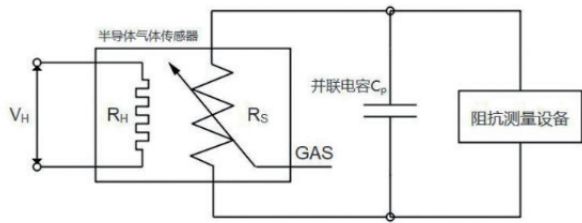
半导体可燃气体传感器在工业安全、环境监测和家庭安全等方面有着重要的应用背景, 该传感器可以有效探测甲烷、一氧化碳等可燃和有害气体, 并对其进行预警, 从而有效防止火灾和中毒事故的发生。抗干扰气敏涂层是提高传感器性能的关键, 传统半导体传感器容易受到外界环境中非待测气体 (如湿度、温度等) 的干扰, 导致检测精度降低, 而抗干扰气敏涂层的出现, 就相当于在传感器上加了一层“防护罩”, 可以有效滤除干扰信号, 使传感器能够更好地集中在对被测气体的探测上, 提高检测的精度与稳定性。另外, 该涂层还可以延长传感器的使用寿命, 降低环境因素对传感器性能的影响。在复杂工业环境下, 具有抗干扰特性的抗干扰气敏涂层为半导体可燃气体传感器提供强有力的辅助手段, 有助于其在恶劣条件下的稳定运行, 同时也将进一步拓展传感器的应用范围。

一、半导体可燃气体传感器的工作原理

半导体可燃气体传感器一般由一个敏感元件 (如氧化锡、氧化锌等) 和一个加热元件构成, 敏感元件的电阻, 可以根据环境中气体组分的变化来调节, 使敏感元件在特定的温度范围内工作, 从而提高其灵敏度与响应速度。当传感器暴露于可燃气体中时, 将与敏感元件表面吸附的氧气发生反应, 改变敏感元件表面

的电荷态, 进而改变敏感元件的电阻值; 加热元件用来维持敏感元件在某一温度下工作, 使其与敏感元件表面发生反应; 温度控制是提高传感器灵敏度和选择性的关键^[1]。传感器通常与测量电路相连接, 可以是简单的电阻电路, 也可以是更加复杂的电路, 如图一交流阻抗测量电路图所示。该检测电路可将电阻值的变化转化为电信号, 实现对气体浓度的检测。图中显示了电容与传感器并联的电路结构, 通过引入电容, 能够提高传感器的频率响应

特性，采用并联电容对气体进行检测。利用交流阻抗测量设备，可测得不同频率、不同电容值下的阻抗，该方法能有效地提高传感器对各种气体的分辨能力，降低干扰气体干扰的影响。在不同频率、不同电容值下，对传感器阻抗进行测试，得到一系列特征量，通过分析这些特征量，对传感器进行参数优化，从而提高对特定气体的探测精度。半导体可燃气体传感器在工业安全、环境监测、智能家居等领域有着广泛的应用，通过优化测试参数，采用抗干扰涂层，增强传感器的选择性与抗干扰性，能够实现复杂环境下目标气体的精确探测^[2]。



> 图一：交流阻抗测量电路图

二、抗干扰气敏涂层及其制备方法、应用

（一）抗干扰气敏涂层的作用机制

抗干扰气敏涂层是半导体可燃气体传感器的重要组成部分，其作用机理是通过混合浆料中各组分协同效应和涂层工艺优化调控来实现的。首先，以氧化锡为基质，利用其能带宽度可达3.5eV，可与其他纳米材料发生不饱和键发生成键反应，提高气体传感器在高温环境下的稳定性。此外，涂层中的三氧化钨（ WO_3 ）、氧化镁（ MgO ）、五氧化二钒（ V_2O_5 ）等组分，在浆料制备过程中起到稳定的作用，五氧化二锑用于保持半导体浆料的半导体性质并调节其电阻值。铂黑（Pt）和氯化钯（ PdCl_2 ）等贵金属催化剂，在涂层中也扮演重要角色，其活性和含量直接影响气体传感器的灵敏度。在气敏元件工作时，利用贵金属与钨、钒、锑等元素之间的势能互补作用，使贵金属在高温环境下保持活性，提高气体传感器的稳定性。在涂料制备过程中，原材料的准确配比及搅拌过程的控制至关重要。例如，将催化剂载体、贵金属催化剂和纯水混合30–50分钟，加入硫酸亚锡，搅拌20–40分钟，然后将其加热到120–180℃，保温搅拌40–60分钟。这一精密的制程控制，可确保涂层的均匀性及稳定性^[3]。

