

H₂S 气敏材料研究进展*

方国家^{1,2,3} 刘祖黎² 吉向东³ 姚凯伦^{1,2}

¹(华中理工大学激光技术国家重点实验室 武汉 430074)

²(华中理工大学物理系 武汉 430074)

³(襄樊学院物理系信息与功能材料研究室 襄樊 441053)

摘 要

本文综述了固体电解质、氧化物半导体(体材、厚膜、薄膜)型 H₂S 气敏材料的研究进展及其应用. 特别介绍了常温薄膜型 H₂S 气敏材料的最新研究动态.

关 键 词 H₂S 气敏材料, 薄膜型, 常温化

分 类 号 TN 304

1 引言

传感技术是现代技术科学的重要组成部分, 是现代信息技术中测量技术的主要技术之一, 在国民经济各部门以及科学技术的发展中正起着越来越重要的作用. 气敏传感技术是将被测气体的成分与含量转变为可进行检测的信息, 利用物理或化学效应引起电阻、电位、电容、频率等变化而实现检测功能. 近年来微电子技术、集成组装技术、新工艺、新原理不断涌现, 气敏元件及传感器的性能逐步提高, 应用领域也越来越广. 随着经济及科技的发展, 各行业各领域对气敏传感器也提出了更高、更新的要求, 大力发展气敏传感技术刻不容缓.

H₂S 气体是广泛存在于石油、化工生产过程中的一种极毒气体. 某些矿床中 H₂S 气体的含量与其矿床类型相关^[1], H₂S 气体的含量可作为寻找矿床的标志之一. 石油液化气中含有一定量的 H₂S, 易造成石油液化气储罐失效(国家规定石油液化气中 H₂S 含量不能超过 340ppm^[2]). 因而在矿床及石油天然气勘探, 在化工生产、电力系统安全检测、大气环境控制等过程中急待开发能够检测微量 H₂S 气体的有效方法. H₂S 气敏传感器还可以作为呼吸检查器应用于临床医学过程^[3]. 因而研究并开发出对 H₂S 气体具有选择性传感、快速响应恢复、低工作温度的传感器, 特别是常温薄膜型传感器具有广阔的应用前景和极好的经济效益和社会效益(环境控制).

2 H₂S 气敏材料的研究现状

2.1 固体电解质型 H₂S 气敏材料

* 1997-11-17 收到初稿, 1998-01-13 收到修改稿

湖北省教委资助的重点科研项目

M Gauthier 及 A. Chamberland 等人制备了 K_2SO_4 固体电解质型 H_2S 气敏材料^[4], 利用 Pt 作为测量电极, Ag/Ag^+ 作为参比电极, 测量电势差 (EMF) 随气氛浓度的变化, 但其工作温度极高 ($820^\circ C$). F. M. Sutherland, T. H. Etsell 等人^[5] 采用稳定化的氧化锆作为电解质, 辅助以 CaO 可测量电势差与 H_2 中 H_2S 气体浓度的关系, 但不能检测正常气氛下 H_2S 的含量. 日本九州大学 Norio MIURA, Yongtie YAN, Geyu LU(卢革宇) 等人^[6,7] 采用钇稳定的二氧化锆 (YSZ) 作为电解质, Pt 作为参比电极 (需始终与大气相通), YSZ 上涂上一层 WO_3 敏感厚膜作为敏感电极, 形成 Pt/YSZ/ WO_3 (Pt) 的形式, 可测量电势差与 H_2S 气体浓度 (0.2~25ppm) 的关系, 其选择性较好, 灵敏度较高, 但工作温度高达 $400^\circ C$. 所采用的 Pt 线、Pt 浆价格较昂贵. 对于几个 ppm 的 H_2S 90% 的响应时间需 2~3min, 恢复时间约 20min, 响应恢复时间太长了.

2.2 氧化物半导体型 H_2S 气敏材料

氧化物半导体型 H_2S 气敏材料有烧结型体材、厚膜型和薄膜型.

