

WO₃ 纳米材料气敏性能研究进展*

张学忠, 杨晓红, 胡亚萍, 邓 泉

(重庆师范大学 物理与工程学院, 重庆 400047)

摘要 :作为 n 型半导体的 WO₃ 是一种优良的气敏材料,对 NO_x、H₂S、H₂、CH₄、C₂H₅OH、CO、NH₃ 等气体都有良好的敏感性。目前 WO₃ 气敏材料已经基本满足社会应用的要求,但有些指标还有待改善。本文综述了 WO₃ 纳米材料气敏性能的研究进展,介绍了 n 型半导体 WO₃ 纳米材料的气敏传感机制,以及通过形貌控制等手段提高气敏性能、掺杂 WO₃ 纳米材料气敏性能及其复合气敏材料气敏性能的研究进展情况。作者认为 WO₃ 纳米材料在提高灵敏度、降低工作温度,特别是提高选择性和稳定性上还有很大的研究空间,并且还需克服制备的高成本,探索简易而且重复性强的制备工艺,以便更早地应用于商业化生产,为社会生产生活服务。

关键词 :WO₃ 纳米材料;气敏;掺杂;进展

中图分类号 :O471

文献标志码 :A

文章编号 :1672-669X(2012)01-0071-06

人类的日常生活与周边环境气体的关系极为密切。为了保护和改善人类的生态居住环境以及环保和安全法规的实施,人们迫切需要采用更有效的气敏传感器对有毒、有害、易燃、易爆的气体进行探测、检验,以便于及时采取应对措施。所以气敏传感器在生产生活中发挥着极为重要的作用,成为当今研究的热点。

整个传感器中最关键部分是对气体敏感的材料。具有气致变色、压敏效应的 n 型金属氧化物半导体 WO₃ 就是一种优良的气敏材料。它可被应用于光学气敏材料、压敏型气敏材料、SAW 气敏材料和电阻型气敏材料。其中 WO₃ 作为电阻型气敏材料研究得最为广泛、最为成熟,它可检测的气体有 NO_x、H₂S、H₂、CH₄、C₂H₅OH、CO、NH₃。它的工作机理是基于待测气体的吸附和紧随着的表面反应过程所引起的电阻变化^[1]。

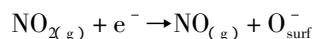
WO₃ 作为气敏材料涉及到对检测气体的灵敏度、工作温度、响应/恢复时间、选择性、稳定性等气敏性能指标。为了使 WO₃ 材料的气体传感器尽快地实现商业化生产,必须对 WO₃ 材料各方面的气敏指标做进一步的改善。当前,研究者在 WO₃ 材料气敏性机理的指导下,1)对纯 WO₃ 材料形貌进行控制,制备比表面积大的纳米材料,增强其表面特性进而提高气体的灵敏度等气敏性能;2)对 WO₃ 进行贵

金属等其他元素的掺杂,用催化、抑制晶粒生长、提高杂质缺陷等方式来提高材料对气体的灵敏度,降低工作温度;3)制备 WO₃ 的复合材料,通过改变材料的微观结构或利用其他材料气敏性能的一些优势与 WO₃ 材料进行互补,使材料对气体的选择性、稳定性有所提高。本文就 WO₃ 对多种气体的气敏性机理,以及纯 WO₃ 纳米材料、掺杂 WO₃ 纳米材料、WO₃ 复合材料在气敏性能方面的研究进展进行了综述,以期望对相关的研究者有所帮助。

1 WO₃ 材料的气敏性机理

WO₃ 材料的气敏机理一般认为是材料表面与气体发生的氧化还原反应。作为并非化学计量的 WO₃,是由施主杂质和晶格氧空位^[2]形成 n 型半导体。暴露在空气中的 WO₃ 半导体会吸附空气中的氧气,在一定温度下氧会发生化学吸附,从半导体导带中夺取电子形成化学吸附态的 O₂⁻、O₂²⁻ 或 O²⁻,从而使 n 型半导体的电阻增大^[3]。

