甲烷传感器气敏材料的研究现状与进展

郭岩宝^{1†*}, 刘承诚^{1†}, 王德国¹, 何仁洋²

1. 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 北京 102249;

2. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: gyb@cup.edu.cn

2018-07-12 收稿, 2018-12-12 修回, 2018-12-13 接受, 2019-03-15 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFC0805000)和中国石油大学(北京)科学基金(2462017BJB06)资助

摘要 甲烷气体检测传感器在保障居民生活安全用气、天然气管道的安全运行以及煤矿安全生产等安全领域发挥着不可或缺的作用。基于气体分子吸附和解吸而引起特定物理量相对变化的气敏传感技术, 使得快速响应和低成本的甲烷检测传感器得以发展和应用, 传感器的性能得到了很大的提高。本文详细介绍了气敏型甲烷传感器的分类及原理, 并根据纳米敏感材料与甲烷气体分子之间作用的原理, 综述了近年来包括金属氧化物及其复合材料、有机聚合物复合材料、超分子穴番-A、碳纳米管及其掺杂材料在内的关于甲烷气敏材料制备和气敏性能等方面的研究成果, 并展望了基于气敏原理的甲烷传感器及其气敏材料未来的研究方向。

关键词 甲烷气体传感器, 气敏材料, 半导体金属氧化物, 纳米复合材料, 掺杂

为实现能源环境的可持续发展, 天然气的生产量和消费量迎来了飞速的增长。政府大力推进北方地区的冬季“煤改气”清洁供暖工作, 天然气在居民生活中的使用也不断普及。由于天然气泄漏或使用不当造成爆炸和窒息中毒事故引起了人们的高度重视。此外, 随着天然气管线不断增多, 城市地下综合管廊建设的快速发展, 天然气管线纳入管廊也逐渐变成现实。由于管道老化、腐蚀以及缺陷等因素的影响, 天然气管线泄漏事故时常发生^[1,2]。在煤矿开采作业时, 瓦斯气体在一些通风不佳的区域会不断聚集, 当瓦斯气体浓度达到爆炸极限时, 一旦遇到明火或者电火花, 极易发生爆炸甚至火灾造成巨大损失。甲烷是天然气和煤层气的主要成分, 属于易燃易爆气体, 在空气中的爆炸限为5%~15%体积分数^[3,4], 甲烷泄漏问题可能会威胁到人们的生命财产安全, 造成巨大的经济损失。为保障居民生活安全用气、天然气管道的安全运行以及煤矿安全

生产, 需要对甲烷浓度进行及时地监测和检测。因此, 研发智能化、数字化、微型化的甲烷传感器是甲烷浓度监测和检测方面的重中之重。

目前, 甲烷传感器主要有半导体电阻式甲烷传感器、热导式甲烷传感器、热催化式甲烷传感器、红外式甲烷传感器、电化学式甲烷传感器、光纤甲烷传感器以及气相色谱甲烷传感器等^[5], 然而气体传感器的检测灵敏度低和高昂的价格限制了其在安全监测检测方面的大规模应用。而基于气体分子吸附和解吸而引起特定物理量相对变化的气敏传感技术, 使得快速响应和低成本的甲烷检测传感器得以发展, 传感器的性能得到了很大的提高。此类气敏型传感器的性能高度依赖于传感材料的类型、微观结构和比表面积, 因此, 开发出具有高比表面积和良好传感能力的新型材料是很有必要的。为了使人们进一步了解气敏型甲烷传感器, 为气敏型传感器的研究方向提供一些参考, 本文综

引用格式: 郭岩宝, 刘承诚, 王德国, 等. 甲烷传感器气敏材料的研究现状与进展. 科学通报, 2019, 64: 1456–1470

Guo Y B, Liu C B, Wang D G, et al. Advances in the development of methane sensors with gas-sensing materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1456–1470, doi: 10.1360/N972018-00698

述了近年来在气敏型甲烷传感器及其气敏材料研究方面所取得的最新进展。

1 气敏型甲烷传感器的分类与原理

根据气敏型甲烷传感器的气敏材料与待测甲烷气体分子作用后,引起变化的传感器的物理量的不同,气敏型甲烷传感器主要分为半导体电阻式传感器、光学式传感器和质量称重式传感器等。

1.1 半导体电阻式甲烷传感器

半导体电阻式甲烷传感器是一种应用广泛的甲烷气体传感器,主要是根据传感器上的甲烷气敏膜与甲烷气体接触时产生的电导率、伏安特性或表面电位发生的相对变化量,得到待测甲烷气体的浓度值。半导体甲烷传感器结构简单、检测灵敏度高、工作过程稳定性好,但是测量线性范围较小、工作温度较高,功耗大、受背景气体干扰较大、易受环境温度影响。半导体电阻式传感器依据外形结构又分为烧结型、厚膜型、薄膜型、多层膜型和硅微结构型^[6]。半导体电阻式气敏传感器主要由基底、检测电极、气敏膜、加热电极4部分组成。以烧结型和薄膜型传感器为例,如图1(a)所示,该传感器是烧结型的旁热式传感器,一般以陶瓷管作为基底,基底上面焊接电极引线,在陶瓷管内部带有加热电阻丝,然后,将甲烷气敏材料与少量黏合剂混合制成浆体,均匀涂抹于基底上。该传感器制作方法简单,成本低,但不易于成规模加工制作。薄膜型传感器如图1(b)所示,利用化学气相沉积、真空溅射、溶胶-凝胶等方法在预先安装有电极和加热元件的陶瓷基片上镀一层甲烷气敏薄膜。薄膜型气体传感器制备过程复杂并且成本较高,但是气敏材料用量低、比表

面积大、传感器的重复性和机械强度较好。

1.2 光学式甲烷传感器

气敏型光学式甲烷传感器主要是指折射率变化型光纤气体传感器。折射率变化型光纤气体传感器作为一种传光型光纤气体传感器,光纤作为传光的媒质,将甲烷气敏材料涂覆在裸露纤芯表面或是端面,主要是根据气敏材料与甲烷气体接触时产生的折射率的改变引起的光纤波导参数的变化量,通过干涉测量或者光强检测可以得到待测甲烷气体的浓度值^[7]。折射率变化型光纤气体传感器结构简单、测量精度高、可以在室温下工作,安全性好、成本和能耗较低,但是气敏材料在纤芯或断面镀膜工艺难度较大,而且气敏材料由于受到工作环境温度、湿度等因素的影响,使得工作稳定性和可靠性较低^[8]。如图2所示,干涉法折射率变化型光纤气体传感器构建的甲烷气体监测系统主要由激光光源、参考臂、测量臂、甲烷敏感材料以及光谱分析仪组成。测量臂上去除包层光纤表面的气敏材料与待测甲烷气体反应,改变了测量臂上的有效折射率,使测量臂与参考臂传输的光信号之间产生相位差,从而通过干涉法测量输入输出光强的变化从而确定待测甲烷气体的浓度。

1.3 质量称重式甲烷气敏传感器

如图3所示,质量称重式甲烷传感器主要分为声表面波(surface acoustic wave, SAW)甲烷气敏传感器和石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)甲烷气敏传感器。SAW甲烷气敏传感器和QCM甲烷气敏传感器都属于压电型传感器,将气敏材料通过旋涂等方法涂覆在传感器的表面,由压电性产生声波信号,根据

图1 (网络版彩色)半导体电阻式甲烷气体传感器示意图。(a) 烧结型甲烷气体传感器;(b) 薄膜型甲烷气体传感器

Figure 1 (Color online) Schematics of semiconductor resistance-type gas sensors of methane. (a) Sintered gas sensors of methane; (b) thin film gas sensors of methane

图2 (网络版彩色) 折射率变化型甲烷气体光纤传感器

Figure 2 (Color online) Schematics of optical fiber methane gas sensor based on refractive index change of sensing film

图3 (网络版彩色) 质量称重式甲烷气体传感器. (a) 声表面波甲烷气敏传感器; (b) 石英晶体微天平甲烷气敏传感器

Figure 3 (Color online) Schematics of mass-sensitive methane gas sensors. (a) The methane gas sensor using surface acoustic wave; (b) the methane gas sensor using quartz crystal microbalance

