

Li₂CO₃/YSZ 电极制备方法对 CO₂ 传感器性能的影响*

陈鸿珍¹, 王光伟^{1,2}, 徐愿坚¹, 徐丽萍², 李和平²

(1. 中国科学院 水库水环境重点实验室, 中国科学院 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714;

2. 中国科学院 地球内部物质高温高压重点实验室, 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 借助 X 射线衍射和扫描电镜, 研究烧结、熔融和承载三种典型 Li₂CO₃/YSZ 敏感电极制作方法对 CO₂ 传感器性能的影响。结果表明, 三种方法均能制备出致密的 Li₂CO₃/YSZ 敏感电极薄膜, 并在实验条件(500 °C, CO₂ 浓度范围(318~576 800) × 10⁻⁶) 下对待测气体中的 CO₂ 具有准确的响应; 熔融法制作的电极薄膜颗粒较其他两种方法大, 且由于电极体系中涉及 Li₂ZrO₃ 和 Li₂CO₃ 的相互转化反应, 使得传感器长时间稳定性受到影响。

关键词: Li₂CO₃; YSZ; 敏感电极; CO₂ 传感器

中图分类号: TQ174.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-9787(2017)05-0006-05

Effects of Li₂CO₃/YSZ electrode preparing methods on characteristics of CO₂ sensor*

CHEN Hong-zhen¹, WANG Guang-wei^{1,2}, XU Yuan-jian¹, XU Li-ping², LI He-ping²

(1. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology (CIGIT), Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;

2. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: By means of XRD analysis and SEM observation, effects of Li₂CO₃/YSZ electrodes prepared by different methods (sintering, melting and carrying) on properties of the potentiometric CO₂ sensors are studied. The results indicate that all of the three methods can prepare compact Li₂CO₃/YSZ electrode films, and sensors made up of them response correctly to the CO₂ alterations at 500 °C and CO₂ concentration range of 318~576 800 × 10⁻⁶. Melting prepared electrode film exhibits bigger size of particles compared with the other two methods. And due to the conversion reaction between Li₂ZrO₃ and Li₂CO₃ in this electrode system, the long term stability of sensors made up of it is affected.

Key words: lithium carbonate; YSZ; sensitive electrode; CO₂ sensor

0 引言

YSZ 固体电解质是研究和应用最为广泛的高温氧离子导体, 由其构成的电化学池被大量用于 O₂^[1,2], CO₂^[3-5], NO_x^[6,7], CH₄^[8] 以及其他易挥发组分^[9,10] 的在线检测。对于 YSZ 固体电解质 CO₂ 传感器, 通常将具有 CO₂ 敏感特性的 Li₂CO₃^[11-13] 以及基于 Li₂CO₃ 的复合碳酸盐^[14,15] 作为其敏感电极材料。Li₂CO₃/YSZ 电极体系作为该类传感器的关键结构, 其性能主要受两类因素的影响, 其一为体系工作的环境条件, 如温度、压力、非目标组分的干扰等^[16,17]; 其二为电极制作过程的控制, 包括制作方法、电极结构、预处理等^[18]。在 Li₂CO₃/YSZ 电极体系众多影响因素中, 电极

制备方法与电极表面结构及体相化学状态密切相关, 直接影响到电极的工作性能, 是深入认识电极响应机制和提升传感器敏感特性的关键。

本文借助于扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 方法, 并结合传感器的响应和稳定特性, 详细研究了烧结、熔融、承载三种典型 Li₂CO₃/YSZ 电极制备方法对 CO₂ 传感器性能的影响。

1 实验

1.1 电极制备

YSZ 固体电解质为本实验室自制, 具体方法为将 (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} 粉末 (TOSOHTZ8Y) 制成浆料, 用注

收稿日期: 2016-06-08

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41203047); 重庆市前沿与应用基础研究项目(CSTC2015JCYJA20008)

浆法成型后等静压,并于 1773 K 烧结 2 h 成瓷,其相对密度达到 97%。将制作好的 YSZ 圆片表面经 2 000 # 金刚石磨片打磨后,得直径 9 mm,厚度 2 mm 的 YSZ 圆片。该圆片先后用稀盐酸、蒸馏水、丙酮超声清洗后备用。