当氧化性气体 NO₂ 出现在 WO₃ 材料的表面时,NO₂ 被化学吸附失去一个 O 填充到氧晶格,并生成 NO^[4]。



* 收稿日期 2011-10-12 修回日期 2011-10-27 网络出版时间 2012-01-15 18:09:00

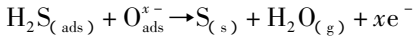
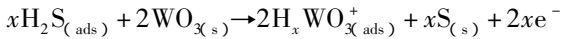
资助项目 :重庆市教委科技项目(No. KJ070804)

作者简介 :张学忠,男,硕士研究生,研究方向为功能材料;通讯作者 :杨晓红, E-mail :yxh1@cqnu.edu.cn

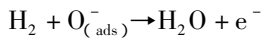
网络出版地址 :http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120115.1809.201201.72_013.html

由于 n 型半导体的氧晶格被填充,材料的电阻增大。

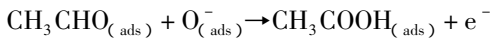
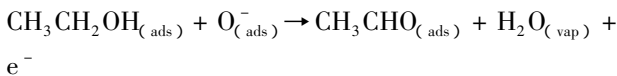
当 WO_3 半导体遇到还原性气体时,气体会与 WO_3 材料吸附的氧离子甚至与材料本身的晶格氧发生反应而释放出电子。例如 H_2S 气体会通过 3 种途径与半导体交换电子,从而达到降低 WO_3 电阻的目的。



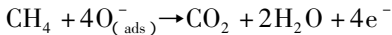
H_2 也是一种还原性气体, H_2 会与 WO_3 材料表面吸附的 $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ 发生反应,生成 H_2O 并放出 e^- 而使材料的电阻变小^[5]。



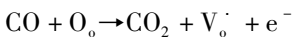
当 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气体与 WO_3 的表面接触时,有两个化学反应都放出 e^- 使 WO_3 的电阻变小。



还原性气体 CH_4 与 WO_3 的表面接触也会发生类似的反应



CO 和 WO_3 材料表面接触并发生化学吸附时, CO 可以和 WO_3 的晶格氧反应,产生氧空位 V_o 并释放电子从而使 n 型半导体 WO_3 的电阻下降。



当 WO_3 半导体与被测气体接触时,被测气体会以不同的途径与 WO_3 材料表面发生氧化还原反应并交换电子,达到改变 WO_3 载流子的浓度从而改变电阻,实现灵敏度检测的目的。为了增强材料表面与气体的反应提高其气敏性能,研究者在材料的制备方面做了积极的探索。

2 WO_3 纳米气敏材料形貌控制的研究

和半导体硅、锗元素一样,在氧化物半导体表面也存在表面态。其中由表面吸附的原子或分子引起的表面态会影响表面载流子浓度和表面空间电荷层。而且材料表面的台阶、边缘、缺陷位置的性质和材料光滑表面位置的性质不同,因为在这些位置原子的近邻原子数比光滑表面原子的近邻原子数少,即前者原子的配位数比后者小。在这些位置更容易发生吸附和表面反应^[1]。因此,研究者倾向于制备比表面积大、非光滑表面的 WO_3 纳米材料,来提高单位体积材料对气体的吸附量,进而提高材料对气

体的灵敏度。

Chen 等人制备结构松散的 WO_3 纳米棒(如图 1(a))就是依赖较大的比表面积实现了对 10 ppm 酒精气体的灵敏度为 8 和响应时间为 7 s。他指出与二维的粒子团簇相比一维的纳米棒更有利于气体迅速有效的扩散。并且对于一维纳米晶体结构来说,纳米棒/线表层由于受生长环境的制约,只存在近程有序结构,因此在表层往往产生大量的不饱和键、表面悬键和氧缺位的特殊表面纳米结构,而这种特殊表面纳米结构对被测气体非常敏感^[6]。

Lee 等人^[4]用水热法制备的 WO_3 空心纳米微球(如图 1(b))对 1 ppm NO_2 的灵敏度比 WO_3 实心纳米微球提高了 2.2 倍,达到 53.9。研究者把这种更好的气敏性能归结于制备的 WO_3 纳米材料因存在大量的微孔以及空心形态,而拥有更大的比表面积。