测量振幅、频率或波速的变化, 从而得到气体的浓度. 质量称重式甲烷传感器结构简单、响应时间短、灵敏度高、可靠性好, 但气敏材料在工作中容易吸附水蒸气或者其他气体, 降低了测量结果的准确性. 因此, 应当开发对甲烷分子选择性高的气敏材料. 如图3(a)所示, SAW甲烷气敏传感器的压电晶体基底上涂覆甲烷气敏膜. 当敏感膜与待测甲烷气体发生物理吸附或化学作用, 使得气敏薄膜的自身质量或电导率发生变化, 引起压电晶体上声表面波的频率发生漂移. 通过外部放大及检测电路检测不同甲烷浓度下, 频率的漂移量, 从而确定甲烷气体浓度的变化. QCM甲烷气敏传感器主要由石英晶体谐振器、信号检测 and 数据处理等部分组成. 如图3(b)所示, 在石英晶体谐振器基片上表面涂覆甲烷敏感膜, 谐振器由于敏感薄膜将被测甲烷气体分子吸附到谐振器表面而产生质量改变, 从而导致石

英晶体微天平谐振频率的变化, 待测甲烷气体的浓度通过检测频率的方式即可得到.

2 甲烷气敏材料的分类与反应原理

甲烷气敏材料多种多样, 根据敏感材料与甲烷气体分子之间作用的原理, 我们可以将甲烷敏感材料分为四类: 半导体金属氧化物及其复合材料、有机聚合物复合材料、超分子穴番-A、碳纳米管及其掺杂材料. 近十年来关于甲烷气敏材料的制备和性能的研究如表1所示.

如图4(a)所示, 近10年来, 甲烷气敏材料逐渐受到人们的重视, 相关的研究文献也越来越多, 未来人们将会更加深入研究并且科学解释甲烷气敏材料的气敏原理. 如图4(b)所示, 当前, 半导体金属氧化物及其复合材料在甲烷气敏材料中占据了很大一部分比重. 相比于

表1 甲烷气敏材料的制备和性能研究

Table 1 The preparation and gas-sensing properties of methane gas-sensing materials

敏感膜材料	溶液/敏感材料的制备方法	灵敏度	工作温度(℃)	待测气体浓度	响应/恢复时间	文献年份
有序介孔SnO ₂	以有序介孔纳米二氧化硅(KIT-6)为模板合成的介孔SnO ₂	0.58 ^{g)} *	600	4000 ppm	1~2 min/1~2 min	2010 ^[9]
ZnO	(Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O作为前驱液, 浸渍法获得ZnO	15% ^{d)}	150	5%	<100 s*/<100 s*	2017 ^[10]
Co/ZnO	水热法和煅烧法	3.55 ^{a)}	140	100 ppm	19 s/27 s	2016 ^[11]
Co-ZnO	组合溶液沉积氧化法	9.5 ^{d)} *	170	600 ppm	未知	2015 ^[12]
二维ZnO纳米管	低温热蒸发法	8.1 ^{e)} *	300	100 ppm	6 s/21 s	2013 ^[13]
ZnO	以Zn(NO ₃) ₂ 为电解液的电化学方法	74.75% ^{d)}	300	1%	12 s/25 s	2012 ^[14]
ZnO	以ZnSO ₄ 为电解液的电化学方法	89.10% ^{d)}	300	1%	6 s/20 s	2012 ^[14]
ZnO	以Zn(NO ₃) ₂ 溶于DMF为电解液的电化学方法	69.10% ^{d)}	300	1%	12 s/35 s	2012 ^[14]
ZnO	低温化学沉积技术	97% ^{d)}	200	1%	47 s/51 s	2012 ^[15]
NiO	水热合成法	46.53 ^{b)}	225	30 ppm	15 s/20 s	2018 ^[16]
VO ₂	化学气相沉积法(CVD)	35% ^{d)} *	室温	500 ppm	75 s/158 s	2016 ^[17]
VO ₂	脉冲直流磁控溅射沉积氧化	1.4% ^{d)}	50	50 ppm	<2 min*/<3 min*	2014 ^[18]
CO ₃ O ₄	微波辅助合成法	1.28 ^{b)}	200	1%	100 s/50 s	2016 ^[19]
In ₂ O ₃	热蒸发法	1.012~2.250 ^{a)}	100~300	1%	200~2000s/200~2000 s	2016 ^[20]
Co/ZnO	溶剂热法	1.047 ^{a)}	140	100 ppm	25.2/6.6	2018 ^[21]
Pd/SnO ₂	溶胶凝胶技术	12.4 ^{a)}	350	937 ppm	6 s/10 s	2017 ^[22]
Pd-SnO ₂ 空心球	脲醛合成、吸附-煅烧	4.88 ^{a)}	300	250 ppm	3 s/7 s	2018 ^[23]
SnO ₂ -Pd团簇	射频溅射法	99.2% ^{d)}	160	200 ppm	未知	2012 ^[24]
Pt/VO _x	磁控溅射沉积技术	18.2 ^{c)}	25	500 ppm	<1000 s*/<1000 s*	2016 ^[25]
Au/VO _x	磁控溅射沉积技术	18.2 ^{c)}	25℃	500 ppm	<1000 s*/<1000 s*	2016 ^[26]
Pt-Co ₃ O ₄ /MoS ₂	层层自组装	7.49% ^{d)}	170℃	1000 ppm	20~30 s/15~25 s	2017 ^[27]
SWCNT/SnO ₂	粉末压片法	67% ^{d)}	375℃	2000 ppm	<10 s*/<50 s*	2014 ^[28]
SnO ₂ @rGO	化学方法	47.6% ^{d)}	150℃	1000 ppm	61 s/ 330s	2018 ^[29]
rGO-SnO ₂	化学方法	60% ^{d)}	90℃	1000 ppm	55 s/81 s	2017 ^[30]
石墨烯/SnO ₂	溶胶-凝胶法	59.1 ^{a)}	260℃	2000 ppm	10 s/6 s	2016 ^[31]
石墨烯掺杂SnO ₂	化学方法	未知	室温	未知	未知	2017 ^[32]
V ₂ O ₅ 填充MWCNTs	毛细管技术	1.5% ^{d)}	室温	60 ppm	16 s/120 s	2017 ^[33]
Pd-SnO ₂ /rGO	水热合成法	0.5%~10% ^{d)}	室温	800~16000 ppm	5 min/7 min	2017 ^[34]
PANI/PdO	原位化学氧化聚合层层自组装	22 Hz ^{b)} *	室温	3000 ppm	<20 s*/<20 s*	2010 ^[35]
PANI/In ₂ O ₃	原位化学氧化聚合层层自组装	188 Hz ^{b)}	室温	0.05%	75 s/21 s	2008 ^[36] 2009 ^[37]
PDMEB	化学方法	45 Hz ^{b)}	室温	50000 ppm	120 s/70 s	2011 ^[38]
PDMEB/SnO ₂	化学方法	50 Hz ^{b)}	室温	50000 ppm	45 s/50 s	2011 ^[38]
PDMEB/In ₂ O ₃	化学方法	14 Hz ^{b)}	室温	50000 ppm	132 s/131 s	2011 ^[38]
PDMEB	化学方法	46 Hz ^{b)}	室温	50000 ppm	178 s/676 s	2010 ^[39]
PANI/polymer/MWCNTs	化学方法	0.36% ^{f)}	室温	5 ppm	<10 s*/<10 s*	2017 ^[40]
PANI/polymer/MWCNTs-COOH	化学方法	3.4% ^{f)}	60℃	5 ppm	<5 s*/<5 s*	2017 ^[40]
石墨烯/PANI	原位氧化聚合	64.7% ^{d)}	25℃	100 ppm	85 s/45 s	2013 ^[41]
PAA-CNTs/PAH/cryptophane-A	静电力自组装	1.078 nm% ^{-1j)}	室温	0.18%	未知	2017 ^[42]

(续表1)

