

化学传感器

〔日〕 清山 哲郎 著

HXCGQ

化学工业出版社

化 学 传 感 器

〔日〕清山 哲郎 著

董万堂 译

化 学 工 业 出 版 社



内 容 提 要

本书根据作者多年从事化学传感器研究的实际经验,结合国际上对化学传感器的研究、开发概况和进展情况,简单地介绍了化学传感器的概念、原理、种类、应用、发展动向等方面的情况和问题。全书共有六章,对从事化学传感器的研究、技术工作者和大、中专学校的教师和学生有一定参考价值。

清山 哲郎 著

化学One Point 16

化学 センサ

共立出版株式会社

東京都文京区小日向4丁目6番19号

1985年12月1日初版1刷発行

化学传感器

董万堂 译

责任编辑:任惠敏

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{1/4}$ 字数72千字

1990年4月第1版 1990年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,500

ISBN 7-5025-0529-6/O·13

定 价 2.00元

前 言

目前在汽车上已开始装备各种各样的传感器，标志着“传感器时代”的来临。传感器大致可分为物理传感器和化学传感器两种。用于汽车或机器人上的多为物理传感器，化学传感器较少。然而化学传感器的应用已渗透扩大到各种领域。

化学传感器在保护人类身体和生命安全（预防灾害和医疗保健），丰富人类生活（高水平低成本）甚至在推动社会和生产活动（由第一次产业到第三次产业的高度技术化）方面已是不可缺少的。因此，对化学传感器的要求愈来愈高。化学传感器的发展速度亦在加快。恐怕到了21世纪之后，各种各样的化学传感器，将在无形中布满我们的周围。

也可能出于这方面的原因，最近各方面人士都很关心，向作者问及“什么是化学传感器，目前的动向如何”等问题。为了解答上述问题，便试编了这本介绍化学传感器的入门书。本书若能对读者大致了解化学传感器及其将来发展情况有所帮助的话，作者将感到荣幸。只是由于职业性质的关系，文章写的较生硬，也许有难以理解的地方，请谅解。

在执笔时，特向化学传感器研究会的同行们深表谢意。因为他们多年来一直同作者进行共同研究，得到他们许多帮助和指教。

另外，对协助整理资料的九州大学的清水康博亦表示深切谢意。

清 山 哲 郎

1985年11月

目 录

第1章 化学计量——化学传感器的世界	1
1.1 化学计量和化学传感器	1
1.2 传感器和感觉器官	3
A. 味觉和嗅觉	3
B. 嗅觉细胞的传感器结构	4
C. 机器人和传感器	6
1.3 何谓化学传感器	8
A. 半导体气体传感器的开发	8
B. 生物传感器	12
第2章 化学传感器的功能和应用	14
2.1 化学传感器的必备功能	14
A. 接受器功能和转换器功能	14
B. 形状或分子结构选择性俘获功能（接受器功能）	15
C. 电信号转换功能（转换器功能）	17
D. 化学传感器的结构	19
2.2 化学传感器的用途	20
A. 化学传感器的用途和需求	20
B. 需求的预测	23
第3章 典型的化学传感器	26
3.1 半导体气体传感器	26
A. 传感器材料	26
B. 气体检测机理	28
C. 增敏剂的作用及其应用	30
3.2 湿度传感器	33
A. 湿度传感器的概况	33
B. 细孔结构和水的物理吸附量、湿度之间的关系	35
C. 陶瓷湿度传感器的设计	38

