

国内外气湿敏元件和传感器

国家机械委长春气象仪器研究所

1988年5月

1. 湿度测量概述	6
1.1 湿度测量的分类	6
1.2 湿度测量的概述	9
1.3 湿度测量元件开发情况	29
1.4 湿度测量、传感器现状与发展趋势	54
1.5 湿度测量元件与传感器的应用	56
2. 湿度测量传感器	57
2.1 湿度传感器的分类	57
2.2 湿度传感器的概述	60
2.3 湿度传感器的应用	63
2.4 湿度传感器元件开发情况	101
2.5 湿度测量现状与发展趋势	140
2.6 关于提高我国湿度测量的建议	144
参考文献	150

一、概 述

在工业中,涉及到的气体种类越来越多,因此对气体的检测、控制以及报警,要求也越来越扩大,而且随着工业的发展,因泄漏气体而发生的事故也频发不已,因此需要大量的气敏元件来进行检测。

气敏元件的主要应用领域如图 1 所示。

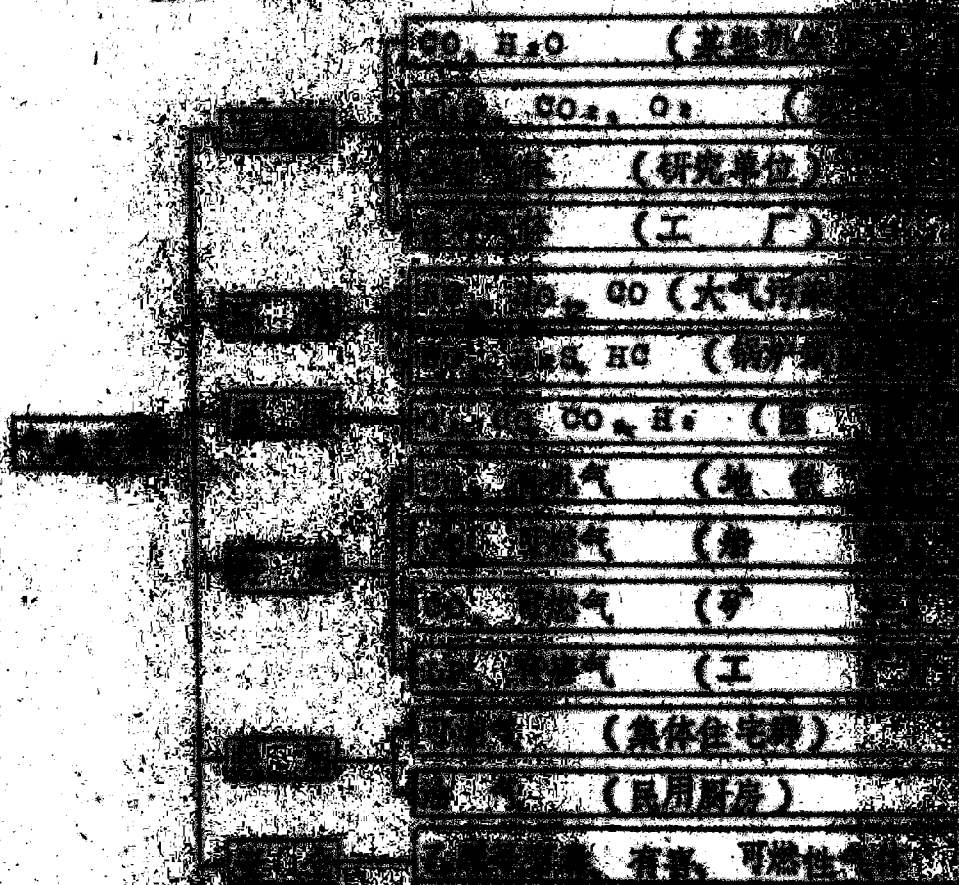


图 1 气敏元件主要应用领域

... 化工流程等；在农业上的粮食贮藏、果树栽培、蔬菜种植等；在交通运输方面的公路、地铁等；在国防、军事指挥及尖端科学的湿度测量与控制等方面都具有广泛的应用。甚至有的国家对于湿度等气象要素的测量精度都有明确的要求，以衡量天气好坏、室内舒适程度。例如人的舒适程度，不仅与当时的气温高低有关，还与空气的湿度大小有关。当气温低于 15°C 时，风速增大会使人感到寒冷，这种现象称为风寒；当气温高于 25°C 时，空气相对湿度大，人会感到更热。这种现象叫做闷热。为此人们把空气中温度、湿度、风速三种气象要素在一定范围的综合作用于人体的结果称为热舒适度。因而，湿度与水份的测量，在农业、工业、医药和生产厂家的高度重视。表1列举了工业、农业、医药等方面对湿度测量要求的情况与需要测量的范围。