Li_2CO_3 敏感电极分别通过烧结、熔融和承载 3 种方法烧制于 YSZ 圆片的一侧。其中,烧结法是将 Li_2CO_3 粉末与丙酮混合并球磨 3 h 后的浆料均匀涂覆于 YSZ 圆片表面,待丙酮挥发完毕后在 680 °C 烧制 1 h,然后随炉自然冷却。熔融法是将 Li_2CO_3 粉末压实成片,然后置于 YSZ 圆片表面,于 740 °C 烧制 1 h 使 Li_2CO_3 充分熔融,然后随炉自然冷却。承载法是利用偏铝酸锂作为 Li_2CO_3 的载体,先将偏铝酸锂和 Li_2CO_3 按质量比 7:3 混合于丙酮并球磨 3 h 后均匀涂覆于 YSZ 圆片表面,待丙酮挥发完毕后在 750 °C 烧制 1 h 后随炉冷却,然后在其表面按烧结法烧制一层 Li_2CO_3 薄膜。

敏感电极制作完成后,在与其对称的 YSZ 圆片另一侧涂覆 Au 电极浆料,于 100 °C 烘干后在 550 °C 烧制 3 h,即得 Au 参比电极。如图 1 所示。

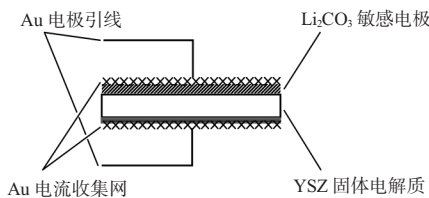


图 1 YSZ 固体电解质 CO_2 传感器结构示意图

1.2 测试方法

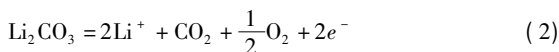
利用 Au 丝(直径为 0.2 mm)和 Au 网(100 目)分别作为传感器电极的电极引线和电流收集网。传感器电池被置于管状电阻气氛炉中,各电极引线通过 Al_2O_3 陶瓷管引出后分别与安捷伦 34410A 高精度数字万用表连接,以采集电动势。测试温度为 500 °C,由置于样品电极附近的 NiCr-NiAl 热电偶给出。测试气体由高纯空气(99.99%)和 CO_2 (99.99%)通过高精度气体质量流量计(Kyoto 3660)进行准确定量并配制。电极样品实验前后均采用场发射电子扫描显微镜(JSM-7800F)和 X 射线衍射仪(X'Pert3 Powder)进行表/断面的微观形貌以及电极材料的组成分析。

1.3 传感器原理

所制作的 YSZ 固体电解质 CO_2 传感器电池可表示为^[4,5]



在敏感电极一侧, Li_2CO_3 与待测气氛中的 CO_2 具有如下关系



在参比电极一侧发生 O_2 和 O^{2-} 的转化反应



在 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{YSZ}$ 界面,分别穿透 Li_2CO_3 和 YSZ 而聚集的 Li^+ 和 O^{2-} 发生如下反应



该 CO_2 传感器电池的电动势可表示为

$$EMF = E_0 + \frac{2 \cdot 303RT}{2F} \lg \frac{(P_{\text{O}_2})_s^{1/2} \times (P_{\text{CO}_2})_s}{(P_{\text{O}_2})_r^{1/2}} \quad (5)$$

式中 s 和 r 分别为敏感电极和参比电极。由于传感器两个电极处于同一待测气氛,所以具有相同的氧分压,故式(5)可简化为

$$EMF = E_0 + \frac{2 \cdot 303RT}{2F} \lg(P_{\text{CO}_2})_s \quad (6)$$

因此,通过测量传感器两电极之间的电动势,即可借助于式(6)获得待测气体中 CO_2 的含量。

2 结果与讨论

2.1 传感器响应性能测试

将制作的 CO_2 传感器置于管式电阻炉中心恒温区,通过变换待测气体中 CO_2 的含量,测试其响应。待测气体流速恒定为 500 mL/min,其 CO_2 浓度范围为 $(318 \sim 576\ 800) \times 10^{-6}$ 。每种方法制备的传感器样品量均为 2 个,测试结果如图 2 所示。