2.2.1 烧结型体材及厚膜型

2.2.1.1 0.5wt% Au- WO_3 厚膜

日本 TOTO Ltd 公司 Masami Ando, Seiichi Suto 等人^[8] 制备了 0.5wt% Au 掺杂的 WO_3 厚膜型材料, 其在 $300^\circ C$ 下对 H_2S 及 CH_3SH 有极好的灵敏度, 可测量 20ppb 的 H_2S 和 30ppb 的 CH_3SH . 0.5wt% Au- WO_3 元件在 $300^\circ C$ 下对 100ppb H_2S 的响应时间为 2min, 恢复时间为 3min; 对 20ppb H_2S 响应时间为 2.5min. 0.5wt% Au- WO_3 元件对 CH_3SH 的响应时间与 H_2S 差不多.

2.2.1.2 CuO-SnO₂ 厚膜型及体材型 H_2S 气敏材料

日本九州大学, 著名气敏传感器专家 Noboru Yamazoe 教授领导的研究组研制的 CuO 掺杂的 SnO_2 H_2S 气敏元件^[9,10] 采用无机盐 $SnCl_4$ 及 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 等为原料, 所得 5wt% CuO-SnO₂ 气敏元件, 在 $200^\circ C$ 工作温度下, 对 H_2S 气体具有极好的灵敏度. 对 50ppm H_2S 气体灵敏度达 35000, 选择性较好, 但响应恢复时间较长, 分别为 7min 和 1min. 其基本机理是, 由于 CuO 的掺杂, CuO 晶粒与 SnO_2 晶粒之间形成了异质 P-N 结, 从而元件电阻很高 ($200^\circ C$ 、 $10^9 \Omega$), 通入 H_2S 气体后, H_2S 气体会与 CuO 发生反应: $CuO + H_2S \rightarrow CuS + H_2O$ 由于 CuS 导电性较好, 故元件整体电阻大大降低 ($200^\circ C$, 对 50ppm H_2S), 为 $8.5 \times 10^4 \Omega$, 从而表现出高灵敏度.

随后他们为了改善元件的响应恢复特性, 对 CuO 掺杂量及工作温度对元件灵敏度及响应恢复特性的影响进行了深入研究^[11]. 研究表明, 对于低浓度 (1~10ppm) H_2S 气体, 灵敏度随 CuO 掺杂份量 (CuO/单位表面积 SnO_2) 的减小而降低, 但响应时间随 CuO 掺杂量的减小而缩短. 权衡各方面的因素, 适当降低 CuO 掺杂份量 (如 0.42wt%), 工作温度降为 $160^\circ C$, 有利于提高响应速率, 而同时保证有足够的气敏灵敏度.

2.2.1.3 掺杂 SnO_2 及 ZnO 体材

著名传感器专家, 吉林大学孙良彦教授领导的研究组对 H_2S 气敏材料也进行了深入的研究^[12~14]. 研究表明: (1) SnO_2 元件相对于 ZnO 元件, 可在较低的工作温度下具有最大灵敏度. 功耗较小, 但对 H_2S 气体的响应恢复时间较长 (对 10^{-5} (10ppm), 最佳响应时间为 1min, 恢复时间为几 mins). (2) ZnO 元件相对于 SnO_2 元件, 灵敏度有所提高, 响应恢复时间明显缩短 (对 10^{-5} , 响应时间 <20s, 恢复时间约 30~40s), 选择性提高. (3) 进一步选择不

同的掺杂剂,例如 Tl_2O_3 掺杂的 ZnO 元件,对 H_2S 的灵敏度得到进一步提高,而对其它气体灵敏度较低,从而提高了选择性.

电子部第四十九所王洪丽、于灵等^[15]研制了 CeO_2 、 Tl_2O_3 掺杂的 ZnO 元件,该元件对 H_2S 呈现较好的灵敏度、选择性和快速响应,但元件工作时需一定的加热功率 (0.4W).

2.2.1.4 CuO-SnO_2 半导体陶瓷

徐毓龙,周晓华等人研究了 CuO-SnO_2 半导体陶瓷气敏机理及其对 H_2S 的气敏性能^[16].

2.2.1.5 $\text{SnO}_2(\text{Ag}、\text{Al}_2\text{O}_3)$ 厚膜

芬兰 A. Harkoma-Mattila, V. Lantto 等人研究了不同的加热模式 (恒定加热和脉冲式加热) 对 Ag 及 Al_2O_3 掺杂 SnO_2 厚膜型 H_2S 气敏材料的灵敏度,响应恢复特性及选择性的影响^[17]. 研究表明,脉冲式加热有利于缩短响应恢复时间. 而恒定加热模式元件对 H_2S 气体的选择性较好.