制备过程中一些参数变化,往往会引起材料形貌上的变化。如 Shen 等人利用反应磁控溅工艺,研究了室温下 0.4 ~ 12 pa 不同溅射气压下制备的 WO_3 薄膜的气敏性能。他们发现材料的比表面积与对气体的灵敏度成线性关系。其中 12 pa 气压下制备的呈多孔结构的薄膜(如图 1(c))结构最为松散,比表面积也最大约 20 m^2/g 。此样品在 200 $^\circ\text{C}$ 时对 1 ppm NO_2 的灵敏度达到 450。

Stoycheva 等人^[7]利用气溶胶辅助化学气相沉积(AACVD)研究了沉积温度对 WO_3 形态的影响。在 500 $^\circ\text{C}$ 丙酮和甲苯 1:1 的情况下,呈针状结构的 WO_3 (如图 1(d))比表面积最大。这种材料在 150 $^\circ\text{C}$ 时对 1 ppm NO_2 的灵敏度达到 50。

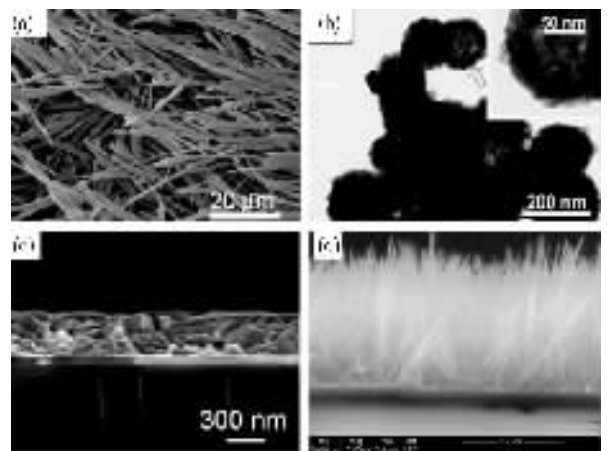


图 1 (a) WO_3 的纳米棒 (b) WO_3 的空心纳米球, (c) 松散的 WO_3 纳米薄膜 (d) WO_3 的纳米针

当然,不同的制备工艺对材料的外观形貌起到

决定性的作用。从材料制备的角度看,模板法和静电纺织法适合于制备比表面积较大的纳米球和纳米纤维。Elham 等人^[8]用模板法制备了直径为 5 nm 的 WO_3 纳米颗粒,比表面积达到 $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此材料对 100 ppb NO_2 的灵敏度为 5,对 500 ppb NO_2 的灵敏度为 50。

Leng 等人用静电纺织法制备的 WO_3 纳米纤维对 100 ppm NH_3 的灵敏度为 5.5,特别是它的响应/恢复时间仅为 1 s 和 5 s。自 2004 年以来利用静电纺织法制备的纳米纤维作为气敏材料因具有超高的灵敏度、极短的响应/恢复时间,以及良好的稳定性,越来越受到研究者的重视^[9]。静电纺织法制备的纳米纤维材料被认为在提高气敏材料的灵敏度方面有望替代当前广泛应用的固体平面材料。

作为同种结构的 WO_3 纳米材料,由于制作电极的形式不同,从载流子运动的角度看材料的结构也发生了变化。Cao 等人^[10]用热蒸发的办法在硅基片上生长了 WO_3 纳米线阵列,并让纳米线平行并联制作电极(如图 2(a)(b)),对浓度 50 ppb 的 NO_2 灵敏度为 1.5。当纳米线作为并联电阻时,气体能非常有效地扩散到纳米线矩阵,引发材料电阻在很短的时间内增加,从而使材料对气体显示出很快的响应时间。并且这种设计也可以让气体导致纳米线电阻最大限度的增加。因而这种独特的大面积并行连接设计也为制造高灵敏度的气体传感器提供了新的途径。

Jun 等人^[11]用电子束光刻技术,为 WO_3 气敏薄膜材料制作了间距为 200 nm 的金叉指电极(如图 2(c))。他们研究发现:材料对 NO_2 的灵敏度随着电极齿数的增加而增加。有 50 齿电极(如图 2(d))的 WO_3 气敏薄膜在 200 °C 时对浓度为 10 ppb NO_2 的灵敏度为 28,而 20 齿电极的样品在此条件下灵敏度仅为 3。

