

La₂O₃/WO₃ 平面 VOCs 气体传感器的研究

陈志强 詹自力* 王利利 闫贺艳 张翠敏

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘 要 采用厚膜工艺制备平面气敏元件并通过溶胶-凝胶法制得纳米三氧化钨(WO₃)粉体,然后加入了不同用量的三氧化二镧(La₂O₃)为敏感材料,制得 La₂O₃/WO₃,并对样品进行了测试。研究发现,适量的 La₂O₃ 的添加抑制晶粒的增长,提高粉体材料的气敏性能,其中 La₂O₃ 用量为 10%(wt,质量分数)制得的 La₂O₃/WO₃ 传感器,在 3.5V 工作电压条件下,对浓度为 10×10⁻⁶ 乙醇、丙酮、苯和二甲苯的响应电压分别为 1.7V、2.0V、1.5V 和 2.0V,传感器响应-恢复时间比较迅速,响应和恢复时间分别为 5s 和 15s。

关键词 三氧化钨,气体传感器,三氧化二镧,有机挥发性气体

Study on surface gas sensor of WO₃ by mixing La₂O₃ for VOCs

Chen Zhiqiang Zhan Zili Wang Lili Yan Heyan Zhang Cuimin

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract The surface gas sensor was prepared by thick film process, and nanometer tungsten trioxide powder was prepared by sol-gel method. Then different amounts of antimony trioxide were added as sensitive materials to obtain La₂O₃/WO₃, and the performance of sensor was tested. It was found that the addition of proper amount of La₂O₃ inhibited the growth of crystal grains and improved the gas sensitivity of powder materials. La₂O₃/WO₃ sensor with 10% (wt, mass fraction) of La₂O₃ was used under 3.5V operating voltage. The response voltages for the concentration of 10×10⁻⁶ ethanol, acetone, benzene and xylene were 1.7V, 2.0V, 1.5V and 2.0V, respectively. The response-recovery time of sensor was relatively fast, and the response and recovery time were 5s and 15s.

Key words WO₃, gas sensor, La₂O₃, VOCs

近年来,随着人们生活环境的变化,从室外到室内的挥发性有机化合物的来源越来越广泛,它们对身体的危害越来越受到关注。酸雨、温室效应、臭氧层破坏和环境中易燃易爆有毒气体对环境造成了严重的污染^[1-2]。因此,高度敏感、快速和高选择性的有机挥发性化合物(VOC)检测是预防泄漏和防止爆炸必不可少的。随着当今科技的飞速发展,对环境气体检测和控制在研究也越来越重要。大气检测不仅要快速准确,而且要求所获得的信息以电信号的形式传输,以便使用电脑进行和控制^[3]。此外,检测系统还需要体积小,重量轻,因此传统的气体检测采样和分析方法不能满足要求。体积小、低成本和精度高的平面气体传感器填补了这一空缺。平面旁热式气敏元件采用薄膜和厚膜工艺,如溅射、光刻和丝网印刷等使得气敏元件有了很好的一致

性,这不仅为电子仪表的配置创造了有利条件,也为批量生产创造了条件。

众所周知,基于金属氧化物半导体材料的传感器具有低成本、超灵敏和高度选择性的特点,因此广泛应用于气体泄漏、环境空气质量和有毒气体的检测^[4]。三氧化钨(WO₃)是重要的 n 型半导体材料,适用于气体检测、光催化和电致变色器件^[5]。对包括氧化氮、氢气、一氧化碳和丙酮^[6-10]在内的各种有毒、易爆和挥发性有机化合物(VOCs)表现出极好的敏感性能。金属氧化物半导体的气敏特性通常取决于制备过程,这直接影响这些材料的结构和敏感性能。通常认为可以通过选择合适的添加剂如二氧化锡、二氧化铈、氧化铬和氧化钼^[11-13]和不同的添加量来改变气体敏感材料的性能。然而,关于用于检测 VOC 气体的 WO₃ 基平面气体传感器的研究报

基金项目:2016 河南省产学研合作项目(162107000015);郑州市技术转移项目(20160043,20160044)

作者简介:陈志强(1991-),男,硕士,主要从事气湿敏传感器的研究。

联系人:詹自力(1965-),男,博士,教授,主要从事化学气体传感器的研究。

道较少。

本研究采用厚膜工艺制备了平面气敏元件并研究了三氧化二镧(La_2O_3)的添加对 WO_3 粉体微观结构以及平面气体敏感元件对 4 种挥发性有机化合物(乙醇、丙酮、苯和二甲苯)在不同条件下响应的影响,并讨论了材料的敏感机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钨酸铵、乙醇、丙酮、苯、二甲苯、 La_2O_3 ,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸、浓盐酸、氧化钌(RuO_2),均为分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;半导体气敏元件测试系统(WS-30A 型),郑州炜盛电子科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;马弗炉(DRZ-3 型),无锡市晨光耐火材料有限公司;电子天平(FA1004 型),北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.2 敏感材料的制备