2.2.2 薄膜型

薄膜型元件由于其便于微型化、集成化,易于实现自动控制,正受到世界各国所重视. 对于 H_2S 薄膜型元件,研究人数呈上升趋势.

2.2.2.1 WO_3 薄膜

D. J. Smith, J. F. Vetelino 等人^[18]采用射频或直流溅射沉积 WO_3 薄膜,研究了未热处理和经热处理的 Au-WO_3 薄膜在 200°C 下对 H_2S 的气敏性能,热处理提高了 Au-WO_3 薄膜对 H_2S 的气敏灵敏度,并缩短了响应恢复时间,可测量 ppm 级 H_2S ,对 10 ppm H_2S ,响应恢复时间约为 2~3min. 所得 WO_3 薄膜具有稳定性、选择性好、高灵敏度等优点.

2.2.2.2 液延生长热氧化 (RGTO) $\text{SnO}_2(\text{Pt})$ 薄膜

意大利 Brescia 大学 G. Sberveglieri 等人^[19]采用液延生长热氧化 (RGTO) 技术制备了 SnO_2 及 $\text{SnO}_2(\text{Pt})$ 薄膜,在 230°C 工作温度下, $\text{SnO}_2(\text{Pt})$ 薄膜对 H_2S 气体具有较高的灵敏度 (10ppm, 90) 和较好的选择性. 对 1ppm H_2S 气体,响应恢复时间分别为 20s 和 80s.

2.2.2.3 Sol-derived SnO_2 薄膜

日本 D. J. Yoo, J. Tamaki(N. Yamazoe 组) 等人^[20]以 SnCl_4 为原料,采用 NH_4HCO_3 作为沉淀剂,通过去离子水清洗,在饱和水蒸汽下、 200°C 水热处理得到 SnO_2 溶胶 (Sol),匀胶烧结得到 SnO_2 薄膜. 研究表明,烧结温度对气敏灵敏度有较大影响. 如图 1 所示,对于在石英玻璃上沉积的薄膜,热处理温度在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 之间时,随着热处理温度升高,灵敏度下降,高于 700°C 后,灵敏度大大提高, 800°C 达到最佳;对于在多孔 alumina 基底上的沉积膜, 600°C 时灵敏度最低, 700°C 达到最佳. 对 0.1ppm H_2S 气体,在 200°C 工作温度下灵敏度可达到 4 倍.

日本 TOTO Ltd 公司 Masami Ando, Seiichi Suto 等人采用水热溶胶浸湿涂膜,得到 SnO_2 薄膜^[21]. 该 SnO_2 薄膜在 160°C 工作温度下,对 5ppm H_2S 气体灵敏度高达 400,但恢复时间较长. 200°C 以上工作温度,虽然气敏灵敏度有所下降,但响应恢复过程变得可以被接受. 单层膜灵敏度最高. 他们采用氮吸附方法测量了不同温度热处理的薄膜的气孔率及气孔大小分布,发现烧结的薄膜气孔率较大,而且气孔较大 (5~50nm),如图 2 所示. 他们认为大量的较大气孔 (无 $<3\text{nm}$ 的小气孔) 的存在导致了 700°C 热处理的薄膜具有较快的响应恢复特性和高的灵敏度^[22].

2.2.2.4 常温薄膜型 H_2S 气敏材料及气敏机理

2.2.2.4.1 $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$

我们首次报道了 $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ 薄膜在常温下对 H_2S 的气敏性能^[23,24]. 以 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主体原料, 金属醇盐 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 为掺杂剂, 采用 Sol-Gel 工艺制备了不同 ZrO_2 掺杂量的 SnO_2

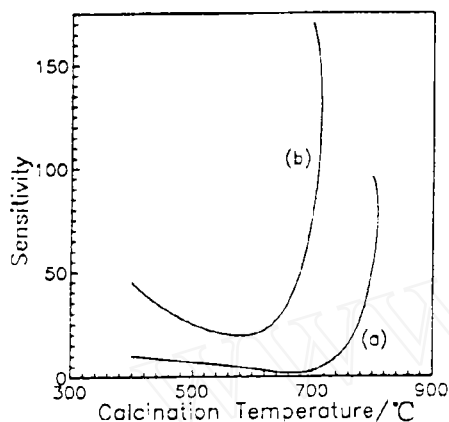


图 1 SnO_2 薄膜对 H_2S 的灵敏度与烧结温度的关系 (工作温度为 200°C)

