

## Preparation and Gas Sensing Properties of $WO_3$ -Based Gas Sensors by Doping $Zn^{2+}$ \*

GUI Yang-hai<sup>\*</sup>, XU Jia-qiang, LI Chao, SUN Yu-an

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** The  $WO_3$  powder was obtained by means of thermal pyrolysis of tungstic acid, then an appropriate amount of powder was impregnated into the solution of  $Zn(NO_3)_2$  with ultrasonic treatment to prepare the  $WO_3$  composite of various mole ratio of  $Zn^{2+}$  (0 at %, 1 at %, 2 at %, 5 at %, 7 at %, 10 at %). The gas sensing performances to ethanol, acetone, xylene, formaldehyde and  $H_2S$  were studied for the as-synthesized samples. Particularly, the gas-sensing performance to  $H_2S$  was investigated in detail at different temperatures and concentrations. The results show that the  $Zn^{2+}$  doped  $WO_3$ -based gas sensors have high sensitivity even to a very low concentration ( $5 \times 10^{-6}$ ) of  $H_2S$  at room temperature and appropriate amount of  $Zn^{2+}$  doping can significantly improve its gas sensing properties. The  $WO_3$ -based gas sensor by doping 2 at %  $Zn^{2+}$  shows a maximum sensitivity of 1 800 towards  $50 \times 10^{-6} H_2S$  at 200 . The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and BET method. The specific surface areas of the samples were all in the range of 2.5 ~ 3.2  $m^2/g$ . At last, the phenomena and gas-sensing mechanism of these sensors were also discussed.

**Key words:**  $WO_3$ -based gas-sensing material, doping; gas sensors;  $H_2S$ ; room temperature

EEACC:7230L

## $Zn^{2+}$ 掺杂 $WO_3$ 基气敏材料的制备及气敏性能研究 \*

桂阳海<sup>\*</sup>, 徐甲强, 李超, 孙雨安

(郑州轻工业学院河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002)

**摘要:** 通过加热分解钨酸制备的  $WO_3$  与  $Zn(NO_3)_2$  溶液超声分散, 制备出了掺杂  $Zn^{2+}$  的  $WO_3$  基气敏材料。研究了  $Zn^{2+}$  掺杂对  $WO_3$  气敏材料性能的影响。结果发现,  $Zn^{2+}$  掺杂  $WO_3$  基传感器对  $H_2S$  有较好的气敏性能, 在常温下对极低浓度 ( $5 \times 10^{-6}$ )  $H_2S$  也有很高的灵敏度 (56), 适量掺杂可以提高其灵敏度,  $Zn^{2+}$  掺杂  $\frac{n_{Zn^{2+}}}{n_w} = 2\%$  的  $WO_3$  基传感器的灵敏度最大, 对  $50 \times 10^{-6} H_2S$  在 200 灵敏度可达 1 800。通过 X-射线衍射仪 (XRD), 比表面测定仪 (BET) 对材料进行了表征, 比表面积范围介于 2.5 ~ 3.5  $m^2/g$  之间。结合有关理论, 对元件气敏现象及机理进行了解释。

**关键词:**  $WO_3$  基气敏材料; 掺杂; 气敏传感器;  $H_2S$ ; 室温

中图分类号: O649; TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)10-1682-04

近年来, 固体氧化物  $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$  气敏材料的研究较为活跃, 其中  $WO_3$  的研究相对较少<sup>[1-4]</sup>。 $WO_3$  气敏材料的研究最早报道是在 1967 年, 此后研究较为缓慢, 直到上世纪 90 年代, 对  $WO_3$  气敏材料研究才引起足够的重视<sup>[5]</sup>, 并且将  $WO_3$  用于  $NO_x$  和  $H_2S$  的检测<sup>[6]</sup>, 这些研究中,  $WO_3$  的工作温度都很高 (200 ~ 350 ), 工作温度高不仅造成高能

耗, 而且高的工作温度也是潜在的着火源, 具有很大的安全隐患, 从而使  $WO_3$  传感器的使用受到限制。因此, 制备、研究在低工作温度具有较高灵敏度的气敏材料一直是该领域研究者的追求目标。