纳米 WO_3 材料通过溶胶-凝胶法制备^[14]。将一定量的钨酸铵溶于热去离子水中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅拌,并慢慢滴加浓盐酸,制得黄色沉淀钨酸盐,过滤,洗涤,干燥,采用马弗炉(DRZ-3 型,无锡市晨光耐火材料有限公司)600℃煅烧 2h,自然冷却,研磨得到 WO_3 粉体,即制得纯 WO_3 和 La_2O_3 用量分别为 5%(wt,质量分数,下同)、10%和 15%糊状物的敏感材料 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$,用以涂敷在气敏元件上。

1.3 加热电阻的制备

采用厚膜电阻的制作工艺^[15]以及丝网印刷的方法制备气敏元件。气敏元件结构图见图 1。

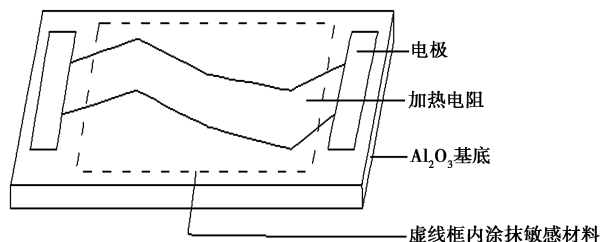


图 1 气敏元件结构图

加热电阻材料为 RuO_2 ,厚膜电阻工艺流程图见图 2。

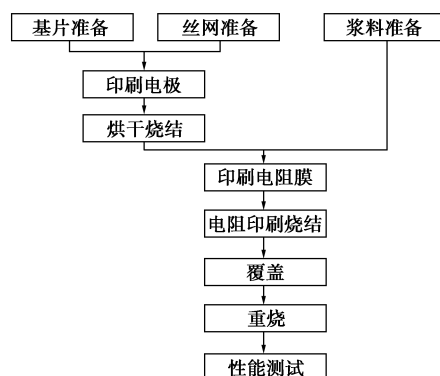


图 2 厚膜电阻工艺流程图

1.4 VOCs 气体传感器的制备

在玛瑙研钵中分别加入去离子水,将制备好的 WO_3 和混合粉末研磨并调制成具有合适黏度的浆料。用镊子夹住芯片,用清洁的刷子将配备适合黏度的气敏浆料,涂敷在气敏元件上,然后自然干燥。将基片自然冷却 0.5h,然后采用马弗炉(DRZ-3 型,无锡市晨光耐火材料有限公司)600℃煅烧 2h,然后将气体传感器老化 72h,即制得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 材料的 VOCs 气体传感器。

1.5 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察分析 WO_3 以及混合的纳米材料的微观结构。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)测试样品对乙醇、丙酮、苯和二甲苯的响应,来分析样品的气敏性能。

采用半导体气敏元件测试系统(WS-30A 型,郑州炜盛电子科技有限公司)对气体传感器的气敏特性进行测试,采用静态分布法进行测试,测试电路由加热电路和测试电路两部分组成,每个传感器与负载电阻串联连接,电压为 5V。气体的响应结果计算见式(1)。

$$V_s = V_g - V_a \quad (1)$$

式中, V_s 为气体响应时间,s; V_g 和 V_a 分别是存有目标气体和洁净空气样品的平衡电压,V。

负载电阻 R 上的电压 V_r 计算见式(2)。

$$V_r = (V_c \times R)/(R_s + R) \quad (2)$$

式中, V_r 为负载电阻 R 上的电压,V; V_c 为已知电压,V; R 为已知电阻(20kΩ 的负载电阻),kΩ; R_s 为工作电阻,kΩ。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

10% La_2O_3 用量 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 的 SEM 图见图

3。从图可以看出,制得的样品具有30nm宽和约80nm长度的不规则棒状颗粒,添加La₂O₃后WO₃的颗粒尺寸相应减小,这可能是因La³⁺离子远远大于W⁶⁺离子引起的^[16],在制备粉末混合物期间La³⁺倾向于在WO₃晶界处聚集,而不是扩散到其晶格中,这导致更高的活化能量界面迁移,因此晶界是牵引力。基于多晶氧化物陶瓷的动力学增长理论,较高的表面迁移能量必然导致较小的晶粒。这表明添加适量的La₂O₃抑制了粒径的增长,比表面积增大,有助于提高半导体金属氧化物传感器的气敏性能。