Fig. 1 Effect of calcination temperature on sensitivity to 1.5ppm H_2S at 200°C

SnO_2 thin film formed on (a) quartz; (b) alumina

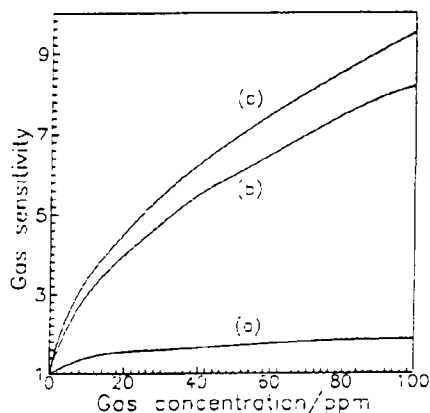


图 3 SnO_2 及其掺杂薄膜在常温 (20°C) 下对 H_2S 的灵敏度与 H_2S 气体浓度的关系

Fig. 3 Gas sensitivity of thin films to H_2S gas concentration at room temperature (20°C)

(a) Pure SnO_2 ; (b) $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$; (c) $\text{SnO}_2\text{:Ce}$

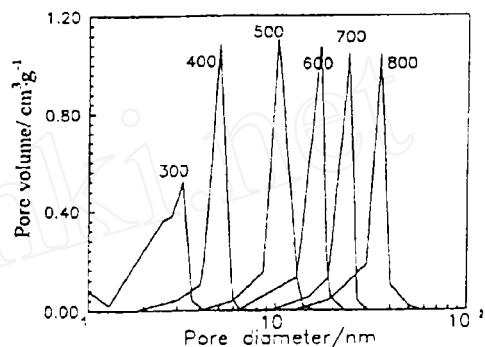


图 2 不同温度烧结的 SnO_2 粉末样品的气孔大小分布

Fig. 2 Pore size distributions of the SnO_2 powder samples calcined at various temperatures($^\circ\text{C}$)

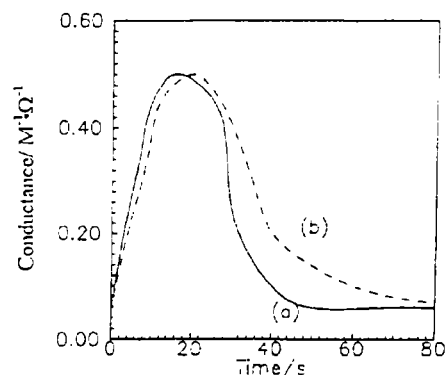


图 4 $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ (a) 及 $\text{SnO}_2\text{:Ce}$ (b) 在常温 (20°C) 下对 H_2S 气体的响应恢复特性

Fig. 4 Response and recovery behaviours of $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ (a) and $\text{SnO}_2\text{:Ce}$ (b) to 50ppm H_2S at room temperature (20°C)

薄膜. 发现 1mol% ZrO_2 掺杂的 SnO_2 薄膜, 在常温下对 H_2S 气体具有较好的灵敏度 (如图 3 曲线 (b) 所示) 和响应恢复特性 (如图 4 曲线 (a) 所示)(对 50ppm H_2S , 灵敏度为 6, 响应时间为

15s, 恢复时间约为 25s). 50°C 左右灵敏度最高, 110°C 以上出现了灵敏度的高温截止现象.

2.2.2.4.2 CuO-SnO_2

在材料制备过程中, 一般的溶胶-凝胶工艺主要以金属醇盐为主体原料来制备粉料和薄膜, 而金属醇盐成本高, 不易合成, 不利于产业化, 我们采用无机盐代替金属醇盐, 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 首次获得了 CuO 掺杂的 SnO_2 纳米晶粉料^[25,26]. 将 Sol-Gel 工艺所得纳米粉料制成靶材, 采用 PLD 工艺制膜, 成功地制备了具有高 a 轴 (200) 取向生长的 CuO-SnO_2 薄膜^[27], 该薄膜在常温下对 H_2S 气体具有较好的响应恢复性能和一定的气敏灵敏度^[28].

