

文章编号: 1000-324X(2003)04-0782-05

SiO₂-WO₃ 纳米粉体的合成及其气敏特性

牛新书¹, 魏少红², 许亚杰¹, 蒋 凯¹

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省高等学校环境科学与工程重点学科开放实验室, 新乡 453002, 2. 安阳师范学院化学系, 安阳 455000)

摘 要: 采用化学沉淀法制备了 $x\text{wt}\%\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ($x=0,3,5,10,15$) 粉体材料, 利用 X 射线衍射仪、透射电镜等测试手段分析了材料的微观结构, 探讨了掺杂量、元件工作温度与 WO₃ 气敏性能的关系. 研究发现: SiO₂ 的掺杂提高了 WO₃ 粉体材料对 H₂S 气体的灵敏度, 其中掺杂量为 5% 的烧结型气敏元件在 180°C 下对 H₂S 气体有较高的灵敏度和选择性; 本文还对 WO₃ 的 H₂S 气敏机理进行了探讨.

关 键 词: 三氧化钨; 气敏材料; 化学沉淀法; 硫化氢

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

H₂S 气体是广泛存在于石油、化工生产过程中的一种剧毒气体, 工业上, H₂S 在空气中允许的最大质量浓度是 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\approx 7\times 10^{-4}$, 体积分数). 随着经济和科技的发展, 各行业对 H₂S 气敏传感器的需求在增大, 要求在提高, 矿床及石油天然气勘探、化工生产、电力安全检测、大气环境控制及临床医学等领域都急待开发能够检测微量 H₂S 气体的有效方法^[1,2]. WO₃ 材料用于检测 H₂S 气体的研究开始于 1990 年^[3], 当时 Barret 等报道由 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解制备的 WO₃ 对体积分数为 0.005% H₂S 在 469K 时有较高的灵敏度, 不过响应时间较长 (达稳定阻值 90% 的响应时间为 7~8min), 这一成果的发表推动了 WO₃ 基气敏材料的发展, 与此同时, H₂S 与 WO₃ 相互作用的表面化学研究也取得了进展. 近年来的一些研究表明, 通过掺杂金属离子及控制材料的微观结构可改善材料的气敏性能^[4,5]. 本实验采用化学沉淀法制备了 $x\text{wt}\%\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ($x=0,3,5,10,15$) 系列纳米粉体, 研究了掺杂量和工作温度对元件气敏性能的影响, 从中得出该合成方法下的最佳掺杂量和最佳工作温度, 并进一步探讨了 WO₃ 的气敏机理.

2 实验

2.1 仪器与试剂

主要仪器: 德国布鲁克 D8-X 射线衍射仪; 日本电子公司 JEM-100SX 型透射电子显微镜; 河南汉威电子有限公司 HWC-30A 汉威气敏元件测试系统; 天津卫东电炉厂 RJX-5-13 型马弗炉; 上海司乐仪器厂 85-2 型恒温磁力搅拌器.

收稿日期: 2002-07-01, 收到修改稿日期: 2002-10-08

基金项目: 河南省杰出青年科学基金 (0012); 河南省自然科学基金 (004030300)

作者简介: 牛新书 (1954-), 男, 教授. E-mail: Xuyajie2002@yahoo.com

主要试剂: 钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]\text{H}_2\text{O}$ (化学纯); 硅酸乙酯 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (分析纯); 无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (分析纯); 盐酸 HCl (分析纯).

2.2 WO_3 气敏材料的制备

在一定量的钨酸铵中加去离子水, 加热至 60°C 使其溶解, 在此条件下将正硅酸乙酯、无水乙醇、盐酸按比例混合加入钨酸铵溶液中, 不断搅拌, 形成黄色沉淀, 过滤、洗涤、烘干放置于马弗炉中在 600°C 高温下煅烧 5h, 自然冷却, 经研磨得到沉淀法制备的不同掺杂量 ($x=0, 3, 5, 10, 15\text{wt}\%$) 的 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 气敏粉体材料.

