

# 基于 Pd/凹凸棒土纳米复合结构的高灵敏度甲烷传感器\*

张子帅<sup>1)</sup> 庞爽<sup>1)</sup> 冯路路<sup>1)</sup> 侯易征<sup>1)</sup> 崔一鸣<sup>1)</sup> 夏斐<sup>1)</sup> 刘智宇<sup>1)</sup>  
曹硕<sup>1)</sup> 林家豪<sup>2)</sup> 姜振宁<sup>2)</sup> 李家睿<sup>3)</sup> 王识宇<sup>1)†</sup>

1) (辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

2) (辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

3) (辽宁大学轻型产业学院, 沈阳 110036)

(2025 年 11 月 27 日收到; 2025 年 12 月 30 日收到修改稿)

随着工业安全与环境监测要求的不断提高, 基于催化燃烧原理的超高灵敏度甲烷气体检测技术日益受到广泛关注. 目前, 传统催化燃烧气体传感器普遍面临灵敏度不足、检测下限较高、稳定性以及成本等难以兼顾的挑战. 本研究以天然凹凸棒土为载体, 构建了表面负载钯纳米颗粒的纳米复合结构, 用于催化燃烧气体传感器. 通过分步浸润涂覆与氩气氛围热处理工艺, 成功地实现了钯纳米颗粒在载体表面的均匀负载, 其负载浓度与传感性能呈非线性关系, 在质量分数 2.0% 的最佳负载浓度下性能最优. 系统测试表明, 该传感器对甲烷展现出卓越的传感性能: 对 200—10000 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ) 甲烷浓度的响应值符合 Langmuir 吸附模型 ( $R^2 > 0.998$ ), 该传感器的理论最大响应值为 73.03 mV. 在低浓度区间 (200—1000 ppm) 响应值的线性度极佳 ( $R^2 > 0.998$ ), 灵敏度为  $1.51 \mu\text{V}/\text{ppm}$ , 检测下限 (LOD) 达到 5 ppm 以下, 远低于相关安全标准阈值; 同时, 其响应/恢复时间 (18.5 s/41.5 s) 优于目前市售产品, 并在重复性 (75 次循环响应值衰减 < 9.3%)、长期稳定性 (30 d 后信号衰减仅 1.87%)、一致性 (电阻偏差值  $\Delta R < 0.8\%$ )、特异性 (对  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  等常见大气组分无交叉响应) 及抗环境温湿度干扰 (10—45 °C 及 60%—100% RH 下  $I/V$  曲线稳定) 方面表现优异. 机理研究表明, 其反应遵循 Eley-Rideal (E-R) 机理. 基于所制备传感器在灵敏度、检测限、稳定性及抗干扰能力上的显著优势, 该传感器在工业安全监测、智能家居燃气报警及环境甲烷溯源等领域展现出巨大的应用潜力.

**关键词:** 甲烷, 催化燃烧型气体传感器, 凹凸棒土, 钯纳米颗粒

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251616

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251616

## 1 引言

甲烷作为天然气和沼气的主要成分, 是广泛应用的清洁能源<sup>[1,2]</sup>. 然而, 甲烷气体无色无味, 其爆炸极限为 5.00%—15.00% (体积分数), 且点火能量低, 一旦泄漏易引发爆炸, 具有显著的安全隐患<sup>[3-6]</sup>, 因此甲烷的安全检测成为工业与日常生活中的关

键需求<sup>[7]</sup>. 催化燃烧型气体传感器与其他类型传感器相比有着良好线性度、较低成本及稳定性而被广泛采用<sup>[8,9]</sup>. 催化燃烧型气体传感器核心包括传感元件与补偿元件, 二者通常由铂丝线圈涂覆多孔材料及催化剂制成. 以多孔材料构成的载体结构通常由高比表面积材料制备, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5 或  $\text{CeO}_2$  等<sup>[10-12]</sup>. 而催化剂则主要采用金属或过渡金属氧化物 (如 Pd, Pt, CuO 和  $\text{SnO}_2$  等). 补偿元件

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12374181)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 2024-BS-008)、辽宁大学科研启动基金 (批准号: d295000059) 和沈阳镁汇科技有限公司 (批准号: k400000778) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangshiyu@lnu.edu.cn

不负载催化剂,用于补偿温湿度等外界环境干扰;传感元件负载催化剂,用于气体检测<sup>[13]</sup>.两元件构成惠斯通电桥的相邻臂,当甲烷进入传感器气室后,会在传感元件催化剂表面无焰燃烧,导致内部铂丝温度升高,电阻随之增大,而无催化剂的补偿元件内部铂丝电阻不发生改变,进而通过惠斯通电桥输出电压差信号,实现气体浓度定量检测.同时通过差分测量抑制环境干扰,提高检测准确度<sup>[14,15]</sup>.

尽管催化燃烧传感器应用广泛,但仍面临灵敏度、检测限和制备成本等挑战<sup>[16]</sup>.其中,灵敏度主要取决于催化剂活性、载体特性及工作温度.催化剂是甲烷燃烧反应的核心<sup>[17]</sup>,Pd基材料因其对甲烷的高活性和较低起燃温度,被广泛用作甲烷传感的首选催化剂<sup>[18-20]</sup>.Lee等<sup>[21]</sup>使用负载在 $Gd_{10}Si_6O_{27}$ (硅酸钆)上的PdO作为催化剂开发了一种催化燃烧型甲烷气体传感器;Yang等<sup>[22]</sup>将Pd纳米颗粒负载在介孔氧化锡空心球开发出一种高性能、高稳定性的甲烷气体传感器;Yang等<sup>[10]</sup>使用HZSM-5沸石与Pd-SnO<sub>2</sub>复合材料制备出高特异性甲烷气体传感器.

载体材料同样对器件性能至关重要,理想载体应具备高比表面积、优异的热稳定性和一定的储氧能力<sup>[23,24]</sup>.凹凸棒土作为一种天然层链状水合镁铝硅酸盐矿物,储量丰富、成本低,其纤维状形态和微孔道结构赋予高比表面积,有利于催化剂分散和活性位点暴露<sup>[25]</sup>.最近的研究表明,酸化凹凸棒土负载的Ni/Co双金属催化剂已被用于在700℃时甲烷气体的催化燃烧<sup>[26]</sup>,但其作为载体材料在气体催化燃烧传感领域的应用仍有待探索.工作温度是平衡功耗与灵敏度的关键因素.以Pd基催化剂为例,催化甲烷氧化的转化率会随温度升高而提升<sup>[27]</sup>.采用40 μm及以下的铂丝作为加热与测温元件,因其电阻更大、热容更小,可在较低电压下快速达到并维持工作温度,从而降低功耗.相比之下,MEMS微热板结构虽可进一步减小尺寸、降低功耗,但工艺复杂、成本较高,且超细铂线在后续涂覆载体以及催化剂的工艺流程中可能导致铂线发生微小形变,继而降低传感器的一致性<sup>[28]</sup>.因此在对一致性和成本要求高的场景中,传统铂丝线圈仍具优势.

本文报道了一种基于钯纳米颗粒/凹凸棒土纳米复合材料的高灵敏度催化燃烧型甲烷传感器.通过热处理和酸洗工艺有效提升了载体的热稳定性

和比表面积,并系统优化了钯纳米颗粒的负载浓度(质量分数最优值为2.0%)及传感元件的最佳工作温度(320℃).实验对优化后的传感器进行了系统的性能测试,结果显示其具备高灵敏度(灵敏度达1.51 μV/ppm,理论最大响应值达73.03 mV)、低检测下限(5 ppm以下,1 ppm = 10<sup>-6</sup>)、快速响应/恢复特性(18.5 s/41.5 s)以及良好的气体特异性(对O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>等常见大气组分气体的响应可忽略).传感器稳定性测试表明,该传感器在重复性(75次循环后信号衰减<9.3%)与长期稳定性(30 d后信号衰减仅1.87%)方面表现优异.上述结果说明基于钯纳米颗粒/凹凸棒土纳米复合结构材料的催化燃烧型甲烷传感器在甲烷监测、燃气报警等领域具备一定应用潜力.

## 2 实验过程

### 2.1 实验设备

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, Hitachi, Japan)解析传感元件的表面及内部微观形貌,并借助联用能量色散X射线光谱仪(EDS, Ultim Max 65, Oxford Instruments, UK)测定其元素空间分布与含量.通过X射线衍射仪(XRD, TD-3500X, Tongda, China)对比分析载体材料的晶体相结构.利用氮气物理吸附仪(BET, iPore1000, PhysiChem, China)测定载体材料热处理及酸处理后的比表面积及孔隙分布特性.采用X射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi, Thermo Fisher Scientific, USA)表征传感元件中关键元素的化学价态.使用高精度红外热成像仪(TMi120s, TOPLIA, China)实时监测传感元件表面的工作温度.采用吉时利数字源表(Keithley 2450, Tektronix, USA)对传感元件的I/V特性曲线进行数据采集.采用气相色谱仪(GC 5190F, 安徽谱仪有限公司, 安徽)对催化尾气的组成和含量进行分析.