2.2.2.4.3 $\text{SnO}_2:\text{Ce}$

以无机盐 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为原料, 采用 Sol-Gel 工艺, 得到 Ce 掺杂的 SnO_2 薄膜, $\text{SnO}_2:\text{Ce}$ Sol-Gel 膜在常温下对 H_2S 气体具有很好的气敏灵敏度和响应恢复性能^[29]. 其对 H_2S 气体的气敏特性与 $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ 薄膜对 H_2S 气体的气敏特性相似 (如图 3 曲线 (c) 和图 4 曲线 (b) 所示).

2.2.2.4.4 常温气敏机理

对于 SnO_2 薄膜气敏机理的研究, 大多是定性和半定量的, 而且都讨论的是高工作温度情形, 不适用于常温. 我们根据实验总结的气敏规律, 提出了常温下 $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ 薄膜对 H_2S 气敏机理模型, 并进行了定量计算, 所得理论结果与实验结果相符^[30]. 特别是对于响应恢复过程所得出的定量分析公式未见他人报道. 对于恢复过程给出了恢复时间与待测气体浓度、空气中氧浓度的定量关系式.

3 讨论

纵观多篇研究论文, 国外对于 H_2S 气敏材料的研究已接近实用化阶段, 如日本已研制成小型便携式的呼吸检查器^[3], 其重量仅为 73 克. 常温薄膜型 H_2S 气敏材料未发现有人报道, 未达到实用化阶段.

目前存在的主要问题是高灵敏度 (对低浓度)、常温化、快速响应恢复未能同时满足. 现存的 H_2S 气敏材料对于 ppm 量级已足够灵敏, 但大多数对于超低浓度 (如低于 100ppb) 灵敏度不够. 在某些安全监测、临床医学应用方面, 要求传感器灵敏程度要达到一般动物器官的灵敏程度, 即对 ppb 量级的 H_2S 要有足够的灵敏. 大多数 H_2S 气敏材料工作时需加热, 工作温度较高, 这不仅耗能, 也是一个不安全因素. 我们报道了常温化的 H_2S 气敏薄膜材料, 但对于低浓度 ($<0.1\text{ppm}$) 其灵敏度有待提高. 对 H_2S 气体实施实时监测, 相应的传感材料必须响应恢复时间很短. 现有的 H_2S 气敏材料, 某些灵敏度较高^[8~11,18], 但响应恢复时间太长 (几分钟), 某些响应恢复时间短, 但其灵敏度不够^[23,24,29] (对低浓度) 或工作温度较高^[12~15].

对于上述问题, 笔者认为可从以下两个方面着手解决:

(1) 开发常温化、高灵敏度、快速响应恢复的薄膜型新材料, 或对现已研制成的常温薄膜型 H_2S 气敏材料, 在保证常温、快速响应恢复、高选择性前提下, 通过改变掺杂或工艺条件, 逐步提高其灵敏度或对于灵敏度高的材料^[18], 在保证足够的灵敏度, 较好选择性的前提下, 通过改变掺杂或工艺条件逐步降低其工作温度, 缩短响应恢复时间.

(2) 找出灵敏度、选择性、响应恢复特性与材料微观结构间的相互关联机制, 从而达到

控制微观结构,改善气敏性能的目的. Yamazoe N 教授已阐明了晶粒大小和添加剂对气敏体微观结构和性能的影响^[31]. 文献[20~22]的研究结果表明,材料的气敏性能与其微孔结构密切相关,与材料的制备方法相关. Sol-Gel 工艺以其液相合成等优点,所得材料中易形成较大孔径的微孔,因而具有独特的气敏性能^[23~30].