3 掺杂 WO_3 纳米材料气敏性能的研究

对 WO_3 纳米材料进行掺杂,掺杂剂可以起到催化、抑制晶粒生长、成为施主杂质或受主杂质等作用,而改善材料的气敏性能。

3.1 贵金属掺杂

贵金属掺杂往往起到催化的作用,掺杂物可以提供一些活性中心进行择优吸附,从而提高反应物的浓度;又能提供一些低反应激活能的反应途径^[2]。如果工作温度保持不变,无催化剂时气体在氧化物

表面发生均匀反应所需能量比有催化时发生催化反应(不均匀反应)所需要的能量大,从均匀反应到催化反应,激活能的减少导致了反应速度明显增大从而使响应时间缩短。若保持反应速度不变,与均匀反应相比催化反应可在更低的温度下实现^[1]。贵金属 Au、Pt 和 Pd 作为催化剂在很多的表面反应中已经被证实^[12]。

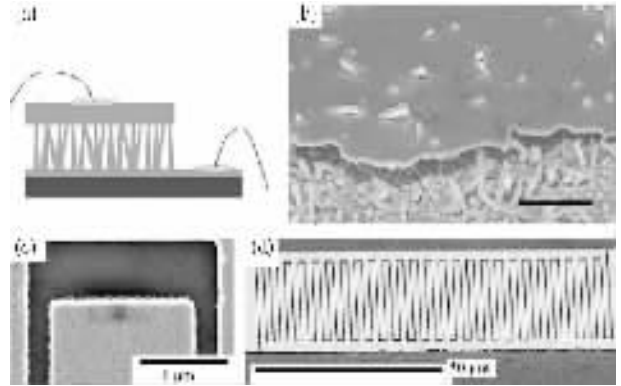


图 2 (a)电极制作的示意图 (b)样品的 SEM 图像, (c)(d)叉指电极的 SEM 图像

Xia 等人^[13]制备的 Au 掺杂 WO_3 与纯 WO_3 的纳米材料作比较,发现掺有 Au 元素的材料有 W^{6+} 和 AuO 的存在,当 WO_3 材料中掺杂 Au 的粒子小于 5 nm 时催化性能最为明显。掺杂量为 1.0 wt% Au 的 WO_3 材料对 NO_2 气体最敏感的温度是 150 °C,比纯 WO_3 的纳米材料降低了 50 °C,对 10 ppm NO_2 气体的灵敏度达到 430,比纯 WO_3 的纳米材料提高了 43%,并且在 90 天的实验周期内显示出了极好的稳定性。

Liu 等人^[12]制备的 Pt 掺杂 WO_3 纳米棒与纯 WO_3 的纳米棒材料作比较,发现在 220 °C 时掺有 Pt 的材料对 100 ppm 酒精气体的灵敏度达到 6,比纯 WO_3 的纳米棒材料提高了 2.4 倍。他们归因于 Pt 粒子可促进 WO_3 纳米棒对氧离子吸附,以及 Pt 粒子与 WO_3 纳米棒之间电子的相互作用。

Vibha 等人^[14]在 WO_3 薄膜表面制作了 Pt 掺杂的硅-铈涂层,对 15 ppm NH_3 的灵敏度是 1.3,并且响应时间小于 30 s。他们指出 Pt 掺杂的硅-铈涂层不仅增加了气体的反应,并且阻止了 NO_x 的干扰,增强了对 NH_3 的选择性。

Somayeh 等人^[15]用溶胶-凝胶法制备了不同掺杂量的 Pd 掺杂 WO_3 薄膜,研究发现 Pd 的掺杂减小了 WO_3 的晶粒尺寸,从而提高了材料对 H_2 的灵敏度。其中摩尔比 Pd: W = 10% 材料在室温下对