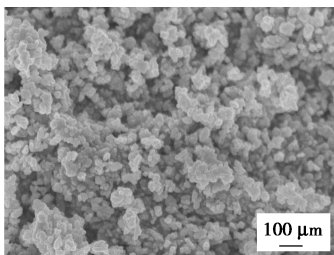


图3 10% La₂O₃用量La₂O₃/WO₃的SEM图

2.2 XRD 分析

La₂O₃/WO₃的XRD谱图见图4。从图可以看出,WO₃材料为单斜晶系(JCPDS NO.43—1035)和三斜晶系(JCPDS NO.20—1323)结构,在La₂O₃添加量从0%逐渐增加至5%、10%、15%条件下,La₂O₃/WO₃的平均粒度分别为70.8、59.4、42.1和55.8nm,进一步表明添加适量的La₂O₃抑制了晶粒的增长。

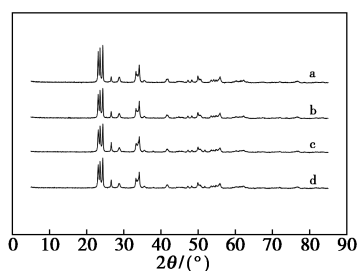


图4 La₂O₃/WO₃的XRD谱图
(a:0%;b:5%;c:10%;d:15%)

2.3 传感性能分析

La₂O₃/WO₃传感器对10×10⁻⁶乙醇的响应曲线见图5。从图可以看出,La₂O₃/WO₃传感器对10×10⁻⁶乙醇的响应电压随加热电压的增加而呈增强后下降态势,在加热电压约3.5V条件下,La₂O₃添加量为10%的La₂O₃/WO₃传感器的响应电压最大值为2.1V。

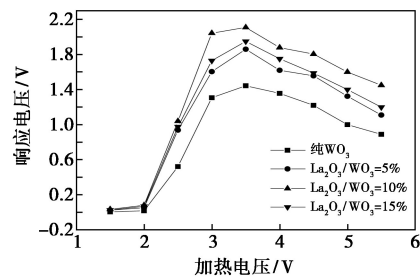


图5 La₂O₃/WO₃传感器对10×10⁻⁶乙醇的响应曲线图

10% La₂O₃用量的La₂O₃/WO₃传感器对不同气体的响应电压关系见图6。从图可以看出,在加热电压为3.5V条件下,10% La₂O₃用量的La₂O₃/WO₃传感器对乙醇反应最高,响应电压达到2.1V;在加热电压为4.5V条件下,对丙酮和苯的反应最高,响应电压分别为1.4V和1.9V;而对二甲苯,响应电压则是随着加热电压的增加而呈增加态势,响应电压最高达到1.7V。La₂O₃/WO₃传感器的气体感应机理属于表面控制型,即电阻的变化由表面化学吸附氧的种类和数量来控制^[17]。一旦加入VOC气体,厚膜表面将发生氧化反应,显然响应电压在很大程度上取决于化学吸附氧的量。对不同浓度的VOC气体,在响应电压达到最大的条件下,氧离子的吸附达到最大值,同时可以发现添加La₂O₃有助于吸附表面阳离子。

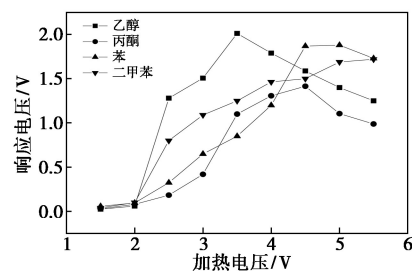


图6 10% La₂O₃用量的La₂O₃/WO₃传感器对不同气体的响应电压关系图

10% La₂O₃用量的La₂O₃/WO₃传感器对不同气体浓度的响应曲线见图7。从图可以看出,在加热电压为3.5V条件下,10% La₂O₃用量的La₂O₃/WO₃传感器对不同气体较低浓度蒸汽的响应急剧增加,但对较高浓度蒸汽的响应会缓慢增加,并且趋于饱和,对浓度为10×10⁻⁶乙醇、丙酮、苯和二甲苯的响应电压分别为1.7V、2.0V、1.5V和2.0V,这足以满足实际应用。对乙醇、丙酮、苯和二甲苯的响应电压之间的差异,可能与有机化合物的化学性质相关。纳米WO₃材料中添加La₂O₃制得

的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 对低浓度 (10×10^{-6}) 的 VOC (乙醇、丙酮、苯和二甲苯) 响应性能较高, 浓度范围较小条件下, 响应电压变化显著, 研究结果表明添加 La_2O_3 的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器, 可以应用于要求传感器以高响应检测低浓度蒸汽的空气质量检测器领域。

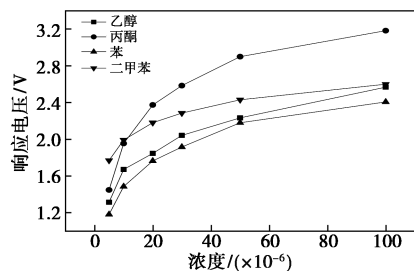


图 7 10% La_2O_3 用量的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器对不同气体浓度的响应曲线图

