

学校编码: 10384
学号: 33520141152416

分类号__密级
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于钨氧化物分级结构材料的气敏性能研究

Gas Sensing Research Based on the Tungsten Oxide
Hierarchical Structure Materials

刘珠文

指导教师姓名: 李秋红 教授

专 业 名 称: 测试计量技术与仪器

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(李秋红)课题(组)的研究成果,获得(李秋红)课题(组)经费或实验室的资助,在(李秋红)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 刘珠文

2017年5月20日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：刘珠文

2017年5月20日

摘要

现如今在时代进步、生活富裕和科技发展的同时，人们越发关注身边的环境安全以及自己的身心健康。传感技术、计算机技术和通讯技术构成现代科技的三大支柱，其中传感技术为通信系统、信息系统和自动化系统的准确信息采集提供了重要保障。气体传感器作为传感领域一条重要分支，在环境安全、大气检测、防灾报警和医疗诊断等方面具有广泛应用，能有效地监测各类危险气体所带来或所隐藏的安全隐患。

在气体传感领域，相对于 ZnO 和 SnO₂ 等传统的气敏材料，WO₃ 作为较新一代的气敏材料，具有灵敏度高、稳定性好和使用寿命长等优点，但为了满足更高灵敏度以及低工作温度等需求，我们选择 WO₃ 作为基础气敏材料，进一步地对 WO₃ 半导体材料做了以下三部分改性的气敏研究。

本文第一部分采用水热法制备了 Co 掺杂的 WO₃ 纳米花分级结构，其形貌是由几十纳米厚的纳米片自组装成花状结构，其中 0.6 at% Co 掺杂的 WO₃ 纳米花，具有优于其他掺杂量的形貌特征以及气敏性能。在最佳工作温度 350℃ 下，对 300 ppm 丙酮气体存在最高响应（约 151）是纯 WO₃ 纳米花的 3.68 倍，并且相对其他测试气体具有高选择性。

本文第二部分采用水热法制备了 Ag₂O₃-WO₃ 微球气敏材料，是直径 1.6 μm 的分级结构。对乙醇气体具有选择性，在最佳工作温度 487℃ 下，对 800 ppm 乙醇气体的响应高达 1300，且具有极快的恢复速率。

本文第三部分采用水热法制备了 NiWO₄ 三元空心球材料，表面为海胆状，是外部具有突出的锥形刺，内部空心的分级结构材料。最佳工作温度为 290℃，低于纯 WO₃ 微球的工作温度，对乙醇气体具有高响应（约 112.74）和选择性。

本文研究内容是基于 WO₃ 分级结构气敏材料的改性研究，探索了元素掺杂、复合纳米异质结构和新组分材料对气敏性能的影响，并在高性能气敏材料的设计与制备方面提供了理论和经验。

关键词：分级结构；WO₃；气体传感器

Abstract

Today with the era of progress, rich life and the development of science, people increasingly focus on the environment around security as well as their physical and mental health. Sensing technology, computer technology and communications technology constitute the three backbones of modern science and technology, and the sensing technology provides an important safeguard for accurate information collection of the communication system, information system and automation system. Gas sensor is an important branch of the sensing field, and has wide application in the environmental safety, atmospheric detection, disaster prevention and medical diagnosis, which can effectively monitor all kinds of dangerous gases or hidden safety problems.

In the gas sensing field, compared with the traditional ZnO and SnO₂ gas-sensing materials, WO₃ as a new generation of gas sensitive material, has high sensitivity, good stability and long working life and other advantages, but in order to meet the demand of higher sensitivity and lower working temperature, etc., we further studied the modified WO₃ semiconductor materials in the following three parts.

The first part of this paper adopts the hydrothermal method to prepare Co doped WO₃ nano-flowers hierarchical structure, and the morphology of materials consists of nanoplates in dozens of nanometers thick to self-assemble into the flower structure. We found the 0.6 at% Co doped WO₃ nano-flowers have more superior morphology characteristics and gas sensing properties than other doping amount WO₃ nano-flowers. Under the best working temperature of 350 °C, 0.6 at% Co doped WO₃ nano-flowers have the highest response to 300 ppm acetone gas (about 151) which is 3.68 times that of pure WO₃ nano-flowers with a high selectivity relative to other test gas.

The second part of this paper adopts the hydrothermal method to prepare Ag₂O₃-WO₃ microspheres gas sensing material with a hierarchical-structure and the microspheres are 1.6 micrometers in diameter. For 800 ppm ethanol gas selectively,

the materials have a response up to 1300 under the best working temperature 487 °C, and have extremely fast recovery rate.