3.3 离子传感器 (离子电极)	43
A. 离子电极概要及其功能	43
B. 离子电极的结构和作用	45
3.4 固体电解质型传感器	51
A. 固体电解质的种类	51
B. 固体电解质传感器的结构和用途	53
3.5 电化学式气体传感器	55
3.6 生物传感器	57
第4章 引人注目的化学传感器——最近的话题	63
4.1 极限电流型氧传感器	63
4.2 CO传感器	65
4.3 鲜度传感器	67
第5章 智能化的尖兵——场效应晶体管(FET)型传感器	71
5.1 FET型传感器原理	71
A. 金属-绝缘体半导体场效应晶体管(MISFET)型传感器	71
B. 离子选择性FET(ISFET)型传感器和Pd栅FET传感器	73
C. FET型传感器的特性	74
5.2 FET型气体传感器	75
A. H_2 传感器	75
B. CO传感器	77
5.3 FET型湿度传感器	78
A. 结构和特征	78
B. 工作原理和功能特性	79
5.4 FET型离子传感器和生物传感器	81
A. ISFET(离子选择性FET型传感器)	81
B. ISFET型生物传感器	84
第6章 结束语——化学传感器的课题和未来展望	86
6.1 化学传感器的选择性能	86
6.2 传感器开发的新尝试	88
A. 静电容量变化测定型的传感器	88

B. 采用光学方法	89
C. 采用热学方法	89
D. 热电结晶法	39
E. 分析仪器的传感器化	90
6.3 化学传感器的发展方向	90
A. 对元件材料的正 α 补全	90
B. 当前的若干课题	92
6.4 与化学传感器有关的学术界动向	93
6.5 结束语	95
参考文献	95

参考文献

第1章 化学计量——化学传感器的世界

1.1 化学计量和化学传感器

最近，经常使用“分子设计”这个词。虽然尚不清楚与沿用至今的“合成”一词有什么差别，但从“设计”这一语感上来看，并不意味着仅仅以某种方法来合成某种化合物。而是包含着为了得到某种功能的分子，应如何设计其分子结构，而又应采用何种材料，何种方法去制造这种分子为佳的意思。与有些相似之处的是最近经常听到“化学计量”这一词，还是与原有的“化学分析”相对应的词。分析包括定性、定量的意思，计量则理所当然的应以%或ppm或g/l等数值来表示。但也包括如记录纸上的峰高等与存在量或浓度无直接联系的表现形式。在化学计量的语感中。似乎也包括表现在记录纸或显示器上的数字化了的浓度值。当然在数字表示之前应转换为电量，并且计量结果能与监测、自动控制等后续操作相连接起来，即意味着已进行了情报处理。转换为电信号处理正是与化学传感器有联系之处。

一般，“传感器”是对人造仪器所起的名称，它与动物的五种感觉器官相对应（见表1.1）。

这样，传感器的定义，即为将外界的某种物理量或化学量转换为电信号进行检测的仪器。例如，检测外界的光转换为电信号表示或进行记录的称谓光传感器。以光或声等物理量为对象者总称为物理传感器，将各种化学物质的浓度转换为电信号表示者总称为化学传感器。因此，在人类五感中相当于光、

声、触觉者为物理传感器,对应于嗅觉、味觉者为化学传感器。正因此,对应于感觉器官的人造仪器为传感器。而被它转换为电信号的信息,对动物而言,是通过神经这一电缆传送到大脑,而进行的感知、记忆或其他动作的情报处理,如图1.1所示。传感器也是通过与其连接的接收有电信号的电路进行记忆(记录)、监测、控制、警报等处理的,传感器与相当于大脑的计算机连接,这就是其本来面貌。

表 1.1 感觉器官与传感器对比

动物的五感	器官	传感器
视觉	眼	光传感器
听觉	耳	声波传感器
触觉	皮肤	压力传感器
		温度传感器
嗅觉	鼻	气体传感器
味觉	舌	离子传感器
		生物传感器
不在五感之内的传感器		重力传感器 磁力传感器