掺杂往往是提高材料性能的一种有效手段。目前, 在研究  $ZnO$  和  $WO_3$  过程中, 以  $ZnO$  为主体掺杂  $WO_3$  的研究倒很常见, 但有关以  $WO_3$  为主体,

基金项目: 河南省教育厅自然科学基金资助 (2008B430027); 郑州轻工业学院博士启动基金资助 (2008BSJ012)

收稿日期: 2008-05-17 修改日期: 2008-06-28

掺杂 Zn<sup>2+</sup> 的研究还鲜见报道。为此,本文以 WO<sub>3</sub> 为主体,通过掺入 Zn<sup>2+</sup> 制备出 WO<sub>3</sub> 基气敏材料并对其气敏性能进行研究。

### 1 实验

#### 1.1 WO<sub>3</sub> 基气敏材料的制备与表征

首先将黄钨酸(分析纯)在 600 加热 2 h 分解,制备出淡黄色 WO<sub>3</sub> 原粉。然后称取一定量的 WO<sub>3</sub>,按 Zn:W 一定莫尔比(0 at %,1 at %,2 at %,5 at %,7 at %,10 at %,文中以 X-100 表示)准确称取 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。将两者混合,加少量水溶解 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,再加入一定量的无水乙醇,超声分散(59 Hz,100 % Power)1 h。将样品放入烘箱中干燥 4h,冷却至室温,得干燥粉末。将该粉末一部分用于制备气敏元件,一部分与制得的气敏元件一起在马弗炉中 600 煅烧 2 h。煅烧后的粉末样品在德国布鲁克 D8-X 射线衍射仪上进行物相表征,使用 3H-2000 型比表面积测试仪进行比表面积测试。

#### 1.2 气敏元件制备及气敏性能测试

取 1.1 中煅烧后的干燥粉末,在玛瑙研钵中加入黏合剂研磨均匀,然后涂到焊有金电极的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管上,红外灯烘干后在马弗炉中 600 煅烧 2 h,冷却,焊好加热丝(电阻值约 30 ),在老化台上 320 老化 7 d。

气敏性能测试采用静态配气法在 HWC-30A 气敏测试仪上进行。测试气体有乙醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、H<sub>2</sub>S 等。用  $S_r = R_a/R_g$  表示元件的气体灵敏度( $R_a, R_g$  分别表示元件在空气和检测气体中的电阻值)。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 WO<sub>3</sub> 及其掺杂气敏材料的表征

黄钨酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)热分解产物 XRD 如图 1 所示。经分析其产物为多晶 WO<sub>3</sub> 材料,即三斜晶相和正交晶相共存体,该结果与文献[7]报道一致。图 2 为不同 Zn<sup>2+</sup> 掺杂比例的 XRD 谱图。掺杂后,材料中的 WO<sub>3</sub> 仍然存在着两种晶相。掺杂量为 1 %时,图谱显示无新相出现,可能是掺杂量太少,ZnO 被 WO<sub>3</sub> 所包裹。掺杂量为 2 %时,开始出现 ZnWO<sub>4</sub> 的特征峰(峰 2)。当掺杂量达 10 %时,ZnWO<sub>4</sub> 的主要特征峰出现(峰 1,2,3)。在图形中位于  $2\theta = 18.906, 30.473, 30.720, 36.312, 36.434$ , 分别对应于 ZnWO<sub>4</sub> 的(100),(111),( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),(021),(002)晶面。BET 测试制得的五种物质比表面积均介于 2.5 ~ 3.5 m<sup>2</sup>/g 之间。