10% La_2O_3 用量的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器的响应-恢复特性曲线见图 8。从图可以看出, 对浓度为 10×10^{-6} 乙醇的响应时间约 5s, 恢复时间约 15s, 响应-恢复时间取决于传感器对气体种类、气体浓度和工作温度, 研究结果表明, 在添加 La_2O_3 的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器, 工作电压为 3.5V 条件下, 对不同浓度的不同 VOCs 蒸汽表现出几乎相同的响应-恢复时间, 这些特点可以满足实际应用的要求。

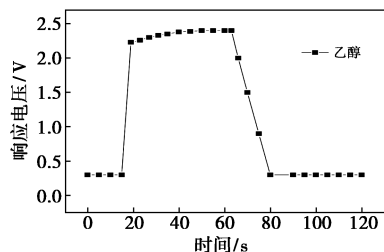


图 8 10% La_2O_3 用量的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器的响应-恢复特性曲线图

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备纳米 WO_3 粉末, 并添加不同 La_2O_3 用量成功制得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 平面气体传感器。添加 La_2O_3 可以抑制纳米 WO_3 晶粒的生长, 增大了纳米 WO_3 颗粒的比表面积, 并提高了对表面阳离子的吸附。 La_2O_3 用量为 10% 制得的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 传感器, 在 3.5V 工作电压条件下, 对浓度为 10×10^{-6} 乙醇、丙酮、苯和二甲苯的响应电压分别为 1.7V、2.0V、1.5V 和 2.0V, 传感器响应-恢复时间分别为 5s 和 15s。具有较好的响应性能。

参考文献

- [1] Wagner T, Haffer S, Weinberger C, et al. Mesoporous materials as gas sensors[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 4036-4053.
- [2] Tomer V K, Duhan S. Ordered mesoporous Ag-doped $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposite based highly sensitive and selective VOCs sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(3): 1033-1043.
- [3] Zhang C, Debligny M, Boudiba A, et al. Sensing properties of atmospheric plasma-sprayed WO_3 coating for sub-ppm NO_2 detection[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2010, 144(1): 280-288.
- [4] Nayak A K, Ghosh R, Santra S, et al. Hierarchical nanostructured $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ for selective sensing of volatile organic compounds[J]. Nanoscale, 2015, 7(29): 12460-12473.
- [5] Bamwenda G R, Arakawa H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Applied Catalysis A (General), 2001, 210(1/2): 181-191.
- [6] Xia H, Wang Y, Kong F, et al. Au-doped WO_3 -based sensor for NO_2 detection at low operating temperature[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2008, 134(1): 133-139.
- [7] Gu H, Wang Z, Hu Y. Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures[J]. Sensors, 2012, 12(5): 5517-5550.
- [8] Ahsan M, Tesfamichael T, Ionescu M, et al. Low temperature CO sensitive nanostructured WO_3 thin films doped with Fe[J]. Sensors & Actuators B (Chemical), 2012, 162(1): 14-21.
- [9] Datta N, Ramgir N, Kaur M, et al. Vacuum deposited WO_3 thin films based sub-ppm H_2S sensor[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 134(2/3): 851-857.
- [10] Choi S J, Lee I, Jang B H, et al. Selective diagnosis of diabetes using Pt-functionalized WO_3 hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(3): 1792-1796.
- [11] Gui Y, Dong F, Zhang Y, et al. Preparation and gas sensitivity of WO_3 hollow microspheres and SnO_2 -doped heterojunction sensors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(6): 1531-1537.
- [12] Neri G, Bonavita A, Rizzo G, et al. Methanol gas-sensing properties of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films[J]. Sensors & Actuators B (Chemical), 2006, 114(2): 687-695.
- [13] Geng X, Luo Y, Zheng B, et al. Photon assisted room-temperature hydrogen sensors using PdO loaded WO_3 nanohybrids[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 6425-6434.
- [14] Guidi V, Blo M, Butturi M A, et al. Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO_2 detection[J]. Sensors & Actuators B (Chemical), 2004, 100(1/2): 277-282.
- [15] 李强, 谢泉, 马瑞, 等. 厚膜电阻的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2014, 28(7): 31-38.
- [16] Feng C, Wang C, Cheng P, et al. Facile synthesis and gas sensing properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ nanofibers[J]. Sensors & Actuators B (Chemical), 2015, 221: 434-442.
- [17] Lee J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview[J]. Sensors & Actuators B (Chemical), 2009, 140(1): 319-336.

收稿日期: 2017-10-17

修稿日期: 2018-12-18