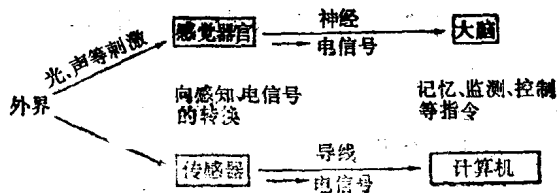


图 1.1 感觉器官和传感器对比

1.2 传感器和感觉器官

在论述化学传感器之前，先谈一下与化学传感器相对应的生物感觉器官中的味觉和嗅觉。

A. 味觉和嗅觉^[1]

味觉 对哺乳动物来说，在舌表面的乳头中含有称作味蕾的组织，它是味觉的接受器。成人味蕾的总数约9000个，每天都有一些味蕾逐渐退化，又有一些新味蕾形成。鼠的一个味蕾的平均寿命约为10天。味蕾的结构如图1.2(A)。由此可知，

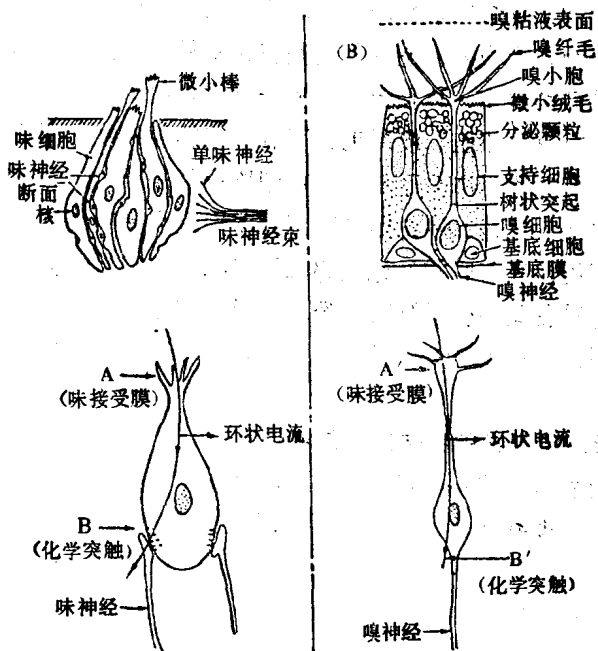


图 1.2 味细胞(A)和嗅细胞(B)的模式图及其电信号转换功能^[1]

它是由数十个味细胞聚集成蕾状的，宽度为 $30\mu\text{m}$ 。在味细胞的尖端有称作微棒的突出物，此部分与外部的味溶液接触。每个味细胞的模式结构如图的下方。当味接受膜吸附有味物质时，接受膜部位便去极化^①，这时便有电流由味接受膜流向突触领域，突触就发出传递物质（降肾上腺素学说）。传递物质将味信号传递给味神经。

嗅觉 人类的嗅觉接受器（嗅上皮，嗅粘膜）的模式结构如图1.2(B)所示。嗅上皮为总面积 $5-12\text{cm}^2$ 的粘膜，由3种细胞组成。被嗅细胞包围的是支持细胞，其数目为嗅细胞的 $1/6-1/7$ ，包含有被气味刺激时变成粘液的分泌颗粒。粘膜层的厚度为数十微米，它的作用是在保护组织的同时使嗅上皮始终保持新鲜状态，以便于接受有味物质。嗅细胞的宽度约数微米，上方有嗅小胞、嗅纤毛，下方有嗅神经纤维的偶极细胞。当嗅细胞吸附有味分子时，与味细胞一样去极化、由此便产生脉冲电流。只是，嗅细胞与味细胞不同之点是嗅细胞本身就是神经细胞，在与嗅神经连接部位不存在化学突触，因此，产生的电脉冲便直接传递到嗅神经。关于嗅细胞的大致数目，据说是在蚕蛾的触角上为4万个，田鸡为800万个，牧羊狗为2亿个。

B. 嗅觉细胞的传感器结构^[2,3]

感觉器细胞从外界接受的刺激情报，总是转换为脉冲（神经信号），即数字化了的信号，通过神经传递到大脑中的有关神经细胞。而刺激的强度愈大，例如气味浓度愈高，则脉冲频率就愈高。一个嗅细胞可以响应多种气味，但也有完全不响应的

