

W掺杂 Cr_2O_3 薄膜的制备及其在异丁烯气体检测中的应用

王鹏家 彭宝营 吴伟 巩亚东

Synthesis of W-doped Cr_2O_3 thin films and their application in isobutylene sensing

WANG Pengjia, PENG Baoying, WU Wei, GONG Yadong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221209.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

介孔分子筛和 Cr_2O_3 协同膨胀阻燃体系对阻燃天然橡胶性能的影响

Synergistic effects of mesoporous molecular sieve and Cr_2O_3 with intumescent flame retardant on properties of flame-retarded natural rubber

复合材料学报. 2017, 34(5): 963–969 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160801.001>

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic activity of magnetic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1596–1602 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.007>

Al_2O_3 掺杂 $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷的制备及性能表征

Preparation and properties characterization of Al_2O_3 doping $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ ceramics

复合材料学报. 2018, 35(3): 647–652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170519.003>

特高压气体绝缘金属封闭开关设备用 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的非等温固化动力学及蠕变性能

Non-isothermal curing kinetics and creep behavior of Al_2O_3 /epoxy composites for extra-high voltage gas insulated switchgear

复合材料学报. 2020, 37(3): 562–572 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190625.002>

五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /polyimide composite film

复合材料学报. 2018, 35(5): 1050–1058 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170630.001>

蒲绒活性炭负载 Fe_2O_3 的制备及其在软质聚氯乙烯中的阻燃应用

Preparation of cattail activated carbon supported Fe_2O_3 and its flame retardant application in flexible polyvinyl chloride

复合材料学报. 2018, 35(7): 1745–1753 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171114.010>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20221209.001

W 掺杂 Cr₂O₃ 薄膜的制备及其在异丁烯气体检测中的应用



王鹏家¹, 彭宝莹^{*1}, 吴伟², 巩亚东³

(1. 北京信息科技大学 机电工程学院, 北京 100192; 2. 宁夏理工学院 机械工程学院, 石嘴山 753000;
3. 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819)

摘要: 为了实现对异丁烯气体的有效检测, 采用气溶胶辅助化学气相沉积 (AACVD) 技术在氧化铝基底表面合成氧化铬 (Cr₂O₃) 及 W 掺杂 Cr₂O₃ (W/Cr₂O₃) 薄膜。通过 SEM、TEM、XRD 及 XPS 等检测手段对 Cr₂O₃ 及 W/Cr₂O₃ 薄膜的微观形貌、晶体结构和元素结合价态进行分析。结果表明: Cr₂O₃ 薄膜厚度约为 20 μm, 由粒径为 50 nm 左右的纳米颗粒组成, 其结构较松散, 而 W 掺杂 Cr₂O₃ 后所获薄膜结构致密, 颗粒粒径约为 15 nm, 尺寸明显减小, Cr₂O₃ 及 W/Cr₂O₃ 薄膜均具有单一的六方相晶体结构。气敏测试结果表明, 在 400℃ 工作温度条件下, 基于 W/Cr₂O₃ 薄膜所制备的气体传感器相较于 Cr₂O₃ 气体传感器对 2×10⁻⁵ 异丁烯的灵敏度由原来的 1.11 提升为 3.55, 并展现出良好的稳定性、抗湿性和气体选择性。

关键词: W 掺杂; Cr₂O₃ 薄膜; 气体传感器; 异丁烯; 敏感机制

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)08-4549-09

Synthesis of W-doped Cr₂O₃ thin films and their application in isobutylene sensing

WANG Pengjia¹, PENG Baoying^{*1}, WU Wei², GONG Yadong³

(1. Mechanical Electrical Engineering School, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China; 2. School of Mechanical Engineering, Ningxia Institute of Science and Technology, Shizuishan 753000, China; 3. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to effectively monitor isobutylene gas, Cr₂O₃ and W-doped Cr₂O₃ (W/Cr₂O₃) films were successfully synthesized via aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) technique on the surface of alumina substrate. The microstructure, crystal structure, and elemental binding valence of Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ films were analyzed by SEM, TEM, XRD and XPS. The results show that Cr₂O₃ film is composed of nanoparticles with the particle size of about 50 nm, a thickness of about 20 μm, and its structure is relatively loose. However, the thin film obtained by W doping Cr₂O₃ has a compact structure, and the size of nanoparticles is about 15 nm, which is remarkably reduced due to the introduction of W into the Cr₂O₃ crystal lattice. Both Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ films have a single hexagonal crystalline structure. The gas sensitivity test results show that the sensitivity of the gas sensor based on W/Cr₂O₃ film towards 2×10⁻⁵ isobutene increases from 1.11 to 3.55 compared with the Cr₂O₃ gas sensor at 400℃, and W/Cr₂O₃ gas sensor exhibits good stability, moisture resistance and gas selectivity.

Keywords: W doping; Cr₂O₃ thin films; gas sensor; isobutylene; gas sensing mechanism

气体传感器是一类能够将检测目标气体的成分及浓度转化成电信号进行输出的器件。自 1962 年 Seiyama 等^[1]首次发现半导体材料表面吸附气

体可以引起其电阻的变化以来, 基于氧化锌金属氧化物半导体的第一代气体传感器被制备并得到应用。之后, 日本的 Figaro 公司 1968 年率先将其

收稿日期: 2022-09-14; 修回日期: 2022-11-07; 录用日期: 2022-11-30; 网络首发时间: 2022-12-14 09:58:30
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221209.001>
基金项目: 宁夏自然科学基金 (2022 AAC03344); 北京市教委科技计划 (KM202011232012); 国家自然科学基金 (51405026)
Natural Science Foundation of Ningxia (2022 AAC03344); Beijing Municipal Education Commission Project (KM202011232012); National Natural Science Foundation of China (51405026)
通信作者: 彭宝莹, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合材料制备及应用、绿色制造技术 E-mail: pengbaoying@yeah.net
引用格式: 王鹏家, 彭宝莹, 吴伟, 等. W 掺杂 Cr₂O₃ 薄膜的制备及其在异丁烯气体检测中的应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4549-4557.
WANG Pengjia, PENG Baoying, WU Wei, et al. Synthesis of W-doped Cr₂O₃ thin films and their application in isobutylene sensing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4549-4557(in Chinese).