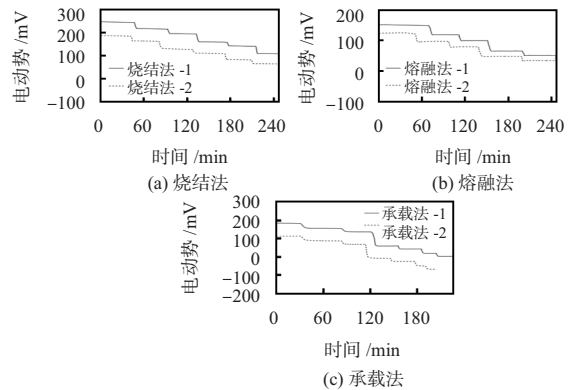


图 2 传感器对 CO_2 浓度变化的响应

由图 2 可以看出:在 500 °C 和待测 CO_2 浓度范围内,3 种传感器均具有较好的 CO_2 响应。当 CO_2 浓度变化时,传感器电动势迅速改变,并很快达到平稳,直至下一次 CO_2 浓度的改变。但在 CO_2 浓度相同时,不同方法的传感器样品之间以及相同方法的传感器样品之间均具有不同的电动势值。这是由于制作方法的差异,使得样品电极具有不同的微观结构和相态组成,影响其电极作用过程。同时,由于所使用的 YSZ 圆片尺寸、结构、导电特性等存在个体差异,以及传感器组装时各界面的接触状况、电极引线的连接、电极层的阻抗等不尽相同。所有这些因素均可能影响到式(6)的常数项,进而影响整个传感器电池的电动势值。但由于 YSZ 固体电解质 CO_2 传感器的工作原理在于待测气体中 CO_2 浓度的变化与传感器电池电动势变化之间的对应关系,所以不同传感器具有的 E_0 值可以通过已知浓度的

CO₂ 进行标定,该值的大小与传感器的响应并无直接关联。为了进一步验证传感器电动势响应的准确性,考察了传感器电动势值与 CO₂ 浓度之间的关系如图 3。

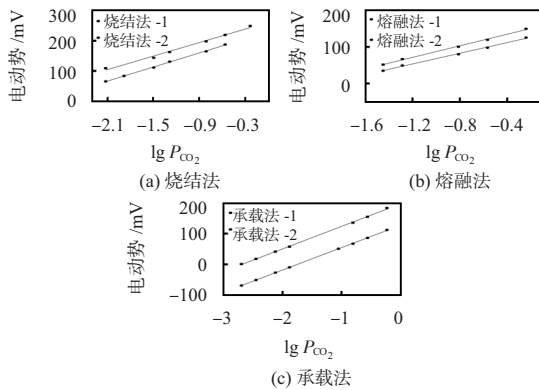


图3 传感器电动势与 CO₂ 浓度的关系

由图 3 可以看出,传感器电池的电动势与 CO₂ 浓度的对数值之间具有较好的线性关系。根据拟合直线的斜率即可方便地利用式(6)获得传感器作用过程中电极反应的电子转移个数 n ,以及每个对数单位的 CO₂ 浓度变化所对应的电动势变化值,如表 1 所示。

表 1 电极反应电子转移数 n 以及电池电动势 ΔE 与 CO₂ 浓度的对应关系

参数	烧结法		熔融法		承载法	
	1	2	1	2	1	2
转移电子数/ n	2.06	1.98	1.95	2.11	2.03	2.04
$\Delta E/\lg P_{CO_2}/mV$	74.47	77.47	78.67	72.70	75.57	75.20

由表 1 可以看出,3 种传感器电极反应过程中电子转移数均接近于 2,每个对数单位的 CO₂ 浓度变化所对应的电动势变化值均接近于理论值 76.70 mV,表明虽然电极制备方法不同,但各传感器对 $(318 \sim 576\,800) \times 10^{-6}$ 浓度范围内的 CO₂ 均具有准确的响应,符合 YSZ 固体电解质 CO₂ 传感器 2 电子反应的理论模型^[19-21]。