参 考 文 献

- 1 肖志峰, 欧阳自远, 卢焕章. 科学通报, 1993, **38** (24): 2237-2275
- 2 郭久柱, 侯振文. 材料科学与工艺, 1994, **2** (1): 81-85
- 3 Nakahara T, Koda H. In: Chemical Sensor Technology, Ed. Yamazoe N., Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam, 1991, **3**: 19-31
- 4 Gauthier M, Chamberland A. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124** (10): 1579-1583
- 5 Sutherland F M, Etsell T H, Eastman C D. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**: 68-74
- 6 Yan Yongtie, Miura Norio, Yamazoe N. *Chemistry Letters*, 1994, 273 (9): 1753-1756
- 7 Miura N, Yan Yongtie, Lu Geyu, et al. *sensors and Actuators B*, 1996, **34** (2-3): 367-372
- 8 Ando M, Suto S, Suzuki T, et al. *Chem. Lett.*, 1994, **266** (2): 335-338
- 9 Maekawa T, Tamaki J, Miura N, et al. *chemistry Letters*, 1991, **232** (4): 575-578
- 10 Tamaki J, Maekawa T, Miura N, et al. *Sensors and Actuators B*, 1992, **9** (3): 197-203
- 11 Maekawa T, Tamaki J, Miura N, et al. *J. Mater. Chem*, 1994, **4** (8): 1259-1262
- 12 全宝富, 董慧燕, 孙良彦. 传感器技术, 1993, **12** (4): 42-45
- 13 全宝富, 沈艳宾, 卢革宇, 孙良彦. 吉林大学自然科学学报, 1993, (3): 77-80
- 14 全宝富, 孙良彦. 传感技术学报, 1996, **9** (4): 27-31
- 15 王洪丽, 于 灵. 郑州轻工业学院学报, 1994, **9** (51): 125-127
- 16 周晓华, 徐毓龙, 曹全喜. 功能材料, 1995, **26** (1): 32-35
- 17 Harkoma-Mattila A, Rantala T S, Lantto V, et al. *Sensors and Actuators B*, 1992, **6** (1~3): 248-252
- 18 Smith D J, Velelino J F, Falconer R S, et al. *Sensors and Actuators B*, 1993, **13** (1~3): 264-268
- 19 Sberveglieri G, Gropelli S, Percgo C. *Sensors and Actuators B*, 1993, **15** (1~3): 86-89
- 20 Yoo D J, Tamaki J, Park S J, et al. *J. Mater. Sci. Letts.*, 1995, **14** (19): 1391-1393
- 21 Ando M, Suto S, Miura N, et al. *J. Mater. Chem.*, 1994, **4** (4): 631-633
- 22 Ando M, Suto S, Miura N, et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan (Japanese Version)*, 1996, **104** (5): 409-414
- 23 FANG Guouia, LIU Zuli, et al. *Physica Status Solidi A*, 1996, **156** (1): 81-85
- 24 方国家, 刘祖黎, 姚凯伦 (FANG Guo-Jia et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (1): 59-64
- 25 FANG Guojia, LIU Zuli, et al. *Physica Status Solidi A*, 1996, **156** (1): 15-22
- 26 方国家, 刘祖黎等 (FANG Guo-Jia, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (3): 537-541
- 27 方国家, 刘祖黎等 (FANG Guo-Jia et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (4): 653-657
- 28 方国家, 刘祖黎等. 激光与光电子学进展, 1996, **7**: 121
- 29 方国家, 刘祖黎等. 中国稀土学报, 1997, **15** (1): 11-15
- 30 方国家, 刘祖黎, 张 杰, 姚凯伦, 材料研究学报, 1997, **11** (4): 357-362
- 31 Yamazoe N, et al. *Sensors and Actuators B*, 1991, **3** (1~2): 147-151

Research Progress on H_2S Gas Sensing Materials

FANG Guo-Jia^{1,2,3} LIU Zu-Li² JI Xiang-Dong³ YAO Kai-Lun^{1,2}

¹(State Key Lab of Laser Tech., Huazhong Univ. of Sci. & Tech. Wuhan 430074 China)

²(Dept. of Physics, Huazhong Univ. of Sci & Tech. Wuhan 430074 China)

³(Information and Functional Materials Research Group, Dept. of Physics, Xiangfan College
Xiangfan 441053 Chian)

Abstract

The application of H_2S gas sensing materials and research progress on H_2S gas sensing materials in the form of solid electrolytes and semiconductive oxides (sintered block, thick film and thin film) were reviewed in this paper, and the latest development of room temperature H_2S gas sensing thin films was discussed especially.

Key words H_2S gas sensing materials, thin film type, room temperature operating