研发的气体传感器推向市场,从而迎来了气体传感行业的大发展,多种类型的传感器问世并被广泛应用于石油、化工、钢铁、冶金、矿山、环保、市政、医疗、食品等诸多领域^[2-4]。气体传感器中最关键、最核心的部分就是气敏材料,其组分、结构和形貌直接关系到气体传感器的检测性能。目前比较常见的气敏材料主要有金属氧化物半导体类^[5]、金属硫化物半导体类^[6]、导电聚合物类^[7]、碳材料类^[8]、复合材料类^[9]等,而金属氧化物半导体则由于成本低廉、理论研究与应用比较成熟,已成为目前商业化应用最为广泛的气敏材料,这类气敏材料根据多子(多数载流子)种类的不同,分为n型半导体和p型半导体,其中n型半导体的多子为电子,主要包括ZnO^[10]、SnO₂^[11]、WO₃^[12]、In₂O₃^[13]等,而p型半导体的多子为空穴,主要包括Cr₂O₃^[14]、CuO^[15]、NiO^[16]等。

Cr₂O₃作为一种重要的p型半导体材料,广泛应用于气体传感、催化、固体氧化物燃料电池等领域^[17]。基于Cr₂O₃纳米材料的气体传感器由于具备良好的抗湿性和长期稳定性而受到越来越多学者的关注^[18]。但由于单一的Cr₂O₃纳米气敏材料还存在灵敏度低、选择性差等问题而限制了其进一步应用。研究表明,通过对Cr₂O₃进行元素掺杂来引入氧空位和表面缺陷等,可显著改善材料的气敏性能。

工业生产和周围环境中经常会存在各种各样的挥发性有机化合物(VOCs)^[19]。异丁烯属于一种橡胶和合成树脂领域常见的VOCs气体,异丁烯的健康危害主要体现在容易让人窒息,长期接触异丁烯工人有头痛、头晕、嗜睡或失眠,有时有黏膜刺激症状,遇热源和明火有燃烧爆炸的危险,其与空气混合物的爆炸极限为1.8%~9.6%^[20]。市场上亟需生产一种性能优良的气体传感器来实现对其进行快速检测,但工业上用于检测异丁烯的气体传感器还鲜有报道。本文采用气溶胶辅助化学气相沉积(AACVD)技术在氧化铝基底上沉积得到纯Cr₂O₃及W掺杂Cr₂O₃(W/Cr₂O₃)薄膜,利用SEM、TEM、XRD和XPS等测试手段对所制备的薄膜材料进行表征分析,并研究了纯Cr₂O₃及W/Cr₂O₃薄膜对异丁烯的气敏性能。

1 实验材料及方法

1.1 纯Cr₂O₃及W/Cr₂O₃薄膜的制备

纯Cr₂O₃薄膜的制备:称取0.1 g六羰基铬(Cr(CO)₆)超声溶解于40 mL的甲醇溶液中,获得

反应前驱液并倒入雾化瓶中备用,将清洗干净的氧化铝基底放入自制的AACVD反应腔内,待反应台温度升高至340℃后,打开超声雾化器,以N₂作为载气(流量为1.0 L/min)通入雾化瓶中并携带气溶胶进入加热的反应腔内,待前驱液耗尽后,关闭超声雾化器和反应腔加热装置,将N₂流量减小至0.3 L/min,反应腔冷却至室温后便可在氧化铝基底表面获得一层暗绿色材料,即为Cr₂O₃薄膜,随后将氧化铝基底置于箱式炉中在600℃条件下热处理24 h。

W/Cr₂O₃薄膜的制备:首先称取0.1 g Cr(CO)₆置于盛有23 mL甲醇溶液的烧杯中,对其超声进行溶解,在盛有70 mL甲醇溶液的另一个烧杯中溶解0.843 g六羰基钨(W(CO)₆)₆,取出7 mL该W盐溶液加入到上述Cr盐溶液中配制得到Cr与W原子摩尔比为1.85:0.15的混合前驱体溶液,采用与前述AACVD类似的工艺在N₂载气流量1.5 L/min,反应炉腔温度360℃的条件下进行薄膜生长,冷却后在氧化铝基底表面获得一层暗绿色材料,记为W/Cr₂O₃。AACVD过程反应示意图见图1。

1.2 样品的表征

利用德国蔡司公司所生产的Ultra Plus型场发射扫描电子显微镜来观察样品的表现形貌;利用美国FEI公司生产的Tecnai G2 F20型透射电子显微镜观察样品的微观形貌及结构;利用荷兰帕纳科公司生产的PANalytical X'Pert Pro型衍射仪(XRD, Cu K_α, λ=0.15406 nm)定性分析样品的物相组成;利用美国Thermo Fisher Scientific公司生产的SMF EscaLab 250 Xi型X射线光电子能谱仪对样品中的化学成分及元素结合态进行检测,分析时以C1s(284.8 eV)峰为标准来校准其他元素的XPS峰位。

1.3 气体传感器的制备及其气敏性能测试

气体传感器的基本结构如图2所示,其中Cr₂O₃和W/Cr₂O₃薄膜气敏材料均通过AACVD工艺沉积在印刷有叉指金电极的氧化铝基底上。4根铂丝的一端分别焊接到传感器的4根镍-铁合金传感器引脚上,其中两根铂丝的另一端焊接到基板正面的气敏检测电极上,另外两根铂丝连接到基板背面的氧化钨热电阻加热器上,然后将元件进行封装后便可得到用于气敏性能测试的气体传感器。传感器的测试在英国ALPHASENSE公司的SMS-330电阻式气体传感器测试系统中进行,将气体传感器置入该系统的气敏测试腔中,测试腔的温度在室温至500℃之间可调,而测试气体的