### 2.2 催化燃烧气体传感器制备流程

使用直径为40 μm的铂丝紧密缠绕在200 μm直径的铁丝上,随后对该复合结构进行退火处理用于释放应力,将退火后的组件浸入过硫酸铵溶液中刻蚀以完全去除铁丝,经过去离子水彻底清洗后,获得结构完整的铂丝绕丝线圈.

将10 g凹凸棒土加入30 mL去离子水中,使用

涡旋振荡器充分分散后得到分散液. 取 4  $\mu\text{L}$  凹凸棒土分散液, 分两次均匀滴加在铂丝线圈上, 使其完全包裹线圈并形成均匀小球. 待其自然阴干后备用. 将阴干后的小球置于管式炉中, 小球在氩气气氛管式炉中采用阶梯升温程序升温至 500  $^{\circ}\text{C}$  并保持 4 h, 用于形成稳定的凹凸棒土球形载体结构. 将热处理后的小球浸入稀盐酸中 30 min, 随后用去离子水彻底清洗干净并烘干. 将此“浸泡-清洗-烘干”过程重复两次, 用于通过酸处理去除金属盐杂质, 最终得到样品直径为 0.9 mm 的小球, 记为“补偿元件”.

取部分补偿元件, 均匀滴加适量硝酸钯溶液进行浸渍. 待其自然阴干后, 将负载了硝酸钯的补偿元件置于管式炉中, 在氩气气氛下以 500  $^{\circ}\text{C}$  再次热处理 4 h, 使得硝酸钯于载体表面热还原. 所得样品记为“传感元件”.

对制备的传感元件与补偿元件进行电阻筛选, 筛选阻值一致性在  $\pm 1\%$  范围内的匹配元件. 将元件两端的铂丝通过电阻焊机分别焊接在相同型号的两脚排针上. 随后, 在元件表面覆盖冶金粉末网, 采用无机封装材料沿基座边缘进行封装. 最后, 将封装元件置于气敏传感器检测系统中, 在 300  $^{\circ}\text{C}$  工况条件下持续老化 2 h 以稳定催化活性, 最终获得高性能催化燃烧型甲烷气体传感器. 催化燃烧型甲烷气体传感器的制备流程图如图 1 所示.

## 2.3 性能测试

本文基于昆明贵研金峰科技有限公司的 JF02F

高精度气体检测系统开展实验, 该系统通过流量控制器动态模拟气体浓度梯度变化 (调控精度达 0.1 ppm), 同时通过调节催化传感元件与补偿元件两端电压 ( $U$ , 分辨率为 0.01 V) 实现工作温度的稳定控制. 实验过程中实时监测惠斯通电桥输出的电压差信号 ( $\Delta U$ , 检测精度 0.01 mV) 用于实时监测并量化传感器对气体的响应, 从而评估其检测性能. 利用该平台系统优化了催化剂负载浓度及最佳工作温度, 最终对优化后传感器进行综合性能测试: 包括灵敏度、响应/恢复时间、重复性、长期稳定性及气体特异性.

## 3 表征分析

### 3.1 传感元件微观形貌与结构分析

图 2(a) 和图 2(b) 为传感元件内部及表面扫描电子显微镜 (SEM) 图像. 图 2(a) 观察到传感元件的内部结构, 可见其由相互交织、互锁的纳米棒构成了稳固的三维孔道结构. 这种多孔的纳米级结构与天然凹凸棒土的棒状纳米结构高度一致 [29]. 图 2(b) 观察到传感元件表面形貌, 可见直径 20—40 nm 钯纳米颗粒均匀分布于载体表面, 同时传感元件亦可见凹凸棒土典型的棒状结构. 这些棒状结构随机取向, 宽度均匀, 与纳米颗粒共同构成了独特的表面形貌.

图 2(c) 为传感元件表面和内部的 EDS 光谱对比, 确认了材料主要由 Si, Al, O 和 Pd (来源于催化剂) 组成, 这与凹凸棒土的主要成分相符 [30].

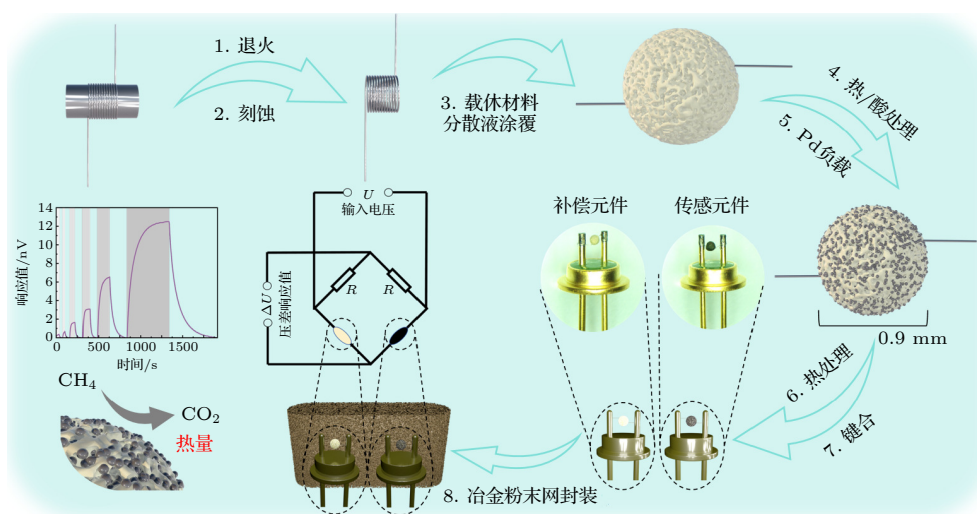


图 1 催化燃烧型甲烷气体传感器制备流程图

Fig. 1. Flowchart of fabrication process for catalytic combustion methane gas sensor.

其中 Si/Al 比为 3.9:1, 高 Si/Al 比通常使载体材料产生良好的稳定性<sup>[31]</sup>. 同时, EDS 光谱表明载体材料表面的钯元素浓度高达 23.6% (质量分数), 而内部浓度仅为 1.2% (质量分数). 这种显著的浓度差异确保催化剂表面的活性位点数量远多于其内部, 形成了钯纳米颗粒负载于凹凸棒土载体表面的核壳结构, 为催化燃烧反应提供了充分的条件.

X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 2(d) 所示, 从 XRD 图谱可见, 样品分别在 20.4°(凹凸棒土 [110] 晶面) 与 26.7°(石英 [101] 晶面) 处呈现衍射峰, 证明凹凸棒土是样品中的主体物相, 石英则以一定含

量存在于样品中<sup>[30]</sup>. 载体材料在经过一次烧结和二次烧结过程后, 材料的晶体结构保持稳定, 没有发生明显的相变或结晶度下降, 说明制备工艺能够有效保证载体材料核心结构的稳定性.

### 3.2 传感元件表面元素分析

XPS 表面元素分析成功检测到材料中的主要组成元素为 Si, O, Al 和 Pd, 结果如图 3(a) 所示, 此结果与 EDS 所分析的元素相对应且比例一致, 证实了 Pd 的成功负载. Pd 3d<sub>5/2</sub> XPS 谱图可去卷积为两个特征峰, 结果如图 3(b) 所示: 结合能位

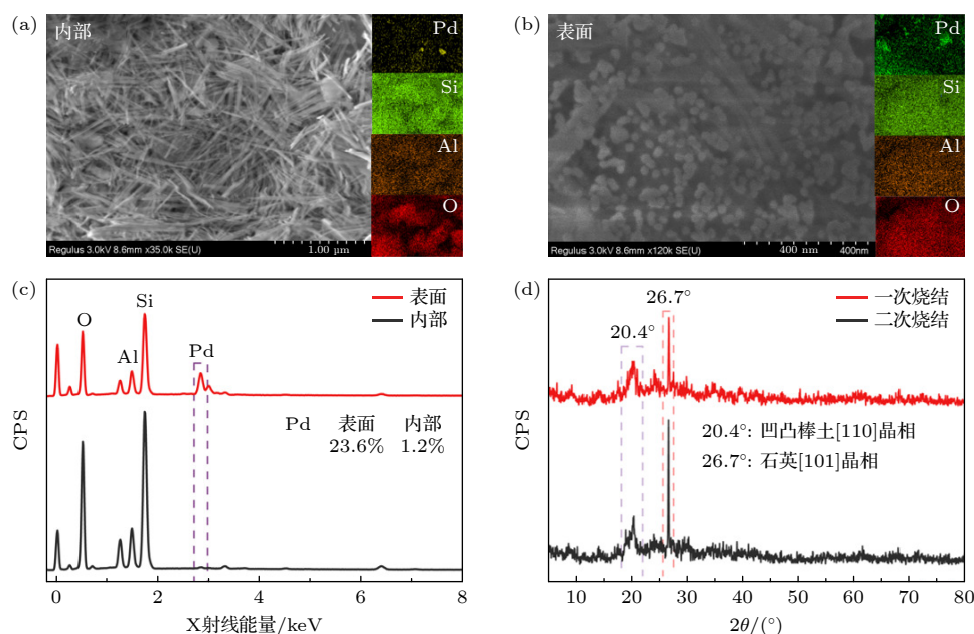


图 2 微观形貌与结构分析图 (a) 传感元件内部 SEM 图像及 EDS 元素映射图像; (b) 传感元件表面 SEM 图像及 EDS 元素映射图像; (c) 传感元件表面和内部 EDS 光谱对比; (d) 载体材料经过一次烧结和二次烧结过程后的 XRD 对比图

Fig. 2. Analysis of micro-morphology and structure: (a) SEM images and EDS elemental mapping of the sensing element interior; (b) SEM images and EDS elemental mapping of the sensing element surface; (c) comparative analysis of surface and interior EDS spectra of the sensing element; (d) XRD patterns of the support material after the first and second sintering processes.