2.2 传感器稳定性能测试

为了考察 3 种传感器电极的响应稳定性,开展了一定 CO₂ 浓度条件下的传感器长时间工作实验。由图 4 可以看出:在 350 min 的测试时间内,3 种方法所制作的传感器响应电动势总体均能保持平稳,但烧结法和承载法传感器表现更好,熔融法传感器稍差;在 CO₂ 浓度分别为 $9\,980 \times 10^{-6}$ 和 $576\,800 \times 10^{-6}$ 时,经过 350 min 后烧结法传感器的检测误差分别为 0.74% 和 0.66%,承载法的检测误差分别为 0.86% 和 0.82%;然而,熔融法传感器在 CO₂ 浓度分别为 $153\,900 \times 10^{-6}$ 和 $576\,800 \times 10^{-6}$ 时,经过 350 min 后的检测误差分别为 3.6% 和 4.2%。熔融法传感器长时间工作后检测误差较大的原因可能是由于处于高温熔融状态下的 Li₂CO₃ 与固体电解质 YSZ 发生相互作用所致。Pasierb 等

人^[22] 针对于 Nasicon 固体电解质 CO₂ 传感器的稳定性进行了长达 3 000 min 的考察,认为传感器工作温度过高可能引起电解质和电极材料发生相互作用,进而影响传感器的长时间稳定性。Futata 等人^[23] 通过研究固体电解质 CO₂ 传感器的老化特性后也指出工作温度与传感器的老化以及信号漂移相关。

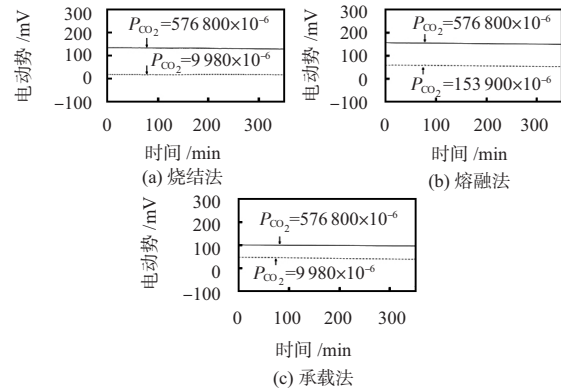


图 4 传感器的稳定性

2.3 样品电极的微观形貌表征

为了进一步分析制作方法及长时间工作对传感器敏感电极的微观结构和形貌特征的影响,对稳定性实验前后的传感器敏感电极进行了 SEM 测试,结果如图 5、图 6 所示。

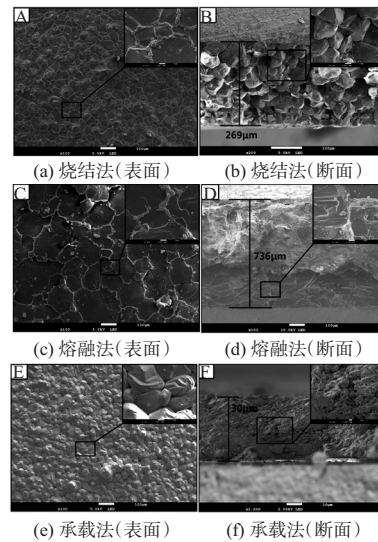


图 5 Li₂CO₃/YSZ 敏感电极 SEM 照片

由图 5 可以看出,3 种方法均在 YSZ 固体电解质表面烧制出了致密的 Li₂CO₃ 敏感电极层,但其微观结构和形貌并不相同;烧结法电极表面由直径约为 20~100 μm 的 Li₂CO₃ 颗粒互相连接形成,颗粒分布均匀、轮廓清晰可辨,其断面图也表现出尺寸和形状相近的 Li₂CO₃ 颗粒紧密堆积而形成厚度约为 269 μm 的 Li₂CO₃ 薄膜;熔融法电极表面则由直径约 100~500 μm 的大颗粒组成,颗粒之间尺寸相差较大,分布较为杂乱,其断面图显示出颗粒之间结合非常紧密,但颗粒尺寸较大,部分颗粒之间无明显界限, Li₂CO₃ 薄膜厚度约为 736 μm;承载法电极表面较烧结法和熔融法更

为粗糙,其薄膜颗粒尺寸与烧结法相近,但颗粒之间的结合紧密程度不如烧结法和熔融法,其断面图显示出颗粒之间界限分明, Li_2CO_3 薄膜厚度约为 $30\ \mu\text{m}$ 。各种电极薄膜结构差异的原因可能在于其制作方法的不同,烧结法和承载法由于成膜温度较低, Li_2CO_3 颗粒之间直接相互连接成膜。但熔融法的成膜温度高于 Li_2CO_3 的熔融温度, Li_2CO_3 颗粒是由熔融态的 Li_2CO_3 冷却结晶后获得,颗粒尺寸较大,但薄膜更为致密。