1300 ppm H_2 的灵敏度达到 2.5×10^4 。摩尔比 Pd:W = 0.4% 的 WO_3 材料经过 4 个月后对 H_2 仍显示出很好的稳定性。可以看出 Pd 元素的掺杂提高了 WO_3 纳米材料对 H_2 的气敏性能, 并还有很大的研究空间。

3.2 稀土元素和碳纳米管的掺杂

稀土元素是周期表中 IIIB 族钪、钇和镧系元素的总称。他们都是很活泼的金属, 性质极为相似, 常见的化合价为 +3, 镧、铈、镨、钕等为轻稀土金属。稀土掺杂对 WO_3 气敏性能有一定的影响, 所起的作用大部分可归结为细化晶粒, 对材料表面进行修饰和改进以及通过掺杂所形成的杂质缺陷来提高材料的导电性, 从而有效地改善 WO_3 材料的气敏性能。

牛新书等人^[16]用固相研磨法制备了 La_2O_3 掺杂 WO_3 纳米粉体。通过 TEM 分析 5.0% La_2O_3 - WO_3 纳米粉体的平均粒径约为 60 nm, 其粉体粒径比纯 WO_3 粒径小。这种材料对丙酮有较高的灵敏度和选择性, 当丙酮浓度是 50 ppm 时灵敏度达到 37.6, 并且响应/恢复时间分别是 1 s 和 11 s。

Luo 等人^[17]用溶胶-凝胶法制备了平均尺寸小于 40 nm 的球形 La_2O_3 掺杂 WO_3 粉体颗粒, 复阻抗谱表明 La^{3+} 离子主要存在于 WO_3 的晶界。通过 FE-SEM 分析, La_2O_3 掺杂 WO_3 比纯 WO_3 材料的尺寸小且比表面积大, 对 VOC(挥发性有机化合物)气体的气敏性能有所改善。摩尔比 $La_2O_3:WO_3 = 1\%$ 的材料在 305 °C 对 50 ppm Xylene 的灵敏度是 26, 是纯 WO_3 材料的 2 倍多, 摩尔比 $La_2O_3:WO_3 = 0.5\%$ 的材料在 305 °C 对 50 ppm Toluene 的灵敏度是 18, 是纯 WO_3 材料的 2 倍。

Abadi 等人制备了 $xWO_3(1-x)Y_2O_3$ 纳米薄膜, 利用 Y_2O_3 具有脱水脱氢的性能提高对有机气体的选择性。研究发现 Y_2O_3 的添加改变了 WO_3 的晶粒大小和晶面间距。其中 Y_2O_3 质量分数为 10% 的薄膜对 C_4H_{10} 的气敏性能最好, 当 C_4H_{10} 浓度是 2 000 ppm 时灵敏度达到 2 200。

碳纳米管(CNT)作为一维纳米材料, 具有许多异常的力学、电学和化学性能。近些年随着碳纳米管及纳米材料研究的深入, 一些碳纳米管掺杂 WO_3 纳米材料来提高气敏性能的报道不断出现。碳纳米管上由于存在 5 元环的缺陷, 可增强气体反应的活性。多壁碳纳米管(MWNT)在开始形成的时候, 层与层之间很容易成为陷阱中心而捕获各种缺陷, 因而多壁管的管壁上通常布满小洞样的缺陷。由于这

些特点的存在, 碳纳米管非常适合应用于气敏材料。

Takeshi 等人^[18]研究掺杂量不同 CNT 掺杂 WO_3 纳米颗粒对 NO_2 的气敏性能, 同时指出由于 p-n 结的形成在材料中会产生大的耗尽层, 从而导致材料表面对 NO_2 气体更强的吸附能力。

Csaba 等人^[19]用少量的 Au 和 Ag 装饰的 MWNT 掺杂到平均粒径 50100 nm 的六角 WO_3 中来提高薄膜的气敏性能。研究者发现 MWNT 对 hex- WO_3 的掺杂进一步改变了材料活化层的半导体特性。掺杂后的 hex- WO_3 /MWCNT 是 p 型半导体, 这种材料能检测到低于 100 ppb 的 NO_2 , 并且敏感温度从 150200 °C 降低到室温。