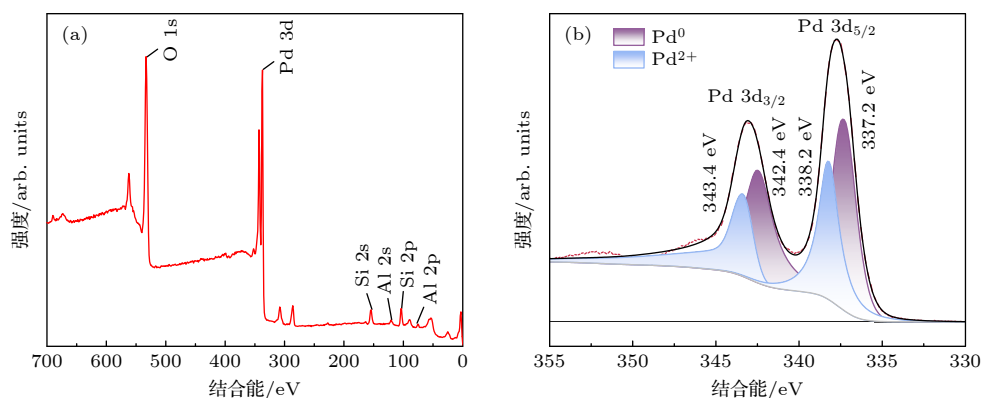


图 3 传感元件表面的 XPS 全谱和 Pd 精细谱 (a) 传感元件表面元素的 XPS 全部谱线图; (b) 传感元件表面 Pd 元素 XPS 精细谱线图

Fig. 3. XPS survey scan and high-resolution Pd spectrum of the sensing element surface: (a) XPS survey scan of the sensing element surface; (b) high-resolution XPS spectrum of Pd on the sensing element surface.

于 337.2 eV 处的峰归属于金属态 Pd<sup>0</sup>, 而 338.2 eV 处的峰则对应于二价氧化态 Pd<sup>2+</sup>. 其中, Pd<sup>0</sup> 的存在直接证实了前驱体 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 在氩气氛围中被成功还原. 该结果表明, 载体材料表面的催化剂是以还原态 (Pd<sup>0</sup>) 为主体, 氧化态 (Pd<sup>2+</sup>) 作为重要的协同组分构成, 这种还原态与氧化位点的共存结构在催化燃烧反应中协同作用, 共同参与并提升催化活性<sup>[32]</sup>.

### 3.3 载体材料多孔结构分析

图 4(a)—(c) 为载体材料 (凹凸棒土) 经过热/酸处理 (2.2 节) 前后的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布图, 载体材料经热处理和酸处理工艺前后均呈现出典型的 IV 型等温线特征, 表明均具有明显的介孔结构. 载体材料经过热处理和酸处理前后孔结构参数如表 1 所列, 载体材料在热处理前的比表面积为 99.13 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.30 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 13.87 nm. 经热处理后, 比表面积略有下降 (90.62 m<sup>2</sup>/g), 载体材料的孔容有所提升 (0.36 cm<sup>3</sup>/g), 平均孔径增大至 17.46 nm, 说明热处理可能引起部分微孔塌陷, 同时形成更为开阔的孔道. 进一步结合酸处理后, 载体材料的结构性能得到显著优化: 比表面积大幅提高至 135.21 m<sup>2</sup>/g, 孔容进一步增至 0.45 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径维持在 16.05 nm, 显示出酸处理有效地去除了以 Ca, Fe 和 Mg 等为主的金属盐和氧化物杂质, 拓宽了孔隙并大幅提高了比表面积<sup>[33]</sup>. 综上所述, 热处理与酸处理工艺协同优化了凹凸棒土载体材料的孔隙结构, 不仅提升了孔容与比表面积, 还构建了有利于氧气扩散与催化剂锚定的孔道结构.

表 1 载体材料的孔结构参数

Table 1. Pore structure parameters of the support material.

样品	比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容 / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 / nm
载体材料 (未处理)	99.13	0.30	13.87
载体材料热处理	90.62	0.36	17.46
载体材料热+酸处理	135.21	0.45	16.05

## 4 电信号测量

### 4.1 Pd 负载浓度探究

为了探究 Pd 负载浓度对传感器响应值的调控机制, 我们制备了质量分数 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 和 3.0% 六个梯度浓度的传感元件, 在表面温度 220 °C 以及 200—2000 ppm 甲烷浓度范围内对传感器响应值进行了测试. 实验结果如图 5(a) 所示, 传感器的响应值随 Pd 负载浓度的增加呈现先上升后下降的趋势, 可知 Pd 负载浓度与响应值之间并非简单的线性关系, 而是存在一种非线性调控机制. 其中质量分数 2.0% 负载浓度下响应值最高, 表现出最优的甲烷传感性能. 不同负载浓度的传感元件表面高精度 SEM 图像如图 5(b)—(d) 所示: 质量分数 0.5% 负载浓度下几乎不可见 Pd 纳米颗粒, 可知当 Pd 负载浓度过低时, 活性位点密度不足导致气体分子解离效率降低, 显著削弱响应信号; 质量分数 3% 负载浓度下可见大面积 Pd 纳米颗粒, 但浓度过高则会引起 Pd 颗粒团聚, 同时过量的 Pd 物种会堵塞载体材料的孔隙结构, 减少有效催化比表面积, 抑制燃烧反应动力学<sup>[34]</sup>.

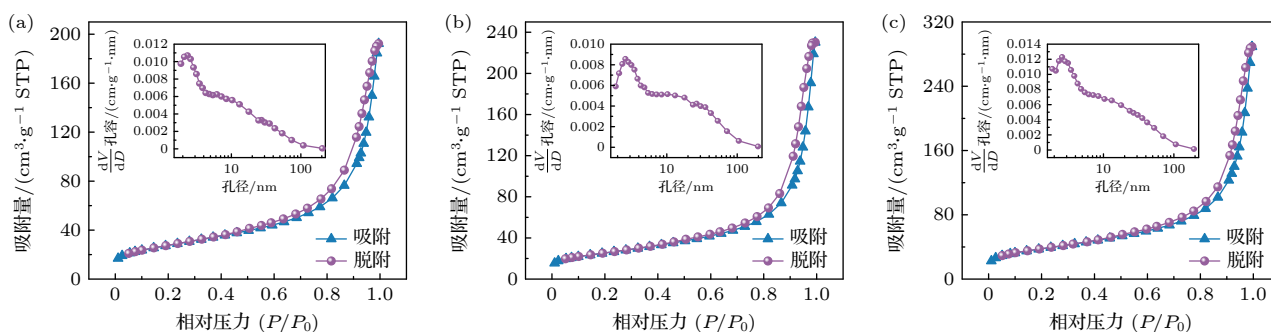


图 4 载体材料的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布图 (a) 载体材料 (未处理) 氮气吸附-脱附曲线与孔径分布图; (b) 载体材料经过热处理后的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布图; (c) 载体材料经过热处理及酸处理后的氮气吸附-脱附曲线与孔径分布图

Fig. 4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the support material: (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the support material (untreated); (b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the support material after heat treatment; (c) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the support material after heat and acid treatment.