The third part of this paper adopts the hydrothermal method to prepare NiWO₄ ternary hollow spheres materials with surface of sea urchins, and the hierarchical structure materials have raised conical spines at external, and internal hollow. The best working temperature is 290 °C, which is lower than that of pure WO₃ microspheres, what is more, they have selectivity to the ethanol gas with a high response (about 112.74) .

The research in this dissertation is about modification studies based on the WO₃ hierarchical structure gas sensing materials, and explored the effect of elements doping, composite nano-heterostructure and new materials in gas sensing procedure. We provided practical experience and theoretical guidance for designing and producing high gas sensing materials in order to realize the application value.

Key words: Hierarchical structure; WO₃; gas sensors;

目录

摘要	IV
Abstract	V
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 气体传感器	2
1.2.1 气体传感器分类	2
1.2.2 气敏机理	3
1.2.3 气敏性能参数	5
1.3 金属氧化物气体传感器	7
1.3.1 纳米尺寸效应	7
1.3.2 材料结构和形貌的影响	8
1.3.3 元素掺杂的影响	8
第 2 章 WO₃ 基气体传感器	10
2.1 WO ₃ 基本结构和性质	10
2.2 WO ₃ 气体传感器的研究现状	11
2.3 WO ₃ 气敏材料的制备方法	12
2.4 WO ₃ 气体传感器的改性研究	12
2.4.1 金属掺杂 WO ₃ 气体传感器	13
2.4.2 金属氧化物与 WO ₃ 复合材料气体传感器	13
2.4.3 金属或金属氧化物与 WO ₃ 多元材料气体传感器	14
2.5 课题的提出及研究内容	14
第 3 章 实验药品、设备与研究方法	15
3.1 实验药品和仪器	15
3.2 材料表征分析方法	15
3.2.1 扫描电子显微镜	15
3.2.2 透射电子显微镜	16

3.2.3	能谱分析	16
3.2.4	X 射线衍射分析	16
3.3	气敏元件的制作	17
3.4	气敏测试方法	17
第 4 章	Co 掺杂 WO₃ 材料气敏性能测试与分析	19
4.1	引言	19
4.2	Co 掺杂 WO ₃ 材料合成与表征	20
4.2.1	Co 掺杂 WO ₃ 纳米花材料的合成	20
4.2.2	Co 掺杂 WO ₃ 纳米花材料的表征	21
4.3	Co 掺杂 WO ₃ 材料气敏性能测试与机理分析	25
4.3.1	Co 掺杂 WO ₃ 纳米花气敏性能	25
4.3.2	Co 掺杂 WO ₃ 纳米花气敏机理	28
4.4	本章小结	29
第 5 章	Ag₂O₃-WO₃ 异质结材料气敏性能测试与分析	31
5.1	引言	31
5.2	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料合成与表征	32
5.2.1	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料的合成	32
5.2.2	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料的表征	33
5.3	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料气敏性能测试与机理分析	36
5.3.1	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料气敏性能测试	36
5.3.2	Ag ₂ O ₃ -WO ₃ 异质结材料气敏机理分析	39
5.4	本章小结	40
第 6 章	NiWO₄ 空心球材料气敏性能测试与分析	41
6.1	引言	41
6.2	NiWO ₄ 空心球合成与表征	41
6.2.1	NiWO ₄ 空心球的合成	41
6.2.2	NiWO ₄ 空心球的表征	42
6.3	NiWO ₄ 空心球气敏性能测试与机理分析	44
6.3.1	NiWO ₄ 空心球气敏性能测试	44
6.3.2	NiWO ₄ 空心球气敏机理分析	47