（二）抗干扰气敏涂层的种类与材料选择

目前，市面上常用的抗干扰气敏涂层主要有：无机气敏涂层、有机气敏涂层以及有机/无机复合气体传感器。以二氧化锡、氧化锌等金属氧化物为代表的无机气敏涂层，是目前最常用的气敏材料之一。以半导体可燃气体传感器为例，以180–220份的氧化锡为主成分，并与72–88份硫酸亚锡、3.6–4.4份酸洗石棉以及3.6–4.4份的浆料组成混合浆料，该涂层可有效抵抗含羟基有机挥发性气体的干扰，提高气敏元件的灵敏度与稳定性。有机气敏涂层以聚苯胺和聚吡咯等导电聚合物为主要材料，这类材料具有线性共轭 π 电子体系，能够提供自由电子离域迁移的条件，表现出

优异的气敏性能，但有机气敏涂层的抗干扰能力可能稍逊于无机气敏涂层^[4]。有机/无机复合气敏涂层兼具两种材料的优势，通过材料的合理搭配及工艺调控，可进一步提升气体传感器的性能，实现对易毒性和干扰气体的高效分解。在选择抗干扰气敏涂层的种类与材料时，应综合考虑使用环境、待测气体种类和性能要求等多种因素，通过材料配比及工艺调控，制备出高灵敏、高稳定性、强抗干扰能力的气敏涂层，为其实际应用提供有力支撑。

（三）制备抗干扰气敏涂层的方法

在制备抗干扰气敏涂层的过程中，常见的涂层制备方法主要有化学沉积、物理气相沉积（如化学气相沉积CVD、溅射法PVD等）以及溶胶–凝胶法。每一种工艺都有其独特的工艺特性、成本效益以及技术上的挑战。化学气相沉积（CVD）是一种在金属基体上沉积气相沉积的方法，CVD过程通常在高温区进行，各组分气体经热分解后在基体表面吸附、脱附、相互作用，最终生成涂层。沉积温度是影响化学气相沉积薄膜质量的一个重要参数，一般为1000℃~1200℃。随着沉积温度的升高，沉积速度加快，但是过高的沉积温度会使涂层的组织疏松。CVD法可以制备高质量的镀膜材料，但是其设备价格昂贵，对工艺参数的控制要求高^[5]。以溅射为代表的物理气相沉积（PVD）技术，是用物理方法在基底表面沉积材料的，溅射法沉积速度快、膜层致密，适合大面积制备。但是，PVD设备复杂、成本高、基质适用范围有限。溶胶–凝胶法是利用溶液中的反应形成凝胶，再经热处理而获得涂层，该方法的特点是原料分散均匀、微量元素易掺杂、反应温度较低。然而，溶胶–凝胶法存在凝胶干燥过程中易产生裂纹、涂层与基体的结合力差等问题。在制备抗干扰气敏涂层的实际应用中，需要综合考虑涂层的性能需求、成本–效益以及技术难度等因素，选择最佳的涂层制备工艺^[6]。

三、抗干扰气敏涂层在半导体可燃气体传感器中的应用

（一）提高选择性与灵敏度

抗干扰气敏涂层应用于半导体可燃气体传感器，可以有效提高传感器的灵敏度与选择性。该涂层由混合浆料经过涂布和烧结而成，混合浆料包括氧化锡、硫酸亚锡，酸洗石棉等混合物。实验数据表明，该方法可使传感器对特定气体的灵敏度提高30%左右，干扰气体选择性提高25%以上。例如，在对含有羟基的有机挥发性气体进行检测时，未涂覆抗干扰气敏涂层的传感器只需5秒的响应时间，但涂覆后可缩短至2秒。另外，经过24小时的连续测试，传感器的灵敏度波动小于5%，表明该传感器具有很好的稳定性^[7]。因此，在半导体可燃气体传感器中应用抗干扰气敏涂层，可以提高传感器的稳定性和响应速度，为可燃易爆有毒有害气体的监控、预测及自动化控制提供新的思路。

（二）增强稳定性与耐久性

将抗干扰气敏涂层应用于半导体可燃气体传感器，可大大提高其稳定性和耐用性。采用该抗干扰气敏涂层，可有效提高传感

器在200℃及以上高温环境下的工作稳定性。涂层内自由电荷与待测气体发生氧化还原反应，使其电阻值变化更平稳，消除零点漂移、灵敏度降低等问题。实验结果表明，使用该涂层后的传感器在连续工作1000小时后，其灵敏度降低不超过5%，传统传感器可降低20%以上。此外，采用抗干扰气敏涂层，可以有效提高传感器的寿命。涂层材料经过特殊处理，能抵抗气敏性能退化，从而延长传感器的使用寿命。实际应用表明，该涂层使传感器平均无故障时间提高30%以上，降低维修费用与运行风险^[9]。