表1 湿度测量的主要应用场合与测量范围

行业	应用场合	测量范围	备注
工业	纺织工业	0-100	棉、毛、麻、丝、化纤等
	造纸工业	0-100	各种纸浆、纸张
	干燥工业	0-50	粮食、木材、药品、化工原料等
	印刷工业	0-80	各种纸张、油墨、涂料等
	精密电子元件	0-50	半导体、集成电路、电子元件等
	精密电子器件封装	5、5-10	误差小于0.5%RH
	粉末水分	0-50	陶瓷工业、水泥制造等密实原料
	食品干燥加工	0-50	食品制品、防腐
	高炉送风	0-50	节能
	精密机械		钟表制造、光学仪器
农业	土壤湿度		农业灌溉、土壤肥力
	气象湿度		天气预报、气候研究

续表 1

行业	应用场合	主要参数	备注
工业	干燥机	0-40	干燥原料
	电子锅	2-100	制熟与保温食品
	录象机	60-100	防止结露
	风挡除霜器	50-100	防止结霜
	核反应堆		冷却器中气体微量水分检测
	石油生产	低温	保证石油提炼质量
	原子能、半导体	微量水分	气体微量分析、测量和控制，严格控制
	气体工业	<3PPMV	原子能工业高中纯氮气 H ₂ , H ₂ , N ₂ , O ₂ 含水量检测
	库房		水果、食品、粮食、金属、酒精
	电力工业	<80PPMV	六氟化硫含水量检测

附表 1

行业	应用场合	应用范围 (mm)	备 注
水利	流量 (大渠)	0-100	空气调节
	渠道防冲	50-100	防冲防冲
	土壤水分		防冲防冲, 水土保持
	中等竹管保苗	40-50	防冲防冲, 管理
交通运			公路, 地铁等
国防、	地底、地下管状物		武器、弹药保存与通风
科研	火箭	<10272m	地底泥中水分检测
气象	恒湿恒湿箱	0-100	精密测量, 特定环境
	气象观测	0-100	地底, 高压气象台站
	人工气候室	0-300	精密测量, 研究与制造
医 药	医疗、医疗	0-100	精密测量, 研究与制造
	医疗、医疗	0-100	精密测量, 研究与制造
	医疗、医疗	0-100	精密测量, 研究与制造

由图1与表1可见气敏元件与传感器用途之广、意义之大。

一、气敏元件与传感器

(一) 气体检测方法

气体检测方法很多，其主要检测方法及所测气体种类如图2所示。《见下页》

电化学法所用的气敏元件，一般体积小、价格便宜，並有良好稳定性，使用也方便，其缺点是起气敏作用的电极材料寿命短，造成材料消耗较大。

光学法是利用气体的光学折射率和光吸收等性质的检测方法，从原理上讲，是最佳的方法，但所用气敏元件及其装置较复杂，对使用环境要求高且价格昂贵，因此，不宜用于现场监测和民用。

电阻法使用简单，便于普及，是一种较好的气体检测方法，所用气敏元件主要是半导体和接触燃烧两种，其中尤以半导体气敏元件种类更多，用得最多，而接触燃烧气敏元件精度较高，价格便宜，寿命较长，但元件所用氧化催化剂寿命较短，易受催化剂毒物影响，其前途不及半导体气敏元件。

