

研究简报

掺铝氧化锌厚膜制备及其对三甲胺 和海产品鲜度的敏感性*

石蔼如

刘克强

(青岛大学物理系, 青岛 266071) (中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 用烧结法制备掺铝氧化锌厚膜。把氧化锌粉末分别同 0%, 1%, 3%, 5% 的 Al_2O_3 粉末机械研磨混合均匀, 在 1100°C 下烧 3h, 再同粘合剂, 有机溶剂混合制成浆料。用刮刀法在氧化铝基片上将浆料制成膜, 在 100°C 下烘干后再经 1100°C 烧结 2h。膜的灵敏度的测量方法是将膜放在玻璃管内加热到测量温度, 测量膜暴露在一定浓度 TMA 气体或由牡蛎放出的气体时电阻值的变化。测量温度为 200°C , 250°C , 300°C 和 400°C 。TMA 气体浓度为 50×10^{-6} , 150×10^{-6} , 200×10^{-6} 和 300×10^{-6} 。对牡蛎的实验是将新鲜牡蛎在 5°C 下分别冷藏 1, 2, 3d 后取出进行实验。实验结果表明, 掺铝氧化锌厚膜的灵敏度随 Al_2O_3 含量的增加而增大, 并在 $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 间灵敏度最大。掺 5% Al_2O_3 的氧化锌厚膜在 350°C 下对 200×10^{-6} 浓度的 TMA 气体的灵敏度为 47, 响应时间约为 3min。掺 5% Al_2O_3 氧化锌厚膜对牡蛎冷藏时间的变化有灵敏的反应。

关键词 掺铝氧化锌厚膜 三甲胺 海产品鲜度

目前用细菌总数检验法和化学检验法来判断海产品鲜度。其设备复杂、成本高、操作不方便及检测速度慢。因此, 有必要开发一种方便、快速、无损检验和监测海产品鲜度的方法。多数海鱼在储藏期间释放出有异味的气体——三甲胺(TMA)。检测 TMA 气体含量的变化可以判断海产品的鲜度。

近些年来, 人们着手研究金属氧化物半导体对 TMA 气体的敏感特性 (Egashira et al., 1993; Shimizu et al., 1988; Nanto et al., 1992), 以便开发出 TMA 气敏元件, 从而实现方便、快速、无损检验和监测海产品鲜度的目标。本文报道掺铝氧化锌半导体厚膜对 TMA 气体的敏感性实验研究结果以及实验用来检测海产品鲜度的可能性。

1 膜的制备及其对 TMA 灵敏度和牡蛎鲜度的实验

把一定量的氧化锌粉末分别同 0%, 1%, 3%, 5% (重量百分比, 下同) 的 Al_2O_3 粉分 4 批在玛瑙研钵内混合研磨均匀, 在 1100°C 下烧结 3h, 再研磨成粉末, 过 300^{*} 筛后得到 4 种不同含铝杂质浓度的母材。将母材与粘合剂的混合物用有机溶剂调成均匀的浆料。用刮刀法在氧化铝基片上将上述浆料制成膜。在 100°C 下烘烤 24h, 再在 1100°C 下烧结 2h。这