由图 6 可以看出 3 种 Li_2CO_3 电极薄膜在 CO_2 浓度为 576800×10^{-6} 的气体中工作 350 min 后,颗粒尺寸明显长大,颗粒之间的连接开始模糊,其原因可能为传感器工作过程中电极薄膜中的 Li_2CO_3 颗粒与待测气体中的 CO_2 相互作用所致。

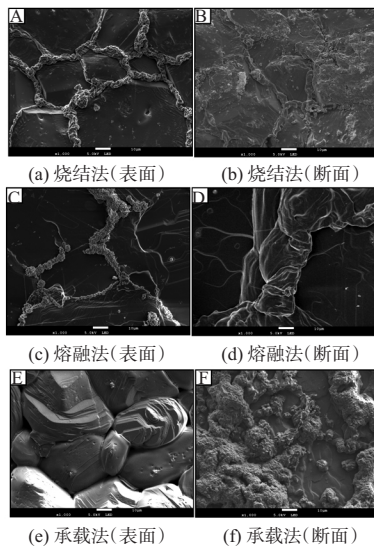


图 6 稳定性实验前后 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{YSZ}$ 敏感电极的 SEM 照片

2.4 样品电极的组成分析

传感器工作过程中,其敏感电极直接和待测气氛接触并与所含的 CO_2 相互作用以达到动态平衡,从而实现 CO_2 的原位检测。但由于涉及敏感材料 Li_2CO_3 的分解/复合,锂氧化物的形成以及 Li^+ 和 O^{2-} 的迁移等一系列过程,可能导致电极薄膜中物质的种类和含量发生变化。图 7 给出 3 种传感器电极稳定性实验前后的 XRD 分析结果。

由图 7 可以看出,烧结法电极薄膜经过稳定性实验前后组成并未发生明显变化,但与分析纯的 Li_2CO_3 原料相比,电极薄膜中检测到 LiO 和 LiOH 。由此可以推断,在电极薄膜制备过程中, Li_2CO_3 出现微量分解并形成锂氧化物,这些锂氧化物与残余丙酮高温氧化形成的水蒸汽作用,从而导致 LiOH 的生成。Imanaka 等人^[24, 25] 采用 YSZ 和高价阳离子导体作为复合固体电解质,氧化碳酸盐作为 CO_2 敏感电极材料进行传感器抗水性实验时也发现,电极过程中所形成的锂氧化物可与水蒸汽作用形成氢氧化锂。为了提升 Li_2CO_3 敏感材料的抗水性能,Aono 等人^[26] 将 Li_2CO_3 和

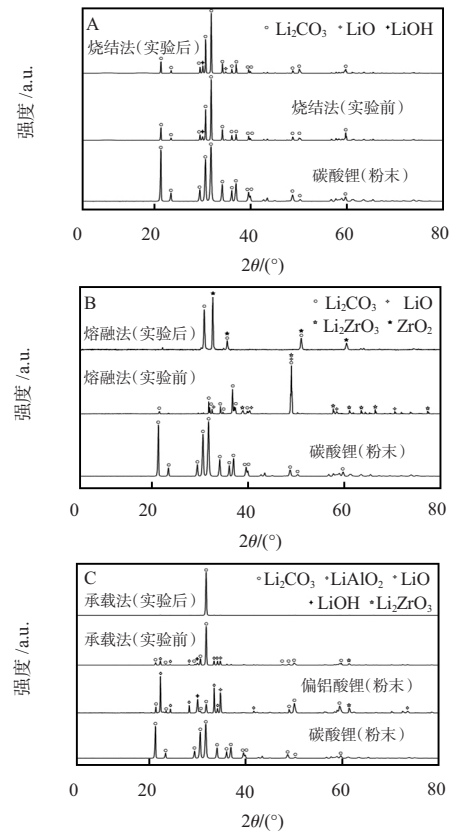


图 7 稳定性实验前后 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{YSZ}$ 电极薄膜的 XRD 谱图 $\text{Nd}_2\text{O}_{2+x}(\text{CO}_3)_{1-x}\text{Li}_{2x}$ 共同作为传感器的敏感电极材料。