① 当味细胞吸附有味物质时，便向组织内外的电位差消失的方向发生电位变化。膜电位向此方向变化的现象，在生物学上称为去极化。

气味。这一事实说明，在一个嗅细胞上存在着多个不同种类在接受部位。脊椎动物的嗅细胞据认为是综合型嗅细胞。与此成为鲜明对照的是昆虫类的嗅细胞为专属型的，感受性激素的嗅细胞即属此类。

然而，来自感觉器的输出，如上所述。为数字化的电信号，对刺激强弱的情报以脉冲频率的变化，即 FM 信号的形式进行传递。来自感觉器的电信号虽能传递到中枢，但由于衰减和外部噪音的混入。其路程一般越长对信号的忠实传递越困难。与此相反。数字化的 FM 信号，在衰减放大时，比模拟处理有利。

至于嗅细胞如何吸附味分子的机理，尚不十分清楚，Amor 认为在嗅细胞上有接受味分子的孔穴，即接受点。味分子和接受点之间存在着钥匙和钥匙孔的关系，因此，味分子的大小和形状是重要因素。在嗅细胞的接受膜上存在着多种凹穴，当味分子正好进入凹穴时，嗅细胞便发生脉冲。然而，也有人认为对有些味分子来说，分子的电子状态是此形状更为重要的因素。这个问题以及关于接受点的分子结构问题，均有待于今后进一步研究解决。

下面谈一下灵敏度。正如蝗虫对己醇那样，一般。昆虫对特定物质的灵敏度较高。蚕蛾的性激素为蛹油醇，对蚕蛾的实验结果表明，1 个嗅细胞大约 1 秒钟撞击 1 个分子。因此，有 1 个蛹油醇分子嗅细胞就能响应。这是灵敏度的下限。一般，不同动物对不同有味物质的灵敏度有很大差别。嗅觉的灵敏度用阈值表示。阈值是能引起味感觉的有味物质的最小量。人对粪臭素的阈值较强为 $4 \times 10^{-10} \text{mg/l}$ ，对酚约为 10^{-3}mg/l 。人与狗比较，狗对酪酸的阈值为 9×10^3 分子数/ml 水，此灵敏度等于人的 100 万倍，就特定物质来说，灵敏度可达人的 1 亿倍。

C. 机器人和传感器⁽⁴⁾

最近，关于传感器的定义更加扩大。例如，不仅是外界刺激，还发生了处理内界量的问题，这些也称为传感器。此外，本来不包括在五感之中的磁力或重力等物理量的传感器也在广泛使用。

以机器人为例，第一代产业用机器人是在周期性重现的作业环境中与周期同步重复操作来完成作业任务的。因此，不需要相当于生物感觉的传感器（称为“外界传感器”），只要有在机器人内部检查其本身的状态和运动，控制其与手指（称为“效果器”）的位置和速度的传感器（内界传感器）即可。假如不清楚作业对象物体的位置和状态，第一代机器人便无能为力。与此相反的第二代机器人，如图 1.3 所示。外界信号被反馈到控制部位。这种具有内界传感器和外界传感器的机器人，称为智能机器人，可进行：（1）有关对象和环境的物理量计量（如放的位置和方向等）；（2）对象和环境的认识（如对象为何物等）（表 1.2）。

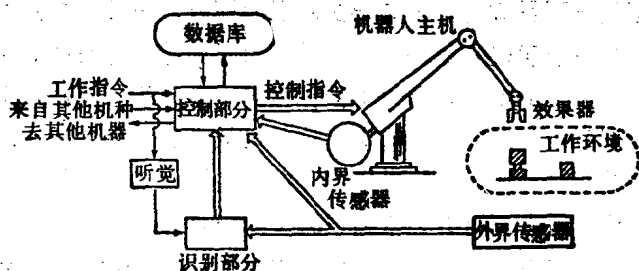


图 1.3 第二代机器人的结构⁽⁴⁾

表 1.2 机器人传感器的分类^[4]