2.3 WO_3 气敏元件的制作及性能测试

气敏元件按传统方式制成烧结型旁热式结构, 烧结条件为 600°C , 1h; 老化条件为 320°C 240h. 气敏性能的测试采用静态配气法, 测试气体有 H_2S 、 NH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、丙酮、汽油、甲苯等, 元件的加热电压可在较大范围内调节, 负载电阻为可换插卡式, 定义元件的灵敏度 $S = R_a/R_g$, R_a 、 R_g 分别为元件在空气和被测气体中的电阻.

3 结果和讨论

3.1 WO_3 气敏材料的表征

图 1 给出了沉淀法制备的纯 WO_3 粉体的 XRD 图谱, 经分析得知, 纯 WO_3 粉体中存在两种晶相, 单斜晶相与三斜晶相 (JCPDS71-2141 和 JCPDS83-0949) 它们都是以 ReO_3 为基

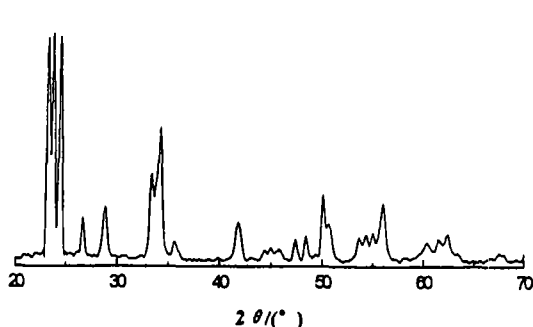


图 1 纯 WO_3 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of pure WO_3 powders

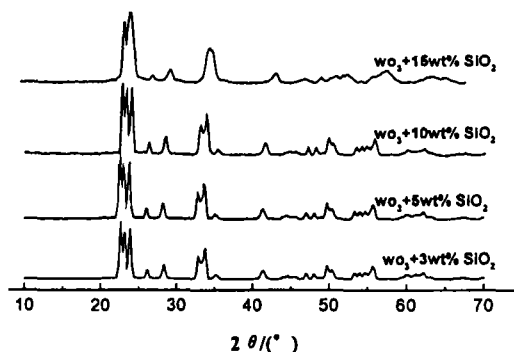


图 2 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 粉体的 XRD 叠加谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ powders

表 1 由 Sherrer 公式计算的晶粒尺寸与 SiO_2 含量的关系

Table 1 Grain size vs SiO_2 concentration calculated by Sherrer formula

SiO_2 content/wt%	0	3	5	10	15
Grain size/nm	42.28	32.12	31.19	29.37	21.34

础稍微扭曲后形成的结构^[6]. 图 2 为不同掺杂量 WO_3 粉体的 XRD 叠加图谱, 比较 $2\theta=22\sim 25^\circ$ 范围内最强峰的相对强度可以看出 3、5、10wt% $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 粉体的最强峰在左边, 而 15wt% $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 粉体的最强峰已移至右侧, 说明掺杂量不同, SiO_2 在 WO_3 晶格内的分布不同, 当掺杂量增加到一定程度时, WO_3 的结合状态发生了变化, 出现一定的定向性. 表 1 给出了由 Sherrer 公式计算的不同掺杂量粉体的晶粒尺寸的大小, 由表可以看出, 掺杂有 SiO_2 的晶粒比纯 WO_3 晶粒尺寸有所减小, 由于晶粒尺寸的减小, 15wt% $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 粉体的 XRD 图谱已有了一定的宽化现象.

图 3 中 (a)、(b) 分别为纯 WO_3 粉体及掺杂比例为 5wt% SiO_2 - WO_3 粉体的 TEM 照片, 放大倍数为 5 万倍, 由图可看出, 纯 WO_3 粉体的平均粒径大约为 44nm, 5wt% SiO_2 - WO_3 粉体的平均粒径为 32.5nm, 其粉体粒径较纯 WO_3 粉体粒径小, 粒度均匀, 这与 X 射线衍射图谱的结论是一致的。

