



Au 掺杂浓度对 WO₃ 微米球 NO₂ 气敏特性的影响

李亭亭, 李国栋, 钟祥熙, 魏德洲, 韩 聪, 沈岩柏

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘 要: 采用水热法制备不同 Au 掺杂浓度的分级多孔 WO₃ 微米球, 探讨其作为气敏材料对 NO₂ 气体的气敏特性。利用 XRD、SEM、EDS 和 XPS 对制备的 WO₃ 微米球的晶体结构、微观形貌以及元素组成进行结构分析。结果表明: Au 掺杂浓度对 WO₃ 微米球的结构和形貌没有明显影响, 所获 WO₃ 微米球的直径均为 3~5 μm, 主要由直径为 70~90 nm 的六方相晶体结构的 WO₃ 纳米棒组成。在相同的检测条件下, Au 掺杂浓度为 2%(摩尔分数)时, WO₃ 微米球可获得对 NO₂ 气体的最佳气敏反应特性, 且在工作温度 50 °C 时获得最大气体灵敏度, 这主要是由于该 Au 掺杂浓度条件下获得的 WO₃ 微米球具有最小活化能的缘故。通过电子耗尽层理论和贵金属掺杂的化学效应对 Au 掺杂 WO₃ 微米球的气敏机理进行分析和探讨。

关键词: Au 掺杂; WO₃ 微米球; 二氧化氮; 气体传感器; 气敏特性

文章编号: 1004-0609(2019)-01-0081-10

中图分类号: TN304.92

文献标志码: A

随着科学技术的发展和工业化进程的不断加快, 在矿产资源、交通能源、石油化工等生产和利用过程中排放的有毒有害、易燃易爆气体越来越多, 导致环境污染日益加重^[1-2]。二氧化氮(NO₂)是一种具有刺激性气味的强毒性气体, 主要来源于矿业开采的爆破工作、工业燃烧废气、城市汽车尾气以及硝酸、氮肥的工业生产及使用过程, 是引起酸雨、光化学烟雾以及腐蚀等环境问题的主要因素, 而且对人体的危害性极大, 对呼吸道有强烈的刺激作用, 严重时造成肺功能受损甚至肺水肿^[3-6]。因此, 开发高性能的 NO₂ 气体传感器以进行快速、准确、便携的检测与监控对环境保护具有重要意义。

近年来, 基于半导体金属氧化物的气体传感器以其制造工艺简便、成本低、灵敏度高、响应恢复快、稳定性好等特点, 已经逐渐成为工业生产和日常生活中监测有毒有害气体的重要工具^[7]。在种类众多的半导体金属氧化物中, WO₃ 作为一种 n 型宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 2.5~3.0 eV, 具有优异的气敏、光电和催化等特性, 对 NO₂、NH₃、H₂S、O₃ 等气体的检测具有极大的应用前景, 已成为科研工作者研究的热点^[8-10]。目前, 制备 WO₃ 气敏材料的方法主要有水

热法^[11]、溶胶-凝胶法^[12-13]、磁控溅射法^[2]、热蒸发法^[14]等, 而水热法则由于其操作简便、成本低、纯度高、产量大、分散性好、晶型可控制等优点而受到广泛关注。然而, 基于 WO₃ 材料型气体传感器仍然存在着在较高工作温度(100~400 °C)条件下才能呈现良好的气敏性能。而高温工作也意味着更高的能耗、更低的安全性以及更差的稳定性, 尤其当被检测气体为易燃易爆气体时, 则更容易引发爆炸, 从而造成重大安全事故的发生, 这极大地限制了 WO₃ 气敏传感器的应用领域及环境^[15]。因此, 降低气敏元件的工作温度, 甚至实现室温条件下对气体的高效检测, 已经成为当前及今后科研工作者的研究重点。贵金属掺杂以其较高的催化活性和对被检测气体的特异性, 不仅可以显著改善半导体金属氧化物的气敏性能, 而且还可以有效降低获得最大气体灵敏度的工作温度^[16-20]。

因此, 本文作者采用水热法合成了具有不同 Au 掺杂浓度的分级多孔 WO₃ 微米球, 并采用 XRD、SEM、EDS 和 XPS 对 WO₃ 微米球的晶体结构、微观形貌和元素组成进行结构表征; 随后制备出基于 Au 掺杂的 WO₃ 微米球气体传感器, 考察不同 Au 掺杂浓度的 WO₃ 微米球在不同工作温度和 NO₂ 气体浓度条件下

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51422402, 51674067); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N150101001, N160106004)

收稿日期: 2017-10-16; 修订日期: 2018-03-12

通信作者: 沈岩柏, 教授, 博士; 电话: 024-83687381; E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

的气敏特性, 并分析和探讨了气敏反应机理。

1 实验

1.1 Au 掺杂 WO₃ 微米球的制备及结构表征

Au 掺杂 WO₃ 微米球的制备流程示意图如图 1 所示。取钨酸钠 1.98 g、硫酸钾 1.2 g、草酸 0.6 g 和柠檬酸 1.2 g 溶解于 120 mL 的去离子水中, 磁力搅拌 10 min 以保证药剂充分溶解, 制备成前驱液; 将配置好的具有特定浓度的氯金酸溶液, 按照所要掺杂的 Au 浓度(未掺杂、1%、2%、3%, 摩尔分数), 计算出氯金酸溶液的对应体积, 然后加入到前驱液中, 磁力搅拌 15 min; 待两种溶液混合均匀后, 向其中逐滴滴加 3 mol/L 的稀 HCl 溶液至前驱液 pH=1; 随后将所得溶液转移至 200 mL 的水热反应釜中, 将反应釜置于烘箱中, 于 160 °C 下保温 12 h; 待烘箱自然冷却后取出反应釜, 对水热反应的产物进行离心、洗涤、过滤、干燥, 最后于 400 °C 热处理 4 h 后, 即得到所需的 Au 掺杂 WO₃ 微米球。

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=1.5406$ Å)对样品的物相组成进行表征, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA; 利用配有 X 射线能谱仪的 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜对样品的表面形貌、元素分布及含量进行观察和分析, 加速电压为 20 kV; 采用 SMF EscaLab 250Xi 型 X 光电子能谱仪对样品的电子结构进行分析。