敏感膜材料	溶液/敏感材料的制备方法	灵敏度	工作温度(℃)	待测气体浓度	响应/恢复时间	文献年份
cryptophane-A	化学合成	0.513 nm% ^{-1 j)}	室温	0.16%	未知	2016 ^[43]
cryptophane-A/聚硅氧烷	化学合成	0.85 nm% ^{-1 j)}	室温	0~1.5%	未知	2016 ^[44]
cryptophane-A	化学合成	0.103 Hz/ppm ⁱ⁾	20℃	0.05%	25 s/30 s	2009 ^[45]
cryptophane-A	静电纺丝和电喷涂	80 mHz/ppm ⁱ⁾	室温	3 ppm	未知	2012 ^[46]
cryptophane-A	化学合成	184 Hz/% ⁱ⁾	室温	0.2%~5%	<10 s/<5 min*	2016 ^[47]
CNTs和CNFs	电沉积技术	65% ^{d)}	室温	3000 ppm	45 s/<300 s*	2005 ^[48]
Li ⁺ /CNTs	滴涂	14.5%	室温	500 ppm	未知	2018 ^[49]
被羧基化或者硫基化的碳纳米管	化学方法	2.08% ^{d)}	室温	400 ppm	50 s/50 s	2015 ^[50]
MWCNTs/Pd	化学还原法	4.5% ^{d)}	室温	2%	310 s/176 s	2008 ^[51]
Pd/SWCNTs	溅射沉积技术	0.02% ^{e)} *	室温	15 ppm	<3.5 min*/未知	2004 ^[52]
Pt/SWCNTs	电化学技术	0.006~0.015 ^{d)} *	室温	50~200 ppm	<1 min*/<1 min*	2013 ^[53]
1,6-己二胺接枝MWCNT/PdNPs	化学还原法	0.015 ^{d)} *	室温	1%	35 s/12 s	2009 ^[54]

a) $S=R_a/R_g$; b) $S=R_g/R_a$; c) $S=(\Delta R/R_g)\times 100$; d) $S=\Delta R/R_a$; e) $S=\Delta I/I_a$; f) $S=(I_{\max}-I_{\min})/(I_{\max}+I_{\min})$; g) $S=\Delta G/G_a$; h) $S=\Delta f$; i) $S=\Delta f/c$; j) $S=\Delta\lambda_{\min}/D$; * 表示在文中未明确陈述的值,但从文献中可以近似得出的值. R 表示电阻, G 表示电导, I 表示电流. R_a 表示不存在待测气体时的电阻, R_g 表示存在待测气体时的电阻. D 表示检出限, $\Delta\lambda_{\min}$ 表示该次实验测量光谱的最小分辨率

图4 (网络版彩色)甲烷气敏材料的研究走势和分类. (a) 甲烷气敏材料研究走势; (b) 甲烷气敏材料分类

Figure 4 (Color online) The development and kinds of gas-sensing materials. (a) The development of gas-sensing materials; (b) the kinds of gas-sensing materials

单一的半导体金属氧化物和超分子穴番-A甲烷气敏材料,人们更加青睐于对半导体金属氧化物复合材料、有机聚合物复合材料以及碳纳米管及其掺杂材料进行研究.通过掺杂等方法得到的甲烷复合气敏材料对甲烷的气体响应性能更加优异,传感器的工作温度进一步降低,这也是未来甲烷气敏材料研究目标之一.

2.1 半导体金属氧化物薄膜及其复合材料

在电阻型甲烷气敏传感器中,半导体金属氧化物薄膜沉积于两个或多个电极之间,通过测量电极之间电阻的变化量得到甲烷的浓度值.甲烷是一种还原性气体,用于甲烷检测的半导体金属氧化物主要分为n型半导体氧化物和p型半导体氧化物.其中,n型半导体氧

化物材料主要以自由电子作为载流子,在遇到甲烷气体时,电阻会变小;p型半导体氧化物材料主要以空穴作为主要载流子,遇到甲烷气体会使电阻增加.

其中,纳米氧化锡(SnO_2)是一种廉价、丰富、环保、多孔的材料.当 SnO_2 半导体气敏材料应用于甲烷传感器时,随着甲烷气体浓度的增长, SnO_2 半导体的阻值呈指数增长,加上 SnO_2 抗腐蚀性好、物理化学性质稳定,因此, SnO_2 被广泛应用于低浓度甲烷气体检测传感器. Waitz等人^[9]利用有序介孔二氧化硅(KIT-6)为模板,采用结构复制法制备了有序介孔 SnO_2 ,利用一个由3 mm×3 mm氧化铝基底和铂叉指电极组成的商用传感器基底完成了传感层电阻的测量.在基底上滴涂了介孔 SnO_2 溶液,室温干燥后再350℃下退火24 h,从而得

到电阻型半导体式甲烷传感器。合成的介孔 SnO_2 材料与传统合成方法制备的中孔 SnO_2 材料相比,具有较高的热稳定性,平均介孔尺寸约为4.4 nm,比表面积约为 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。结果表明,在工作温度为 600°C 时,该传感器对浓度为4000 ppm(1 ppm=0.0001%)的甲烷响应灵敏度为0.58($\Delta R/R_0$)。

纳米氧化锌(ZnO)也常常用于甲烷敏感膜的制备^[10~15],传感器的工作温度在 $140\sim 300^\circ\text{C}$ 之间。纳米钒的氧化物(VO_x)也用于甲烷气敏膜的制备,如化学气相沉积得到的二氧化钒(VO_2)纳米棒薄膜^[17]、 VO_2 纳米薄膜^[18]。此外,还有一些半导体金属氧化物如纳米四氧化三钴(Co_3O_4)^[19]、纳米氧化铟(In_2O_3)^[20]也常常用于气敏型甲烷传感器中。

由于 SnO_2 是最广泛使用的对甲烷敏感的金属氧化物半导体材料,因此,我们以n型半导体氧化物 SnO_2 为例,详细介绍半导体金属氧化物与甲烷气体之间的气敏机理。目前, SnO_2 气敏膜的气敏机理有着多种理论模型。如表面空间电荷模型、晶粒界面势垒模型、吸收效应模型以及吸附氧模型等。表面空间电荷模型认为半导体材料的表面存在空间电荷层,当n型半导体材料的表面空间电荷层与甲烷气体接触时,由于甲烷易于供给电子,从而使得导电电子增加,空间电荷层宽度减少,电导率增加。晶粒界面势垒模型认为半导体晶粒接触界面处存在势垒,当n型半导体材料的表面空间电荷层与甲烷气体接触时,由于甲烷易于供给电子,从而使得接触界面势垒高度降低,电导率增加。吸收效应模型认为n型半导体晶粒中部为导电电子均匀分布区,表面附近为电子耗尽区,晶粒颈部的电阻率远大于晶粒内部。当n型半导体材料与甲烷气体接触时,由于甲烷易于供给电子,从而使得空间电荷层发生变化,进而影响到晶粒颈部和表面电阻,而晶粒内部电阻基本保持不变,所以,该气敏元件的电阻将随甲烷气体浓度而变化^[55,56]。

而吸附氧模型是目前公认的最合理的解释气敏机理模型。如图5所示, SnO_2 多晶半导体具有大量晶粒和晶粒边界的结构。与单晶材料相比,多晶材料在晶粒间产生局部势垒。薄膜表面和颗粒间界面的电学性质受气体分子吸附和解吸的影响。当半导体电阻式传感器暴露在空气中时,空气中的氧气分子首先物理吸附在 SnO_2 气敏膜表面,随着温度的升高,物理吸附的氧分子从半导体表面吸收活化能获得电子而形成了 O_2^- 化学吸附态氧离子。氧分子从 SnO_2 的导带中吸引电子,使得传感器的电阻增加^[57]。在较高的温度下, O_2^- 阴离子吸引另

一个电子,形成 O^- 负离子,反应过程如下:

此时,当半导体电阻式 SnO_2 气敏膜一旦遇到甲烷气体,由于甲烷具有还原性,吸附氧与气敏膜表面的甲烷气体发生化学反应,从而释放电子回 SnO_2 导带,导带中电子浓度增加,使得n型半导体表面的电阻下降。反应过程如下:

此外,为了加快甲烷气体分子在半导体气敏材料表面的吸附、脱附作用,增加传感器的灵敏度,减少响应时间,因此,大部分金属氧化物半导体甲烷传感器的工作温度在 150°C 以上。

为了改善传感器用金属氧化物对气体的选择性较差的性能,科研人员进行了很多研究,如掺杂各种贵金属纳米材料、碳纳米管、石墨烯等材料进行表面修饰等。

2.1.1 贵金属掺杂的金属氧化物复合甲烷气敏膜

为了降低 SnO_2 基气体传感器的工作温度,提高对甲烷的响应灵敏度,一些贵金属纳米颗粒掺杂到 SnO_2 中。钯(Pd)是最广泛使用的检测甲烷气体的 SnO_2 薄膜的氧化催化剂,不少科研人员采用不同的方法将Pd掺杂到 SnO_2 中,如溶胶-凝胶法^[22,58]、化学合成法和射频溅射法等。其中,Fedorenko等人^[22]利用凝胶-溶胶法制备 SnO_2 溶胶过程中添加醋酸钯,从而使得传感器在 350°C 时检测精度为1000 ppm。Haridas和Gupta^[24]首先利用射频溅射技术制备了 SnO_2 薄膜,然后利用同样的技术在 SnO_2 薄膜表面分别沉积了不同厚度的Pd纳米薄膜。实验结果表明,在厚度为10 nm的Pd的存在下 SnO_2 -Pd薄膜在工作温度为 160°C 条件下,对浓度为200 ppm甲烷的响应为99.2%。另外, VO_x 掺杂铂(Pt)纳米粒子^[25]或者Au纳米粒子^[26]形成的薄膜在室温下对甲烷浓度为500 ppm的响应灵敏度都为18.2($(\Delta R/R_0) \times 100$)。纳米四氧化三钴/二硫化钼($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$)掺杂Pt纳米粒子形成

图5 (网络版彩色)吸附氧模型甲烷气体检测气敏机理示意图。(a) SnO_2 半导体表面存在电子; (b) 氧分子物理吸附在 SnO_2 表面; (c1) $T < 150^\circ\text{C}$ 时, 氧分子获得 SnO_2 的电子形成 O_2^- 化学吸附; (c2) $T > 150^\circ\text{C}$ 时, O_2^- 阴离子吸引电子形成 O^- ; (d1) $T < 150^\circ\text{C}$ 时, 甲烷与 O_2^- 发生反应, 释放电子; (d2) $T > 150^\circ\text{C}$ 时, 甲烷与 O^- 发生反应, 释放电子; (e) 电子重新回到 SnO_2 半导体表面

Figure 5 (Color online) Schematics of model of oxygen adsorption-desorption sensing mechanism for methane gas detection. (a) The electrons on the surface of SnO_2 semiconductor; (b) physical adsorption of oxygen molecule on SnO_2 surface; (c1) oxygen molecules obtain electrons from SnO_2 to form O_2^- ; (c2) $T > 150^\circ\text{C}$, O_2^- attracts electrons to form O^- ; (d1) $T < 150^\circ\text{C}$, the methane reacts with O_2^- and releases electrons; (d2) $T > 150^\circ\text{C}$, the methane reacts with O^- and releases electrons; (e) electrons return to the surface of SnO_2 semiconductor

复合膜^[27]对甲烷也有不错的响应。

在半导体金属氧化物表面加入贵金属(通常是Pt或Pd)可以改善气体传感器的性能, 经Pt或Pd修饰后, 这种促进作用无疑与贵金属对碳氢化合物氧化的催化活性有关。掺杂在半导体金属氧化物材料中的Pd纳米粒子可以激活氧分子的解离。在高温下, 氧分子与催化金属原子Pd弱结合, 产生配合物。随后, 配合物解离出氧原子, 具体反应如下:

氧原子随后经历一个溢出过程, 扩散到金属氧化物表面, 最后通过从金属氧化物表面获得电子而形成负电荷表面离子, 这一过程增加了吸附氧的数量和分子电离转化率。当传感器暴露在 CH_4 中时, Pd原子将H原子吸附, 使得 CH_4 中C-H键的离解, 降低了传感反应

所需的活化能^[59,60],在贵金属表面产生H或CH₃,H或CH₃溢出到金属氧化物表面,并与敏感膜表面的氧离子化学吸附的氧离子反应生成水和自由电子,并且形成Pd^{δ+}(CH₄)^{δ-}弱束缚,从而使电子返回SnO₂,导致Pd/SnO₂界面势垒高度降低,电导率增加,电阻减小^[57].具体反应如下:

2.1.2 碳纳米材料修饰的金属氧化物复合甲烷气敏膜

另外,一些科研人员将单壁碳纳米管(SWCNTs)^[28]、还原氧化石墨烯(rGO)^[29,30]也掺杂到SnO₂中,如吕亮^[31]利用溶胶-凝胶法制备了掺杂不同量的Pd和石墨烯,并对比了各自对甲烷的敏感性能.实验结果表明,在最佳工作温度下,薄膜的气敏性能:石墨烯/SnO₂>Pd/SnO₂>SnO₂,SnO₂气敏薄膜掺杂Pd最佳掺杂量是2 wt%(质量百分比).Zhang等人^[32]设计了一种基于石墨烯掺杂SnO₂薄膜的光纤甲烷传感器,利用SnO₂的气敏特性和石墨烯的优良吸附特性和原子厚度,发现了0%~55%v/v(体积百分比)的甲烷浓度与输出光强之间存在线性关系,为甲烷的高精度检测和侧面抛光光纤传感器的进一步研究提供了一条途径.纳米五氧化二钒(V₂O₅)填充多壁碳纳米管(MWCNTs)^[33]得到的气敏膜对甲烷的检测精度可达40 ppm,响应时间和恢复时间分别为16和120 s.

由于纯SnO₂在低温下具有很高的电阻,所以纯SnO₂甲烷气敏传感器常常在较高的工作温度下检测甲烷气体.此外,由于甲烷是一个具有稳定的C-H键的系统分子,所以,键的裂解和氧化需要高温(或合适的催化剂).然而,有些学者开发了在室温下对甲烷敏感的半导体金属氧化物复合材料.Nasresfahani等人^[34]利用简单水热法合成Pd-SnO₂/rGO甲烷气敏薄膜,使得该半导体电阻传感器在室温下可以检测甲烷浓度为800~16000 ppm的响应为0.5%~10%.实验结果表明,当该传感器暴露于甲烷气体中时,传感器的电阻降低,这表明是n型行为.对于Pd-SnO₂/rGO掺杂复合材料,该传感材料的n型行为证明了所制备的气体传感器的响应主要是由于SnO₂纳米粒子.掺杂在SnO₂材料中的Pd纳米粒子能激活氧分子的解离,使原子产物扩散到金属氧化物表面,随着分子离子转化率的增加,吸附氧的量也随之增加,但SnO₂晶界处的Schottky势垒限制了SnO₂的电

子传输.rGO纳米片在室温下表现出极高的载流子迁移率,rGO起到良好的电子导体的作用^[61],电子可以从SnO₂迁移到rGO片上.然后,更多的电子从甲烷转移到SnO₂,从而进一步降低了SnO₂晶界的势垒.此外,由于电子空穴复合,纳米杂化物中的n-SnO₂和p-rGO之间的界面势垒进一步减小,形成n-p异质结,使费米能级发生移动,形成第二耗尽区^[62].第二个耗尽区是用于扩散目标气体和吸引来自还原气体甲烷的电子的额外的活跃区;这将导致电导增强和响应增加.SnO₂/rGO掺杂物与SnO₂相比的增强传感性能主要是由于rGO的高电导和n-SnO₂和p-rGO之间形成的n-p异质结.然而,这一机制尚未得到证实,需要进一步的研究才能了解准确的传感机制.半导体金属氧化物和石墨烯的掺杂分为两种,第一种是传感器在室温下对甲烷的响应,石墨烯与气体分子的吸附和反应的作用比半导体金属氧化物的作用更为重要.这种纳米掺杂体系表现出p型半导体行为,在还原气体甲烷的存在下,电阻增大^[63].第二种是传感器在高温下工作,对甲烷的气敏反应以半导体金属氧化物为主^[62].在这种杂化中,半导体金属氧化物的化学活性表面位置与气体分子反应,石墨烯有助于提高传感元件的电导,整个系统呈现n型行为,在还原气体甲烷存在时,传感器电阻降低^[29].