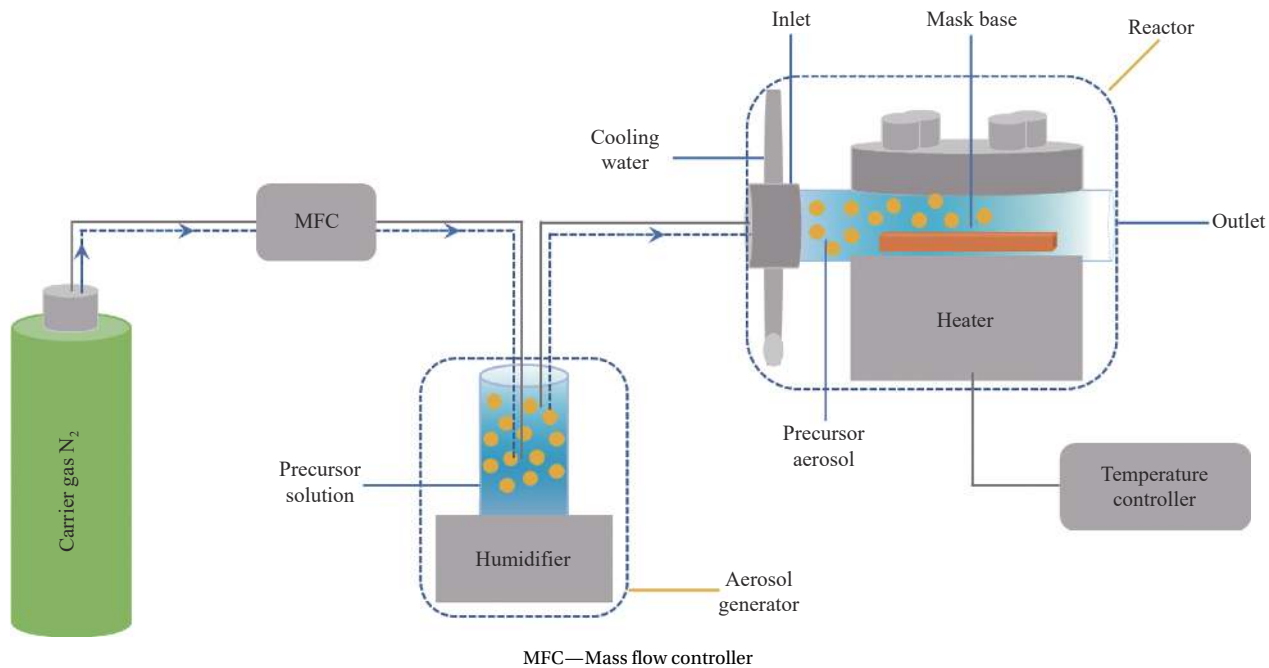


图1 气溶胶辅助化学气相沉积的反应原理图

Fig. 1 Reaction schematic diagram of an aerosol-assisted chemical vapor deposition

浓度及测试时间则是通过 LabVIEW 软件控制流量控制器 (MFC) 来改变。当需要调节湿度时, 采用鼓泡法将一路干燥空气通过一个密闭水瓶后再与其他路的气体混合而进行调制。在进行气敏测试前, 需要将传感器置于测试腔体中, 并通入 1 h 空气, 以使传感器的电阻趋于稳定, 随后通入 30 min 的异丁烯气体, 再通入 30 min 空气使其电阻值完全恢复至起始值。灵敏度 (Sensitivity, S) 定义为气体传感器在异丁烯气氛中的电阻值 (Resistance value in C₄H₈ gas, R_g) 与在空气氛围中的电阻值 (Resistance value in air, R_a) 的比值, 即 $S=R_g/R_a$ 。

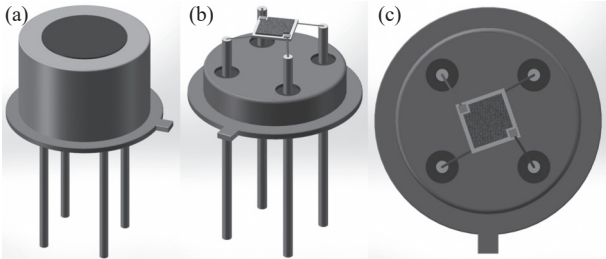


图2 气体传感器结构示意图

Fig. 2 Structure schematic diagram of gas sensor

2 结果与分析

2.1 Cr₂O₃ 及 W/Cr₂O₃ 纳米薄膜结构分析

2.1.1 微观形貌分析

由 Cr₂O₃ 的 SEM 图像 (图 3(a)) 可以看到,

Cr₂O₃ 薄膜是由很多不规则的椭球形颗粒组成, 颗粒粒径在 50 nm 左右, 颗粒之间较松散。图 3(b) 为 Cr₂O₃ 薄膜的截面图, 可以看到, 由 AACVD 制备得到的 Cr₂O₃ 薄膜厚度约为 20 μm。图 3(c) 为 W/Cr₂O₃ 的 SEM 图像, 可以看到, 对于 W 掺杂 Cr₂O₃ 制备得到的薄膜, 其颗粒粒度相较于纯 Cr₂O₃ 薄膜明显减小, 由许多类球形的纳米颗粒组成, 同时其薄膜结构也变得较致密, 但 Cr₂O₃ 薄膜的比表面积在 W 掺杂前后并没有发生明显的