1.2 气敏元件制备及气敏特性测定

取适量 Au 掺杂 WO₃ 微米球放入玛瑙研钵中, 滴入少量无水乙醇进行样品分散, 匀速研磨 8 min 至混

合物成为粘稠浆体, 使用洁净毛刷尖端沾取样品刷涂到叉指电极上, 制备成气敏元件。为了改善气敏元件的性能, 将其在空气中干燥 30 min 后, 转移至气敏元件老化台上于 300 °C 老化 8 h。

采用郑州炜盛电子科技有限公司研制的 WS-30A 型气敏元件测试系统对 Au 掺杂 WO₃ 微米球进行气敏性能测试。采用静态配气法, 待气敏元件在空气中的电阻稳定后, 用注射器将一定体积的待测气体注入到 18 L 的透明气箱中, 同时开启风扇使之与空气混合均匀并形成一定浓度的待检测气体。在本研究中, 气体灵敏度 S 定义为气敏元件在 NO₂ 气体中的电阻稳定值 R_g 与在洁净空气中的电阻稳定值 R_a 的比值, 即 $S=R_g/R_a$ 。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 2 所示为 Au 掺杂 WO₃ 微米球的 XRD 谱。由图 2 分析可知, 未掺杂与 Au 掺杂 WO₃ 微米球的各衍射峰位置基本一致, 并与标准图谱 JCPDS PDF #75-2187 相符合, 表明产物均为六方晶型的 WO₃, 产物三强峰分别为(200)、(201)和(100), 产物的生长方向均沿(200)晶面。通过对比发现, 随着 Au 掺杂浓度的升高, 位于衍射角 28.216°处的(200)衍射峰的强度呈现先增强后减弱的趋势。Au 掺杂浓度为 1%和 2%(摩尔分数)时, 产物(200)衍射峰的强度高于未掺杂产物的; 而 Au 掺杂浓度为 3%时, 产物的(200)衍射峰强度则低于未掺杂产物的, 表明较低浓度的 Au 掺杂有助于促进 WO₃ 微米球沿主要结晶方向生长, 而较高浓度的 Au 掺杂则可能在一定程度上抑制其沿主要

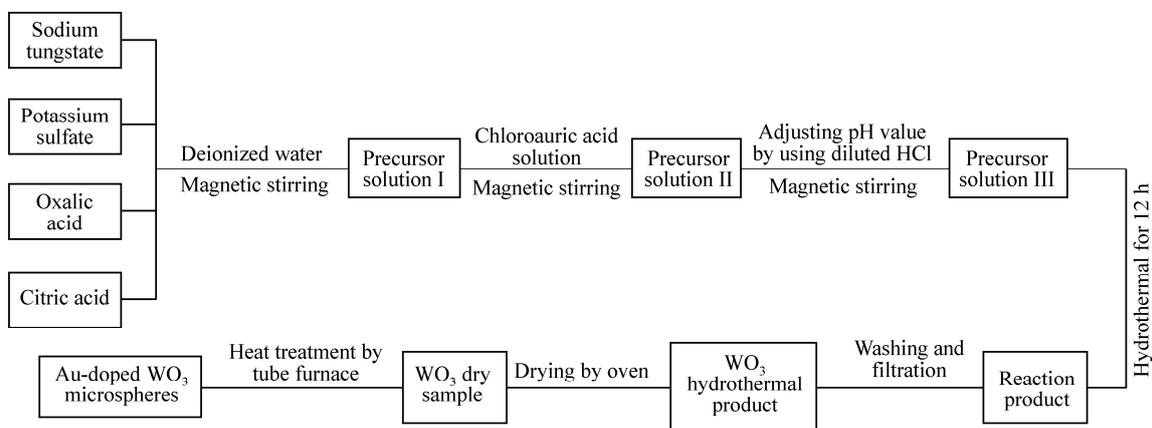


图 1 Au 掺杂 WO₃ 微米球的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation flowsheet of Au-doped WO₃ microspheres

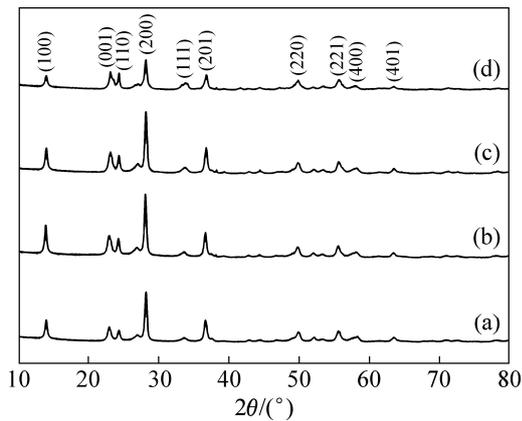


图2 Au 掺杂 WO₃ 微米球的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Au-doped WO₃ microspheres: (a) Undoped; (b) 1% Au-doped; (c) 2% Au-doped; (d) 3% Au-doped

晶面生长。此外, 在所有衍射图谱中, 均未发现六方晶型以外其他杂质的衍射峰, 表明所获 WO₃ 微米球的纯度较高。由于 Au 掺杂浓度较小, 因此, 在 XRD 谱中并未发现与 Au 相关的衍射峰。

WO₃ 微米球的平均晶粒尺寸可由谢乐公式 $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算得到(式中, D 为平均晶粒尺寸(nm), k 为常数(0.89), λ 为入射 X 射线波长($\lambda = 0.15406$ nm), β 为最强衍射峰的半高峰宽(rad), θ 为衍射角(°)), 结果如图 3 所示。从 XRD 谱中可以看出, WO₃ 微米球的最强衍射峰为(200), 表明按该晶面进行择优取向生长, 因此选择该晶面来计算平均晶粒尺寸。从图 3 中可以看出, WO₃ 微米球的晶粒尺寸首先随着 Au 掺杂浓度的升高而增大, 从未掺杂时的 22 nm 逐渐增大到 2% Au 掺杂时的 25 nm, 而后则减小到 3% Au 掺杂时

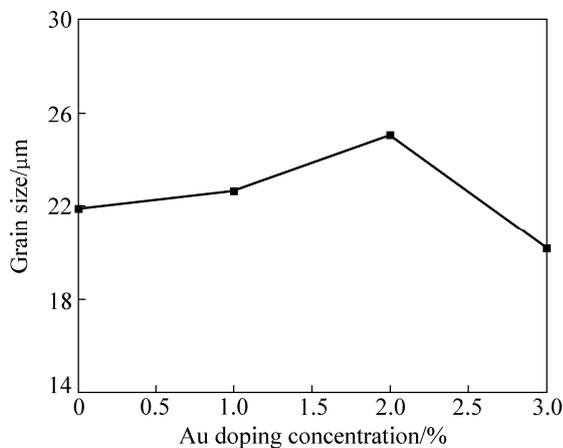


图3 WO₃ 微米球的平均晶粒尺寸与 Au 掺杂浓度的关系

Fig. 3 Relationship between average grain size of WO₃ microspheres and Au doping concentration