6.4 本章小结	48
第7章 全文总结与展望	49
7.1 全文总结	49
7.2 展望	50
参考文献:	51
致谢	58
攻读硕士学位期间的主要成果	59

Content

Abstract	V
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Gas Sensors	2
1.2.1 Types of Gas Sensors	2
1.2.2 Gas Sensing Mechanism	3
1.2.3 Gas Sensing Parameters	5
1.3 Metal Oxide Gas Sensors	7
1.3.1 Nanosize Effect	7
1.3.2 Influence of Material structure and Morphology	8
1.3.3 Effect of Doping	8
Chapter 2 WO₃ Based Gas Sensors	10
2.1 Basic Structure and Properties of WO₃	10
2.2 Developing Status of WO₃ gas sensors	11
2.3 Preparation Method of WO₃ Gas Sensing Materials	12
2.4 Modification Research of WO₃ Gas Sensors	12
2.4.1 Metal doped WO ₃ Gas Sensors	13
2.4.2 Metal Oxides and WO ₃ Composite Materials gas sensors	13
2.4.3 Metal/Metal Oxides/WO ₃ Materials gas sensors.....	14
2.5 Significance and Research Contents	14
Chapter 3 Experimental Regent, Equipment and Method	15
3.1 Experimental Regent, Equipment	15
3.2 Characterization and Analysis	15
3.2.1 Scanning Electron Microscope	15
3.2.2 Transmission Electron Microscope	16
3.2.3 Energy Dispersive Spectrometer	16
3.2.4 X-ray diffraction	16

3.3	Fabrication of Gas Sensors	17
3.4	Tests Condition of Gas Sensors	17
Chapter 4 Synthesis and Gas Sensing Performance of Co doped WO₃		
	Nano-Flowers	19
4.1	Foreword	19
4.2	Synthesis and Characteration of Co Doped WO₃ Nano-Flowers	20
4.2.1	Synthesis of Co Doped WO ₃ Nano-Flowers	20
4.2.2	Characteration of Co Doped WO ₃ Nano-Flowers	21
4.3	Gas Sensing Tests and Mechanism of Co Doped WO₃ Nano-Flowers . . .	25
4.3.1	Gas Sensing Tests of Co Doped WO ₃ Nano-Flowers	25
4.3.2	Mechanism of Co Doped WO ₃ Nano-Flowers	28
4.4	Summary	29
Chapter 5 Synthesis and Gas Sensing Performance of Ag₂O₃-WO₃		
	Microspheres	31
5.1	Foreword	31
5.2	Synthesis and Characteration of Ag₂O₃-WO₃ Microspheres	32
5.2.1	Synthesis of Ag ₂ O ₃ -WO ₃ Microspheres.....	32
5.2.2	Characteration of Ag ₂ O ₃ -WO ₃ Microspheres.....	33
5.3	Gas Sensing Tests and Mechanism of Ag₂O₃-WO₃ Microspheres	36
5.3.1	Gas Sensing Tests of Ag ₂ O ₃ -WO ₃ Microspheres	36
5.3.2	Mechanism of Ag ₂ O ₃ -WO ₃ Microspheres	39
5.4	Summary	40
Chapter 6 Synthesis and Gas Sensing Performance of NiWO₄ Hollow		
	Microspheres	41
6.1	Foreword	41
6.2	Synthesis and Characteration of NiWO₄ Hollow Microspheres	41
6.2.1	Synthesis of NiWO ₄ Hollow Microspheres.....	41
6.2.2	Characteration of NiWO ₄ Hollow Microspheres.....	42

6.3 Gas Sensing Tests and Mechanism of NiWO₄ Hollow Microspheres	44
6.3.1 Gas Sensing Tests of NiWO ₄ Hollow Microspheres	44
6.3.2 Mechanism of NiWO ₄ Hollow Microspheres	47
6.4 Summary	48
Chapter 7 Summary and Prospect	49
7.1 Summary	49
7.2 Prospect	50
References:	51
Acknowledgement	58
Achievements	59

厦门大学博硕士论文摘要库

第1章 绪论

1.1 引言

时代在不断改变着，但科技始终带动着人类的发展。在科技发达，人们生活水平提高的大环境中，同时也伴随着大量有毒气体的排放，如燃料燃烧、汽车尾气、工业生产等产生的一氧化碳、氮氧化物、硫化物等危险气体，严重污染了空气环境并威胁到了人们的身体健康。生产、生活当中一些有毒无机、有机气体和易燃易爆气体的不当排放和泄露，无形中提高了危险事件发生的概率，威胁着人们的生命、财产安全。为了更好地检测危险有毒、易燃易爆的气体，研究者们不断奋斗地开发和发展能稳定、快速、准确检测出特定气体的传感器。除了有毒有害气体之外，某些特征气体对于病症以及发生事件的诊断，也有着重要的作用。因此，气体传感器的在环境安全、大气检测、防灾报警、医疗诊断等方面有着很好的应用前景。

传感器作为一种获取准确、可靠信息的有效手段，得到了越来越多的社会关注，人类对于传感器性能的要求水涨船高，需求也是更加迫切。新的技术、理论和高灵敏度传感器的出现，往往能推动学科告诉发展，甚至开辟新的研究领域。然而，目前的气体传感器在工艺和性能上，仍无法满足社会发展提出的轻便、迅速、准确以及功耗小的需求，因而寻求性能更佳的气体传感器的研究成为了一大焦点。