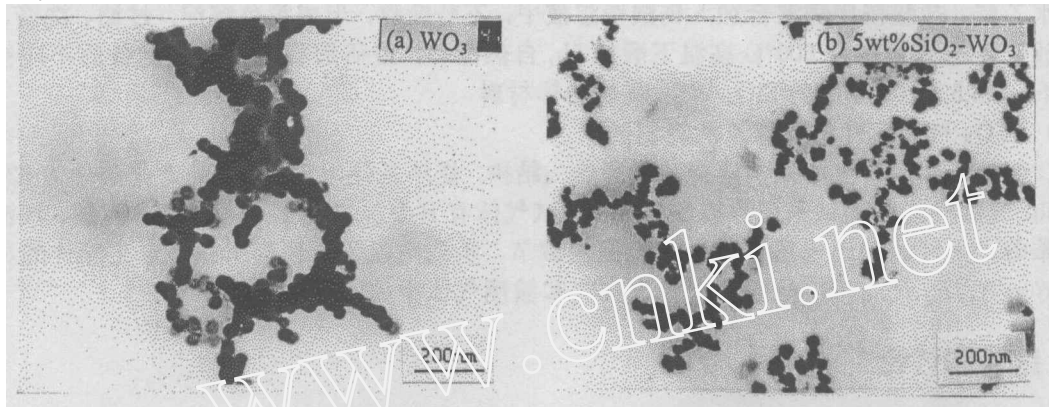


图 3 SiO_2 - WO_3 粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of SiO_2 - WO_3 powders

3.2 掺杂量及工作温度对气敏元件灵敏度的影响

元件对被检测气体的灵敏度与材料掺杂量及工作温度都有密切关系^[7]. 本实验测试了不同温度条件下, 不同掺杂量的气敏元件对体积分数为 0.005% H_2S 气体的灵敏度, 实验结果如图 4 所示. 由图可知, 在温度条件相同的情况下, 掺杂有 SiO_2 的气敏元件均比纯 WO_3 气敏元件对 H_2S 气体的灵敏度有所提高, 其中, 掺杂量为 5% 时, 增敏现象最为突出, 元件灵敏度是同等温度条件下其它元件的 3~7 倍. 这是由于添加适量的 SiO_2 抑制了晶粒的生长, 减小了粉体粒径, 增大了比表面积, 对提高材料的气敏性能十分有利. 但随着掺杂量的增加, 会有部分 SiO_2 分布在 WO_3 晶粒表面 (由于量很少, X 衍射谱中不明显), 阻碍了晶粒表面对被测气体的吸附-解吸过程, 因而影响了材料的气敏性能. 因此综合表 1、图 4 可以看出, 尽管掺杂量为 10%、15% 时粉体粒径比掺杂量为 5% 时小, 但其气敏性能却降低了, 说明 5% 的掺杂为最佳掺杂量.

此外从图中还可以看出工作温度对气敏元件灵敏度的影响, 元件的工作温度是由加热电压 V_H 或加热电流 I_H 来控制 and 调节的. 在各种掺杂条件下, 元件的灵敏度先是随着工作温度的升高逐渐增大, 当工作温度为 180°C 时, 各元件的灵敏度达到该掺杂条件下的最大值, 其中掺杂量为 5% 的气敏元件灵敏度达到了 93, 随后当温度继续升高时, 元件灵敏度开始下降. 这是由于元件的气敏性能不仅与基体材料有关, 还同气体与材料的表面作用息息相关^[8]. 元件工作温度较低时元件的表面活性较低, 与气体的作用较弱, 因而灵敏度较低; 由于 H_2S 是一种强还原性气体, 高温下元件表面的氧化反应速度过快会限制 H_2S 气体的扩散, 使得元件表面被测气体的浓度减小, 同样会引起灵敏度降低. 该元件较其它 H_2S 气敏元件的最佳工作温度有很大的降低, 元件工作温度越低, 与环境温差越小, 元件的阻值受环境温度的影响越小, 实用性越强^[7].