的 20 nm。WO₃ 微米球晶粒尺寸的增大趋势可能是由于适度的 Au 掺杂改变了 WO₃ 的结晶效果, 并有助于晶粒的生长, 从而导致晶粒尺寸的增加。

Au 掺杂 WO₃ 微米球的结构和形貌如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 不同 Au 掺杂浓度 WO₃ 微米球的直径均在 3~5 μm 范围内。WO₃ 微米球之间有一定程度的相互接触, 主要原因可能是在制备过程中, 所获 WO₃ 微米球在超声条件下处理时间较短, 从而导致分散性不佳所造成的。WO₃ 微米球的结晶状况良好, 主要由直径约为 70~90 nm、分布较为松散的 WO₃ 纳米棒所组成, 孔隙率和比表面积较大。可以发现, Au 掺杂浓度对 WO₃ 微米球的结构、尺寸和形貌影响不大, 但对 WO₃ 微米球的孔隙率有一定程度的影响。结合 XRD 谱分析, 表明 Au 掺杂浓度较低有利于形成疏松多孔且结晶效果优良的 WO₃ 微米球; 而 Au 掺杂浓度较高则在一定程度上抑制 WO₃ 微米球的结晶效果, 导致产物结构更加致密。值得注意的是, 在 Au 掺杂 WO₃ 微米球的表面并未发现 Au 颗粒, 这可能是由于 Au 颗粒较小或者 Au 已经进入到 WO₃ 微米球的晶格当中。

图 5 所示为 Au 掺杂浓度为 2% 时 WO₃ 微米球的 EDS 像。从图 5 中可以看出, WO₃ 微米球上的 Au、W 和 O 3 种元素分布均匀有序, 其中 W 和 O 的摩尔比接近 1:3, Au 掺杂浓度约为 2%。在视域内也可以清楚地观察到 Au 颗粒的分布状况, 其尺寸一般在几纳米左右, 而极少数尺寸较大的 Au 颗粒可能是由于多个尺寸较小的 Au 颗粒团聚所形成的。在合成 Au 掺杂 WO₃ 微米球中, 将 WO₃ 前驱液与氯金酸溶液进行均匀混合, 然后在水热条件下进行合成反应, 此过程会导致部分 Au 颗粒进入到 WO₃ 晶格内部, 从而形成组装成微米球的 WO₃ 纳米棒。上述研究结果表明, Au 元素的确较为均匀地分布在 WO₃ 微米球之中。

为进一步了解样品的元素组成和化学价态, 采用 XPS 对 Au 掺杂浓度为 2% 的 WO₃ 微米球进行了结构表征, 其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 样品中存在 O、W 和 Au 的峰。从图 6(a) 中发现, 在 530.88 eV 处吸收峰的结合能对应的是 O 1s, 表明产物中 O 的价态是以 O²⁻ 形式存在的。在图 6(b) 中, 在 35.98 eV 与 38.18 eV 处有两个明显的吸收峰, 其结合能分别对应于 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2}, 表明 W 的价态是以 W⁶⁺ 形式存在的^[21-22]。在图 6(c) 中, 在 84.28 eV 和 87.88 eV 处的两个吸收峰, 其结合能分别对应于 Au 4f_{7/2} 和 Au 4f_{5/2}, 表明掺杂于 WO₃ 微米球上的 Au 是以金颗粒的单质形式存在^[22]。

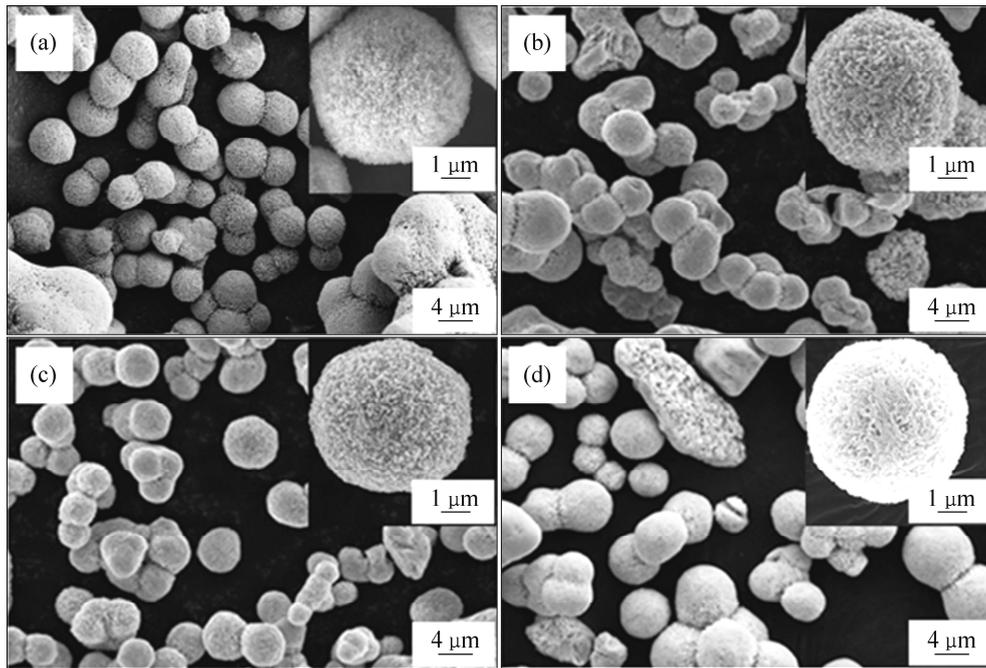


图4 Au掺杂WO₃微米球的SEM像

Fig. 4 SEM images of Au-doped WO₃ microspheres: (a) Undoped; (b) 1% Au-doped; (c) 2% Au-doped; (d) 3% Au-doped