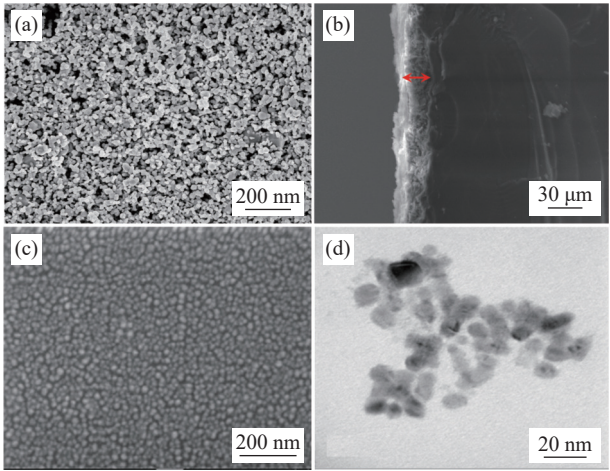


图3 Cr₂O₃ 薄膜的 SEM 表面图像 (a) 和截面图像 (b); W/Cr₂O₃ 薄膜的 SEM 图像 (c) 和 TEM 图像 (d)

Fig. 3 SEM surface image (a) and cross section image (b) of Cr₂O₃ thin film; SEM image (c) and TEM image (d) of W/Cr₂O₃ thin film

变化。由其 TEM 图像 (图 3(d)) 表征结果可以看到, W/Cr₂O₃ 纳米颗粒的粒径约为 15 nm, 颗粒粒度的减小, 将使 W/Cr₂O₃ 纳米颗粒的表面能迅速增大, 活性也进一步增强, 其用作气敏材料将更具优势。

2.1.2 XRD 物相分析

图 4 为 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 薄膜的 XRD 图谱。图 4(a) 中 Cr₂O₃ 及 W/Cr₂O₃ 的衍射峰均与标准卡片 JCPDS #38-1479 相吻合, 其在 2θ=24.5°、33.6°、36.2°、41.2°、50.2°和 54.9°处的衍射峰分别对应于六方相 Cr₂O₃ 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024) 和 (116) 晶面^[21]。需要指出的是, 在 W/Cr₂O₃ 的 XRD 图谱中并未检测到明显的 WO₃ 衍射峰, 但根据图 4(b) 对 XRD 图谱的局部放大图中可以看到, W/Cr₂O₃ 在 (104) 晶面处的特征衍射峰相较于纯 Cr₂O₃ 向小角度发生了 0.12°的偏移, 这可能是由于 W⁶⁺和 Cr³⁺离子半径的差异使 W 元素的掺入引起 Cr₂O₃ 晶格变形造成的^[22]。此外, XRD 图谱中并未检测到其他杂质的衍射峰, 表明制备得到的薄膜样品晶相单一且纯度较高。

选取 (104) 晶面为主晶面, 根据 XRD 衍射图

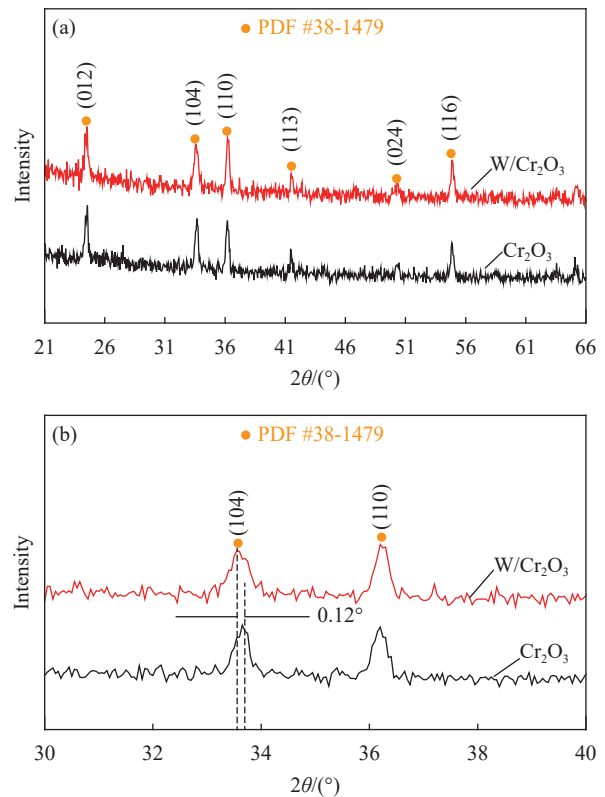


图 4 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 薄膜在衍射角为 21°~66° (a) 和 30°~40° (b) 范围内的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ thin films in the diffraction angles of 21°~66° (a) and 30°~40° (b)

谱中衍射晶面的半峰全宽 (FWHM), 利用谢乐公式, 便可以求得 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 薄膜晶体颗粒的平均粒径大小, 谢乐公式如下所示:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

其中: D 是晶体颗粒的平均尺寸; k 是常数, 取值为 0.9; λ 是 X 射线波长, 其值为 0.15406 nm; θ 为衍射角; β 是衍射晶面的半峰全宽值。通过计算可以求得 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 薄膜的颗粒平均粒径分别为 30 nm 和 12 nm, 均明显小于图 3 中 SEM 和 TEM 的表征结果, 这可能是由于粒径较小的晶体颗粒其表面能较大, 容易聚集成更大尺寸的晶粒, 以降低单晶颗粒的表面能, 使 SEM 和 TEM 图像中观察到的晶体颗粒尺寸比实际偏大。