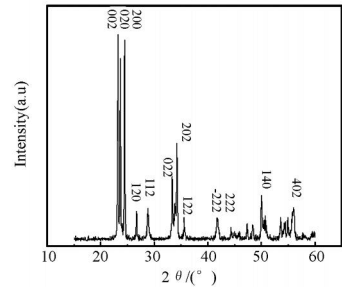


图 1 黄钨酸热分解后产物 XRD 图

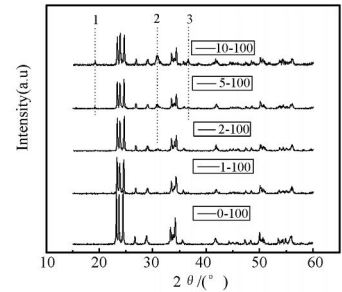


图 2 不同比例 Zn 掺杂 WO<sub>3</sub> 材料的 XRD 图

#### 2.2 元件对不同测试对象灵敏度的比较

图 3(a) ~ 3(d) 分别为元件对一定浓度的乙醇、丙酮、二甲苯、H<sub>2</sub>S 几种代表性物质在不同加热温度下的灵敏度图。结果显示,不同掺杂量的元件对不同物质的灵敏度也不一样。其中 0-100 号元件对乙醇(图 3(a))和二甲苯(图 3(c))的灵敏度最大,2-100 号元件对 H<sub>2</sub>S(图 3(d))灵敏度最高。从图 3(b)、3(c)中可以看出,随着工作温度的提高,元件灵敏度越来越大,而对乙醇却在 350 处灵敏度达最大(图 3(a));对 H<sub>2</sub>S(图 3(d))在低的工作温度下灵敏度更大,随着工作温度的提高,其灵敏度逐渐降低,在 350 处达最低,随后又有一定的增加。从局部放大图可以看出,不仅仅是 2-100 号元件对 H<sub>2</sub>S 有很高的灵敏度,其它比例的元件对 H<sub>2</sub>S 也有较大的灵敏度。说明 WO<sub>3</sub> 基敏感元件对 H<sub>2</sub>S 气体具有很好的选择性。

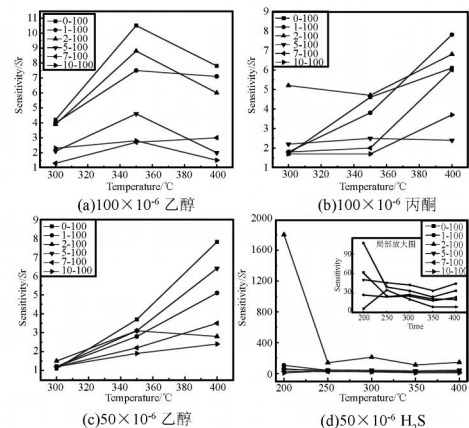


图 3 元件在不同工作温度下的灵敏度

为了考察元件对其它物质的响应,选择 2-100 号元件做为代表,测试了元件对  $50 \times 10^{-6}$  浓度  $H_2S$ ,丙酮,二甲苯,乙醇,甲醛,苯,  $500 \times 10^{-6}$  浓度 乙烯,氢气,甲烷的灵敏度。测试加热电压 5 V,回路电压为 10 V。各种物质的灵敏度及典型响应曲线如图 4 所示。

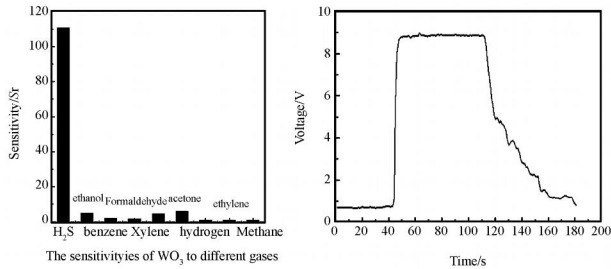


图 4 2-100 号元件对不同物质的灵敏度 (a) 及其典型响应曲线 (b)

结果显示,2%掺杂的元件对乙醇,二甲苯,丙酮有一定的响应,其灵敏度分别为 5,4.6,6.3;对甲苯,甲烷,乙烷,氢气,乙烯基本无响应;对  $H_2S$  的响应特别好,达到 110。其它几种比例的元件对这些气体的响应也表明,对  $H_2S$  有最大的响应,响应差别在一个数量级左右,充分显示了元件对  $H_2S$  气体具有很好的选择性。