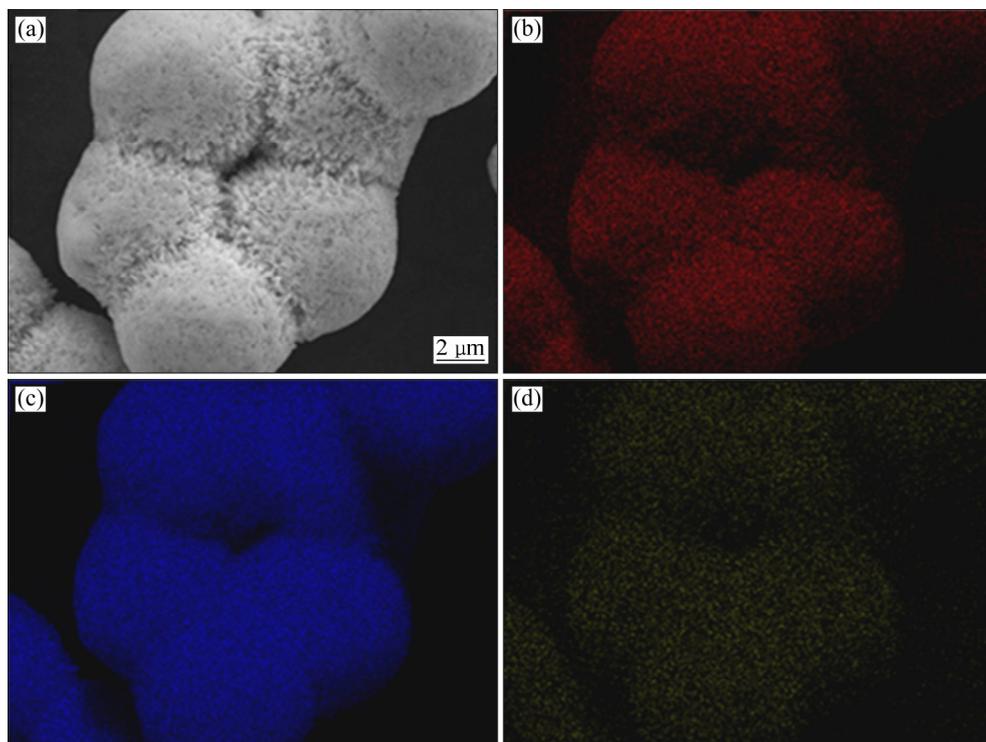


图5 Au掺杂浓度为2%时WO₃微米球的SEM像和元素面扫描

Fig. 5 SEM image and elemental scanning mapping of 2% Au-doped WO₃ microspheres: (a) SEM image; (b) O distribution; (c) W distribution; (d) Au distribution

2.2 气敏特性

图7所示为Au掺杂WO₃微米球在不同工作温度

条件下对 5×10^{-6} NO₂气体的动态响应恢复曲线。对于任意Au掺杂浓度的WO₃微米球,当通入NO₂气体

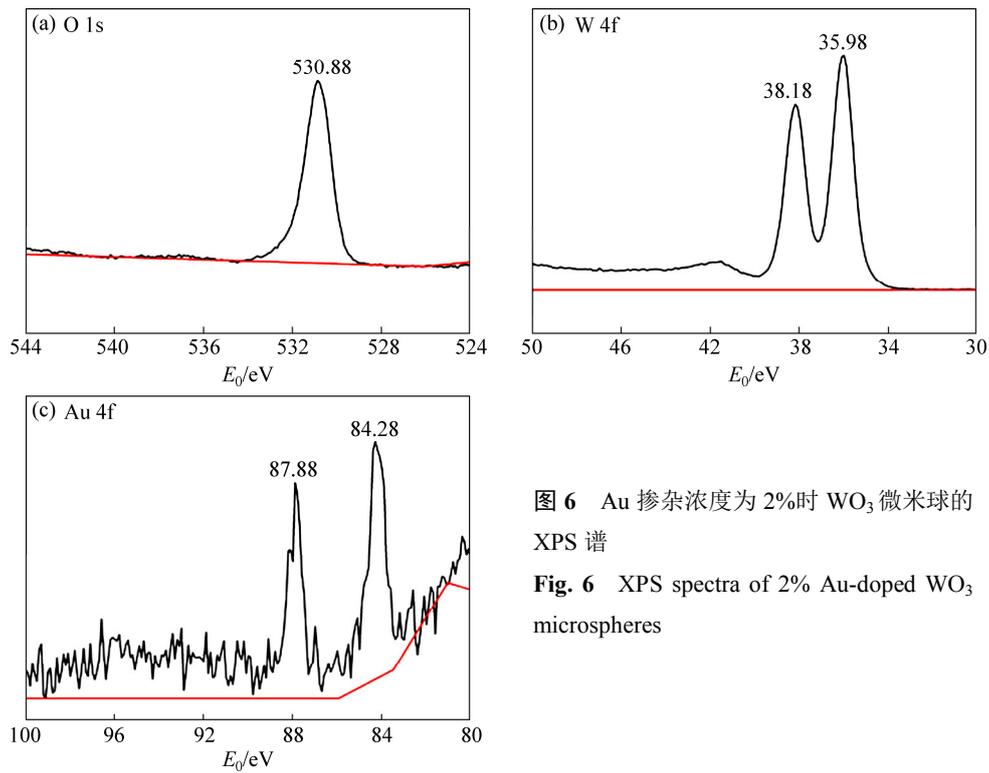


图 6 Au 掺杂浓度为 2% 时 WO₃ 微米球的 XPS 谱
 Fig. 6 XPS spectra of 2% Au-doped WO₃ microspheres