气体色谱检测法只用于精确地气体分析，成本高，使用保养较复杂，难于普及。

(二) 气敏元件分类

所有分类都涉及到按原理、用途、结构等，方法。对于气敏元件仅从结构上分，可分两类，即干式气敏元件与湿式气敏元件。

凡是构成气敏元件材料为固体的称为干式气敏元件；凡利用水溶液或电解液感知待测气体的敏感元件称为湿式气敏元件，如图3所示。

气体主要检测方法
及所测气体种类

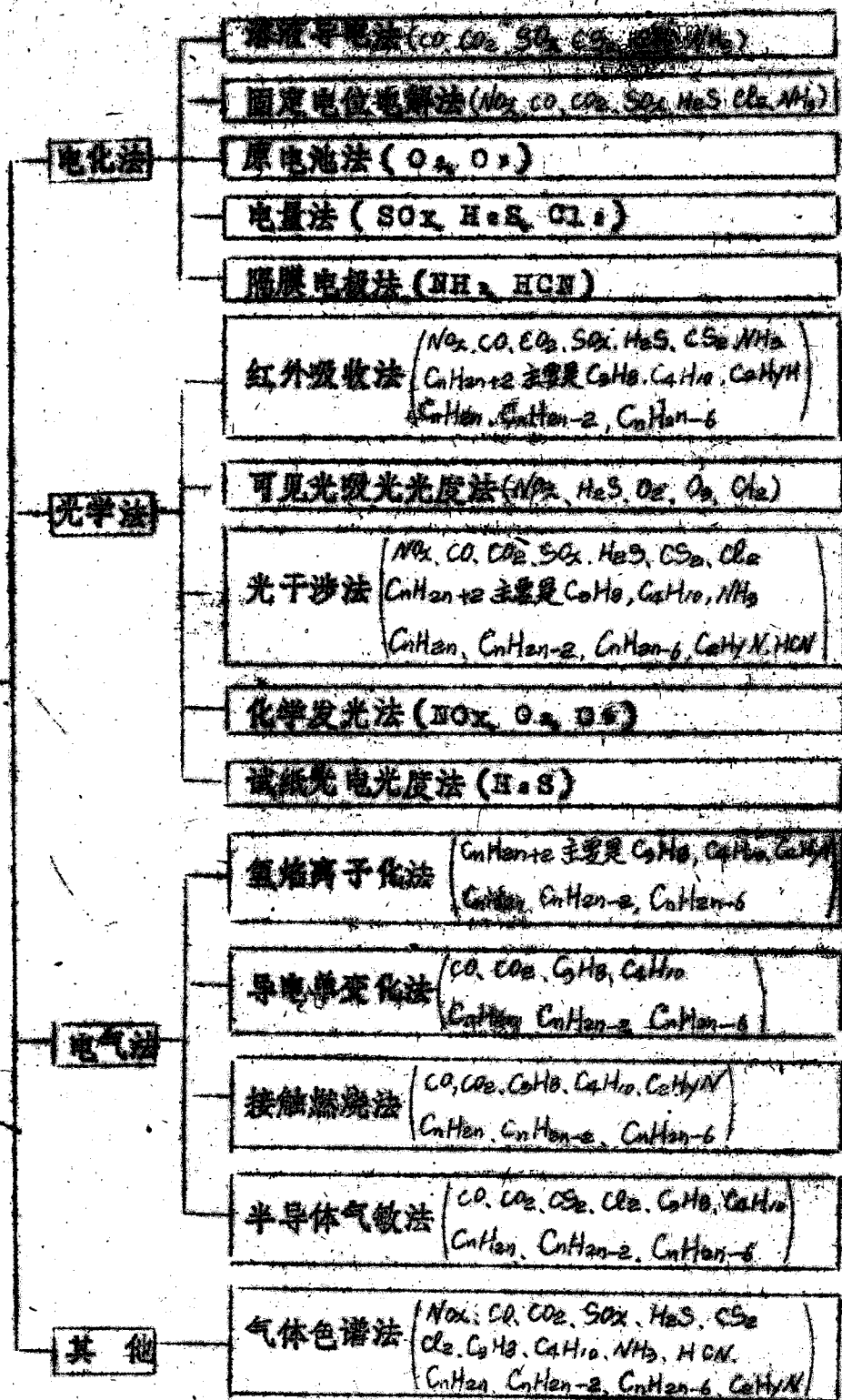


图2 气体主要检测方法以及所测气体种类

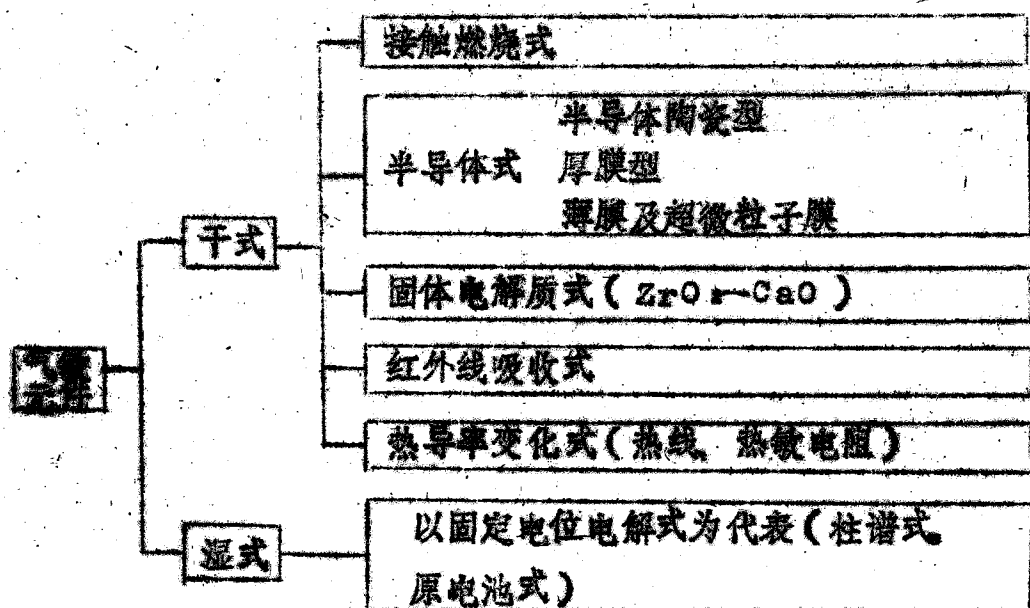


图8 气敏元件分类图

气敏元件一般在大气环境中使用，并且待测气体分子还要附着于气敏功能材料表面并与之起化学反应。因而气敏元件属于“化学型”敏感元件。

气敏元件应具备的条件：

- 1) 须具备耐受苛刻环境能力；
- 2) 敏感于可燃性气体的爆炸浓度、有害气体的允许浓度和其他基准设定浓度，并能及时给出报警、显示或控制信号；
- 3) 对被测气体以外的共存气体或物质不敏感，即是被测气体要素的单值函数；
- 4) 性能稳定，响应迅速，重复性好；
- 5) 保养简单，价格便宜等。

由于气敏元件受外界影响因素较多，加之有些元件的气敏机制