与烧结法相比,熔融法由于需要将 Li_2CO_3 完全熔融,故制作温度较高。但由于熔融状态下 Li_2CO_3 的活性增加,使得样品电极中除了 Li_2CO_3 分解所产生的微量锂氧化物外,还检测到大量的锆酸锂。由此可以推断,在电极薄膜制备过程中,已有大量的 Li_2CO_3 与 YSZ 圆片中的 ZrO_2 作用并转变为锆酸锂。根据文献报道^[27, 28],锆酸锂在高温条件下容易吸收 CO_2 而重新转变为 Li_2CO_3 和 ZrO_2 ,所以,稳定性实验后电极薄膜中 Li_2CO_3 和 ZrO_2 峰强度大幅增加。这也是导致电极薄膜颗粒不断长大以及其他附作物含量明显增加的原因,这些附作物阻碍了 Li_2CO_3 和待测气体中 CO_2 的相互作用,故而使其长时间工作后响应稳定性受到影响。

承载法制备电极薄膜时需要先利用熔融态的 Li_2CO_3 将承载材料偏铝酸锂烧制于 YSZ 圆片表面,然后再采用烧结法制作 Li_2CO_3 薄膜。由于同样涉及 Li_2CO_3 与固体电解质 YSZ 的相互作用,所以,实验前的电极样品中检测到锆酸锂的存在。但由于被其表面 Li_2CO_3 薄膜所掩盖,使得锆酸锂的峰强度较熔融法更微弱。然而,在长时间稳定性实验中,电极薄膜中的锆酸锂依然会与从微孔中渗透进入的 CO_2 作用,重新转变为 Li_2CO_3 和 ZrO_2 。这些 Li_2CO_3 通过微孔蔓延至电极表面,使得整个电极薄膜的 Li_2CO_3 强度显著增强,颗粒明显长大。虽然电极薄膜也可能受到所形成的 ZrO_2 的影响,但由于其量与 Li_2CO_3 相比非常小,故并未在

稳定性实验中出现检测误差的较大变化。

3 结论

1) 烧结法、熔融法和承载法均能在 YSZ 表面上制备出致密的 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{YSZ}$ 敏感电极,并在实验条件(500 °C, CO_2 浓度范围(318~576 800) $\times 10^{-6}$) 下对待测气体中的 CO_2 具有准确的响应。

2) 熔融法制作的电极薄膜颗粒较其他两种方法大,且由于电极体系中涉及 Li_2ZrO_3 和 Li_2CO_3 的相互转化反应,使得传感器长时间稳定性能受到影响。

参考文献:

- [1] Lio A, Lkeda H, Anggraini S A, et al. Potentiometric YSZ-based oxygen sensor using BaFeO_3 sensing-electrode [J]. *Electrochemistry Communications* 2014, 48: 134 – 137.
- [2] Xia C, Lu X, Yan Y, et al. Preparation of nano-structured Pt-YSZ composite and its application in oxygen potentiometric sensor [J]. *Applied Surface Science* 2011, 257(18): 7952 – 7958.
- [3] Miura N, Yan Y, Sato M, et al. Solid state potentiometric CO_2 sensors using anion conductor and metal carbonate [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, 24 – 25: 260 – 265.
- [4] Miura N, Yan Y, Nonaka S, et al. Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxide sensor using magnesia stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase [J]. *Journal of Material Chemistry*, 1995, 5(9): 1391 – 1394.
- [5] Nafe H. On the electrode reaction of the $\text{Au}/\text{CO}_2, \text{O}_2, \text{Me}_2\text{CO}_3$ (Me = Li, Na, K) / Yttria-stabilized zirconia electrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(3): 915 – 922.
- [6] Liu F, Guan Y, Sun H, et al. YSZ-based NO_2 sensor utilizing hierarchical In_2O_3 electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 698 – 706.
- [7] Guan Y, Li C, Cheng X, et al. Highly sensitive mixed-potential-type NO_2 sensor with YSZ processed using femtosecond laser direct writing technology [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 198: 110 – 113.
- [8] Viricelle J P, Breuil P, Tournier G, et al. Development of a YSZ-based oxygen and hydrocarbon sensor for combustion control unit [J]. *Procedia Engineering* 2011, 25: 1089 – 1092.
- [9] Mori M, Nishimura H, Itagaki Y, et al. Detection of sub-ppm level of VOCs based on a Pt/YSZ/Pt potentiometric oxygen sensor with reference air [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009, 143: 56 – 61.
- [10] Fergus J W. A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO_2 and SO_2 gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2008, 134: 1034 – 1041.
- [11] Kida T, Miyachi Y, Shimanoe K, et al. NASICON thick film-based CO_2 sensor prepared by a sol-gel method [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 80: 28 – 32.
- [12] Shimamoto Y, Okamoto T, Itagaki Y, et al. Performance and stability of potentiometric CO_2 gas sensor based on the Pt, Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2/\text{YSZ}/\text{Pt}$ electrochemical cell [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2004, 99: 113 – 117.
- [13] Sheikh I L, Akbar A. Potentiometric carbon dioxide sensor based on thin Li_3PO_4 electrolyte and Li_2CO_3 sensing electrode [J]. *Ionics* 2014, 20(4): 563 – 569.
- [14] Tamura S, Hasegawa I, Imanaka N, et al. Carbon dioxide gas sensor based on trivalent cation and divalent oxide anion conducting solids with rare earth oxycarbonate based auxiliary electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005, 108: 359 – 363.
- [15] Imanaka N, Kamikawa M, Adachi G. Carbon dioxide gas sensing with the combination of divalent magnesium cation and divalent oxide anion conducting solid electrolytes with neodymium oxycarbonate based auxiliary electrode [J]. *Electroanalysis*, 2001, 13(15): 1291 – 1294.
- [16] Qiu F, Zhu Q, Yang X, et al. Investigation of CO_2 sensor based on solid-electrolyte NASICON synthesized by sol-gel process [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003, 93: 237 – 242.
- [17] Satyanarayana L, Noh W S, Lee W Y, et al. A high temperature potentiometric CO_2 sensor mixed with binary carbonate and glassy ceramic oxide [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2–3): 827 – 831.
- [18] Wierzbicka M, Pasierb P, Rekas M. CO_2 sensor studied by impedance spectroscopy [J]. *Physica B* 2007, 387(1–2): 302 – 312.
- [19] Nafe H. How to check the validity of Nernst's law in a potentiometric solid electrolyte galvanic cell [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113 – 115: 205 – 217.
- [20] Nafe H, Aldinger F. CO_2 sensor based on a solid state oxygen concentration cell [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000, 69: 46 – 50.
- [21] Tamura S, Imanaka N, Kamikawa M, et al. A CO_2 sensor based on a Sc^{3+} conducting $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001, 73: 205 – 210.
- [22] Pasierb P, Komornicki S, Kozinski S, et al. Long-term stability of potentiometric CO_2 sensors based on Nasicon as a solid electrolyte [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2004, 101: 47.
- [23] Futata H, Ogino K. A study of heating-up characteristics of solid-electrolyte type CO_2 sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 52: 112 – 118.
- [24] Imanaka N, Kamikawa M, Adachi G. A carbon dioxide gas sensor by combination of multivalent cation and anion conductors with a water-insoluble oxycarbonate-based auxiliary electrode [J]. *Analytical Chemistry* 2002, 74(18): 4800 – 4804.

(下转第18页)

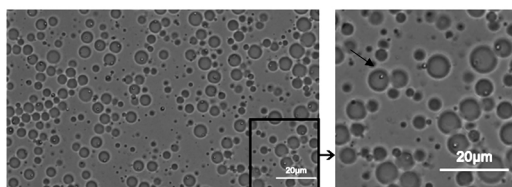


图2 微乳滴与磁珠分布示意图

具体加入的数量亦可调整。孵育之后,利用磁铁聚集磁珠,吸取上清液放置在显微镜下观察,上清液中的微球如图3(a)所示,图3(b)显示的是磁珠微球复合物的形貌。

为了验证该方法可行性,选取一段长度为66 bp的cDNA片段作为检测标的。将含有该序列的cDNA溶液按2倍梯度稀释之后分别对这3个溶液样本进行了检测,图4为芯片中截取部分微球拦截结果。3张芯片分别截取到287, 148, 85个微球,转化为核酸拷贝数约为5740, 2960, 1700个拷贝,而空白对照试验无微球截获。该结果与稀释倍数相对照呈现了较好的线性关系,表明本方法具有可行性。