Chatchawal 等人^[5]首次用电子束蒸发的办法制备了 MWNT 掺杂 WO_3 用作 H_2 气敏材料。1 wt% MWNT 掺杂 WO_3 显示出 n 型半导体的特性。它对浓度 100 50 000 ppm 的 H_2 都有很好的选择性和灵敏度(对 100 ppm H_2 的灵敏度为 15)。他们分析发现 MWNT 的掺杂没有明显改变 WO_3 薄膜的晶型和表面的形貌。MWNT 的掺杂引入了纳米通道以及 p-n 异质结, 这些纳米通道对气体的扩散发挥着重要的作用, 气体分子可以很容易地扩散到气敏层, 导致气敏性的增加。

4 WO_3 复合气敏材料气敏性能的研究

4.1 WO_3 与其他氧化物组成的复合材料

近年来, 人们发现具有特定结构的金属氧化物复合可以改变微观结构, 抑制晶粒的生长, 比单一的化合物有更好的选择性、抗湿能力、稳定性。因此研究复合金属氧化物的制备和气敏性能日益受到重视。

Jun 等人^[20]用溶胶-凝胶法制备了有金属(Pt、Ru、Pd、In)添加的 SnO_2/WO_3 纳米颗粒, 其中含 1 wt% Ru 5 wt% SnO_2 的 WO_3 在 300 °C 展现出最好的灵敏度和选择性。Jun 通过不同条件的对比试验, 发现影响 WO_3 气敏性能的因素很多, 包括: 材料的退火温度、 SnO_2 添加的比例和金属添加的种类、薄膜的厚度以及粘合剂的类型。同样是用溶胶-凝胶法 Bai 等人^[21]制备的 WO_3/SnO_2 复合纳米材料, 对 NO_2 最灵敏, 其中 WO_3 摩尔比占 20% 的 WO_3/SnO_2 在 200 °C 对 200 ppm 的 NO_2 灵敏度是 186。

Shimizu 等人^[22]对乙醛气体制备了 Pt- WO_3/TiO_2 和 Pt- WO_3/ZrO_2 的复合纳米材料, 研究发现 Pt- WO_3/TiO_2 在富氧及潮湿的环境下对 NO 和 NO_2 的

响应/恢复时间在 510 s 之间,并且灵敏度与浓度成线性关系。这种材料有望做成一种氮氧化物传感器,用来监测和控制汽车尾气中的氮氧化物浓度。

Meng^[23]等人用水热法制备的 Fe₃O₄/WO₃(直径为 40~80 nm,长度约 500 nm)的纳米棒,其中含 5 wt% Fe₃O₄ 的复合材料对丙酮表现出很好的灵敏度,对 200 ppb 丙酮的响应/恢复时间分别是 9 s 和 41 s,已经符合从病人气息中检测丙酮浓度的变化对糖尿病进行诊断的要求。

4.2 WO₃ 与有机物组成的复合材料

有机-无机纳米复合材料的相微区通常为纳米尺度,有时甚至可以达到分子水平的复合,这样可以集有机材料低的工作温度、无机材料高的灵敏度和稳定性于一体,并且协同作用还可以产生各组分不具备的新性质。有机-无机纳米粒子复合膜具有优异的气敏性能,在提高气体传感器的灵敏度、选择性及降低工作温度方面具有很大的优势^[24]。

Ashutosh 等人^[25]制备的 AFC-WO₃·nH₂O(Aniline-formaldehyde condensate)复合材料在室温下对浓度低于 9 000 ppm 的 NO₂ 气体,灵敏度与气体浓度呈现出很好的线性关系,响应时间为 20 s。他们以 7 天为间隔,持续跟踪试验 8 个月后发现材料的性能仅下降了 28%。

Geng^[26]制备的 PPy/WO₃(Polypyrrole)复合材料,其中 WO₃ 的粒径大约为 29 nm,PPy/WO₃ 的粒径在 50~100 nm 之间。这种复合材料与纯 WO₃ 相比对 H₂S 有更好的选择性和灵敏度,当 H₂S 浓度是 200 ppm 时灵敏度可达到 20。并且材料的灵敏度与气体浓度有很好的线性关系,响应/恢复时间也很短。PPy/WO₃ 对 H₂S 的敏感性被认为是质子的掺杂过程和 n 型半导体效应的共同影响。