2.1.3 XPS 分析

为了进一步明确样品的化学组成及化学价态, 对其进行 XPS 分析, 结果如图 5 所示。图 5(a) 为 Cr2p 的高分辨 XPS 谱, 对于 W/Cr₂O₃ 薄膜而言, 位于 585.8 eV 和 576.6 eV 处的结合能分别对应于 Cr2p_{1/2} 和 Cr2p_{3/2} 两个特征峰, 位于 579.9 eV 处的结合能则对应于 Cr—O 键的振动, 位于 588.0 eV 处的结合能可能归因于 W/Cr₂O₃ 中 W—O 键的形成^[23]。相较于纯 Cr₂O₃ 而言, W/Cr₂O₃ 在 Cr2p_{1/2}、Cr2p_{3/2} 和 Cr—O 键对应的结合能向较低结合能处偏移, 说明键合作用较弱, 这主要是由于 W 元素的掺入引起的。图 5(b) 为 O1s 的高分辨 XPS 谱, W/Cr₂O₃ 薄膜中结合能位于 530.1 eV 处的特征峰及 Cr₂O₃ 薄膜中结合能位于 531.3 eV 处的特征峰都来源于 Cr—O—Cr, 表明样品中氧的价态是以 O²⁻形式存在。可以看到, 由于 W 元素的引入, W/Cr₂O₃ 样品中 O1s 的结合能向较低能量方向偏移。图 5(c) 为 W/Cr₂O₃ 薄膜中 W4f 的高分辨 XPS 谱, 可以看到, 在结合能位于 43.7 eV 处出现较强的特征吸收峰, 对应于 W5p_{3/2}, 而结合能位于 35.6 eV 和 37.7 eV 处两个较强的吸收峰则分别对应于 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2}, 表明 W 元素是以 W⁶⁺的氧化态形式存在于 Cr₂O₃ 晶体中^[24]。

2.2 Cr₂O₃ 及 W/Cr₂O₃ 纳米薄膜气敏性能测试

首先测试了 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器在 300℃、350℃、400℃、450℃ 和 500℃ 温度条件下对 2×10⁻⁵ 异丁烯 (C₄H₈) 气体的气敏性能, 以获得两种气体传感器的最佳工作温度, 其结果见图 6。

可以看到, 当工作温度在上述范围内变化时, Cr₂O₃ 气体传感器对 C₄H₈ 气体的响应值变化不大,

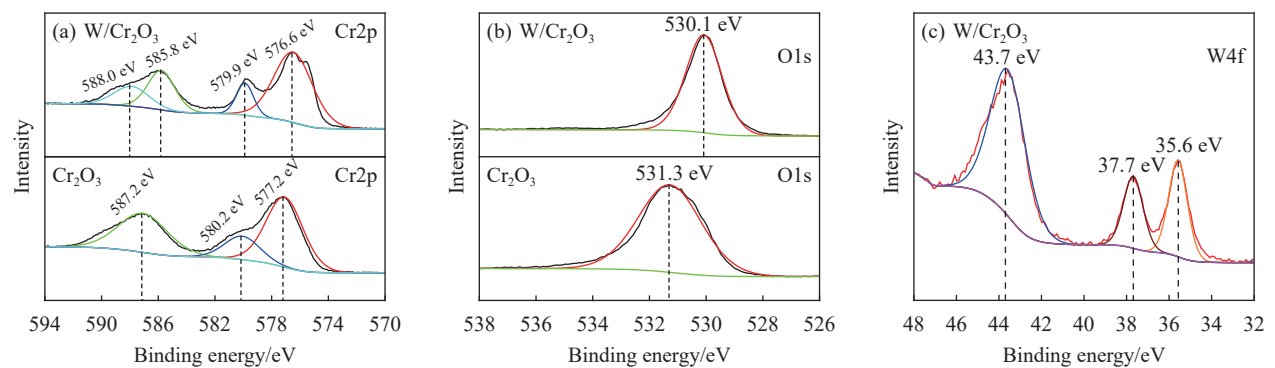


图 5 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 薄膜: (a) Cr2p 能谱; (b) O1s 能谱; W/Cr₂O₃ 薄膜: (c) W4f 能谱

Fig. 5 Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ thin films: (a) Cr2p spectra; (b) O1s spectra; W/Cr₂O₃ thin film: (c) W4f spectrum

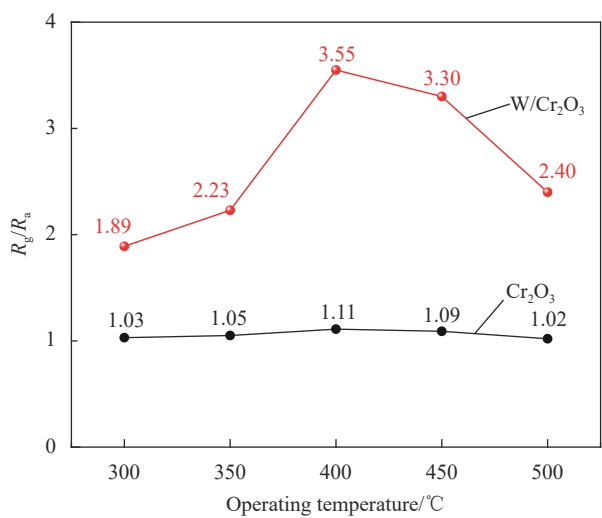


图 6 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器在不同工作温度条件下对 2×10^{-5} C₄H₈ 气体的灵敏度

Fig. 6 Sensitivity of Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ gas sensors towards 2×10^{-5} C₄H₈ at different operating temperatures

最大波动仅有 0.8%。而 W/Cr₂O₃ 传感器的灵敏度随着工作温度的升高呈现出明显的先升高后降低的趋势，其在 400℃ 时获得最大灵敏度 3.55，比 300℃ 时的 1.89 提高了 0.88 倍，表明 W 掺杂后的薄膜不仅将最佳灵敏度值提高了 3 倍有余，而且其灵敏度表现出远远增强的温度依赖性。

图 7 给出了 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器在最佳工作温度 400℃ 时对不同浓度 C₄H₈ 气体的灵敏度变化曲线及 C₄H₈ 气体浓度与灵敏度之间的拟合线，可以看到，随着 C₄H₈ 气体浓度的增加，Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器的灵敏度也逐渐增大，且在 5×10^{-6} 到 8×10^{-5} 范围内，C₄H₈ 气体浓度与灵敏度之间表现出良好的线性拟合关系，这可以实现对环境 C₄H₈ 气体浓度的定量监测，在实