基于金属氧化物半导体的气体传感器，由于本身价格低廉、易于操作、体积小巧、性能优异并趋于智能化的优势，使其对大气监控，有毒气体检测、易燃易爆气体警报以及病症气体的诊断都具有重要意义和突出价值。在气体传感领域中，主要有氧化锌、氧化锡、氧化铁、氧化钛、氧化钨等性能良好的气敏材料。其中氧化钨作为一种 n 型无机半导体材料，其研究相对较晚，具备电学、光学性能优异，且灵敏度高、响应快、选择性好的优点，目前对其气敏性能的研究正如火如荼地进行着。因单一氧化钨材料往往无法很好地满足具体气体传感器的一些性能

要求,需要进一步提高某些气敏性能,例如更高灵敏度、更好的单一选择性,研究者们会在氧化钨材料基础上进行改性研究,包括引入微纳米技术,实现纳米级别尺寸大小,多级分层结构,从而增加物质表面积,提高材料表面反应活性。通过适当掺杂改性,材料复合以及多元素氧化物的方法,气敏材料可以表现出高的灵敏度、短的响应时间和明显的选择性,实现更优秀的材料气敏能力。

1.2 气体传感器

全球在科技领域、经济领域和生活水平各方面有着飞速的发展,在物质生活不再成为基本问题后,人们更多地去享受生活,追求身心健康和环境安全。从前带来物质财富的工业生产,如今更多伴随着空气污染、环境破坏进入人们的视野。因而,气体检测如测爆、测毒、诊断检测以确保人们日常工作以及生活的安全,是必不可少的存在,这也就是气体传感器需要不断发展和进步的重要原因之一。

对于气体传感器的定义,一般是指一大类将待测气体的体积含量比通过物理或者化学原理进行参数转化并被设备仪表仪器识别检测然后输出特定强弱或大小电信号的转换装置^[1]。当下,气体传感器在人们的生产工作和学习生活中已屡见不鲜,市场上也有性能较为稳定的气体传感产品,如在家使用天然气的用户会安装天然气报警器、建筑楼里的烟雾报警器、防止酒驾的酒精测试仪和矿底的瓦斯报警器等,有效地保障了人们的生活安全与健康。

1.2.1 气体传感器分类

到目前为止,传感器的种类繁多,各式各样的气体传感器依据不同原理、习惯以及目的被研究出来用于各种情形下的气体检测,因此,气体传感器的分类方法也有所不同。按照检测方式分为电阻式和非电阻式的气体传感器;按照待测气体种类分为 CO 气体传感器、H₂ 气体传感器、丙酮气体传感器和酒精气体传感器等;按照检测的机制原理分为接触燃烧式气体传感器、电化学式气体传感器、半导体式气体传感器等;按照敏感材料来归类,分为半导体式和非半导体式气体传感器。其中,半导体式气体传感器成本低、制作工艺简便、气敏材料合成有规律

可寻且修饰或掺杂容易,因此目前绝大部分气体传感器是使用半导体材料制作而成。这里,着重于介绍常见的旁热式的半导体气体传感器。

旁热式器件的结构是在一个中空的陶瓷管两侧分布铂金属电极,在表面分布有气敏活性材料,接入测试电路。电加热电阻丝穿过中空的陶瓷管,并与加热电压连接,传感器外形与敏感元件结构图如图 1-1(a)、(b)所示^[2]。器件为六脚圆柱形,上方短的六脚焊接敏感元件,中间两脚为加热端,焊接加热电阻丝,另外四脚为测试端,焊接陶瓷管铂电极。下方为测试设备接入接口,测试时安置在设备测试棒上。旁热式传感器等效电路图如图 1-1(c)所示^[3], U_0 为测试电压,即回路的总电压, R 为传感器等效电阻, R_0 为加热电阻,在电路中,通过调节加热电压 U 设定气敏元件对应工作温度。加热电阻丝在陶瓷管内中心部分,有效避免和气敏材料的直接接触,并且通过陶瓷管的热传递能均匀控制加热温度,提高气敏元件加热的一致性。这种器件结构,已被广泛使用在测试研究领域。