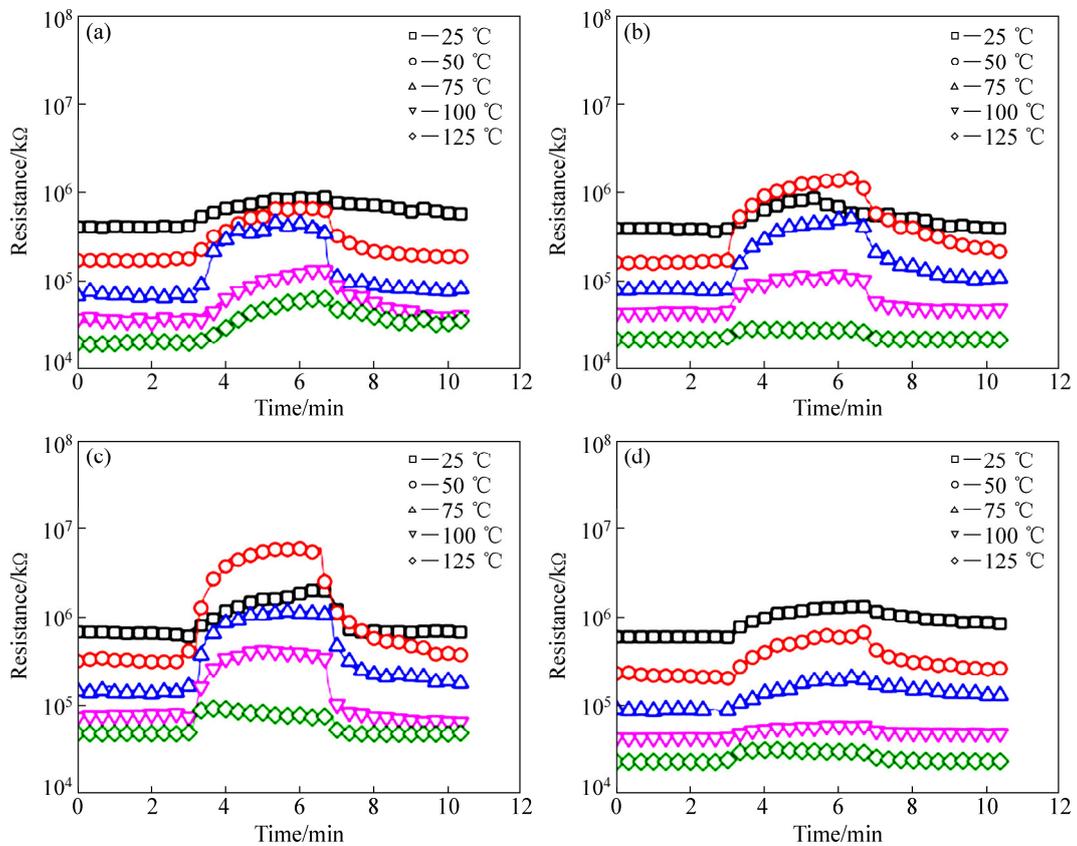


图 7 Au 掺杂 WO₃ 微米球在不同工作温度条件下对 5×10^{-6} NO₂ 气体的动态响应恢复曲线
 Fig. 7 Response-recovery curves of Au-doped WO₃ microspheres to 5×10^{-6} NO₂ gas at different operating temperatures: (a) Undoped; (b) 1% Au-doped; (c) 2% Au-doped; (d) 3% Au-doped

后, WO_3 微米球的电阻迅速上升, 后趋于稳定; 当 NO_2 气体排出后, WO_3 微米球的电阻迅速降低至其初始值, 整个响应恢复过程具有良好的可逆性。此外, 随着 Au 掺杂浓度的逐渐增加, 通入 NO_2 气体后 WO_3 微米球的电阻变化呈现先增大后减小的趋势, 表明气体灵敏度先升高后降低, 表明适量浓度的 Au 掺杂可以有效提高 WO_3 微米球对 NO_2 气体的灵敏度。这主要是由于适量浓度的 Au 元素掺杂可以使 WO_3 微米球的吸附表面积增大, 孔隙率提高, 加之优异的催化特性改善了 WO_3 微米球的气敏特性。当 Au 掺杂浓度较高时, WO_3 微米球的结构相对致密, 阻碍了晶粒表面对 NO_2 气体的吸附-解吸过程, 从而降低了 WO_3 微米球的灵敏度。因此, 在相同的检测条件下, Au 掺杂浓度为 2% 时, WO_3 微米球可获得对 NO_2 气体的最佳气敏反应特性。

Au 掺杂 WO_3 微米球对 5×10^{-6} NO_2 气体的灵敏度与工作温度之间的关系如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 对于任意 Au 掺杂浓度的 WO_3 微米球, 灵敏度随着工作温度的升高均呈现先升高后下降的变化趋势, 这主要是由于半导体气敏材料表面气体吸附-脱附和化学反应动力学随温度的变化而引起的。当工作温度较低时, 气体吸附和表面化学反应占主导, 提高工作温度可以促进电子越过激活能势垒, 因此灵敏度逐渐升高; 当工作温度过高时, 材料表面气体分子的脱附反应占据主导, 导致气敏反应被高温所抑制, 从而引起灵敏度的降低, 出现一个获得最大气体灵敏度的工作温度^[23]。其中, 1%、2% 和 3% Au 掺杂 WO_3 微米球在工作温度 50 °C 时获得对 NO_2 气体的最大灵敏度, 相应的灵敏度分别为 8.26、16.66 和 2.93; 而未掺杂

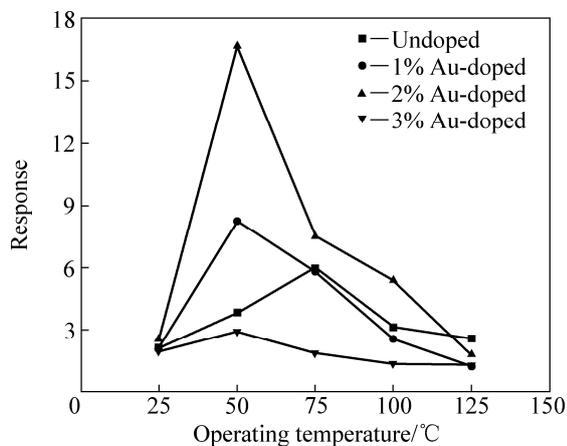


图 8 Au 掺杂 WO_3 微米球对 5×10^{-6} NO_2 气体的灵敏度与工作温度的关系

Fig. 8 Relationships between responses of Au-doped WO_3 microspheres to 5×10^{-6} NO_2 gas and operating temperature

WO_3 微米球则在工作温度 75 °C 时获得对 NO_2 气体的最大灵敏度 5.96。上述研究结果表明, 适量浓度的 Au 掺杂不仅可以有效提高气体灵敏度, 还可以降低获得最大气体灵敏度的工作温度。

通常, 工作温度对 n 型半导体导电特性的影响可根据 Arrhenius 公式 $\ln(1/R) = A - E/(KT)$ 来进行分析(式中, $1/R$ 为电导, R 为未通入气体前的电阻, A 为 Arrhenius 常数, E 为能垒, K 为 Boltzmann 常数, T 为 Kelvin 温度)。根据 Arrhenius 公式, 以 $\ln(1/R)$ 对 $1/T$ 作图, 其结果如图 9 所示。Au 掺杂 WO_3 微米球在未通入 NO_2 气体前的电导与工作温度倒数的 Arrhenius 图具有良好的线性关系, 通过分析可知未掺杂、1%、2% 和 3% 的 Au 掺杂 WO_3 微米球的表观活化能分别为 0.31 eV、0.30 eV、0.28 eV 和 0.33 eV。结合图 8 结果可知, 表观活化能越小越容易完成气敏反应, 进一步说明适量浓度的 Au 掺杂有利于提高 WO_3 微米球的气敏特性^[24]。