尚未完全弄清。所以在世界范围内还不能说已经发现完全满足以上条件的理想气敏元件。为此。人们一方面在连续寻求性能完美的元件。另一方面还特别注意用微机对测量结果进行订正。

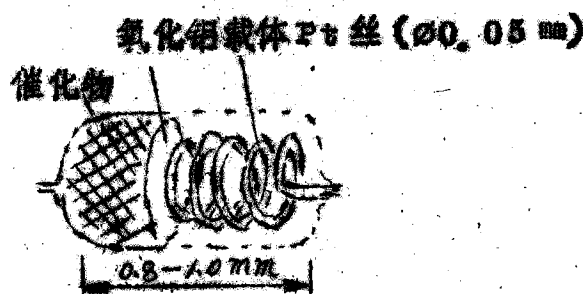
二、气敏元件评述

1、接触燃烧气敏元件

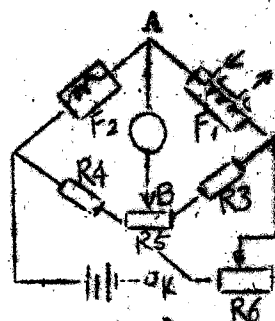
该类元件多用于石油化工厂、造船厂、矿井及隧道等。以检测石油类可燃性气体的危险存在量。大型船舶某些舱房也希望安装接触燃烧气敏报警器。

可燃性气体指与空气以某种比率混合。触及火种可引起燃烧的气体。接触燃烧气敏元件的构造与原理电路如图4所示。图4

a) 将白金等金属线圈埋设在氧化催化剂中便构成了接触燃烧式气



a)



b)

图4 接触燃烧气敏元件构造及原理电路

敏元件。通常在金属线圈中通以电流。使之保持在 $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的高温状态。当可燃性气体一旦与元件表面接触。燃烧热进一步使金属丝温度升高而电阻值加大。 $\Delta R = f(\phi)$ 。式中 ϕ 为可燃性气体种类。图4b)中。 F_1 是气敏元件。 F_2 与 F_1 为白金电阻丝。起温度补偿作用。 F_1 、 F_2 与 R_3 、 R_4 组成惠斯登电桥。当不存在可燃性气体时。电桥处于平衡；当有可燃性气体时。