际应用中具有重要意义。

为了考察所制备 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器的稳定性，在相对湿度为 50%、工作温度为 400℃ 和 450℃ 条件下对浓度为 2×10^{-5} - 5×10^{-6} - 2×10^{-5} 的 C₄H₈ 气体进行了连续 5 组测试，结果如图 8 所示。统计同一传感器在 400℃ 条件下对 6 次 2×10^{-5} 的测试结果，得出同一传感器在相同测试

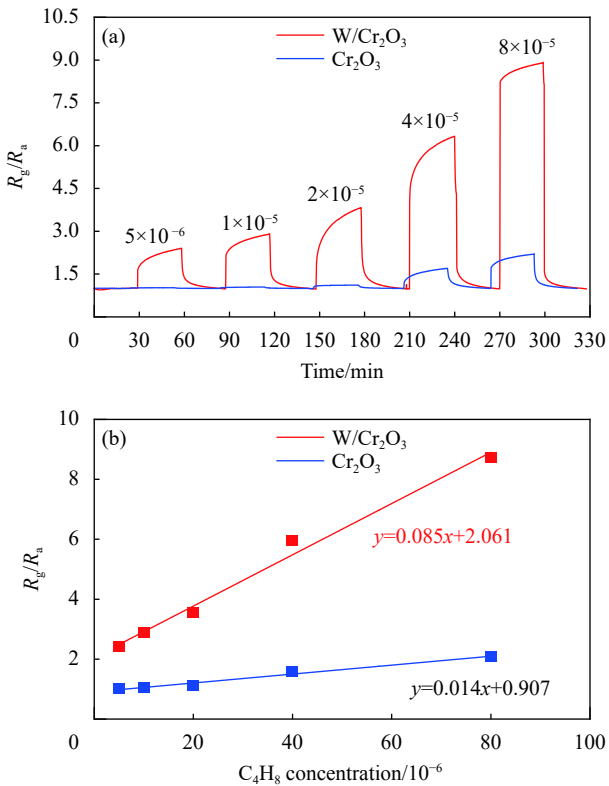


图 7 (a) Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器在最佳工作温度条件下对不同浓度 C₄H₈ 气体的灵敏度变化曲线; (b) C₄H₈ 气体浓度与灵敏度之间的拟合曲线

Fig. 7 (a) Sensitivity curves of Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ gas sensors towards different concentrations of C₄H₈ gas at the optimal working temperature; (b) Fitting lines between C₄H₈ gas concentration and sensitivity

条件下的灵敏度值大小并没有明显的改变，其中Cr₂O₃传感器的相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 误差在 0.49%~1.27% 之间，而W/Cr₂O₃传感器的RSD误差在 3.51%~4.94%之间，两者均小于 5%(表 1)，表明无论是Cr₂O₃还是W/Cr₂O₃传感器的气敏性能皆具有良好的稳定性和重复性。计算同一个样品 6 次测量的平均值，再由 3 个Cr₂O₃样品和 2 个W/Cr₂O₃样品的响应平均值计算 RSD 以表示两类样品的一致性。可看到 3 个Cr₂O₃气体传感器响应平均值之间的 RSD 误差为 3.42%，2 个W/Cr₂O₃传感器响应平均值之间的 RSD 误差为 3.56%，均表现出良好的片间一致性。

为了考察 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器的抗湿性能，测试了两种传感器在相对湿度为 40%、50%、60% 和 70% 条件下对 8×10⁻⁵ C₄H₈ 气体的气敏性能，结果如图 9 所示 (图中的 4 条数据线由高到低均依次为相对湿度 40%、50%、60% 和 70% 条件下对应的灵敏度值)。可以看到，随着相对湿度的增大，Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器对 C₄H₈ 气体的灵敏度均呈现逐渐下降的趋势。对于 Cr₂O₃

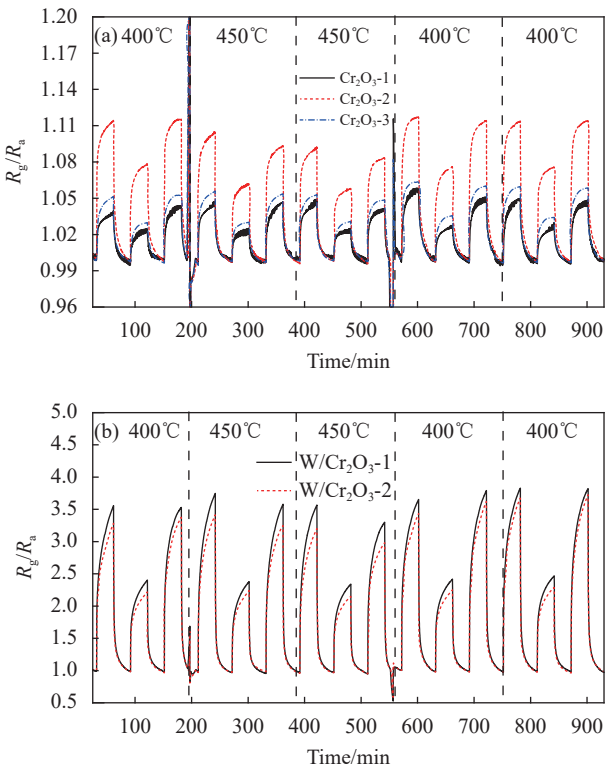


图 8 不同工作温度及不同 C₄H₈ 浓度条件下 Cr₂O₃ 气体传感器 (a) 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器 (b) 对 C₄H₈ 气体的灵敏度变化曲线

Fig. 8 Sensitivity curves of Cr₂O₃ gas sensors (a) and W/Cr₂O₃ gas sensors (b) towards C₄H₈ gas at different working temperatures and different concentrations

气体传感器而言，随着相对湿度从 40% 升高至 70%，其对 C₄H₈ 气体的灵敏度值从 2.16 减小至 2.01，下降了 7%；而对于 W/Cr₂O₃ 气体传感器而言，其对 C₄H₈ 气体的灵敏度值从 8.86 减小至 8.45，下降了 4.5%，灵敏度值变化相对较小，表明 W/Cr₂O₃ 气体传感器与 Cr₂O₃ 气体传感器相比，抗湿性能提高了约 1.5 倍。此外，选择性也是评估气体传感器性能的一项重要指标。在 400℃ 条

表 1 传感器的重复性和一致性

Table 1 Repeatability and consistency of gas sensors

Sensor	Repeatability RSD/%	Average response	Consistency RSD/%
Cr ₂ O ₃ -1	0.72	1.04	3.42
Cr ₂ O ₃ -2	1.27	1.11	
Cr ₂ O ₃ -3	0.49	1.05	
W/Cr ₂ O ₃ -1	3.51	3.67	3.56
W/Cr ₂ O ₃ -2	4.94	3.49	

Note: RSD—Relative standard deviation.