图 10 所示为 Au 掺杂 WO_3 微米球在工作温度 50 °C 时对不同体积分数 NO_2 气体的动态响应-恢复特性曲线。从图 10 中可以看出, 对于任意 Au 掺杂浓度的 WO_3 微米球, 当 NO_2 气体通入后, 电阻迅速增加直至达到稳定阶段; 随着 NO_2 气体体积分数的增加, 电阻增加的幅度也越来越大。当任意体积分数的 NO_2 气体被排出后, 电阻均可恢复至其初始值, 表明 Au 掺杂 WO_3 微米球具有优越的可逆性。从图 10 中还可以看出, 在固定 NO_2 气体体积分数条件下, Au 掺杂浓度为 2% 时的 WO_3 微米球的电阻变化幅度最大, 且响应/恢复时间最短; 通入任意体积分数的 NO_2 气体后, 电

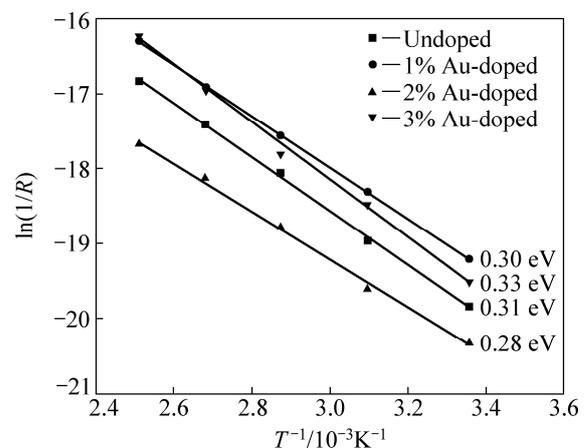


图 9 Au 掺杂 WO_3 微米球在未通入 NO_2 气体前的电导与工作温度倒数的 Arrhenius 图

Fig. 9 Arrhenius plots representing electrical conductivities of Au-doped WO_3 microspheres before NO_2 introduction versus operating temperature reciprocal

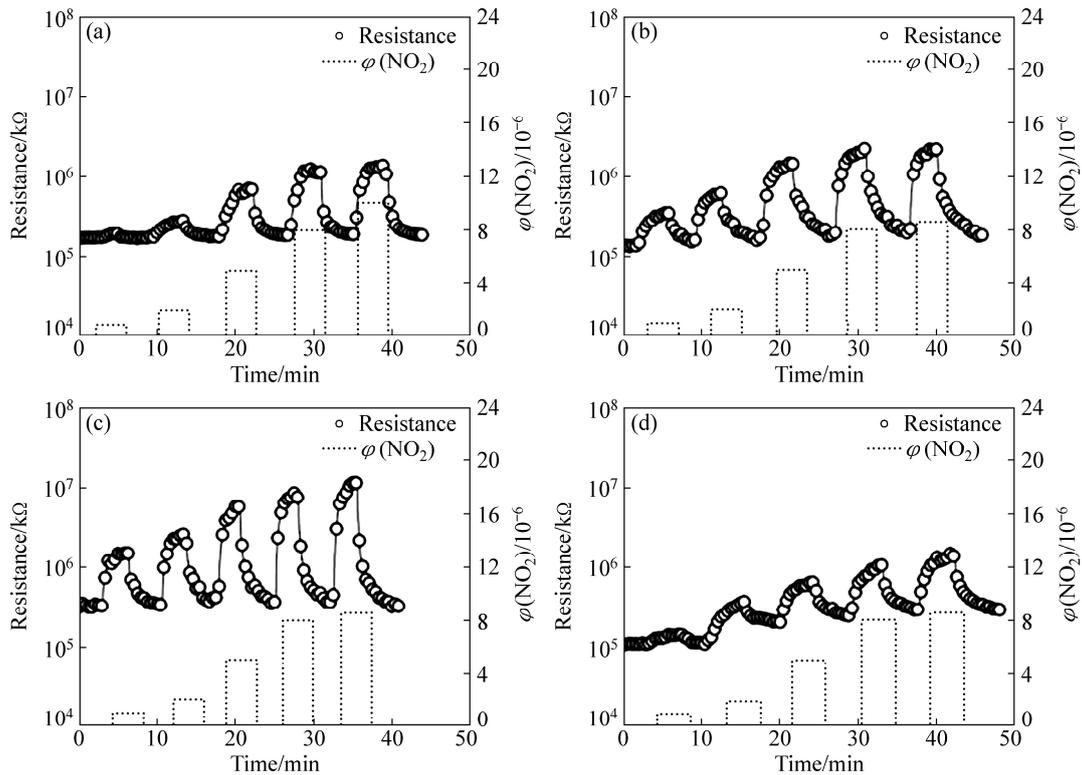


图 10 Au 掺杂 WO₃ 微米球在工作温度 50 °C 时对不同体积分数 NO₂ 气体的动态响应-恢复特性曲线

Fig. 10 Dynamic response-recovery curves of Au-doped WO₃ microspheres to NO₂ gases with different volume fractions at 50 °C: (a) Undoped; (b) 1% Au-doped; (c) 2% Au-doped; (d) 3% Au-doped

阻在 1 min 左右基本可以达到稳定阶段; 而排出 NO₂ 气体后, 电阻在 1.5 min 左右即可恢复至其初始值, 显示出优异的气敏特性。

图 11 所示为 Au 掺杂 WO₃ 微米球在工作温度 50 °C 时对不同体积分数 NO₂ 气体的灵敏度。对于任意 Au 掺杂浓度的 WO₃ 微米球, 灵敏度与 NO₂ 气体体

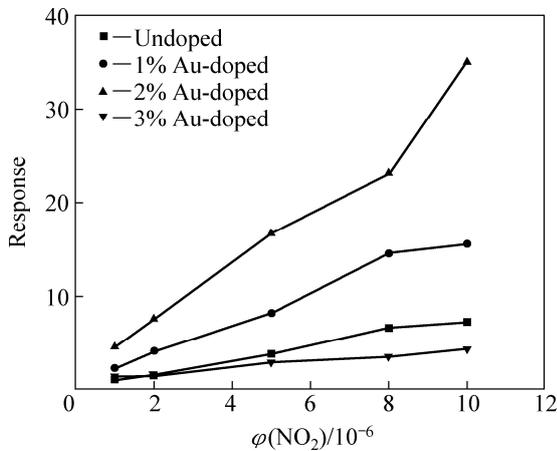


图 11 Au 掺杂 WO₃ 微米球在工作温度 50 °C 时的气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数的关系