2.3 对  $H_2S$  气体灵敏度随工作温度的变化

测试了  $5 \times 10^{-6}$   $H_2S$  在加热电压为 0 V,0.5 V,1.0 V,1.5 V,2.0 V,2.5 V,3.0 V,3.5 V,4.0 V,4.5 V,5.0 V,5.5 V 共 12 个档位的灵敏度,如图 5 所示。当温度达到 120 时,灵敏度达到最大值(534),随着温度的升高,灵敏度逐渐降低。其低温阶段的灵敏度也很高,在室温时(加热电压为 0 V),其灵敏度可达 56.1。

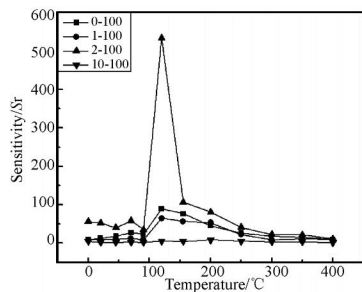


图 5 不同掺杂量的元件对  $5 \times 10^{-6}$  浓度  $H_2S$  在不同工作温度下的灵敏度

图 6 显示了在不同加热电压下 2-100 号元件对  $100 \times 10^{-6}$   $H_2S$  气体的气敏行为。曲线表明:元件在各种加热温度下对  $H_2S$  响应时间都很快,在 4.5 V 以上有较好的回复性能,而随着加热电压的降低,回复变得越来越难。图 7 显示了室温条件下响应后再在 5 V 加热电压下加热并抽气可以达到很好的回复效果。

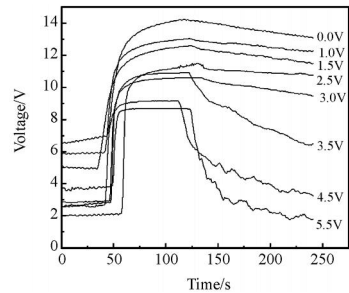


图 6 不同加热电压条件下 2-100 号元件的响应恢复曲线

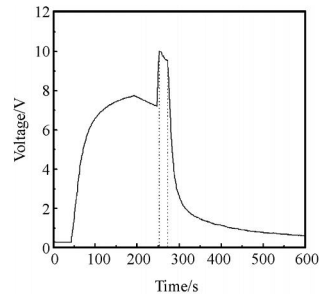
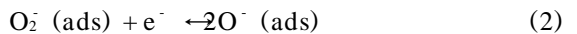


图 7 脱附过程中提高加热电压后的恢复曲线

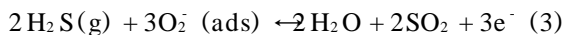
2.4 气敏机理解释

制备的  $WO_3$  在高温烧结时会脱去少量晶格氧形成  $WO_{3-x}$  (n 型半导体)。当元件在空气中工作时,材料表面吸附空气中的氧,随着工作温度的增加,会形成  $O_2^-$  或  $O^-$  等离子,反应过程如式 (1) 和式 (2)<sup>[8]</sup>:

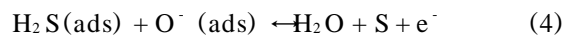


吸附氧离子的形成,减少了材料中的电子浓度,从而使半导体的电阻变大。

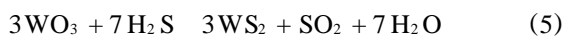
当元件接触到  $H_2S$ ,在低温时,发生如下式 (3) 反应<sup>[9]</sup>:



在高温时,发生如下式 (4) 反应:



从上面的反应我们可以看出,在低温时释放出来的自由电子比在高温释放出来的自由电子多,从而使得  $WO_3$  元件在低温时的灵敏度比在高温时的灵敏度高。除此之外,还会发生如式 (5) 的反应:



反应中生成了  $WS_2$ ,使得 W 由  $W^{6+}$  变成了  $W^{4+}$ ,释放出来的电子进入了导带,从而增加了元件的导电性,提高了灵敏度。在室温工作时响应时间很长,就是因为  $O_2^-$  与  $H_2S$  的反应速率很慢;长的恢复时间是因为  $H_2S$  脱附不完全,脱附之后,元件又暴露在低浓度的  $H_2S$  氛围中,这样就存在一个吸附与脱附同时进行的过程,当吸附速率大于脱附速率时,元件将永远恢复不了。这种现象在低浓度时尤其明显,