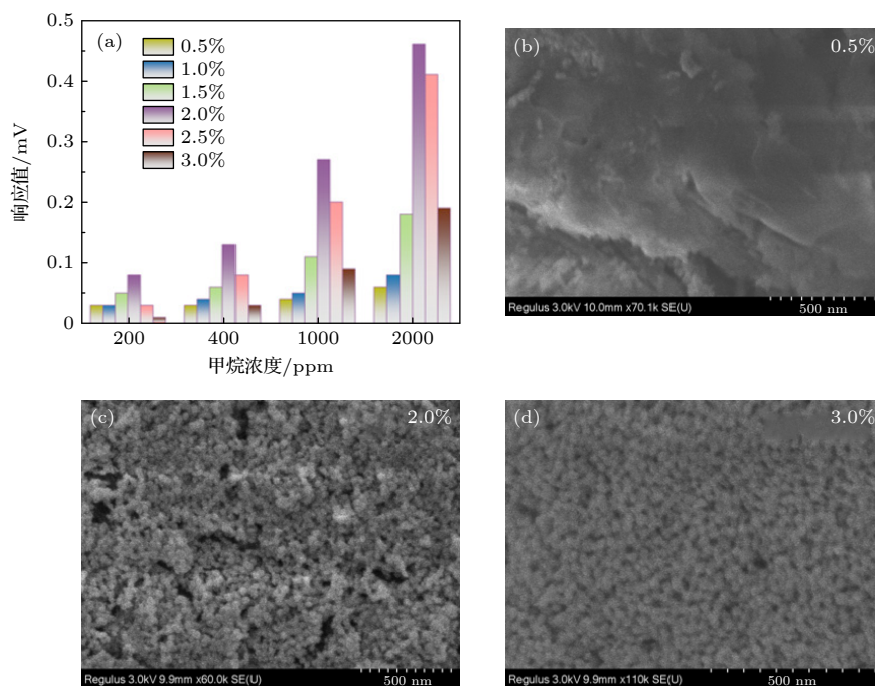


图5 不同Pd负载浓度下传感元件的响应值和表面SEM图像对比 (a)不同Pd负载浓度的传感元件在200—2000 ppm甲烷浓度下响应值对比图; (b)质量分数0.5% Pd负载浓度的SEM图像; (c)质量分数2.0% Pd负载浓度的SEM图像; (d)质量分数3.0% Pd负载浓度的SEM图像

Fig. 5. Comparison of response value and surface SEM images of sensing elements with different Pd loadings: (a) Comparison of sensor response as a function of Pd loading concentration and methane concentration (200–2000 ppm); (b) SEM image of mass fraction 0.5% Pd loading; (c) SEM image of mass fraction 2.0% Pd loading; (d) SEM image of mass fraction 3.0% Pd loading.

因此,通过实验得到质量分数2.0%为最优负载浓度,此时Pd负载浓度与孔隙结构达到平衡,协同提升了传感器的响应性能。

## 4.2 传感元件表面工作温度

为探究表面工作温度对催化反应路径及传感器性能的调控机制,使用高精度红外热成像仪对传感元件表面温度进行实时监测,通过精确调节传感元件的输入电压( $U$ ),实现对工作温度的控制(调控范围为200—360 °C),图6(a)是在输入电压为1.73 V时元件的高精度红外图像.输入电压与传感元件表面温度的关系如图6(b)所示,线性拟合结果表明,输入电压与表面工作温度之间存在较强的线性关系( $y = -16.94558 + 194.50584x$ ),拟合置信度 $R^2 > 0.998$ .

如图7(a)所示,在恒定的2000 ppm甲烷浓度环境中测试了该温区内(200—360 °C)传感器响应值随温度演变的特征曲线.如图7(b)所示,传感器响应值随工作温度演变呈现典型的三阶段特征:当温度处于低温区间( $A-B$ )时,甲烷分子在催化剂表面的解离过程需克服较高的C—H键活化能垒,低

温环境下钯活性中心无法提供足够的能量供给,导致气体分子活化效率急剧降低;同时,不完全氧化反应产生的含碳中间体(如CO)在低温条件下覆盖活性位点,阻断反应物分子的吸附通道,形成自抑制的恶性循环<sup>[35]</sup>,响应信号增长较为缓慢;随着温度跨越特定阈值进入中温区间( $B-C$ ),响应值呈现显著的增长趋势,标志着催化燃烧过程进入高效反应区;当温度进一步升高至高温区间( $C-D$ ),钯纳米粒子在热驱动下发生表面迁移,从高分散态向低比表面积的团簇态演变,同时高温环境也会加速传感元件的不可逆老化进程<sup>[36]</sup>,响应增长速率明显衰减趋于平缓.如图7(c)所示,通过Arrhenius方程((1)式)拟合图7(b)中 $A-D$ 区间传感器的压差响应值( $\Delta U$ )与温度( $T$ ),数学关系由(1)式所示.结果显示拟合置信度 $R^2 > 0.965$ ,证实压差响应值( $\Delta U$ )随温度( $T$ )呈指数增长((2)式),表明传感器对温度变化高度敏感,同时对 $B-C$ 段单独进行Arrhenius方程拟合,发现此段拟合置信度 $R^2 > 0.986$ ,阿伦尼乌斯活化能 $E_a = 38.27$  kJ/mol,说明在该温度区间内传感器响应与温度之间具有更强的指数关联,因而在 $B-C$ 区间进行选取工作

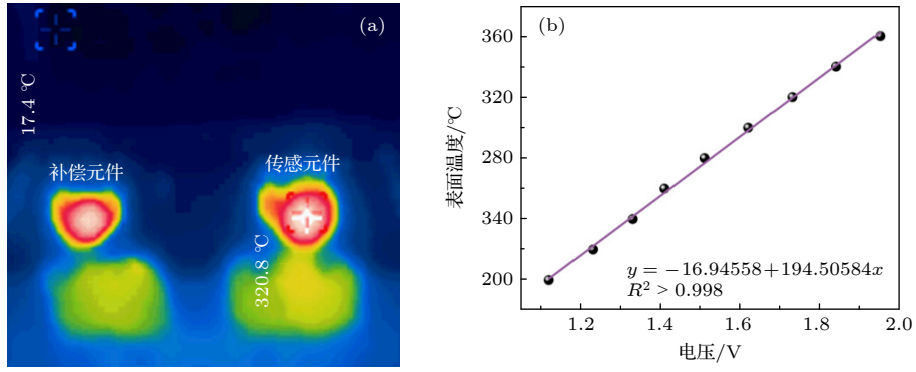


图 6 传感元件电压对表面温度的调控 (a) 传感器表面红外热成像图; (b) 传感元件的输入电压与表面工作温度关系

Fig. 6. Control of sensing element surface temperature by applied voltage: (a) IR thermal image of the sensor surface; (b) relationship between applied voltage and surface temperature of the sensing element.

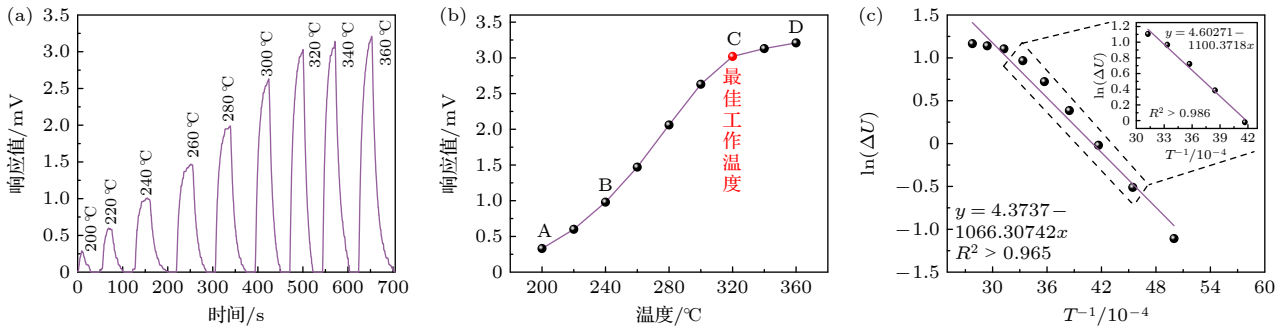


图 7 传感元件响应值与表面温度的分析及拟合 (a) 传感元件不同表面温度下的响应曲线; (b) 传感元件表面温度与响应值的关系; (c) 传感元件表面温度与响应值的 Arrhenius 拟合

Fig. 7. Analysis and fitting of sensing element response value versus surface temperature: (a) Response curves of the sensing element at different surface temperatures; (b) relationship between the sensing element surface temperature and the response value; (c) Arrhenius fitting of the response value versus the sensing element surface temperature.

温度具有显著的性能优势. 为了平衡催化活性和传感器寿命, 本研究选取 *C* 点 (320 °C) 为最佳工作温度, 该工作温度在保障了较为可观的响应灵敏度的同时, 有效地规避了高功耗及高温带来的传感器老化风险.

$$\ln(\Delta U) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (1)$$

$$\Delta U = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

其中  $\Delta U$  为压差响应值,  $A$  为表观频率因子,  $E_a$  为阿伦尼乌斯活化能,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为绝对温度.