3.3 元件的选择性及元件灵敏度随 H_2S 气体浓度的变化关系

图 5 给出了最佳工作温度 180°C 条件下, 最佳掺杂 5wt% SiO_2 - WO_3 气敏元件对硫化氢、丙酮、汽油、乙醇、氨气、甲苯等气体的灵敏度, 其中丙酮、氨气的体积分数为 0.01%, 其余均为 0.005%. 实验表明, 该元件对低浓度的 H_2S 气体的灵敏度比对其它高浓度或相同浓度

气体的灵敏度高出约 2 个数量级, 说明该材料在适当条件下对 H_2S 气体有较高的气敏选择性. 此外还研究了工作温度为 180°C 时该元件灵敏度随 H_2S 气体浓度的变化关系, 结果如图 6 所示, 由图可以看出元件的灵敏度与气体浓度基本呈线性关系, 可检测气体的浓度范围较宽.

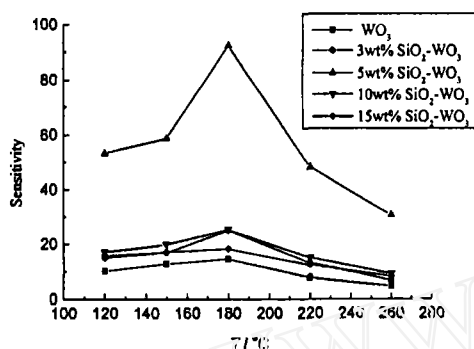


图 4 元件的气敏性能与工作温度的关系

Fig. 4 Sensitivity of sensors as a function of working temperature

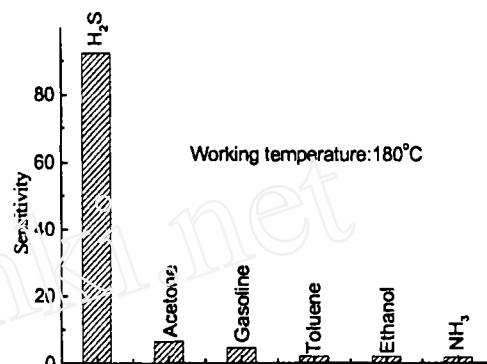


图 5 元件对各种气体的灵敏度

Fig. 5 Sensitivity of sensor to different tasted gases

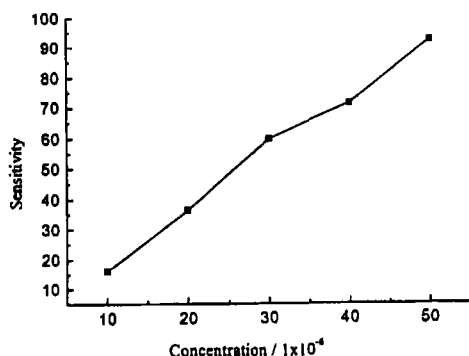


图 6 元件的灵敏度与 H_2S 浓度的关系

Fig. 6 Sensitivity of sensor vs concentration of H_2S

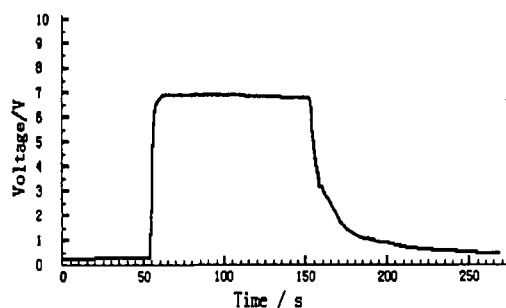


图 7 元件的响应 - 恢复曲线

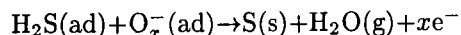
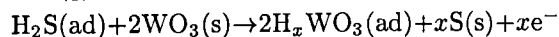
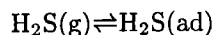
Fig. 7 Response and reversion curves of sensor to 0.005% H_2S