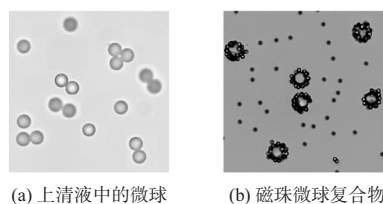


图3 上清液和沉淀中微球形态

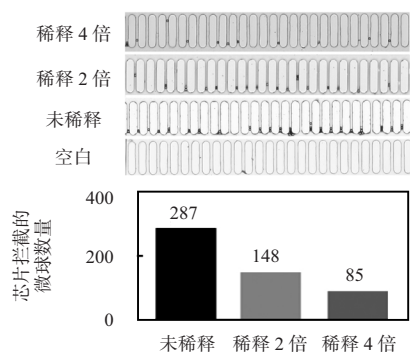


图4 不同模板浓度溶液样本的芯片拦截结果

3 结束语

本文根据 BEAMing 技术和微流控芯片技术设计了一种核酸检测方法,其特点包括:1)计数简单,只要统计微球

数便可知道整个溶液中磁珠数量的大致范围;2) BEAMing 具有乳滴数字 PCR 的特点,可以很容易达到几十万级甚至百万级的反应腔数,同时又不增加实验操作难度;3)根据检测要求和通量的不同,下一步还可以增加微柱数和芯片面积,改变微球直径大小参数等,并且可以对微球进行不同基团修饰,做到多重检测。综上,本文提出的核酸检测方法,检测成本低,制备操作简单,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Dressman D, Yan H, Traverso G, et al. Transforming single DNA molecules into fluorescent magnetic particles for detection and enumeration of genetic variations [C]// Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003: 8817 - 8822.
- [2] Diehl F, Li M, He Y, et al. BEAMing: Single-molecule PCR on microparticles in water-in-oil emulsions [J]. Nature Methods, 2006, 3: 551 - 559.
- [3] Boulanger J, Muresan L, Tiemann-Boege I. Massively parallel haplotyping on microscopic beads for the high-throughput phase analysis of single molecules [J]. Summaries of Technical Papers of Annual Meeting Architectural Institute of Japan, D: Environmental Engineering, 2012, 7(4): 292 - 294.
- [4] 范晓云, 贾春平, 李刚, 等. 一种用于循环肿瘤细胞检测的生物传感器芯片 [J]. 传感器与微系统, 2015, 34(11): 119 - 121.
- [5] Mohamed H, Murray M, Turner J N, et al. Isolation of tumor cells using size and deformation [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(47): 8289 - 8295.
- [6] Koh Y, Lee B R, Yoon H J, et al. Bead affinity chromatography in a temperature-controllable microsystem for biomarker detection [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2012, 404(8): 2267 - 2275.
- [7] 王丽, 李刚, 金庆辉, 等. 玻璃-PDMS 薄膜-玻璃夹心微流控芯片制作 [J]. 传感器与微系统, 2016, 35(1): 101 - 103.

作者简介:

程祖乐(1990 -)男,硕士研究生,主要研究方向为微流控技术在核酸检测中的应用。

毛红菊, 通讯作者, E-mail: hjmao@mail.sim.ac.cn。

(上接第10页)

- [25] Imanaka N, Ogura A, Kamikawa M, et al. CO₂ gas sensor with the combination of tetravalent zirconium cation and divalent oxide anion conducting solids with water-insoluble oxycarbonate electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3: 451 - 454.
- [26] Aono H, Itagaki Y, Sadaoka Y. Na₃Zr₂Si₂PO₁₂-based CO₂ gas sensor with heat-treated mixture of Li₂CO₃ and Nd₂O₃ as an auxiliary electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126: 406 - 414.
- [27] Dou B, Wang C, Song Y, et al. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A

review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 536 - 546.

- [28] Yancheshmeh M S, Radfarnia H R, Liuta M C. High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 420 - 444.

作者简介:

陈鸿珍(1986 -)男,硕士,研究实习员,主要研究方向为气体电化学传感器。

王光伟, 通讯作者, E-mail: wangguangwei@cigit.ac.cn。