内界传感器	{	位移传感器
		速度传感器
		力觉传感器
		温度传感器
外界传感器	{	视觉传感器(Visual Sensor)
		距离传感器(Range finder)
		接近传感器(Proximity Sensor)
		力觉传感器(Force Sensor)
		接触传感器(Touch Sensor)
		压觉传感器(Pressure Sensor)
		滑觉传感器(Slip Sensor)
		平衡传感器(Balance Sensor)
		听觉传感器(Acoustic Sensor)
		{ 触觉 } 效果器传感器

因此, 智能机器人的发展, 必然依赖于传感器和计算机, 而计算机已发展到使用超LSI的第四代。相反, 传感器已被指责发展得太慢。这时使用的传感器大多为物理传感器, 对其发展慢的原因, 片岡照栄^[5]的看法是: 就电信号的处理技术来说, 晶体管的发明是用锗实现的, 而现在是用硅来生产了。这是因为硅能制造出集成电路, 由LSI到VLSI的发展是连续的。其原因在于从技术上来看, 电信号的处理(放大、转换、记忆等)有一贯的目标, 试样也一贯使用硅, 也就是沿着一条直路在前进。然而传感器的物理量对象有可见光、红外光、磁力、压力、位移、振动、热、温度等 20—30 种, 并且压力也有气体、液体、固体压力, 由高真空一直到超高压。因此, 不能进行连贯的处理, 必须逐一地加以解决。并且还会出现复杂而困难的局面, 发展慢是必然的。至于化学传感器, 其对象可能达到数百至数千, 与物理传感器相比, 进展将更加缓慢。

1.3 何谓化学传感器

如前所述,化学传感器相当于动物的嗅觉、味觉器官。大体可以认为,相应于嗅觉的为气体传感器,相应于味觉的是检测液体或溶液中成分的离子传感器、生物传感器。

前已述及,物质的种类繁多,要想用一种传感器将其鉴别、检测出来是极其困难的。人造化学传感器若能用一个传感器鉴别、检测一个特定物质也就不错了。可以综合感知多种可燃性气体的气体传感器等已得到实际应用。从这一点看,传感器远不及动物的鼻和舌。下面举例说明何谓化学传感器。

A. 半导体气体传感器的开发

为了帮助了解将要叙述的问题,先介绍一下半导体型可燃性气体传感器的开发过程。

早年就已出现监测、报警甲烷等可燃性气体的仪器。这种仪器与便携式的传感器大不相同,体积较大,操作也较复杂,是一种工业防灾装置。它的原理是接触燃烧式的,在长期稳定性上也存在着问题(最近已产生出轻便、稳定的这种方式的产品)。

这样,半导体型可燃性气体的传感器便问世了。这种传感器是由日本研究出来的。下面略谈一下与作者有关连的事。

这是大约1959年的事,作者在大学从事催化剂化学的研究。研究的对象是用于催化氧化反应的催化剂,氧化铁或氧化钒等,也研究了氧化镍和氧化锌。这是因为当时流行用金属氧化物的半导体性质来解释催化作用的缘故。

催化氧化反应的机理之一,有氧化还原机理,作者为了查明用于水煤气转化反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 的催化剂氧化铁是否按氧化还原机理与反应气体反应,在金属铁和四氧化三铁之间循环,设想通过测定此氧化铁催化剂的电导率加以追踪。因为此时的催化作用为表面现象,用