### 4.3 传感器电信号测试

本研究对基于优化工艺制备的质量分数 2% Pd 负载浓度的催化燃烧型甲烷传感器进行了系统的灵敏度与检测性能的评估. 测试在宽浓度范围 (200—10000 ppm) 内进行, 结果如图 8(a) 所示, 传

感器响应信号随甲烷浓度升高而持续增强. 在不同浓度甲烷气氛中, 传感器均表现出良好的可逆性和重复性, 响应与恢复动力学行为稳定可靠. 如图 8(b) 所示传感器响应值与甲烷浓度之间的定量关系符合 Langmuir 吸附模型 ( $R^2 > 0.998$ ), 得到该传感器的理论最大响应值 ( $U_{\max}$ ) 为 73.03 mV, 吸附平衡常数 ( $K$ ) 为  $2 \times 10^5$ , 数学关系见 (3) 式, 表明 Pd 活性位点对甲烷分子具有较高的吸附强度和催化活性.

$$\Delta U = \frac{U_{\max} K C}{1 + K C}, \quad (3)$$

其中  $U_{\max}$  表示理论最大响应值,  $K$  表示吸附平衡常数,  $C$  表示甲烷浓度. 同时对 1000 ppm 及以下浓度的甲烷进行了线性拟合, 结果如图 8(b) 所示 (拟合置信度  $R^2 > 0.998$ ). 该拟合结果表明, 在低浓度范围内, 传感器的响应值与甲烷浓度之间具有极强的线性关系. 计算得到传感器灵敏度为 1.51  $\mu\text{V}/\text{ppm}$ .

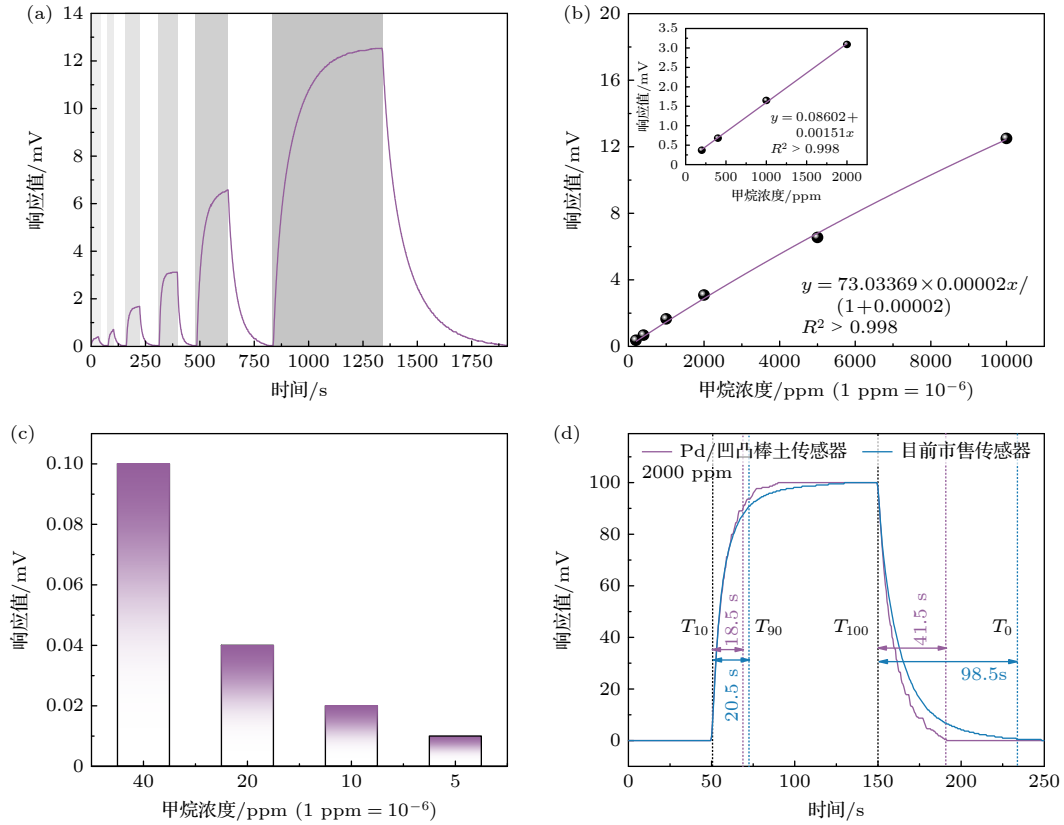


图 8 催化燃烧气体传感器电信号测试 (a) 200—10000 ppm 甲烷浓度下响应曲线; (b) 200—10000 ppm 甲烷浓度下响应值的 Langmuir 拟合及 200—2000 ppm 甲烷浓度下响应值的线性拟合; (c) 传感器检测极限测试; (d) 传感器与目前市售传感器的响应/恢复时间对比

Fig. 8. Electrical signal testing of the catalytic combustion gas sensor: (a) Sensor response curve in 200–10000 ppm methane; (b) Langmuir fitting of response value at 200–10000 ppm methane concentration and linear fitting at 200–2000 ppm methane concentration; (c) limit of detection test for the sensor; (d) comparison of response/recovery times between the developed sensor and commercial counterparts.

图 8(c) 为传感器检测极限测试结果, 检测下限 (LOD) 达到 5 ppm 以下. 该值远低于甲烷的爆炸下限 (LEL = 5%, 即 50000 ppm), 这一指标不仅优于多数现有研究结果, 也显著低于中国、欧盟及日本等相关安全标准规定的限值. 具体而言, 中国标准 GB 15322.1-2019 和 ISO 26142 所规定的甲烷报警阈值为 50 ppm<sup>[37]</sup>, 本传感器的 LOD 比该值低 90%; 与欧盟 EN 60079-29-1 及日本 JIS 煤矿安全法规所设定的 100 ppm 相比<sup>[38,39]</sup>, 本传感器检测下限 (LOD) 比其低 95%.

实验中通过在 2000 ppm 甲烷浓度下监测其响应时间  $T_{\text{res}}$  和恢复时间  $T_{\text{recov}}$  来评估传感器的响应/恢复性能,  $T_{\text{res}}$  和  $T_{\text{recov}}$  的数学关系由 (4) 式和 (5) 式所示:

$$T_{\text{res}} = T_{90} - T_{10}, \quad (4)$$

$$T_{\text{recov}} = T_0 - T_{100}, \quad (5)$$

其中  $T_{90}$  为到达响应值最大值 90% 的时间,  $T_{10}$  为到达响应值最大值 10% 的时间,  $T_{100}$  为关闭甲烷通道的时间,  $T_0$  为恢复到传感器初始基线的时间.

本传感器表现出较佳的响应/恢复特性, 如图 8(d) 所示: 响应时间为 18.5 s, 恢复时间为 41.5 s. 作为对比, 在相同条件下, 目前市售传感器的响应时间为 20.5 s, 恢复时间则为 98.5 s. 结果表明, 本传感器在响应速度上略优于市售产品, 相较其快 9.76%, 而在恢复性能方面显著更优, 相较其快 57.87%, 恢复时间大幅缩短, 体现出更快的脱附动力学过程和良好的可逆性.

#### 4.4 传感器稳定性测试

为评估传感器在模拟实际工况下的综合可靠性, 采用 1000 ppm 甲烷浓度环境开展周期性重复性响应实验, 连续执行 75 次完整的甲烷气体暴露与净化循环, 结果如图 9(a) 所示, 观测到响应值衰

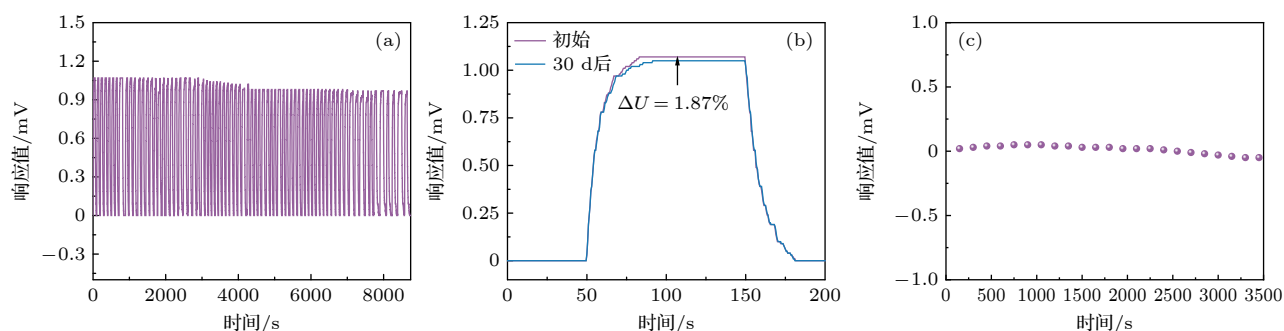


图9 催化燃烧气体传感器的稳定性测试 (a) 传感器75次周期重复下响应曲线; (b) 传感器放置30 d前后响应曲线对比; (c) 传感器待机稳定性实验

Fig. 9. Stability testing of catalytic combustion gas sensors: (a) Response curves of the sensor over 75 consecutive cycles; (b) comparison of sensor response curves before and after 30 days storage; (c) standby stability test of the sensor.