2.2 有机聚合物复合甲烷气敏膜

一些有机聚合物高分子材料由于具有制备方法简单、可逆性较好、灵敏度较高、价格低廉等优点逐步被人们应用于甲烷敏感膜.但是有机聚合物分子结构具有较宽选择性,对甲烷气体分子的吸附作用以物理吸附为主.而通过掺杂的聚合物复合材料制备的甲烷传感器可以在室温下工作,一方面不用加热,降低传感器的功耗;另一方面,在一些密闭、易燃易爆场所更加适用.

2.2.1 金属氧化物掺杂的导电高分子聚合物复合甲烷气敏膜

电子科技大学在聚合物高分子以及超分子材料的制备及其对甲烷的敏感性进行了深入的研究,如Xie等人^[35]通过对苯胺与氧化钯纳米颗粒(PdO)的化学氧化聚合合成了聚苯胺(PANI)/PdO复合材料,并在QCM装置上采用层层自组装技术制备了多层薄膜,从而制备了工作温度为室温的甲烷气敏型传感器.严晓磊^[36,37]等利用静电力层层自组装的方法在QCM基片上制备了

PANI/ In_2O_3 薄膜, 结果表明该敏感膜对甲烷具有较好的线性敏感性能. 胡恒波^[38]、孙萍^[39]利用Stille耦合反应来制备含苯基的聚炔材料聚-2,5-二甲氧基乙炔苯(PDMEB)聚合物材料, 通过旋涂法将PDMEB分别旋涂到SAW基片和QCM基片上, 在室温下观察其对 CH_4 的敏感特性. 然后, 进一步将 SnO_2 和 In_2O_3 纳米粒子掺杂到PDMEB中, 结果显示 SnO_2 和 In_2O_3 纳米粒子的掺杂提高了传感器的灵敏度.

2.2.2 碳纳米材料修饰的导电高分子聚合物复合甲烷气敏膜

Sattari^[64]合成了PANI-MWCNTs复合材料并旋涂于玻璃和硅衬底上, 研究发现该复合薄膜对甲烷的敏感性高于纯的聚苯胺薄膜. Aldalbahi^[40]在聚合物(polymer)基体中制备了官能化MWCNTs-COOH、非官能化MWCNTs和PANI基导电纳米复合材料(PANI/polymer/MWCNTs-COOH和PANI/polymer/MWCNTs). 结果表明, 所制备的导电纳米复合材料在室温下对 CH_4 具有良好的传感性能, 在室温下响应和恢复时间分别为5 s左右. PANI/polymer/MWCNTs比PANI/polymer/MWCNTs-COOH具有更短的响应时间以及更高的灵敏度. 对于非导电的COOH, 导致PANI/polymer/MWCNTs-COOH基传感器的灵敏度较差. PANI/polymer/MWCNTs-COOH纳米复合材料在60℃下的灵敏度比室温高10倍. Wu等人^[41]通过将石墨烯和苯胺溶液混合滴加过硫酸铵(APS)原位氧化聚合为PANI, 将混合溶液滴涂在二氧化硅基底上, 制成了基于石墨烯纳米片/PANI纳米复合薄膜的室温甲烷传感器. 实验结果表明, 由于石墨烯/PANI化合物的表面积比PANI高, 石墨烯/

PANI复合传感器的灵敏度高于PANI. 此外, 基于物理化学方法合成的石墨烯/PANI复合材料传感器的灵敏度高于物理混合法合成的传感器灵敏度.

2.3 超分子穴番-A(cryptophane-A)甲烷气敏膜

半导体金属氧化物传感器一般来说需要较高的工作温度. 因此, 在易燃易爆的环境使用会存在潜在的危险性, 另外, 目前发展的便携式、远程式半导体金属氧化物则会有更高的功耗, 同时也会缩短电池寿命. 由于甲烷气体具有很强的结合力, 在室温下检测甲烷是一项极其困难的挑战. 超分子化合物是一种空穴结构的笼形物(图6(a)所示). 近年来, 核磁共振谱表明, cryptophane-A超分子对甲烷有惊人的亲和力. Souteyrand等人^[65]利用实验验证, 利用宿主超分子与甲烷的相互作用, 在室温下检测甲烷是可行的.

如图6所示, cryptophane-A呈现出一个与甲烷分子大小相对应的腔内体积, 当cryptophane-A薄膜材料与甲烷气体接触时, 甲烷分子进入到cryptophane-A的空腔中而被捕获.

杨建春课题组^[42]在超分子穴番(cryptophane)对甲烷敏感特性进行了研究, 利用静电力层层自组装将cryptophane-A-6e吸附的聚丙烯酸-碳纳米管/聚丙烯胺盐酸盐(PAA-CNTs/PAH)纳米薄膜浸涂于光子晶体光纤长周期光栅上, 从而设计了一种高灵敏度光子晶体光纤长周期光栅(PCF-LPG)甲烷传感器, 该传感器在甲烷浓度由0.0%/v增加到3.5%/v时, 透射光谱的共振波长发生了蓝移, 其灵敏度为 $1.078 \text{ nm}\%^{-1}$, 在敏感膜膜厚为210 nm时的最低甲烷检测极限为1800 ppm. 周浪^[43]以cryptophane-A/紫外光固化氟硅烷纳米薄膜浸渍

图6 (网络版彩色)穴番-A与甲烷气敏传感机理^[65]. (a) cryptophane-A结构; (b) cryptophane-A捕获甲烷分子

Figure 6 (Color online) The mechanism of cryptophane-A for methane sensing^[65]. (a) Structure of cryptophane-A; (b) cryptophane-A captures methane molecules

PCF光子晶体光纤为研究对象,研究了甲烷浓度对薄膜折射率的影响. Li等人^[44]提出了一种基于无芯光纤结构的新型反射式光纤甲烷传感器,在无芯光纤表面采用cryptophane-A/聚硅氧烷复合膜作为敏感膜,在无芯光纤末端化学镀镍反射层,对不同浓度甲烷敏感膜的折射率进行了分析,结果表明,在35 mm波长的传感区内,可获得较高的折射率. 反射干涉光谱的峰值波长随甲烷浓度从0增加到1.5%且呈明显的蓝移,检测灵敏度约为 0.85 nm^{-1} .

另外, Sun等人^[45]合成了cryptophane-A超分子甲烷敏感膜, cryptophane-A超分子和甲烷分子类似于“锁与钥匙”组合,对甲烷的选择性非常好. Khoshaman^[46]讨论了两种制备和沉积cryptophane-A薄膜的方法,用于甲烷的重量检测. 第一种方法是用静电纺丝法,第二种方法是旋涂法. 这两种技术都对沉积层的均匀性和厚度有很好的控制,提高了重力传感器的性能,因为共振传感器的质量因素影响较高. 基于这两种方法的甲烷传感器的响应用不同浓度的甲烷进行了表征,得到传感器的检测极限在3 ppm左右,灵敏度为80 MHz/ppm,提高了传感器的分辨率. 王文等人^[47]利用点涂的方式将cryptophane-A涂覆于高频率稳定度的300 MHz双通道差分式谐振器型振荡器基底上,从而制作了矿用声表面波瓦斯传感器,该传感器的响应时间小于10 s,灵敏度和检测精度较高.