*自选课题。石蔼如, 女, 出生于 1941 年 10 月, 副教授。

收稿日期: 1995 年 7 月 3 日, 接受日期: 1996 年 7 月 2 日。

样得到厚度约为 100 μm , Al_2O_3 含量分别为 0%, 1%, 3%, 5% 的 4 种不同掺铝浓度氧化锌厚膜(下称掺铝氧化锌厚膜, 简称膜)。分别称为 0, 1, 3, 5 号膜。用银导电胶粘接的银线作电极, 测量各个膜对 TMA 气体的灵敏度。测量装置是由可控制温度的石英管做成。石英管直径为 5cm, 长约 18cm。管上装有两个阀门, 一个作为通入室内空气用, 另一个作为注入 TMA 气体用。把要测量的膜装入石英管内, 关闭注入 TMA 气体阀门, 打开空气阀门, 把样品加热并保持在某一测量温度。经上述初始状态后, 膜的电阻稳定在某一确定值 R_{air} 。然后将空气阀门关闭, 由通入 TMA 气体阀门用注射器注入一定量的 TMA 气体, 测量在 TMA 气体吸附状态下膜的电阻随时间的变化, 并记录膜在 TMA 吸附状态下达到饱和时的最小电阻值 R_{gas} 。膜对 TMA 气体灵敏度 S 定义为: $S = R_{\text{air}} / R_{\text{gas}}$ 。经 5min 后, 把空气阀门打开, 完成一次测量。对制得的 4 种不同掺铝浓度的膜分别在 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 350 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 对浓度为 50×10^{-6} , 100×10^{-6} , 150×10^{-6} , 200×10^{-6} , 300×10^{-6} 的 TMA 气体, 重复上述测量过程, 便得到各个膜在不同温度下对几种浓度的 TMA 气体的灵敏度。为了探讨用于检测海产品鲜度的可能性, 作了膜对不同冷藏时间(冷藏温度为 5 $^{\circ}\text{C}$)牡蛎的敏感性实验。把不同冷藏时间的牡蛎肉放入石英管内(代替注入 TMA 气体), 测量膜的灵敏度 S 。

2 结果与讨论

实验结果表明, 膜对 TMA 气体的灵敏度随 Al_2O_3 含量的增加而明显提高。含 Al_2O_3 为 5% 的膜在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下, 对浓度为 200×10^{-6} TMA 气体的灵敏度为 47; 而不含 Al_2O_3 的膜, 350 $^{\circ}\text{C}$ 对 200×10^{-6} TMA 气体的灵敏度仅为 7; 在同样条件下含 Al_2O_3 为 1%, 3% 膜的灵敏度分别为 11 和 20。

在氧化锌厚膜中掺铝提高灵敏度的机理还不十分清楚。推测掺铝后膜对 TMA 气体的吸附量增加, 因而使灵敏度提高。

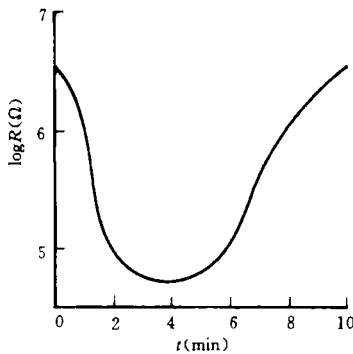


图 1 掺 5% Al_2O_3 氧化锌厚膜在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下对 200×10^{-6} 浓度 TMA 气体的瞬态响应
Fig.1 Transient response of 5% (weight per cent) Al_2O_3 doped zinc oxide thick film to 200×10^{-6} concentration of TMA gas at 350 $^{\circ}\text{C}$

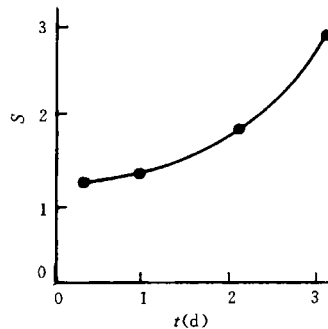


图 2 掺 5% Al_2O_3 氧化锌厚膜在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下的灵敏度随牡蛎冷藏时间的变化(冷藏温度为 5 $^{\circ}\text{C}$)
Fig.2 Sensitivity change of 5% Al_2O_3 doped zinc oxide thick film at 350 $^{\circ}\text{C}$ with cold storage time of oyster (The cold storage temperature is 5 $^{\circ}\text{C}$)