3.4 元件的响应 - 恢复特性

响应 - 恢复时间是气敏元件的另一个重要参数, 也是实际应用中气敏元件的一个必要要求, 气敏元件响应时间短, 表明元件在接触有毒气体后能迅速报警, 引起注意, 气敏元件恢复时间短, 表明元件能较快地恢复为原来的状态, 继续执行监测任务. 定义响应时间 t_{res} 为元件接触被测气体后, 负载电阻 R_L 上的电压由 U_0 变化到 $U_0 + 90\%(U_x - U_0)$ 所需的时间, 恢复时间 t_{rev} 为元件脱离被测气体后, 负载电阻 R_L 的电压由 U_x 恢复到 $U_0 + 10\%(U_x - U_0)$ 所用的时间. 图 7 给出了在环境温度为 30°C , 环境湿度为 50%RH, 工作温度为 180°C 条件下 5wt% $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 气敏元件对体积分数为 0.005% H_2S 气体的响应 - 恢复曲线. 由图可以看出元件接触被测气体后, 阻值降低, 负载电压升高, 响应较快, 反之, 脱离被测气体后, 负载电压降低, 电阻升高, 计算得知, 响应时间 $t_{\text{res}}=5\text{s}$, 恢复时间 $t_{\text{rev}}=23\text{s}$, 说明元件响应 - 恢复较快, 有较好的实用价值.

3.5 WO_3 材料对 H_2S 的气敏机理

WO₃ 是一种表面电导控制的 n 型半导体材料, 暴露于空气中材料表面会吸附空气中的氧气, 在一定温度下, 氧会发生化学吸附, 从半导体导带中取出电子形成化学吸附态的 O₂¹⁻, O₂²⁻ 或 O²⁻, 从而使 n 型半导体的电阻增大. 当 WO₃ 半导体接触 H₂S 气体时, 由于 H₂S 还原性很强, 可在半导体表面发生如下反应:



上述表面反应过程中释放的电子转移到导带中成为载流子, 使材料总电导增加, 从而使 WO₃ 电阻降低, 实现气敏检测的目的.

4 结论

利用沉淀法制备了 $x\text{wt}\%\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ($x=0, 3, 5, 10, 15$) 气敏粉体材料. SiO₂ 的添加可抑制 WO₃ 晶粒的生长, 提高材料的气敏性能. 其中掺杂量为 5% 的元件在 180°C 时对 H₂S 气体的灵敏度较高, 有较好的选择性, 响应-恢复快, 是一种理想的 H₂S 气敏元件.

参考文献

- [1] 徐甲强 (XU Jia-Qiang, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**(5): 591-595.
- [2] 方国家 (FANG Guo-Jia, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (6): 769-774.
- [3] Barret E P S, Georgiades G C, Sermon P A. *Sens Actuators*, 1990, **B** (1): 116-122.
- [4] 孙良彦, 刘正绣, 吴家琨, 等. 郑州轻工业学院学报, 1994, **9**(增刊): 173-178.
- [5] 全宝富, 周宝生, 孙良彦, 等. 功能材料, 1999, **28** (2): 177-181.
- [6] 钱逸泰. 结晶化学导论, 第二版. 合肥: 中国科技大学出版社, 1999. 276-277.
- [7] 全宝富, 孙良彦, 吴家琨, 等. 传感器技术, 1996, **3**: 15-19.
- [8] 徐甲强 (XU Jia-Qiang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (2): 367-370.

Preparation and Gas Sensitivity Properties of $x\text{wt}\%\text{SiO}_2\text{-WO}_3$

NIU Xin-Shu¹, WEI Shao-Hong², XU Ya-Jie¹, JIANG Kai¹

(1. College of Chemistry & Environmental Science, He'nan Normal University, Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Education Commission of He'nan, Xinxiang 453002, China; 2. Department of Chemistry, Anyang Normal University, Anyang 455000, China)

Abstract: The powders of $x\text{wt}\%\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ were prepared by the chemical precipitation method, and their microstructures were characterized through XRD and TEM. The effects of SiO₂ content and sensors' operating temperature on the sensitivity were investigated. The mechanism of gas sensitivity of WO₃ to H₂S was also discussed. The results show that the sensitivity to H₂S rises when SiO₂ added. The sensor has high sensitivity and good selectivity to H₂S when $x=5$ and the optimum working temperature is 180°C.

Key words WO₃; gas-sensing material; chemical precipitation; H₂S