减控制在9.3%以内,证实本传感器在间歇性泄漏检测中具备卓越的重复触发能力与信号复现性;对传感器放置30 d后进行复测.实验结果如图9(b)所示,其响应信号仅衰减1.87%,表现出优异的长期稳定性.同时对传感器进行待机稳定性测试,模拟传感器设备待机状态,通过保持传感器工作电压恒定的方式持续运行,结果见图9(c),在整个监测周期内传感器零点基线未观察到明显偏移,电桥输出信号始终维持在初始稳定状态附近( $\Delta U < 0.1$  mV),证实传感器在静态工作模式下优异的内在结构稳定性.这三类测试结果共同验证了传感器的催化活性位点可再生能力及热应力累积耐受性.

#### 4.5 外界环境因素对传感器的影响

为验证不同批次制备传感器的一致性,对不同批次制备的6个传感器进行 $I/V$ 曲线测试.如图10(a)所示,不同批次传感器所测得的 $I/V$ 曲线呈现高度重合,在工作电压下,其电阻偏差值低于0.8%( $\Delta R < 0.8\%$ ),表明该制备工艺具备良好的批间一致性.特异性是传感器在复杂大气环境中实现可靠检测的关键指标.测试结果如图10(b)所示,该传感器对烷烃气体( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ )表现出显著且差异化的响应,而对 $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 等常见大气组分的响应可忽略不计.尽管传感器针对甲烷优化,但其对乙烷和丙烷的响应源于相同的催化燃烧机理: Pd 催化剂对 C—H 键的活化作用.所有烷烃分子都可在 Pd 活性位点上发生催化燃烧反应,而更长碳链的烷烃(如丙烷、乙烷)通常拥有更低的催化点火温度和更高的燃烧热值,因此其响应信号强度普遍高于甲烷.这种响应规律( $\text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4$ )符合催化燃烧基本原理,证实了传感器对烷

烃气体家族具备高特异性检测能力,凸显了其在实际气体传感应用中的巨大潜力<sup>[40]</sup>.

为研究外界环境温、湿度对催化燃烧气体传感器性能的影响,使用数字源表在恒温恒湿箱中对传感器 $I/V$ 曲线进行数据采集.结果表明,传感器在宽泛的环境条件下表现出卓越的稳定性:如图10(c)所示,在10—45℃的温度范围内,其传感器的 $I/V$ 曲线无大幅度偏移,工作电压下输出电流差值 $\Delta I < 1.6\%$ ,展现出极佳的温度稳定性,显著降低了对复杂温度补偿电路的需求;同时在60%至100%的高湿环境下, $I/V$ 曲线无明显偏移(如图10(d)所示),证明了其优异的抗湿能力.这些特性共同确保了传感器在多种严苛环境下的长期稳定与可靠运行,有效避免了误报警和测量漂移,使其在环境监测、工业安全等对长期稳定性要求极高的领域具有重要的应用价值.

#### 4.6 传感器反应机理分析

为阐释本催化燃烧型气体传感器的工作机制,本研究通过反应产物检测与动力学分析相结合的方式进行了系统探究.通过收集尾气进行气相色谱分析,结果见附录A,尾气中观察到的含碳化合物包括:甲烷78%;二氧化碳22%,证实了甲烷( $\text{CH}_4$ )在传感器工作条件下被有效催化氧化为二氧化碳( $\text{CO}_2$ ).

基于该催化燃烧气体传感器的电信号测试结果(4.3节),其响应值(作为甲烷氧化反应速率的表征)与甲烷浓度之间的关系高度符合Langmuir型动力学模型(拟合置信度 $R^2 > 0.998$ ),表现为随甲烷浓度增加而单调递增并趋于饱和的趋势.这一现象表明反应速率受限于气相甲烷分子与催化剂

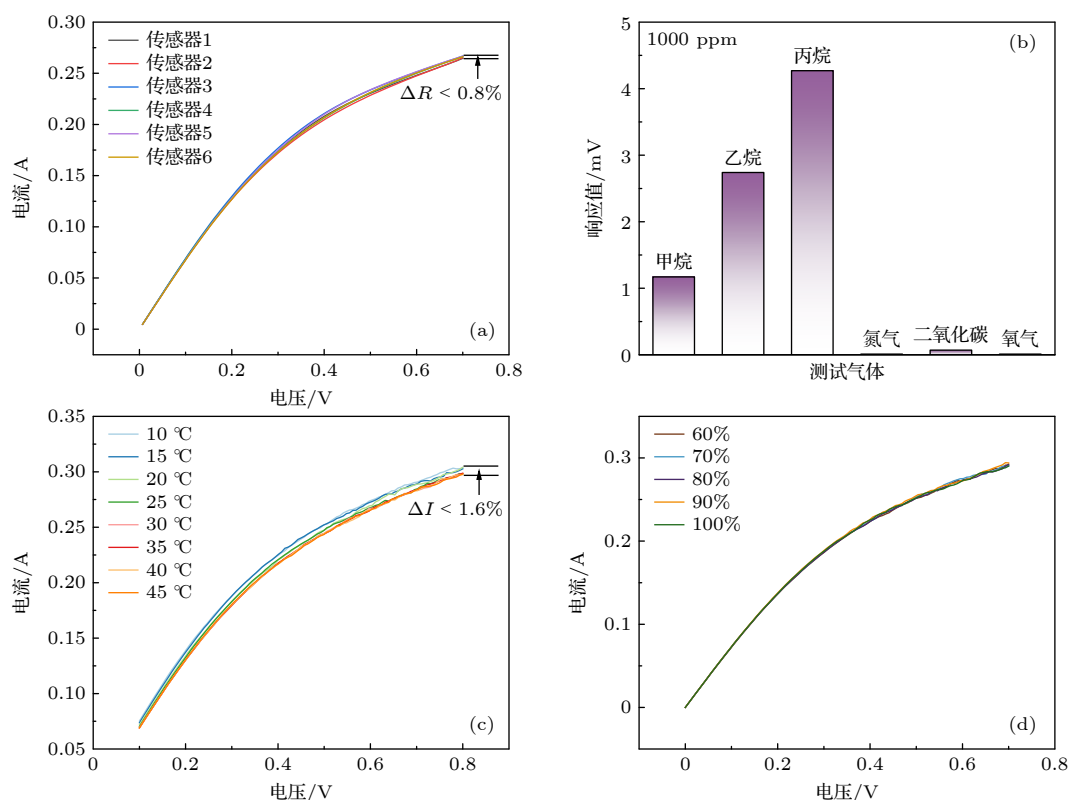


图 10 评估外界环境因素对传感器的影响 (a) 催化燃烧气体传感器一致性测试; (b) 催化燃烧气体传感器的特异性测试; (c) 传感器在 10—45 °C 下的  $I/V$  曲线; (d) 传感器在 60%—100% 湿度下的  $I/V$  曲线

Fig. 10. Evaluation of the influence of external environmental factors on the sensor: (a) Consistency test of catalytic combustion gas sensors; (b) selectivity test of catalytic combustion gas sensors; (c)  $I/V$  curves of the sensor at 10–45 °C; (d)  $I/V$  curves of the sensor at 60%–100% humidity.

表 2 甲烷气体传感器的性能对比

Table 2. Performance comparison of methane gas sensors.

样品	响应值/%	工作温度/°C	检测下限/ppm	响应/恢复时间/s	参考文献
HZSM-5/Pd-SnO <sub>2</sub>	120 (3000 ppm)	400	100	—	[11]
SnO <sub>2</sub> -石墨烯	24.9 (1000 ppm)	150	—	369/—	[41]
ZnO/Pd@ZIF-8	16.9 (1000 ppm)	80	100	210/288	[42]
GaN	4.5 (500 ppm)	200	100	126/132	[43]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.2 (500 ppm)	100	50	230/187	[44]
ZnO-rGO	4.52 (500 ppm)	190	100	30/—	[45]
VO <sub>2</sub>	1.4 (50 ppm)	50	50	60/240	[46]
Pd-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt-ZrO <sub>2</sub>	22 (3000 ppm)	350	100	72/—	[47]
TiO <sub>2</sub> -MgO 薄膜	43.5 (1000 ppm)	300	1000	6/4	[48]
Pd-凹凸棒土	100.19 (1000 ppm)	320	<5	18.5/41.5	本文

表面高覆盖度活性氧物种之间的碰撞频率, 而非甲烷自身的吸附平衡. 因为若遵循需甲烷吸附的 Langmuir-Hinshelwood 机理, 高浓度甲烷应表现出对活性位点的竞争吸附抑制, 而实验并未观察到此类抑制效应. 由此支持该过程遵循 Eley-Rideal (E-R) 机理: 即气相氧气首先在 Pd 表面解离吸附形成原子氧物种, 甲烷分子则无需预先吸附, 直接以气相形式与表面原子氧反应, 从而将 Pd 催化剂

明确界定为高效的“氧活化中心”<sup>[17]</sup>.