Fig. 11 Relationships between responses of Au-doped WO₃ microspheres and NO₂ gas volume fractions at 50 °C

积分数均呈线性增加关系。这是由于当 NO₂ 气体体积分数较小时, 气敏材料中参与反应的电子浓度和可提供的吸附活性位点较少而导致其电阻变化不大, 因此, 灵敏度较低; 而随着 NO₂ 气体体积分数的增加, 气敏材料中越来越多的电子参与吸附反应, 所提供的吸附活性位点也逐渐增多, 导致其电阻变化逐渐增大, 因此, 灵敏度不断提高。以 Au 掺杂浓度为 2% 时的 WO₃ 微米球为例, 其对 1×10⁻⁶、2×10⁻⁶、5×10⁻⁶、8×10⁻⁶ 和 10×10⁻⁶ 的 NO₂ 气体的灵敏度分别为 4.63、7.63、16.66、23.13 和 34.99。

2.3 气敏机制探讨

WO₃ 作为典型的 n 型半导体材料, 属于表面敏感型气敏材料, 适量浓度的 Au 掺杂有利于提高 WO₃ 微米球的灵敏度。为改善基于半导体氧化物气体传感器的灵敏度, 一种途径是增加材料的多孔性和有效比表面积以提供更多的反应活性位点; 另一种途径是主要依靠掺杂贵金属元素的敏化作用。Au 的添加改变了 WO₃ 微米球表面的电荷状态, 致使表面耗尽层宽度增大, 导致材料电阻进一步增加。此外, Au 作为活性催化剂依靠“化学效应”和“电子效应”对 WO₃ 微米球

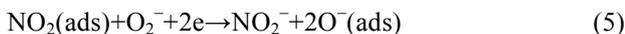
表面的化学反应起到了极大的催化作用, 以及提供了更多的反应活性位点, 加快了电子的转移速度和浓度, 同样有利于气敏材料灵敏度的有效提高^[25-26]。WO₃气敏材料的敏感机理可用材料表面气体分子的吸附-脱附来解释。

当基于 WO₃ 微米球的气体传感器置于空气中时, 大量的氧分子会吸附在 WO₃ 颗粒的表面, 捕捉其导带内的电子, 并转变成化学吸附态的 O₂⁻, 吸附态的氧离子可以在半导体晶粒表面形成耗尽层, 从而使材料的电阻增大, 其反应如下:



式中: gas 代表气体未被吸附时的状态; ads 表示气体转变为化学吸附态。

当通入 NO₂ 气体后, NO₂ 气体被 WO₃ 微米球表面和内部的 Au 颗粒快速催化, 使 NO₂ 气体迅速扩散至 WO₃ 微米球表面, 加速与吸附氧进行反应, 从而进一步从 WO₃ 材料的导带中夺取电子, 使其导带中的载流子减少、耗尽层宽度进一步增大, 最终导致电阻变大、灵敏度提高, 其主要反应如下:



当新鲜空气通入后, NO₂ 气体分子从 WO₃ 微米球表面脱附, 并由负离子态转化为分子态, 将电子释放返回给 WO₃ 微米球, 材料表面的电子耗尽层和电阻同时恢复, 电阻下降并恢复至初始值, 气敏恢复过程完成。

3 结论

1) 采用水热法制备了不同 Au 掺杂浓度的分级多孔 WO₃ 微米球。

2) 结构表征结果表明, 未掺杂和不同 Au 掺杂浓度 WO₃ 微米球的直径均在 3~5 μm 范围内, 其主要由直径约为 70~90 nm、具有单一六方相晶体结构的 WO₃ 纳米棒所组成, 孔隙率和比表面积均较大。

3) 气敏特性研究结果表明, WO₃ 微米球在低温条件下对 NO₂ 气体具有良好的气敏响应, 气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数呈线性增加关系。

4) 适量浓度的 Au 掺杂不仅可以有效提高气体灵敏度, 还可以降低获得最大气体灵敏度的工作温度。

REFERENCES

- [1] SAMERJAI T, TAMA EKONG N, LIEWHIRAN C, WISITSORAAT A, PHANICHPHANT S. NO₂ gas sensing of flame-made Pt-loaded WO₃ thick films[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 214(214): 47-52.
- [2] SHEN Y B, ZHANG B Q, CAO X M, WEI D Z, MA J W, JIA L J, GAO S L, CUI B Y, JIN Y C. Microstructure and enhanced H₂S sensing properties of Pt-loaded WO₃ thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193(3): 273-279.
- [3] 魏少红, 牛新书, 蒋凯. WO₃ 纳米材料的 NO₂ 气敏特性[J]. *传感器技术*, 2002, 21(11): 11-13.
WEI Shao-hong, NIU Xin-shu, JIANG Kai. Gas sensitivity to NO₂ of WO₃ nanosized material[J]. *Journal of Transducer Technology*, 2002, 21(11): 11-13.
- [4] 沈岩柏, 魏德洲, 马嘉伟, 张宝庆. TeO₂ 纳米线的制备及其室温 NO₂ 气敏特性[J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2014, 35(7): 1019-1022.
SHEN Yan-bai, WEI De-zhou, MA Ja-wei, ZHANG Bao-qing. Preparation and room-temperature NO₂ sensing Properties of TeO₂ nanowires[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(7): 1019-1022.
- [5] GODBOLE R, GODBOLE V, ALEGAONKAR P, BHAGWAT SM. Effect of film thickness on gas sensing properties of sprayed WO₃ thin films[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 416(9): 511-520.
- [6] SHENDAGE S S, PATIL V L, PATIL S P, VANALAKAR S A, BHOSALE J L, KIM J H. NO₂ sensing properties of porous fibrous reticulated WO₃ thin films[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2017, 125(1): 9-16.
- [7] LIU L, SONG P, YANG Z X, WANG Q. Highly sensitive and selective trimethylamine sensors based on WO₃ nanorods decorated with Au nanoparticles[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2017, 90(2): 109-115.
- [8] 沈岩柏, 张宝庆, 曹先敏, 魏德洲, 刘文刚, 高淑玲. 基片温度对 WO₃ 薄膜的微观结构和 NO₂ 气敏特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 740-746.
SHEN Yan-bai, ZHANG Bao-qing, CAO Xian-min, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, CAO Shu-ling. Effect of substrate temperature on microstructure and NO₂ sensing properties of WO₃ thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 740-746.
- [9] ZHANG J N, LU H B, LIU C, CHEN C J, XIN X. NiO-WO₃