薄膜进行试验可能合适,为此,便制出氧化铁薄膜,研究了CO和H₂等反应气体的吸附以及吸附分子和催化剂的反应等。

试验所得结果颇为有趣,水煤气转化反应的催化作用得到了说明,然而在实验过程中,便联想到可否反过来利用反应气体对薄膜电导率的变化来检测气体的问题。对碳氢化物的气体来说,*n*型的ZnO薄膜半导体材料可能好用,因此便进行了尝试。当时这类研究尚无人进行,因此,实验相当棘手,也收不到预想的结果,承担者牢骚满腹。后来逐渐有了些苗头,当进展开始顺利时,就有兴致地作出了数据,所获灵敏度也较高。这时便抓紧时间在日本化学会的年会上进行了发表,但无人注意,几乎没有反响,可能认为没有必要作这样的工作。但作者是感兴趣的,因此,就在美国化学会的机关刊物“分析化学”(Analytical Chemistry)杂志上发表了2篇论文(最早的一篇为1962年10月)。结果引起了海外的颇大注意,感到吃惊的是有许多人来索取重印本。

然而,这种气体传感器的实用化,是在比作者稍晚些时候,由费加罗技研的田口尚义最早独立完成的。他为了了解除气体灾害事故。费尽心机地研究出了利用SnO₂体系的可燃性气体传感器的气体泄漏报警器。这种商品的出现是在1969年。关于可燃性气体传感器的原始提案和实用化,是由日本完成的。

后来,美国受到作者论文的刺激,于1967年GE和NASA集团发表了宇宙飞船用氢气传感器的研究结果。作者发表的当时,尚无传感器(Sensor)一词,称为检测器(detector),然而在1967年的研究成果报道中用了传感器一词。

图1.4(A)是作者为了检测可燃性气体所设计的,于1962年发表的半导体型气体传感器的例子。用*n*型ZnO为氧化物半导体材料。将此蒸镀在玻璃底版上使形成薄膜,在两端加上电极,便成为如图1.4(B)所示的简单电路,根据记录器上绘出的固定电阻两端的电压变化来观察传感器的电导率变化。载气为空气,把其中存有微量乙醇的脉冲通过图1.4(B)装置时,

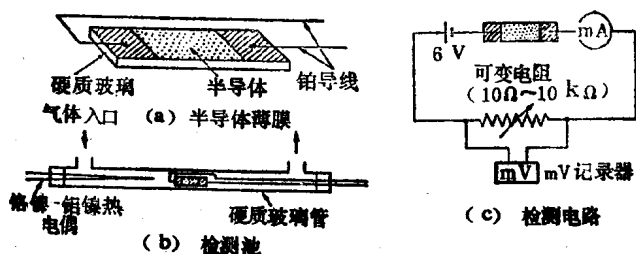


图 1.4 半导体型气体传感器的实验装置

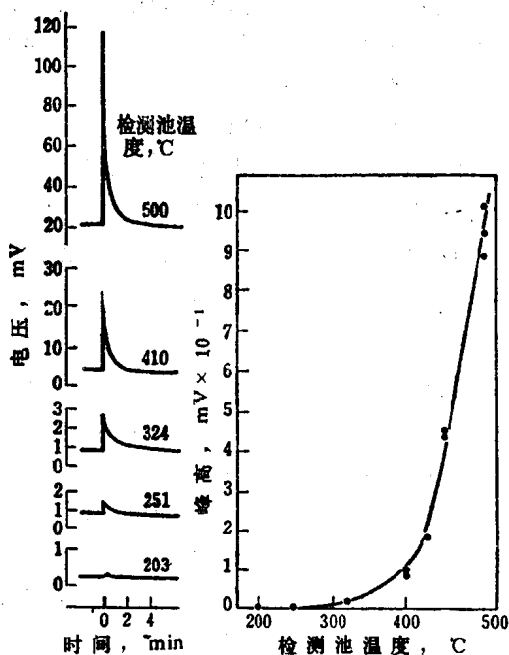


图 1.5 通入乙醇后导电率变化和温度的关系

氧化物半导体: n 型 ZnO ; 载气: 空气 50ml/min ; 可变电阻: $10\text{k}\Omega$;
试样: 含 $2.1\text{vol}\%$ 乙醇的空气 5ml