通过改变元件的工作温度,即改变脱附速率,会改变这种现象。图 7 证实了这一点。

对 H<sub>2</sub>S 的气敏测试表明:WO<sub>3</sub> 对乙醇、苯、甲苯等是一种简单吸附-脱附行为,而对 H<sub>2</sub>S 不仅有吸附-脱附行为,还有反应行为,最终导致了对 H<sub>2</sub>S 良好的气敏行为。

### 3 结论

将黄钨酸直接加热分解,得到了三斜晶相和正交晶相共存的 WO<sub>3</sub>。将 WO<sub>3</sub> 加入 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的溶液中制备了 Zn<sup>2+</sup> 掺杂的 WO<sub>3</sub> 气敏材料。通过掺杂可以改变 WO<sub>3</sub> 气敏元件的灵敏度和选择性。掺入 Zn<sup>2+</sup> 后能极大的提高元件对 H<sub>2</sub>S 的灵敏度,当掺杂量摩尔比  $\frac{n_{Zn^{2+}}}{n_w}$  为 2% 时,灵敏度达最大,对  $50 \times 10^{-6}$  H<sub>2</sub>S 的灵敏度最高可达 1 800。制备的元件在常温下对极低浓度的 H<sub>2</sub>S 也有很高的灵敏度,室温时对  $5 \times 10^{-6}$  H<sub>2</sub>S 的灵敏度达 56。结合普适响应机理和反应机理对实验中所制备的元件对 H<sub>2</sub>S 的气敏行为进行了解释。

#### 参考文献:

[1] Vaezi M R, SnO<sub>2</sub>/ZnO Double-Layer Thin Films: A Novel E-

conomical Preparation and Investigation of Sensitivity and Stability of Double-Layer Gas Sensors[J]. Materials Chemistry and Physics,2008,110(1):89-94.

[2] Mukta V. Vaishampayan, Rupali G. Deshmukh, Pravin Walke, et al. Fe-Doped SnO<sub>2</sub> Nanomaterial: A Low Temperature Hydrogen Sulfide Gas Sensor[J]. Materials Chemistry and Physics,2008,109(2-3):230-234.

[3] Yanbai Shen, Toshinari Yamazaki, Zhifu Liu, et al. Porous SnO<sub>2</sub> Sputtered Films with High H<sub>2</sub> Sensitivity at Low Operation Temperature[J]. Thin Solid Films,2008,516(15):5111-5117.

[4] Chunqiao Ge, Zikui Bai, Mulin Hu, et al., Preparation and Gas-Sensing Property of ZnO Nanorod-Bundle Thin Films[J]. Materials Letters,2008,62(15):2307-2310.

[5] 徐甲强,牛新书,刘艳丽,WO<sub>3</sub> 纳米微粒的制备及气敏特性研究进展[J]. 功能材料,2002,33(1):33-35.

[6] 尹英哲,胡明,冯有才,三氧化钨纳米薄膜制备与气敏性能的研究[J]. 传感技术学报,2007,20(11):2361-2363.

[7] 魏少红,张岩,牛新书,WO<sub>3</sub> 纳米材料的 H<sub>2</sub>S 气敏特性[J]. 化学研究与应用,2004,16(3):377-380.

[8] 刘海峰,彭同江,孙红娟,气敏材料敏感机理研究进展[J]. 中国粉体技术,2007,4:42-45.

[9] Fruhberger B, Grunze M, Dwyer D J. Surface Chemistry of H<sub>2</sub>S-Sensitive WO<sub>3</sub> Films[J]. Sens Actuators,1996,B(31):167-174.



桂阳海(1975-),博士,副教授,郑州轻工业学院硕士生导师;主要从事教学和功能材料的制备及其性能研究方面的工作,目前重点研究功能纳米材料的制备及其在气敏传感器、光催化和锂离子电池方面的应用。近年来,已在国内外专业期刊公开发表论文 30 余篇,10 余篇被 SCI、EI 收录,yhgui@zzuli.edu.cn