R 的电阻产生 ΔR 的增量。电桥不平衡，输出端产生比例于可燃性气体特征参数（如浓度）的电信号。

接触燃烧式敏元件的优点是对可燃性气体选择性好。输出线性好，受温、湿度影响较小，达到初始稳定状态所需时间较短等；其缺点对于低浓度可燃性气体灵敏度低，输出电压也较低。当元件一旦受到催化剂侵害，元件特征将锐减，且事先无法测知，金属丝易断等。

2. 半导体气敏元件

该类元件的开发研究已有 80 多年的历史。其中 40 年代到 50 年代主要是进行各种半导体材料吸附气体的基础研究。60 年代后，才逐渐把重点移向气敏元件的实用上来。直至近十多年来才取得了一些成就。

半导体气敏元件有四种构成方式：即陶瓷体、薄膜、厚膜及 IC 片等。

金属氧化物陶瓷元件是把电极和加热丝等埋入金属氧化物。然后通电加热或用压力成型等法制成。制法虽简单，但往往因烧结不充分，使元件机械强度降低由于用贵金属电极，成本较高。这类元件参数分散性也比较严重。

薄膜元件是把金属氧化物半导体蒸镀或喷镀在石英基片上制成。制法虽也较简单，但必存在着元件参数分散性大，且有不可微调的缺点。

厚膜气敏元件是用网格印刷技术制成的。这种元件适于批量生产，特性也比较均匀。

集成气敏元件是近年出现的一种最新构成形式。是在一块集成

片子上同时实现热敏、湿敏及气敏的“复合敏感元件”。

其工作原理大致为：当其氧化物半导体表面一旦吸附某些气体时，其电导率将发生改变，但电导率变化的机理却因元件本身的复杂因素而不易找出其相互间的明确规律。

这类元件的优点是，即使在低浓度区域（ $3,000\text{PPM}$ 以下）仍对可燃性气体和某些毒性气体具有较高灵敏度。制法、用法和保养法极为简单，价格便宜以及响应速度快等。其缺点是气体选择性差，元件参数分散，特性易恶化及长期稳定性欠佳等。

1) 陶瓷气敏元件

为提高半导体气敏元件灵敏度，通常元件都工作在 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，有时加热至 500°C ，因此人们把注意力集中于热稳定性很好的金属氧化物及其陶瓷材料上。表2是半导体气体传感器研究概况。

① SnO_2 气敏元件

早在60年代末就已付诸实用， n 型半导体 SnO_2 气敏功能材料表面遇到氧化性气体时，其电阻值增加；遇到一氧化碳、异丁烷之类还原性气体时，其阻值减少，其机理可用“接触位垒”理论说明。图5为 SnO_2 陶瓷元件的结构与测量电路。

SnO_2 元件自实用以来，日本某公司已有10年以上的出售历史，元件总数已逾1000万个。但由于对气体选择性只靠改变元件加热温度的方法在某种程度和某种范围内调整，因此难于获得很理想的锐变的气敏特性。这样一来，用于家庭漏气保安报警或普通工厂监测某些气体时，往往由于其他气体（如乙醇气）的干扰，而造成“误报警”。其二 SnO_2 元件受周围环境因素（如温湿度）的

表2 各种半导体气体传感器研究概况

年代	材	料	输出	被检气体	研究者
1948	Cu:O膜		电阻		
1954	Ge		表面光电势		
1955	ZnO		电阻		
1956	ZnO, ZnO—Cr ₂ O ₃ , ZnO—MoO ₃		电阻		
1957	ZnO, Cr ₂ O ₃ , MgO, NiO等		电阻		
1960	VO ₂		电阻		
1962	ZnO (薄膜)		电阻	H ₂ , 乙醇等	(日) 清山等
	SnO ₂		电阻	可燃性气体	(日) 田口
	SnO ₂ , ZnO等		电阻		
1966	ZnO, SnO ₂ 等		电阻	各种还原性及可燃性气体	(日) 清山等
1967	WO ₃ + Pt		电阻	H ₂ , H ₂ S, WH ₃ , H ₂ S	shever
	In ₂ O ₃ + Pt		电阻	H ₂ , 碳化氢	Loh