- heterojunction nanofibers fabricated by electrospinning with enhanced gas sensing properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(64): 40499–40509.
- [10] 陈香, 李洁, 李文章, 陈启元. 纳米多孔WO₃薄膜电极的制备及其光电化学性质[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3487–3494.
- CHEN Xiang, LI Jie, LI Wen-zhang, CHEN Qi-yuan. Preparation and photo electrochemical properties of nano-porous tungsten trioxide films electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3487–3494.
- [11] SAMERJAI T, LIEWHIRAN C, WISITSORAAT A, TUANTRANONT A, KHANTA C, PHANICHPHANT S. Highly selective hydrogen sensing of Pt-loaded WO₃ synthesized by hydrothermal/impregnation methods[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(11): 6120–6128.
- [12] SRIVASTAVA V, JAIN K. Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 133(1): 46–52.
- [13] D'ARIENZO M, CRIPPA M, GENTILE P, MARI CM, POLIZZI S, RUFFO R. Sol-gel derived mesoporous Pt and Cr-doped WO₃ thin films: the role played by mesoporosity and metal doping in enhancing the gas sensing properties[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2011, 60(3): 378–387.
- [14] SICILIANO T, TEPORÉ A, MICOCCI G, SERRA A, MANNO D, FILIPPO E. WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidation of tungsten[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 33(1): 321–326.
- [15] 余华梁, 李静玲, 吴一纯, 李玉良, 周赢武. 紫外光照下WO₃的H₂S气敏特性研究[J]. *电子元件与材料*, 2014, 33(5): 53–56.
- YU Hua-liang, LI Jing-ling, WU Yi-chuan, LI Yu-liang, ZHOU Ying-wu. H₂S gas sensitivity of UV light activated WO₃ gas sensors[J]. *Electronic Components and Materials*, 2014, 33(5): 53–56.
- [16] CHEN D L, YIN L, GE L F, FAN B J, ZHANG R, SUN J, SHAO G S. Low-temperature and highly selective NO-sensing performance of WO₃ nanoplates decorated with silver nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 185(8): 445–455.
- [17] CHEN L, TSANG S C. Ag doped WO₃-based powder sensor for the detection of NO gas in air[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 89(1): 68–75.
- [18] WANG Y Y, ZHANG B, LIU J, LU G Y. Au-loaded mesoporous WO₃: Preparation and n-butanol sensing performances[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236(5): 67–76.
- [19] LIU X H, ZHANG J, YANG T, GUO X Z, WU S H, WANG S R. Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(2): 918–923.
- [20] KABCUM S, KOTCHASAK N, CHANNEI D, TUANTRANONT A, WISITSORAAT A, PHANICHPHANT S. Highly sensitive and selective NO₂ sensor based on Au-impregnated WO₃ nanorods[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252(8): 523–536.
- [21] SHEN Y B, CHEN X X, WANG W, GONG Y, CHEN S H, LIU J T, WEI D Z, MENG D, SAN X G. Complexing surfactants-mediated hydrothermal synthesis of WO₃ microspheres for gas sensing applications[J]. *Materials Letters*, 2016, 163:150–153.
- [22] XIA H J, WANG Y, KONG F H, WANG S R, ZHU B L, GUO X Z, ZHANG J, WANG Y M, WU S H. Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2008, 134(1): 133–139.
- [23] 陈享享, 沈岩柏, 王玮, 张宝庆, 樊虹, 魏德洲. 用WO₃纳米材料制备矿业安全用NO₂气体传感器[J]. *金属矿山*, 2016, 478(4): 158–163.
- CHEN Xiang-xiang, SHEN Yan-bai, WANG Wei, ZHANG Bao-qing, FAN Hong, WEI De-zhou. NO₂ gas sensors made from WO₃ nanomaterials used for mining safety[J]. *Metal Mine*, 2016, 478(4):158–163.
- [24] SHEN Y B, WANG W, FAN A F, WEI D Z, LIU W G, HAN C, SHEN Y S, MENG D, SAN X G. Highly sensitive hydrogen sensors based on SnO₂ nanomaterials with different morphologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(45): 15773–15779.
- [25] XIA H J, WANG Y, KONG F H, WANG S R, ZHU B L, GUO X Z, ZHANG J, WANG Y M, WU S H. Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(1): 133–139.
- [26] LI F, LI C, ZHU L H, GUO W B, SHEN L, WEN S P, RUAN S P. Enhanced toluene sensing performance of gold-functionalized WO₃·H₂O nanosheets[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223(2): 761–767.

Effect of Au doping concentration on NO₂ gas sensing properties of WO₃ microspheres

LI Ting-ting, LI Guo-dong, ZHONG Xiang-xi, WEI De-zhou, HAN Cong, SHEN Yan-bai

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The hierarchical porous WO₃ microspheres with different Au doping concentrations were synthesized by hydrothermal method and investigated as NO₂ sensing materials. The crystal structure, morphology and element composition of WO₃ microspheres were characterized by means of XRD, SEM, EDS and XPS measurements. The results show that the structure and morphology of WO₃ microspheres are not significantly affected by Au doping concentration. The obtained WO₃ microspheres with the diameters of 3–5 μm are assembled by numerous hexagonal nanorods with the diameters of 70–90 nm. 2% (mole fraction) Au-doped WO₃ microspheres obtain the maximal response-recovery properties under the same conditions. The peak response is achieved at operating temperature of 50 °C for 2% (mole fraction) Au-doped WO₃ microspheres, which is mainly due to its lowest activation energy. The gas sensing mechanism of Au-doped WO₃ microspheres was discussed in accordance with the electron depletion layer theory and chemical sensitization of noble metal doping.

Key words: Au doping; WO₃ microsphere; nitrogen dioxide; gas sensor; gas sensing property

Foundation item: Projects(51422402, 51674067) supported by National Natural Science Foundation of China; Projects (N150101001, N160106004) supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2017-10-16; **Accepted date:** 2018-03-12

Corresponding author: SHEN Yan-bai; Tel: +86-24-83687381; E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

(编辑 李艳红)