2.4 碳纳米管(CNTs)及其掺杂材料甲烷气敏膜

由于CNTs作为一维纳米材料,所有的原子都暴露在环境中,因此很容易吸附气体分子,通常会导致气体分子与CNTs之间电荷转移,从而导致电导率的变化. 由于与气体分子的相互作用而在两个金属电极之间形成导电通道,通过CNTs的灵敏电子响应进行气体检测. 关于CNTs在室温下对甲烷是否敏感存在一定的争议, Roy等人^[48]利用电沉积技术在Si衬底上沉积了CNTs和碳纳米纤维(CNFs)薄膜,用于检测甲烷的传感器材料,并对其传感性能进行了研究,发现薄膜在室温下具有良好的传感性能. 他认为,甲烷与CNFs可能通过甲烷的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{H}$ 与CNFs的 π 键结合,使得CNFs的杂化状态将从 sp^2 变为 sp^3 ,共轭也会在一定程度上消失,这将损害CNFs的电子传导,从而导致电阻率的增加.

Afrin和Shah^[50]将羧基化和巯基化的CNTs沉积在玻璃衬底上,又采用溅射法在玻璃衬底上沉积厚度为200 nm的金(Au)电极,从而制备了半导体电阻型甲烷

传感器,甲烷气体对CNTs侧壁上的羧基和硫醇基团具有很高的亲和力,交联有利于 CH_4 气体分子的吸附,与羧基化CNTs相比,巯基化CNTs对 CH_4 气体的响应更高,在室温下对浓度为400 ppm甲烷的响应为2.08%.

有些学者^[51,52]则通过实验验证了CNTs对甲烷没有任何响应,但是在掺杂贵金属催化剂后复合薄膜对甲烷有响应. Li等人^[51]利用 NaBH_4 还原水溶液的方法制备了Pd/MWCNTs复合材料,在室温下, Pd纳米粒子与吸附在复合材料上的甲烷分子发生弱相互作用,形成长距离弱束缚络合物 $\text{Pd}^{\delta+}(\text{CH}_4)^{\delta-}$,基体MWCNTs向零价钯(Pd^0)提供电子,促进弱束缚络合物的形成,从而增加了MWCNTs中的空穴密度,导致复合物中的电流增大. 实验结果表明,该传感器在室温下对浓度为2 v/v%甲烷的响应约为4.5%,反应高度可逆并且具有可重复性.

Contes-de Jesus等人^[53]报道了用电化学旋转圆盘浆料电极(Rodde)技术对SWCNTs进行Pt纳米粒子的修饰,将Pt/SWCNTs作为甲烷检测的气敏材料,与Pt/CNTs相比,在室温下甲烷浓度为50~200 ppm的范围内, Pt/SWCNTs具有更好的气敏性能. Li等人^[54]将1, 6-己二胺接枝钯/MWCNTs纳米复合材料化学沉积到氧化铜锡衬底上,组成电化学型甲烷传感器,该传感器可以电催化甲烷,在0~16%v/v浓度范围内对甲烷有线性响应,检测极限为0.167%v/v(信噪比等于3),响应时间和恢复时间分别小于35和12 s.

Lu^[52]研究了Pd负载的SWCNTs用于室温下检测空气中6~100 ppm的甲烷, Pd-SWNTs纳米传感器在甲烷检测方面比传统的催化燃烧和半导体金属氧化物传感器具有更大的优势,其体积和功率消耗减少了100倍,灵敏度提高了10倍. 如图7所示,当甲烷分子在Pd-SWNT基体中吸附时,形成弱束缚络合物 $\text{Pd}^{\delta+}(\text{CH}_4)^{\delta-}$, Pd可以从SWNTs中获得电子,以促进弱束缚络合物的形成,并为SWNTs留下更多的空穴. Pd从SWNTs中吸引电子,由于电荷的转移, p型或空穴型SWNTs的电导会增加. 从而使p型SWNTs的电流随甲烷浓度的增加而增大.

3 总结与展望

本文综述了近年来基于气敏原理的甲烷传感器的研究与发展,并对甲烷传感器的类型与原理进行了介绍. 此外,详细介绍了有关甲烷气敏材料近10年来的研

图7 (网络版彩色)Pd-SWCNTs复合膜甲烷气敏传感机理^[52]
Figure 7 (Color online) The proposed sensing mechanism for room temperature methane detection using Pd-SWCNTs sensors^[52]

研究成果,包括半导体金属氧化物及其复合材料、有机聚合物复合材料、超分子穴番-A、碳纳米管及其掺杂材料,并对甲烷气敏材料气敏机理进行了分析.为了将气体传感器的性能进一步提高,通过对气敏材料的回顾,基于机敏原理的甲烷检测传感器未来研究方向主要包括:

(1) 室温下甲烷气敏材料的开发. 半导体电阻式传感器应用范围广,气敏材料的可选择范围也比较广泛.但是由于半导体氧化物甲烷气敏膜需要在高温下与甲烷反应,不但功耗很大,而且在某些易燃易爆气体的密闭场所使用会存在很大的安全隐患.此外,虽然基于折射率变化的光纤甲烷传感器和质量称重式甲烷传感器具备非常高的检测精度,但是由于设备昂贵、结构复杂,因此,在工程实践中的应用受到一定的限制.因此,需要通过改性、掺杂或其他方法开发具有高选择性、高灵敏度并且可以在室温下与甲烷反应的新型气敏材料或者复合材料.相比于单一的气敏材料,复合气敏材料的气敏性能更加优异,但是不同的掺杂方式或掺杂量得到的响应不同,所以,对于掺杂方式和掺杂量的影响机制需要更加深入的研究,以制备具有更高性能的

甲烷气体复合敏感材料.

(2) 甲烷传感器性能的提高. 甲烷气敏材料的晶粒尺寸与响应敏感度有很大的关系,当晶粒尺寸减小时,越来越多的表面暴露出来,晶界原子的分数增加,晶界中含有高密度的空位、悬空键等缺陷,在电子输运过程中起着重要的作用,当晶粒尺寸远低于耗尽宽度的两倍时,耗尽区遍及整个晶粒,晶粒几乎完全耗尽电子.因此在甲烷还原气体的存在下,甲烷气敏膜的电导率变化非常大,从而产生比较高的响应.气敏材料的比表面积也是影响气敏性能的因素之一,因此要为开发不同外形结构的气敏材料,如纳米管、核-壳纳米结构、纳米针、纳米薄片和纳米纤维等.另外,选择合适的气敏膜的孔隙率和厚度对气敏性能的提高也很有意义.在致密的气敏膜传感层中,气体不能穿透这些层,气敏反应主要被限制在材料表层,影响其气敏特性,而在多孔层中,气体可以进入传感层的整个体积,与致密层相比,多孔层更适用于甲烷的气敏传感;此外,气敏膜的厚度尤其是气敏薄膜的厚度对传感器的响应有很大的影响,为了获得高响应的甲烷气体传感器,应该在气敏膜的厚度方面做进一步的研究.

(3) 智能化气体传感器的发展. 作为物联网的前端,传感器未来的发展不容小觑.近年来,关于甲烷气体传感器的制备技术和智能化方面有了很大的发展,例如MEMS技术使得传感器可以更加低成本地成批量生产成为现实,半导体电阻式甲烷传感器的尺寸越来越小,能耗也会降低.而传感器阵列能够利用模糊算法、神经网络算法等技术使得传感器的误报率降低,检测结果更加可靠.随着传感器的制备工艺和气敏成膜技术以及数字化的发展,未来甲烷气体传感器将向着可同时在线监测多种气体的智能化气体传感器的方向发展.