表 2 比较了本文的催化燃烧型甲烷气体传感器 (Pd/凹凸棒土纳米复合材料) 与其他甲烷气体传感器的性能, 比较结果表明, 本传感器表现出极快的响应和恢复速度, 同时具备超低的检测下限, 可实现对低浓度甲烷的高灵敏探测. 这些卓越性能使其在甲烷气体传感领域具有广阔的应用前景.

## 5 结 论

本研究以天然凹凸棒土为载体、构建了表面负载钯纳米颗粒的纳米复合结构,用于催化燃烧气体传感器.通过分步浸润涂覆与氩气氛热处理工艺,实现了钯纳米颗粒在载体表面的均匀负载,形成了独特的 Pd/凹凸棒土核壳结构.系统研究了 Pd 负载浓度(质量分数 0.5%—3.0%)与工作温度(200—360 °C)对传感性能的调控规律,确定了最佳工艺参数为: Pd 负载浓度质量分数 2.0%、工作温度 320 °C.该传感器展现出卓越的甲烷传感性能:在宽浓度范围(200—10000 ppm)内响应符合 Langmuir 吸附模型(拟合置信度  $R^2 > 0.998$ ),理论最大响应值达 73.03 mV;在低浓度区间(200—1000 ppm)呈现优异线性特性(拟合置信度  $R^2 > 0.998$ ),灵敏度为 1.51  $\mu\text{V}/\text{ppm}$ .检测下限达到 5 ppm 以下,显著低于国内外安全标准限值.传感器同时具备快速的响应/恢复特性(18.5 s/41.5 s),优于目前市售同类产品,并表现出良好的重复性(75 次循环信号衰减 $<9.3\%$ )、长期稳定性(30 d 信号衰减仅 1.87%)以及抗环境温湿度干扰能力(10—45 °C, 60%—100%RH 条件下性能稳定).性能突破得益于两大创新:凹凸棒土载体构筑的高比表面积与热稳定性,以及钯纳米颗粒高度分散与混合价态产生的协同催化效应.基于天然原料的成本效益,本研究开发的传感器为工业安全、智能家居和环境监测领域提供了具有显著市场竞争力的甲烷实时检测解决方案.

## 附录 A

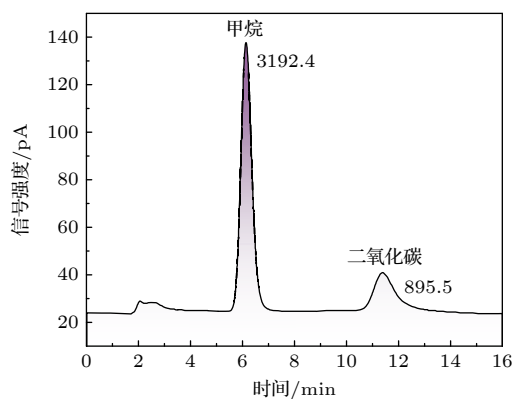


图 A1 催化燃烧气体传感器尾气的气相色谱分析  
Fig. A1. Gas chromatography analysis of exhaust gas from catalytic combustion gas sensor.

## 参考文献

- [1] Sobczak A, Chomać-Pierzecka E, Kokiel A, Różycka M, Stasiak J, Soboń D 2022 *Energies* **15** 5239
- [2] Yu X H, Liu Y, Du S Y, Zheng X, Zhu J L, Xu H W, Zhang J Z, Du S Y, Zeng X C, Francisco J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 048201
- [3] Sun L W, Li G P 2020 *Proceedings of the 2nd International Conference on Applied Chemistry and Industrial Catalysis (ACIC 2020) Dalian, China, October 16–19, 2020* p02031
- [4] Fei L 2017 *Firef. Community (Electron. Version)* **4** 98 (in Chinese) [李飞 2017 *消防界 (电子版)* **4** 98]
- [5] Wang L, Yao X, Zhang Y, Luo G, Wang B, Yu X 2024 *Next Mater.* **2** 100092
- [6] Li S M, Sun L Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 010701 (in Chinese) [李绍民, 孙利群 2023 *物理学报* **72** 010701]
- [7] Li Z, Yang S, Zhang Z R, Xia H, Pang T, Wu B, Sun P S, Wang H D, Yu R Q 2022 *Chin. Phys. B* **31** 094207
- [8] Gao Y H 2016 *Resour. Conserv. Environ. Prot.* **2016** 84 (in Chinese) [高英华 2016 *资源节约与环保* **2016** 84]
- [9] Wu L, Zhang T, Wang H, Tang C, Zhang L 2019 *Micromachines* **10** 71
- [10] Yang B, Zhang Z, Tian C, Yuan W, Hua Z, Fan S, Wu Y, Tian X 2020 *Sens. Actuators, B* **321** 128567
- [11] Han C H, Hong D U, Gwak J, Han S D 2007 *Korean J. Chem. Eng.* **24** 927
- [12] Liu F, Zhang Y, Yu Y, Xu J, Sun J, Lu G 2011 *Sens. Actuators, B* **160** 1091
- [13] Kawasaki W, Miyagi A, Kano M, Shibata M, Hadano H, Isobe K, Kato T, Doi T 2024 246th *Electrochemical Society Meeting Chapel Hill, NC, USA, November 10–14, 2024* p4350
- [14] Wang R, Zhang X, Feng X, Zhao F, Wang H 2024 *ACS Sensors* **9** 6082
- [15] Pogorelov S V 2019 *Thermal Science and Engineering* **2** 707
- [16] Kalinin I A, Roslyakov I V, Bograchev D, Kushnir S E, Ivanov I I, Dyakov A V, Napolskii K S 2024 *Sens. Actuators, B* **404** 135270
- [17] Cao S, Pang S, Zhang Z, Feng L, Zhang C, Lin J, Liu Z, Sun Y, Wang S, Lou Z 2025 *Sensors* **25** 4950
- [18] Kuang H H, Jiang Y G, Ma H L, Lu J W 2024 *Low-Carbon Chem. Chem. Eng.* **49** 12 (in Chinese) [匡浩浩, 蒋艳刚, 马海乐, 陆建伟 2024 *低碳化学与化工* **49** 12]
- [19] Zhu H Y, Chong X Y, Gao X Y, Wu H J, Li Z L, Feng J, Song H F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 246201 (in Chinese) [朱晗毓, 种晓宇, 高兴誉, 武海军, 李祖来, 冯晶, 宋海峰 2025 *物理学报* **74** 246201]
- [20] Qiao J P, Zhu Z P, Yan X Y, Qin J M 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 020701
- [21] Lee W, Tamura S, Imanaka N 2025 *Chem. Lett.* **54** upaf177
- [22] Yang L, Wang Z, Zhou X, Wu X, Han N, Chen Y 2018 *RSC Adv.* **8** 24268
- [23] Dasari S G, Nagaraju P, Yelsani V, Ramana Reddy M 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 23447
- [24] Wang R, Yang J, Zhang T, Yu R S, Dong J C, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y, Yin H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 168104 (in Chinese) [王荣, 杨静, 张涛, 于润升, 董俊才, 张鹏, 曹兴忠, 王宝义, 尹昊 2023 *物理学报* **72** 168104]
- [25] Duan Z, Zhao Q, Wang S, Yuan Z, Zhang Y, Li X, Wu Y, Jiang Y, Tai H 2020 *Sens. Actuators, B* **305** 127534
- [26] Wang Y S, Liang D F, Wang Q, Shi L W, Xu W Q, Li C, Chen M Q, Wang P, Men Z, Wang J, Yuan L 2025 *Chem. Eng. J.* **520** 165920
- [27] Wu Y, Yang W, Zhao M, Xu H, Wang J, Chen Y 2025 *Sep.*