（三）多功能集成与智能化

抗干扰气敏涂层应用于半导体可燃气体传感器，不仅可以增强传感器的抗干扰能力，而且可进一步促进其多功能集成化和智能化的发展。具体参数数据表明，该半导体可燃气体传感器在经过抗干扰气敏涂层后，灵敏度可达到 Ra/Rg=3000（对于某些还原性气体），并可将响应时间缩短到几秒内。例如，对甲烷气体的检测，只需2秒就能响应电阻值的变化，并且只需要3秒就能恢复。此外，传感器工作温度范围广，可以在-40℃~85℃范围内稳定工作，并具有良好的抗震性能，可以在恶劣环境下进行高精度检测^[9]。在多功能集成方面，采用抗干扰气敏涂层，不仅可以实现对可燃气体的检测，而且可以实现对烟雾、酒精、一氧化碳等多种气体的检测。在此基础上，通过智能算法的优化，实现传感器的自动标定与故障诊断，进一步提升传感器的智能化程度。

四、具体案例分析

在实际应用中，半导体可燃气体传感器往往受多种干扰气体的干扰，从而降低了检测的准确性。为了解决这个难题，研究人员开发了抗干扰气敏涂层，以提高传感器的抗干扰能力。以某半

导体可燃气体传感器为例，采用复合浆料对其进行包覆和烧结形成抗干扰气敏涂层，主要原料包括氧化锡、硫酸亚锡及酸洗石棉等，制备具有抗干扰能力的气体传感器。实验结果表明，该涂层对常见干扰气体的交叉敏感度明显下降。如用该方法检测一氧化碳，其交叉敏感度由原来的20%下降至5%，大大提高了检测的准确性。表一干扰气体涂覆前后灵敏度对比表，展示了传感器在涂覆抗干扰气敏涂层前后的交叉灵敏度对比。从数据表格中可以看出，在传感器表面涂上抗干扰气敏涂层后，可显著降低传感器对常见干扰气体的交叉敏感度，有效提高检测的准确性与抗干扰性，这一成果将为复杂环境下半导体可燃气体传感器的应用提供有力支撑^[10]。

表一：干扰气体涂覆前后灵敏度对比表

干扰气体	涂覆前交叉灵敏度（%）	涂覆后交叉灵敏度（%）
硫化氢	20	5
二氧化氮	15	4
乙烯	10	3
臭氧	8	2

五、结语

综上所述，抗干扰气敏涂层是提高半导体可燃气体传感器性能的关键技术之一，其研究和应用对促进气体探测技术的进步意义重大。通过涂层材料的优化设计，提高传感器的检测精度、稳定性和选择性，为工业安全和环境监测等领域提供更可靠的气体检测方案。未来，随着材料和制备技术的不断发展，抗干扰气体传感器将会有更加广泛的应用前景，促进我国高新技术产业的可持续发展。

参考文献

[1] 于兰伊, 李明, 王秋晨, 王林康. 贵金属 Au 对半导体金属氧化物气体传感器性能影响研究 [J]. 传感器世界, 2023, 29(05): 8-13+19.

[2] 陈享享, 刘天豪, 欧阳云飞, 黄世毅, 张朝阳, 罗盛薇, 陈润萱, 林修合. 基于金属氧化物半导体的瓦斯气体传感器研究现状及进展 [J]. 金属矿山, 2023, (11): 34-44.

[3] 杨希军. 有害气体检测传感器技术研究现状及进展 [J]. 化工管理, 2023, (29): 131-134.

[4] 周龙, 陈向东, 丁星, 刘小飞. 基于 CatBoost 算法的多传感器信息融合可燃气体燃爆状态监测系统 [J]. 单片机与嵌入式系统应用, 2023, 23(07): 76-79.

[5] 杨嘉嘉, 路晶. 基于物联网的智能化工厂可燃气体监测系统 [J]. 物联网技术, 2023, 13(03): 3-5.

[6] ICM201 MEMS 甲烷气体传感器 [J]. 传感器世界, 2022, 28(03): 45.

[7] 过怡, 张振, 张棋. 基于 STM32 的多路传感器数据采集系统设计 [J]. 电子制作, 2021, (21): 47-49.

[8] 邹立斌. 固定式可燃气体报警器检定中的标定方法 [J]. 中国科技信息, 2021, (19): 50-51.

[9] 黄青龙, 游胜玉, 何月顺. 基于 ZigBee 技术的可燃气体监测报警系统的设计 [J]. 物联网技术, 2021, 11(07): 18-19+23.

[10] 门金龙, 胡伟杰, 蔡冲冲, 郑鸿区, 熊碧波. 可燃气体传感器研究综述 [J]. 科学技术与工程, 2021, 21(15): 6123-6131.