参考文献

- 1 Zhang R J. The design of fiber-optic sensor natural gas pipeline leakage detection device based on PGC demodulation (in Chinese). Master Thesis. Hangzhou: China Jiliang University, 2014 [章仁杰. 基于PGC解调的光纤传感器天然气管道泄漏检测装置设计. 硕士学位论文. 杭州: 中国计量学院, 2014]
- 2 Guo Y, Meng X, Wang D, et al. Comprehensive risk evaluation of long-distance oil and gas transportation pipelines using a fuzzy Petri net model. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 33: 18–29
- 3 Pu G M. Experimental study on inhibiting gas explosion using ABC dry powder/diatomite powder (in Chinese). Master Thesis. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2012 [蒲广梅. ABC干粉-硅藻土抑制瓦斯爆炸实验研究. 硕士学位论文. 西安: 西安科技大学, 2012]
- 4 Guo Y, He L, Wang D, et al. Numerical investigation of surface conduit parallel gas pipeline explosive based on the TNT equivalent weight method. *J Loss Prevention Process Industries*, 2016, 44: 360–368
- 5 Huang F. Preparation of In_2O_3 and other metal oxide sensing materials and their gas sensing properties (in Chinese). Master Thesis. Wuhan: Wuhan

- Institute of Technology, 2016 [黄峰. In_2O_3 等金属氧化物敏感材料的制备及其气敏性能研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉工程大学, 2016]
- 6 Zhang Q, Guan Z S. Gas sensor of electric resistance semiconductors (in Chinese). *Instrum Tech Sensor*, 2006, (7): 6–9 [张强, 管自生. 电阻式半导体气体传感器. 仪表技术与传感器. 2006, (7): 6–9]
 - 7 Chen H, Yao J Q, Chen X. Review on optical fiber gas sensors and its networking technology (in Chinese). *Transd Microsyst Technol*, 2013, 32: 9–11 [陈慧, 姚建铨, 陈曦. 光纤气体传感器及其组网技术综述. 传感器与微系统, 2013, 32: 9–11]
 - 8 Zhang A Q. Research on graphene enhanced microfiber bragg grating for gas sensors (in Chinese). Master Thesis. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015 [张安琪. 基于石墨烯增敏的微纳光纤光栅气体传感器研究. 硕士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2015]
 - 9 Waitz T, Becker B, Wagner T, et al. Ordered nanoporous SnO_2 gas sensors with high thermal stability. *Senss Actuators B-Chem*, 2010, 150: 788–793
 - 10 Shafura A K, Mamat M H, Uzer M. Sensing properties of nanostructured zinc oxide-based gas sensor fabricated using immersion method. *J Mech Eng*, 2017, (1): 55–66
 - 11 Hu J, Gao F, Zhao Z, et al. Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO microstructures for methane gas sensing. *Appl Surf Sci*, 2016, 363: 181–188
 - 12 Rambu A P, Iftimie N, Nica V, et al. Efficient methane detection by Co doping of ZnO thin films. *Superlattices MicroStruct*, 2015, 78: 61–70
 - 13 Chen T P, Chang S C, Hung F Y, et al. Simple fabrication process for 2D ZnO nanowalls and their potential application as a methane sensor. *Sensors-Basel*, 2013, 13: 3941–3950
 - 14 Mukherjee N, Jana S, Chakraborty H, et al. Shape and size controlled deposition of ZnO thin films: Comparative sensitivity towards methane gas. In: *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. Sumy: Sumy State University Publishing, 2012. 03TF06-1–03TF06-4
 - 15 Roy S, Sarkar C K, Bhattacharyya P. A highly sensitive methane sensor with nickel alloy microheater on micromachined Si substrate. *Solid-State Electron*, 2012, 76: 84–90
 - 16 Zhou Q, Lu Z, Wei Z, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical ultrathin NiO nanoflakes for high-performance CH_4 sensing. *Front Chem*, 2018, 6: 194
 - 17 Li W, Liang J, Liu J, et al. Synthesis and room temperature CH_4 gas sensing properties of vanadium dioxide nanorods. *Mater Lett*, 2016, 173: 199–202
 - 18 Prasad A K, Amirthapandian S, Dhara S, et al. Novel single phase vanadium dioxide nanostructured films for methane sensing near room temperature. *Senss Actuators B-Chem*, 2014, 191: 252–256
 - 19 Shaalan N M, Rashad M, Moharram A H, et al. Promising methane gas sensor synthesized by microwave-assisted Co_3O_4 nanoparticles. *Mat Sci Semicon Proc*, 2016, 46: 1–5
 - 20 Shaalan N M, Rashad M, Abdel-Rahim M A. Repeatability of indium oxide gas sensors for detecting methane at low temperature. *Mater Sci Semiconductor Process*, 2016, 56: 260–264
 - 21 Aghagoli Z, Ardyanian M. Synthesis and study of the structure, magnetic, optical and methane gas sensing properties of cobalt doped zinc oxide microstructures. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2018, 29: 7130–7141
 - 22 Fedorenko G, Oleksenko L, Maksymovych N, et al. Semiconductor gas sensors based on Pd/ SnO_2 nanomaterials for methane detection in air. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 329
 - 23 Yang L, Wang Z, Zhou X, et al. Synthesis of Pd-loaded mesoporous SnO_2 hollow spheres for highly sensitive and stable methane gas sensors. *RSC Adv*, 2018, 8: 24268–24275
 - 24 Haridas D, Gupta V. Enhanced response characteristics of SnO_2 thin film based sensors loaded with Pd clusters for methane detection. *Senss Actuators B-Chem*, 2012, 166-167: 156–164
 - 25 Liang J, Liu J, Li W, et al. Preparation and room temperature methane sensing properties of platinum-decorated vanadium oxide films. *Mater Res Bull*, 2016, 84: 332–339
 - 26 Liang J, Liu J, Li N, et al. Magnetron sputtered Au-decorated vanadium oxides composite thin films for methane-sensing properties at room temperature. *J Alloys Compd*, 2016, 671: 283–290
 - 27 Zhang D, Chang H, Sun Y, et al. Fabrication of platinum-loaded cobalt oxide/molybdenum disulfide nanocomposite toward methane gas sensing at low temperature. *Senss Actuators B-Chem*, 2017, 252: 624–632
 - 28 Karami Horastani S, Sayedi S M, Sheikhi M H. Effect of single wall carbon nanotube additive on electrical conductivity and methane sensitivity of SnO_2 . *Senss Actuators B-Chem*, 2014, 202: 461–468
 - 29 Navazani S, Shokuhfar A, Hassanisadi M, et al. Facile synthesis of a SnO_2 @rGO nanohybrid and optimization of its methane-sensing parameters. *Talanta*, 2018, 181: 422–430
 - 30 Singh A, Sharma A, Tomar M, et al. Reduced graphene oxide- SnO_2 nanocomposite thin film based CNG/PNG sensor. *Senss Actuators B-Chem*,