膜的瞬态响应过程, 即 TMA 气体注入后膜电阻随时间的变化过程几乎不受 Al_2O_3 含量的影响, TMA 气体注入约 0.5min 后, 膜电阻开始迅速下降, 经 3min 左右达到饱和状态, 膜的电阻降至最低值, 尔后又稍有回升。电阻值在饱和状态后的微小回升是由于 TMA 气体被掺铝氧化锌厚膜吸附后同已吸附在晶粒间界处的氧离子发生氧化反应, 使石英管内的 TMA 气体浓度略有下降造成的。这表明, 膜对 TMA 气体浓度的微小变化很敏感。膜在 TMA 气氛下暴露 5min 后, 打开空气阀门, 膜电阻迅速恢复到空气状态下的值。5 号膜在 350°C 下对注入 200×10^{-6} 浓度的 TMA 气体的响应过程见图 1。

由于氧吸附的作用, 金属氧化物半导体气敏传感器的灵敏度同温度密切相关。对于每种传感器都存在最佳温度, 在此温度下灵敏度最大。通过实验确定的所制备的掺铝氧化锌厚膜的最佳温度是在 $350\text{—}400^\circ\text{C}$ 之间, 对于 5 号膜, 350°C 对 200×10^{-6} TMA 气体的灵敏度是 47。

用 Al_2O_3 含量为 5% 的 5 号膜在 350°C 下对不同冷藏时间的牡蛎敏感实验结果表明, 膜对冷藏时间的变化有灵敏的反应。存放时间越长的牡蛎释放出的 TMA 气体越多, 膜的电阻就越小, 所以灵敏度随牡蛎存放时间的增加而增大, 见图 2。

3 结论

制备了掺铝氧化锌半导体厚膜, 并较系统地实验了对三甲胺气体的敏感性。实验结果表明, 掺铝氧化锌厚膜对三甲胺气体有相当高的灵敏度。对海产品牡蛎储藏时间的变化也有较灵敏的反应。因此, 有可能最终实现用这种半导体膜制成 TMA 气敏传感器, 以方便、快速、无损检验和监测海产品鲜度。

参 考 文 献

- Egashira, M. and shimizu, Y., 1993, *Sensors and Actuators B*, **13—14**:443—446.
Shimizu, Y., Takao, Y. and Egashira, M., 1988, *J.Electrochem. Soc.*, **135**:2 539—2 540.
Nanto, H., Socoshi, H., Kawai, T. et al., 1992, *J.Materials Science letters*, **11**:235—237.

PREPARATION OF ALUMINUM DOPED ZINC OXIDE THICK FILMS AND THEIR SENSITIVITY TO TMA AND FRESHNESS OF SEA FOOD

Shi Airu, Liu Keqiang[†]

(*Department of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071*)

[†](*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

Abstract Aluminum doped zinc oxide thick films were produced using the sintering method. The powder was prepared by mechanically mixing zinc oxide with Al_2O_3 . The various Al_2O_3 contents (0%, 1%, 3%, 5%, weight per cent) were tested. The powder was calcined at 1100°C for 3h. The paste obtained by mixing the resulting powder with binder and organic solvent was coated on alumina substrate using a doctor blade. The thick films were dried at 100°C for 24h and sintered at 1100°C for 2h.

The sensitivity of the films heated to an operating temperature in a glass tube was measured by the electrical resistance change of the films when the films were exposed to TMA gas or odor from oyster. The operating temperature were 200, 250, 300, 350 and 400°C , respectively. The concentrations of TMA gas used were 5×10^{-6} , 100×10^{-6} , 150×10^{-6} , 200×10^{-6} and 300×10^{-6} , respectively. The oyster used for the experiment was stored in a fridge for 1, 2 and 3 days, respectively, under a temperature of 5°C .

The results show that the sensitivity increases with an increase in the amount of Al_2O_3 . The temperature at which the films have the highest sensitivity ranges between 350 and 400°C . The sensitivity of the 5% Al_2O_3 doped zinc oxide thick film to the 200×10^{-6} concentration TMA gas at 350°C is 47. The response time is about 3 min. The response of 5% Al_2O_3 doped zinc oxide thick film to the lengths of cold storage time for oyster is sensitive.

Key words Aluminum doped zinc oxide thick film Trimethylamine Freshness of sea food