PTh/无机复合纳米材料,根据 PTh (polythiophene) 掺杂量的不同,可以表现出半导体到金属导体的特性。桂阳海等人^[27]通过原位化学氧化聚合制备了 PTh/WO₃ 复合纳米材料。研究了不同 PTh 掺杂量的复合材料对不同气体的敏感性。质量分数 $w(PTh)$ 为 5% 的 PTh/WO₃ 复合纳米材料对体积分数为 5 ppm NO_x 的灵敏度是 77.14 $\mu\Omega$, $w(PTh)$ 为 20% 的 PTh/WO₃ 复合纳米材料对 20 ppm H₂S 的灵敏度是 63.27。

5 结语

WO₃ 纳米材料作为一种优良的气敏材料已经

成为广大研究者关注的热点。他们从 WO₃ 纳米材料的形貌控制、元素的掺杂以及制备成复合材料等方面作了深入的探索,这对其气敏性能的改善取得了积极的成效。目前,WO₃ 纳米气敏材料的灵敏度等指标已经达到了应用级,但是在提高灵敏度、降低工作温度,特别是提高选择性和稳定性上还有很大的研究空间。WO₃ 纳米材料还需克服制备的高成本,探索简易而且重复性强的制备工艺,以便更早地应用于商业化生产,为社会生产生活服务。

参考文献:

- [1] 徐毓龙. 金属氧化物气敏传感器(IV) [J]. 传感技术学报, 1996, 3: 72-78.
- [2] 徐毓龙,曹金喜,周晓华. 金属氧化物半导体电阻型气敏传感器作用机理 [J]. 传感技术学报, 1992, 2: 53-64.
- [3] 徐甲强,闫冬良,王国庆,等. WO₃ 基 H₂S 气敏材料的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(5): 591-595.
- [4] Lee C Y, Kim S J, Hwang I S, et al. Glucose-mediated hydrothermal synthesis and gas sensing characteristics of WO₃ hollow microspheres [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 142: 236-242.
- [5] Wongchoosuk C, Wisitsoraat A, Phokharatkul D, et al. Multi-walled carbon nanotube-doped tungsten oxide thin films for hydrogen gas sensing [J]. Sensors, 2010, 10: 7705-7715.
- [6] 赵义芬,赵鹤云,吴兴惠. 金属氧化物半导体气敏材料的研究进展 [J]. 传感器世界, 2009, 1: 6-11.
- [7] Stoycheva T, Vallejos S, Calderer J, et al. Characterization and gas sensing properties of intrinsic and Au-doped WO₃ nanostructures deposited by AACVD technique [J]. Procedia Engineering, 2010, 5: 131-134.
- [8] Elham K H, Ehsan M, Cyrus Z, et al. Nanocasting synthesis of ultrafine WO₃ nanoparticles for gas sensing applications [J]. Nanoscale Res Lett, 2010, 5: 370-373.
- [9] Ding B, Wang M R, Yu J Y, et al. Gas sensors based on electrospun nanofibers [J]. Sensors, 2009, 9: 1609-1624.
- [10] Cao B B, Chen J J, Tang X J, et al. Growth of monoclinic WO₃ nanowire array for highly sensitive NO₂ detection [J]. J Mater Chem, 2009, 19: 2323-2327.
- [11] Tamakia J, Hashishin T, Uno Y, et al. Ultrahigh-sensitive WO₃ nanosensor with interdigitated Au nano-electrode for NO₂ detection [J]. Sensors and Actuators B, 2008, 132: 234-238.
- [12] Liu X H, Zhang J, Yang T L, et al. Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 156(2): 918-923.