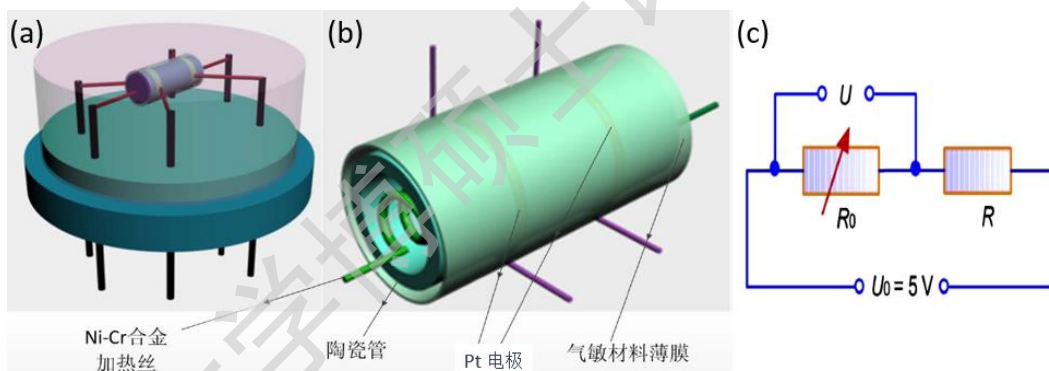


图 1-1 (a) 传感器外形, (b) 敏感元件结构图和图 (c) 等效电路图

1.2.2 气敏机理

半导体气体传感器是基于半导体敏感特性来检测气体的传感器,到目前为止,关于气体传感器材料制作和测试方面,已有很多的著作文献,但关于气敏原理,由于其复杂的作用过程,仍有待于推敲。研究者们为此构造了几种理想模型来探索气体传感器响应的机制和原理,主要的模型有吸附-脱附模型^[4]、催化燃烧模型^[5]、氧化还原模型^[6]、固体电解质气敏模型^[7]、气固分配平衡模型^[8]、颗粒边界缺陷模型^[9]、扩散模型^[10]等,众说纷纭百家齐鸣,但总体认可的气敏原理可概括为

表面控制和体控制^[11-13]。

(1) 吸附-脱附模型

反应气体在半导体金属氧化物表面发生物理以及化学吸附或者脱附的过程,使得电子在气体分子和固体气敏材料之间转移,导致材料电阻值产生特定变化实现气体检测的模型。一般的半导体气敏材料属于非化学计量比的氧化物材料,在气敏过程中,这些氧化物半导体气敏材料表面上发生了气体吸附,若表面所吸附的外来原子的电子亲合能大于氧化物半导体材料表面电子的逸出功时,则吸附原子将从材料表面取得电子而形成负离子吸附;若表面吸附的外来原子的电离能小于氧化物半导体材料表面电子的逸出功时,则吸附原子将向材料表面供给电子而形成正离子吸附。气体吸附和脱附过程发生的电子转移,都将使气敏材料表面发生能带弯曲,耗尽层和电导率等产生相应的变化如图 1-2 所示。对于依靠电子导电的 n 型半导体而言,在空气中的吸附氧捕获材料表面的电子,高温时可生成 O^{2-} 离子,同时在半导体表面形成电荷耗尽层,建立了势垒并使能带弯曲,最终导致元件电阻值增加。当暴露在还原性气体中,吸附的氧离子和还原性气体发生反应,将电子返还给气敏材料表面,使耗尽层厚度减小,电阻值降低;而在氧化性气体中则相反,使得电阻值增加^[14, 15]。p 型材料的结果截然相反,在氧化性气体中电阻值减小,在还原性气体中增大。

(2) 氧化还原模型

一种是当半导体金属氧化物在加热到高温时,具有较强的催化作用,能与反应气体发生催化的氧化还原反应。另一种是反应气体引起金属氧化物材料本身发生氧化还原反应。在氧化还原反应过程中,发生了电子转移,引起气敏材料电阻等物理量的变化来检测目标气体^[16],从而具有气敏检测的能力。

(3) 半导体能级模型

该模型以金属氧化物半导体气敏材料的施主及受主能级为切入点分析气敏机制。一方面,在金属氧化物中存在着氧空位,其紧邻导带下方会形成施主能级;另一方面,添加替位杂质可提高或降低金属氧化物的电导率,从而生成受主杂质能级。一旦生成施主或受主能级,电子从价带激发到导带所需要的能量就会大幅度降低;而同时引进施主和受主能级,价电子则更容易被激发到导带上^[3]。根据上述分析,该模型适用于理解气敏材料元素掺杂而引起敏感材料电阻变化的机理。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库