- Purif. Technol.* **353** 128385
- [28] Li H 2022 *M. S. Thesis* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [李昊 2022 硕士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [29] Wang Y, Qin Z Y, Guo P R, Li Y, Zhang T 2019 *AIP Adv.* **9** 105311
- [30] Moreroa-Monyelo M, Falayi T, Ntuli F, Magwa N 2022 *S. Afr. J. Chem. Eng.* **42** 241
- [31] Bai R, Song Y, Li Y, Yu J 2019 *Trends in Chemistry* **1** 601
- [32] Zhang C, Chen X, Zhang X, Chen S, Gao S, Yu D, Wang L, Fan X, Yu X, Zhao Z 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 16382
- [33] Xavier K C M, dos Santos MD F, Santos M R M C, Oliveira M E R, Carvalho M W N C, Osajima J A, da Silva Filho E C 2014 *Mater. Res.* **17** 3
- [34] Liu Y, Hu C, Bian L 2021 *Catalysts* **11** 772
- [35] Liu X, Chen J, Han B, Li R, Shi L, Wu Z, Weng X 2024 *J. Environ. Sci.* **145** 128
- [36] Renème Y, Dhainaut F, Pietrzyk S, Chaar M, Van Veen A, Granger P 2012 *Appl. Catal., B* **126** 239
- [37] National Technical Committee on Security and Protection Alarm Systems of Standardization Administration of China 2019 *GB 15322.1-2019 Combustible Gas Detectors—Part 1: Point Type Combustible Gas Detectors for Industrial and Commercial Use* (Beijing: Standards Press of China) p10 (in Chinese) [全国安全防范报警系统标准化技术委员会 2019 GB 15322.1-2019 可燃气体检测仪 第 1 部分: 工商业用点式可燃气体检测仪 (北京: 中国标准出版社) 第 10 页]
- [38] International Electrotechnical Commission 2020 EN 60079-29-1 *Explosive Atmospheres—Part 29-1: Gas Detectors—Performance Requirements of Detectors for Flammable Gases* (Geneva, Switzerland: International Electrotechnical Commission)
- [39] Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) 2011 JIS C 0901: 2011 *Electrical Apparatus for Explosive Gas Atmospheres - General Requirements* (Tokyo, Japan: Ministry of Economy, Trade and Industry (METI))
- [40] Bierer B, Grgić D, Yurchenko O, Engel L, Pernau H F, Jägle M, Reindl L, Wöllenstein J 2021 *Journal of Sensors and Sensor Systems* **10** 185
- [41] Kooti M, Keshtkar S, Askarieh M, Rashidi A 2019 *Sens. Actuators, B* **281** 96
- [42] Luo S, Chen R, Wang J, Xie D, Xiang L 2021 *Sens. Actuators, B* **344** 130220
- [43] Parida S, Das A, Prasad A K, Ghatak J, Dhara S 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 18391
- [44] Mounasamy V, Mani G K, Ponnusamy D, Tsuchiya K, Reshma P, Prasad A K, Madanagurusamy S 2020 *Anal. Chim. Acta* **1106** 148
- [45] Zhang D, Yin N, Xia B 2015 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **26** 5937
- [46] Prasad A K, Amirthapandian S, Dhara S, Dash S, Murali N, Tyagi A K 2014 *Sens. Actuators, B* **191** 252
- [47] Lu N, Fan S, Zhao Y, Yang B, Hua Z, Wu Y 2021 *Sens. Actuators, B* **347** 130603
- [48] Sertel B C, Sonmez N A, Kaya M D, Ozcelik S 2019 *Ceram. Int.* **45** 2917

## Pd/attapulgit nanocomposite based high-sensitivity methane sensor\*

ZHANG Zishuai<sup>1)</sup> PANG Shuang<sup>1)</sup> FENG Lulu<sup>1)</sup> HOU Yizheng<sup>1)</sup>  
 CUI Yiming<sup>1)</sup> XIA Fei<sup>1)</sup> LIU Zhiyu<sup>1)</sup> CAO Shuo<sup>1)</sup> LIN Jiahao<sup>2)</sup>  
 LOU Zhenning<sup>2)</sup> LI Jiarui<sup>3)</sup> WANG Shiyu<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (College of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

<sup>2)</sup> (College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

<sup>3)</sup> (College of Light Industry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

( Received 27 November 2025; revised manuscript received 30 December 2025 )

### Abstract

With the increase of requirements for industrial safety and environmental monitoring, ultra-sensitive methane detection technology based on the catalytic combustion principle has attracted widespread attention. Currently, traditional catalytic combustion gas sensors generally face challenges in balancing sensitivity, lower

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12374181), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 2024-BS-008), the Liaoning University Scientific Research Staring Foundation, China (Grant No. d295000059), and the Shenyang Meihui Technology Co., Ltd., China (Grant No. k400000778).

† Corresponding author. E-mail: wangshiyu@lnu.edu.cn

detection limits, power consumption, stability, and cost. In this study, a core-shell structured catalytic combustion sensor is innovatively fabricated using natural attapulgite as the support and loaded with palladium nanoparticles. A stepwise heat treatment and purification process using dilute hydrochloric acid effectively removes impurities and significantly increases the specific surface area of the attapulgite support from 99.13 m<sup>2</sup>/g to 135.21 m<sup>2</sup>/g, providing an ideal porous substrate for the uniform dispersion of palladium nanoparticles. Through a stepwise infiltration-coating and argon atmosphere heat treatment process, uniform loading of Pd on the support surface is successfully achieved. The relationship between load concentration and sensing performance is nonlinear, and the best performance is observed at a loading concentration of mass fraction 2.0%. Systematic testing demonstrates that the sensor exhibits outstanding sensing performance towards methane: at the optimal operating temperature of 320 °C, its response to methane concentrations ranging from 200 ppm to 10000 ppm conforms to the Langmuir adsorption model ( $R^2 > 0.998$ ). The theoretical maximum response value of the sensor is determined to be 73.03 mV. In the low-concentration range (200–1000 ppm), it shows excellent linearity ( $R^2 > 0.998$ ), a sensitivity of 1.51 μV/ppm, and a limit of detection (LOD) lower than 5 ppm, which is significantly lower than the relevant safety standard thresholds. Furthermore, its response and recovery times (18.5 s and 41.5 s) exceed those of currently available commercial products. The sensor also demonstrates excellent performance in terms of repeatability (<9.3% decay over 75 cycles), long-term stability (only 1.87% signal attenuation after 30 days), consistency (resistance deviation  $\Delta R < 0.8\%$ ), and resistance to ambient temperature and humidity interference (stable  $I/V$  curves at 10–45 °C and 60%–100% RH). Selectivity tests further confirm that the sensor shows negligible cross-response to common atmospheric components like O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>, while its response to homologues ethane and propane follows the trend expected from their carbon chain length and combustion heat, highlighting its high selectivity for methane and the alkane gas family. Theoretical analysis indicates that the intrinsic reaction follows the Eley-Rideal (E-R) mechanism. Gas chromatography analysis of the exhaust gas confirms CO<sub>2</sub> as a reaction product. By combining the Langmuir model fitting results, the reaction pathway involving gaseous CH<sub>4</sub> molecules and pre-adsorbed oxygen species on the Pd surface is clarified. Owing to the significant advantages of the fabricated sensor in terms of sensitivity, stability, selectivity, and anti-interference capability, it shows great application potential in fields such as industrial safety monitoring, smart home gas alarms, and environmental methane source tracking.

**Keywords:** methane, catalytic combustion gas sensor, attapulgite, Pd nanoparticles

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251616](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251616)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251616](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251616)

## 基于Pd/凹凸棒土纳米复合结构的高灵敏度甲烷传感器

张子帅 庞爽 冯路路 侯易征 崔一鸣 夏斐 刘智宇 曹硕 林家豪 姜振宁 李家睿 王识宇

### Pd/attapulgite nanocomposite based high-sensitivity methane sensor

ZHANG Zishuai PANG Shuang FENG Lulu HOU Yizheng CUI Yiming XIA Fei LIU Zhiyu CAO Shuo LIN Jiahao LOU Zhenning LI Jiarui WANG Shiyu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060810 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251616

CSTR: 32037.14.aps.75.20251616

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251616>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

常压下预混甲烷和空气微波等离子体放电燃烧的实验研究

Experimental study on microwave plasma discharge and combustion of premixed methane and air at atmospheric pressure

物理学报. 2023, 72(15): 155201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230676>

基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别

Detection and identification of gas components based on nano sensor array

物理学报. 2022, 71(18): 180702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220955>

原位合成方法制备超灵敏和高特异性的微型氢气传感器

Preparation of ultra-sensitive and highly specific miniature hydrogen sensors by *in situ* synthesis methods

物理学报. 2024, 73(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231265>

基于SnS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的气体传感器及其室温下高性能NO<sub>2</sub>检测

SnS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based gas sensors and its high performance of detecting NO<sub>2</sub> at room temperature

物理学报. 2024, 73(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231554>

具有温度自补偿的保偏光纤布拉格光栅多参量传感器的设计与制备

Temperature-independent multi-parameter sensor based on polarization maintaining fiber Bragg grating

物理学报. 2023, 72(14): 144206 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230478>

SnO<sub>2</sub>/ZnS异质结气体传感器的制备及其室温NO<sub>2</sub>敏感特性

Preparation and room-temperature NO<sub>2</sub> sensitivity of SnO<sub>2</sub>/ZnS heterojunctions gas sensor

物理学报. 2023, 72(16): 160701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230735>