- [13] Xia H J ,Wang Y ,Kong F H ,et al. Au-doped WO_3 -based sensor for NO_2 detection at low operating temperature[J]. Sensors and Actuators B 2008 ,134 :133-139.
- [14] Srivastava V ,Jain K. Highly sensitive NH_3 sensor using Pt catalyzed silica coating over WO_3 thick films[J]. Sensors and Actuators B 2008 ,133 :46-52.
- [15] Fardindoost S ,Irajizad A ,Rahimi F ,et al. Pd doped WO_3 films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2010 ,35 : 854-860.
- [16] 牛新书 ,孙静霞 ,邓伟娜 ,等. La_2O_3 掺杂 WO_3 米粉体的制备及气敏性能[J]. 电子元件与材料 ,2010 ,29(5) : 28-31.
- [17] Luo S J ,Fu G ,Chen H ,et al. Gas sensing properties and complex impedance analysis of La_2O_3 -added WO_3 nanoparticles to VOC gases[J]. Materials Chemistry and Physics 2008 ,109 :541-546.
- [18] Hashishin T ,Tamaki J. Conductivity-type sensor based on CNT- WO_3 composite for NO_2 detection[EB/OL]. [2011-05-18] <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2008/352854/>.
- [19] Bal 'azsi C ,Sedl' ackov 'a K ,Llobet E ,et al. Novel hexagonal WO_3 nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO_2 gas sensor[J]. Sensors and Actuators B , 2008 ,133 :151-155.
- [20] Jun J M ,Park Y H ,Lee C S. Characteristics of a metal-loaded SnO_2/WO_3 thick film gas sensor for detecting acet-aldehyde gas[J]. Bull Korean Chem. Soc ,2011 ,32(6) : 1865-1872.
- [21] Bai S L ,Li D Q ,Han D M ,et al. Preparation characterization of WO_3 - SnO_2 nanocomposites and their sensing properties for NO_2 [J]. Sensors and Actuators B :Chemical , 2010 ,150(2) :749-755.
- [22] Shimizu K ,Kashiwagi K ,Nishiyama H ,et al. Impedancemetric gas sensor based on Pt and WO_3 co-loaded TiO_2 and ZrO_2 as total NO_x sensing materials[J]. Sensors and Actuators B 2008 ,130 :707-712.
- [23] Meng G F ,Xiang Q ,Pan Q Y ,et al. The selective acetone detection based on Fe_3O_4 doped WO_3 nanorods[J]. Sensor Letters 2011 ,9(1) :128-131.
- [24] 颜鲁婷 ,吴洪鹏 ,周春燕 ,等. 有机-无机纳米复合气敏材料研究进展[J]. 材料科学与工艺 ,2009 ,15(1) :27-30.
- [25] Ashutosh T ,Prabaharan M ,Pandey R R ,al et. Vacuum-deposited thin film of aniline-formaldehyde condensate/ WO_3 nH_2O nanocomposite for NO_2 gas sensor[J]. J Inorg Organomet Polym 2010 ,20 :380-386.
- [26] Geng L N. Gas sensitivity study of polypyrrole/ WO_3 hybrid materials to H_2S [J]. Synthetic Metals ,2010 ,160 :1708-1711.
- [27] 桂阳海 ,崔瑞立 ,莫元妙 ,等. 聚噻吩/ WO_3 复合纳米材料的制备及气敏性能[J]. 电子元件与材料 ,2010 ,29(5) :32-34.

The Research on WO_3 Nano-Materials ' Gas-Sensing

ZHANG Xue-zhong , YANG Xiao-hong , HU Ya-ping , DENG Quan

(College of Physics and Electronic Engineering , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : As a N-type semiconductor , WO_3 has excellent gas sensitivity to NO_x , H_2S , H_2 , CH_4 , C_2H_5OH , CO and NH_3 . At present , WO_3 , as gas-sensing material , has almost sufficed for application of society , but some capabilities would still be improved . In this paper , the gas sensing mechanism has been introduced. The melioration of gas-sensing capability of the WO_3 nano-materials whose shape was controlled and the WO_3 doped and nano-composited has been summarized. Some opinion of the future research trend of WO_3 was proposed. There is a great study space , such as increased sensitivity and lower operating temperatures , especially to improve the selectivity and stability. Preparation of WO_3 nano-materials need to overcome the high cost , simple and repetitive exploration of the preparation process , so that earlier used in commercial production , production and living services for the community.

Key words : tungsten trioxide ; nano-materials ; gas-sensing ; doped ; progress

(责任编辑 欧红叶)