- 2017, 245: 590–598
- 31 Lü L. The research of methane gas sensitive performance of graphene/SnO₂ materials (in Chinese). Master Thesis. Harbin: Heilongjiang University, 2016 [吕亮. 石墨烯/SnO₂复合材料对天然气气敏特性的研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2016]
- 32 Zhang J Y, Ding E J, Xu S C, et al. Sensitization of an optical fiber methane sensor with graphene. *Optical Fiber Tech*, 2017, 37: 26–29
- 33 Chimowa G, Tshabalala Z P, Akande A A, et al. Improving methane gas sensing properties of multi-walled carbon nanotubes by vanadium oxide filling. *Senss Actuators B-Chem*, 2017, 247: 11–18
- 34 Nasresfahani S, Sheikhi M H, Tohidi M, et al. Methane gas sensing properties of Pd-doped SnO₂/reduced graphene oxide synthesized by a facile hydrothermal route. *Mater Res Bull*, 2017, 89: 161–169
- 35 Xie G, Sun P, Yan X, et al. Fabrication of methane gas sensor by layer-by-layer self-assembly of polyaniline/PdO ultra thin films on quartz crystal microbalance. *Senss Actuators B-Chem*, 2010, 145: 373–377
- 36 Yan X L, Xie G Z, Du X S, et al. QCM gas sensor of polyaniline/indium(III) oxide composite thin films (in Chinese). *Chin J Sensors Actuators*, 2008, 21: 1963–1967 [严晓磊, 谢光忠, 杜晓松, 等. 聚苯胺/氧化铟复合薄膜QCM气体传感器. 传感技术学报, 2008, 21: 1963–1967]
- 37 Yan X L. Preparation of polyaniline/nano oxide nanocomposite thin film for methane gas sensing (in Chinese). Master Thesis. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2009 [严晓磊. 瓦斯敏感聚苯胺/纳米氧化物复合薄膜的制备. 硕士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2009]
- 38 Hu H B. Preparation and sensing characterization of thin film for methane gas sensing (in Chinese). Master Thesis. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011 [胡恒波. 瓦斯敏感薄膜的制备及气敏特性研究. 硕士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2011]
- 39 Sun P. Research of mass-sensitive gas sensor and array for detection of toxic gas (in Chinese). Doctor Dissertation. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2010 [孙萍. 质量敏感型有毒有害气体传感器及阵列研究. 博士学位论文. 成都: 电子科技大学, 2010]
- 40 Aldalbahi A, Feng P, Alhokbany N, et al. Synthesis and characterization of hybrid nanocomposites as highly-efficient conducting CH₄ gas sensor. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2017, 173: 502–509
- 41 Wu Z, Chen X, Zhu S, et al. Room temperature methane sensor based on graphene nanosheets/polyaniline nanocomposite thin film. *IEEE Senss J*, 2013, 13: 777–782
- 42 Yang J, Che X, Shen R, et al. High-sensitivity photonic crystal fiber long-period grating methane sensor with cryptophane-A-6Me absorbed on a PAA-CNTs/PAH nanofilm. *Opt Express*, 2017, 25: 20258
- 43 Zhou L. Photonic crystal fiber methane sensor with nano-film based on mode interference (in Chinese). Master Thesis. Chongqing: Chongqing University, 2016 [周浪. 基于纳米薄膜的模间干涉型光子晶体光纤甲烷传感器研究. 硕士学位论文. 重庆: 重庆大学, 2016]
- 44 Li S, Li X, Yang J, et al. Novel reflection-type optical fiber methane sensor based on a no-core fiber structure. *Mater Today-Proc*, 2016, 3: 439–442
- 45 Sun P, Jiang Y, Xie G, et al. A room temperature supramolecular-based quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor. *Senss Actuators B-Chem*, 2009, 141: 104–108
- 46 Khoshaman A H, Li P C H, Merbouh N, et al. Highly sensitive supra-molecular thin films for gravimetric detection of methane. *Senss Actuators B-Chem*, 2012, 161: 954–960
- 47 Wang W, Hu H L, He S T, et al. A new cryptophane A-coated SAW methane gas sensor (in Chinese). *J Zhengzhou Univ (Eng Sci)*, 2016, 37: 6–9 [王文, 胡浩亮, 何世堂, 等. 基于穴番-A敏感膜的新型声表面波瓦斯传感器. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37: 6–9]
- 48 Roy R K, Chowdhury M P, Pal A K. Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibres for methane detection. *Vacuum*, 2005, 77: 223–229
- 49 Chen X, Huang Z, Li J, et al. Methane gas sensing behavior of lithium ion doped carbon nanotubes sensor. *Vacuum*, 2018, 154: 120–128
- 50 Afrin R, Shah N A. Room temperature gas sensors based on carboxyl and thiol functionalized carbon nanotubes buckypapers. *Diamond Related Mater*, 2015, 60: 42–49
- 51 Li Y, Wang H, Chen Y, et al. A multi-walled carbon nanotube/palladium nanocomposite prepared by a facile method for the detection of methane at room temperature. *Senss Actuators B-Chem*, 2008, 132: 155–158
- 52 Lu Y, Li J, Han J, et al. Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors. *Chem Phys Lett*, 2004, 391: 344–348
- 53 Contes-de Jesus E, Santiago D, Casillas G, et al. Platinum electrodeposition on unsupported single wall carbon nanotubes and its application as methane sensing material. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: H98–H104
- 54 Li Z, Li J, Wu X, et al. Methane sensor based on nanocomposite of palladium/multi-walled carbon nanotubes grafted with 1,6-hexanediamine. *Senss Actuators B-Chem*, 2009, 139: 453–459
- 55 Xu C. Study on the hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and fabrication of SnO₂ thick-film gas sensor (in Chinese). Master Thesis. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006 [许聪. 水热法制备纳米SnO₂及厚膜气敏元件初探. 硕士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2006]

- 56 Yang Z. Preparations, properties and devices of one dimensional ZnO nanostructure (in Chinese). Doctor Dissertation. Changsha: Hunan University, 2008 [杨枣. 一维ZnO纳米结构的制备、性能和器件研究. 博士学位论文. 长沙: 湖南大学, 2008]
- 57 Basu S, Basu P K. Nanocrystalline metal oxides for methane sensors: Role of noble metals. *J Sensors*, 2009, 2009: 861968
- 58 Abbaszadeh D, Ghasempour R, Rahimi F, et al. Effective factors on methane sensing of tin-oxide activated by palladium in sol-gel process. *Sens Transducers J*, 2006, 73: 819–825
- 59 Sekizawa K, Widjaja H, Maeda S, et al. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO₂ catalyst. *Appl Catal A-General*, 2000, 200: 211–217
- 60 Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, et al. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano Lett*, 2005, 5: 667–673
- 61 Nemade K R, Waghuley S A. *In situ* synthesis of graphene/SnO₂ quantum dots composites for chemiresistive gas sensing. *Mater Sci Semiconductor Processing*, 2014, 24: 126–131
- 62 Ghosh R, Nayak A K, Santra S, et al. Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/tin oxide hybrid films. *RSC Adv*, 2015, 5: 50165–50173
- 63 Liu S, Yu B, Zhang H, et al. Enhancing NO₂ gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids. *Senss Actuators B-Chem*, 2014, 202: 272–278
- 64 Sattari S, Reyhani A, Khanlari M R, et al. Synthesize of polyaniline-multi walled carbon nanotubes composite on the glass and silicon substrates and methane gas sensing behavior of them at room temperature. *J Industrial Eng Chem*, 2014, 20: 1761–1764
- 65 Souteyrand E, Nicolas D, Martin J R, et al. Behaviour of cryptophane molecules in gas media. *Senss Actuators B-Chem*, 1996, 33: 182–187

Summary for “甲烷传感器气敏材料的研究现状与进展”

Advances in the development of methane sensors with gas-sensing materials

Yanbao Guo^{1†*}, Chengcheng Liu^{1†}, Deguo Wang¹ & Renyang He²

¹ College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

² China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: gyb@cup.edu.cn

The development of fast response, highly accurate methane sensor becoming an important target for their indispensable role in the detection of methane during the coal mine and natural gas transportation, supply and use. In this cut-edge review, we summarized the development of gas sensors in these years in both technology and materials aspects. We believe this review could inspire scientists, inventors, researchers and engineers in this field.

The methane sensors can be divided into semiconductor resistive-type gas sensors, optical fiber gas sensors and mass-sensitive gas sensors according to their functions. For example, the typical methane gas-sensing materials can be divided into semiconductor metal oxides, nanocomposites, organic polymer composites, cryptophane-A, carbon nanotubes and their doping materials etc. Semiconductor metal oxide nanomaterials such as SnO₂, ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄ are the most used methane gas-sensing materials. In a certain temperature range, the resistance of the gas sensor can be changed by the adsorption and desorption of methane molecules with the surface of semiconductor metal oxide film. In order to promote the sensitivity and lower the working temperature of methane sensors with semiconductor metal oxides, noble metal nanoparticles, carbon nanotubes or graphene were doped into metal oxides to form nanocomposites. The methane sensor prepared by doped polymer composites could work at room temperature which made it more applicable in closed, flammable and explosive places. Cryptophane-A has an amazing affinity for methane. When cryptophane-A was exposed to the methane gas, the methane molecules would enter the cavity of the cryptophane-A. Furthermore, some studies have shown that CNTs doped with noble metals were sensitive to methane but remain controversial.

The future challenges and opportunities in this field are also discussed in the perspective section. The exploitation of high-response, high sensitivity and selectivity methane-sensing materials which can work at room temperature remains a major challenge. The properties of methane sensors can be improved from grain size, porosity and thickness of gas-sensing materials. With the development of preparation process of gas-sensing materials and intelligent control technology, the intelligent gas sensors which could monitor many kinds of gas would be one trend in development of methane gas sensor.

methane sensor, gas-sensing materials, semiconductor metal oxide, nanocomposite, doping

doi: [10.1360/N972018-00698](https://doi.org/10.1360/N972018-00698)