续表 2

年代	材	料	输出	被检气体	研究者
1972	$\text{SnO}_2 + \text{Pd}$		电阻	C_2H_6	(日) 清山等
	$\text{ZnO} + \text{Pt} + \text{Ga}_2\text{O}_3$		电阻	CH_4, NH_3	Bott 等
1975	$\text{ZnO} + \text{Pt}, \text{Pd}$		电阻		
	$\text{La}(\text{--ISr})\text{CoO}_3$ 等		电阻	乙醇	(日) 根井等
	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ag}$ (薄膜)		电阻	NO_2	(日) 井等
	$\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Pt}, \text{Pd}$		电阻	碳化氢 H_2, CO	
	TiO_2		电阻	O_2	Tien 等
	CoO		电阻	O_2	Logothetis 等
1976	Pd MOS FET		临界值电压	H_2	Lundstrom 等
	Pd/Cds		基流特性	H_2	Steele 等
1977	$\text{SnO}_2 + \text{Pd} + \text{ThO}_2$		电阻	CO	(日) 新田等
	$\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$		电阻		
	$\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$		电阻		

续表 3

年代	材	料	输出	被检气体	研究者
1978	Y-Fe ₂ O ₃		电阻		(日)松岡等
	CO ₂ O ₂		电阻		Stetter
	Ag ₂ O		表面电位		(日)坪村等
	Pd/TiO ₂		基流特性		(日)坪村等
	SnO ₂ -TiO ₂		振荡		
1979	α-Fe ₂ O ₃		电阻		
1980	SnO ₂ 超微粒		电阻		(日)阿部等
1981	α-Fe ₂ O ₃		电阻		(日)中谷等
	ZnO+Y ₂ O ₃ -MoO ₃		电阻		(日)日島等

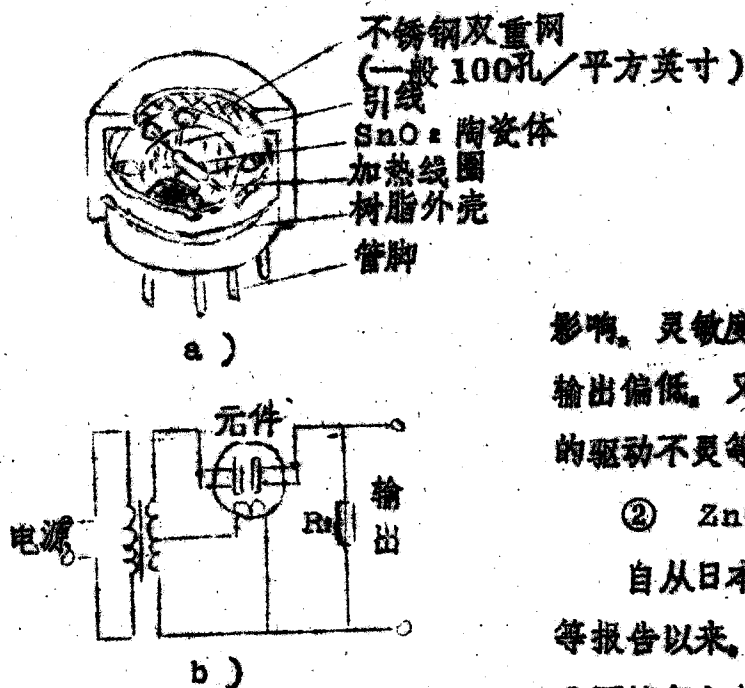


图5 SnO_2 陶瓷元件结构与测量电路

影响，灵敏度变低。因而由于输出偏低，又易造成后继系统的驱动不灵等。

② ZnO 气敏元件

自从日本1962年清山等报告以来，随同LPG（液化丙烷气）的普及，进行了很多研究开发。在气体泄漏报警器等方面上已提供实用。目前

每月约生产几十万个。

ZnO 元件虽与 SnO_2 元件，都用贵金属催化以提高元件灵敏度。但 ZnO 元件不使用制备 SnO_2 元件时的烧工艺，而是把元件制成双层，即将半导体气敏母材与催化物分离，并借改变催化物的方法来提高元件的气体选择性。图6为 ZnO 气敏元件的构造。

ZnO 气敏元件最突出的优点，是靠添加物来改变各种气敏特性与提高气体的选择性。

③ Fe_2O_3 系气敏元件

向气敏半导体母材添加贵金属催化物有提高元件灵敏度的作用。但因贵金属本身对乙醇、水蒸气以及烟等杂散气体敏感，易于造成