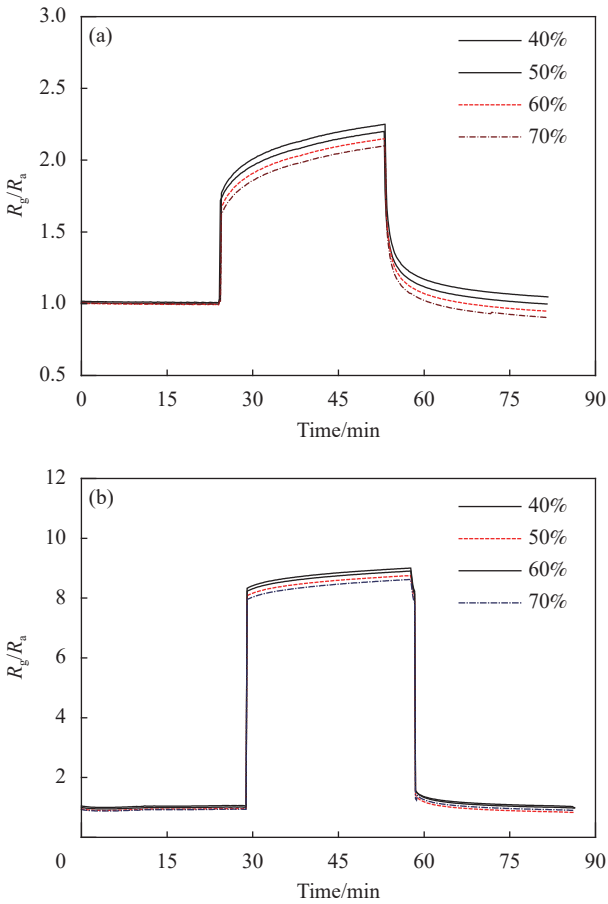


图 9 Cr₂O₃ (a) 和 W/Cr₂O₃ (b) 气体传感器在不同相对湿度条件下对 8×10⁻⁵ C₄H₈ 气体的灵敏度

Fig. 9 Sensitivity of Cr₂O₃ (a) and W/Cr₂O₃ (b) gas sensors to 8×10⁻⁵ C₄H₈ gas at different relative humidity

件下分别测试了 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器对 2×10^{-5} C₄H₈ 和 1×10^{-3} H₂S、NO₂、 1×10^{-3} 丙酮 (C₃H₆O) 和乙醇 (C₂H₆O) 的灵敏度, 结果如图 10 所示。可以看到, 纯 Cr₂O₃ 薄膜对上述 5 种气体的灵敏度相差不大, 表明纯 Cr₂O₃ 薄膜在异丁烯和其他 4 种干扰气体之间具有约 50 倍的选择性; 而 W/Cr₂O₃ 薄膜对较低浓度的异丁烯气体的响应明显高于对其他 4 种高浓度的干扰气体的响应, 将气体的选择性进一步提高到 100~150 倍。

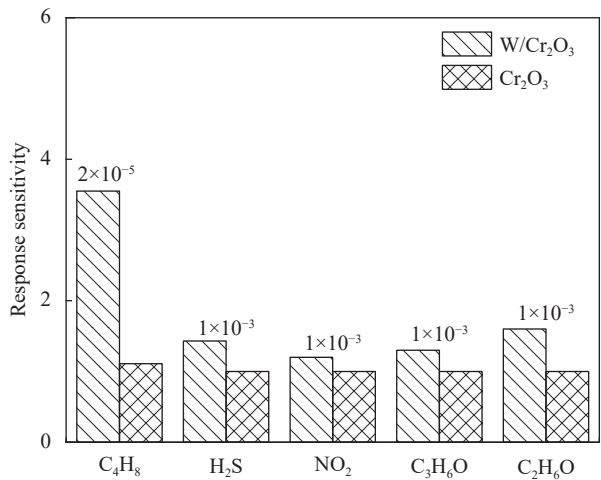
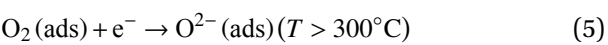
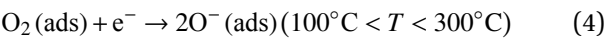
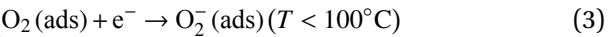


图 10 Cr₂O₃ 和 W/Cr₂O₃ 气体传感器在 400℃ 对不同被检测气体的选择性
Fig. 10 Selectivity of Cr₂O₃ and W/Cr₂O₃ gas sensors towards different detected gases at 400℃

2.3 气敏反应机制

作为一种典型的 p 型半导体金属氧化物材料, Cr₂O₃ 薄膜属于表面控制型气敏材料, 其对异丁烯的气敏反应机制可用空穴积累层理论来解释。当气敏材料暴露于空气氛围中时, 由于氧气分子的电子亲和力较半导体材料的大, 空气中的氧气分子将从 Cr₂O₃ 薄膜的导带中捕获自由电子, 并形成不同形式的氧负离子, 如下所示^[25]:



此时, Cr₂O₃ 薄膜导带中的自由电子浓度降低, 电子转移过程会在 Cr₂O₃ 薄膜的表面形成空穴积累层, 由于 p 型半导体的多数载流子是空穴, 因此其电阻值会下降。而当气敏材料暴露于还原性气体 C₄H₈ 气氛中时, 由于较高活性的氧负离子

与 C₄H₈ 分子发生化学反应, 产生较小的基团分子并释放出自由电子, 致使 Cr₂O₃ 表面的空穴积累层厚度收窄, 从而使半导体材料的电阻值增加。由于气体传感器的工作温度 (T) 高于 300℃, 因此薄膜表面的吸附氧主要是以 O²⁻ 的形式存在, 未掺杂 Cr₂O₃ 薄膜的气敏机制如图 11(a) 所示, 反应方程如下所示:

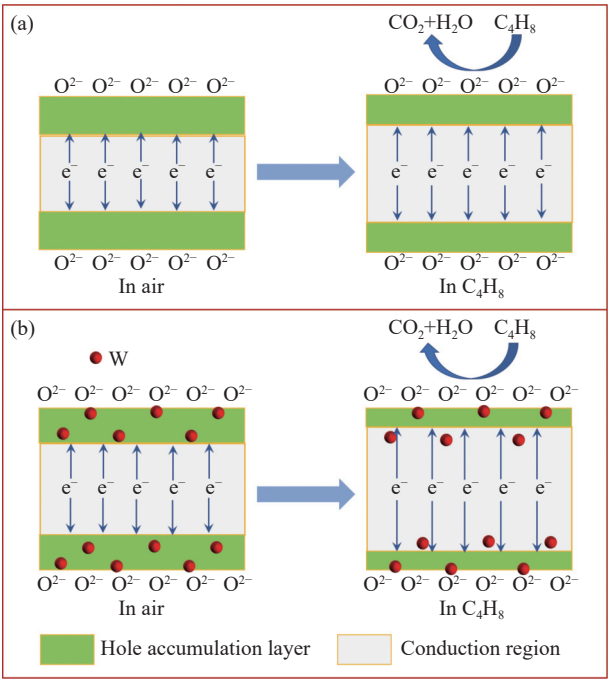
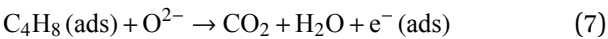


图 11 气敏反应机制图: (a) Cr₂O₃ 薄膜; (b) W/Cr₂O₃ 薄膜
Fig. 11 Schematic illustration of gas sensing mechanism: (a) Cr₂O₃ thin film; (b) W/Cr₂O₃ thin film

W/Cr₂O₃ 薄膜的气敏反应机制如图 11(b) 所示, 对于 W/Cr₂O₃ 薄膜来说, 由于 W⁶⁺对 Cr₂O₃ 晶体中的 Cr³⁺进行了部分晶格取代, 使 W/Cr₂O₃ 晶体中的正电荷过剩, 需要产生电子或 Cr 间隙缺陷进行补偿, 而产生的电子会和 Cr₂O₃ 晶体中的空穴 (多子) 进行复合, 使空穴浓度降低, 因此 W/Cr₂O₃ 气敏材料表面形成较薄的空穴积累层, 并造成其起始电阻值增大, 同时, W 的引入也会使薄膜表面的晶格缺陷增多, 从而吸附更多的 O₂, 生成 O²⁻。当 W/Cr₂O₃ 薄膜暴露于 C₄H₈ 气氛中时, 薄膜表面吸附的大量 O²⁻与 C₄H₈ 气体发生反应, 因此 W/Cr₂O₃ 的空穴积累层相较于 Cr₂O₃ 则变得更窄, 结果则表现为 W/Cr₂O₃ 的气敏性能获得较大的提升。

3 结论

(1) 在氧化铝基底表面通过气溶胶辅助化学气相沉积 (AACVD) 法制备得到纯度较高、结晶较好的氧化铬 (Cr_2O_3) 和 W 掺杂 Cr_2O_3 ($\text{W}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 薄膜气敏材料, 对异丁烯 (C_4H_8) 具有较好的响应。

(2) 在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 的加热温度下, Cr_2O_3 传感器的响应仅有 0.8% 的微小波动; 而 $\text{W}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 传感器在 400°C 下的灵敏度却是 300°C 时的 1.88 倍, 其灵敏度表现出远远增强的温度依赖性。二者相比, $\text{W}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 气体传感器的最佳灵敏度提高了 3 倍有余, 抗湿性提高了 1.5 倍, 对 H_2S 、 NO_2 、丙酮和乙醇 4 种干扰气体的选择性提高了 2~3 倍。

(3) Cr_2O_3 和 $\text{W}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 气体传感器对同一浓度 C_4H_8 的灵敏度及响应平均值之间的相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 误差均小于 5%, 表明两组传感器均具有良好的测试重复性和片间一致性。

参考文献:

- [1] SEIYAMA T, KATO A, FUJIISHI K, et al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films[J]. *Analytical Chemistry*, 1962, 34(11): 1502-1503.
- [2] CHEN L, YU Q W, PAN C Y, et al. Chemiresistive gas sensors based on electrospun semiconductor metal oxides: A review[J]. *Talanta*, 2022, 246: 123527.
- [3] LI Q T, ZENG W, LI Y Q. Metal oxide gas sensors for detecting NO_2 in industrial exhaust gas: Recent developments[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131579.
- [4] GUTH U, VONAU W, ZOSEL J. Recent developments in electrochemical sensor application and technology—A review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2009, 20(4): 042002.
- [5] 吴煜霞, 杜海英, 张钊睿, 等. 同轴异质 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合纤维的构筑及其甲醛敏感性性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(5): 2249-2257.
WU Yuxia, DU Haiying, ZHANG Zhaorui, et al. Fabrication of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -coaxial-electrospinning fiber and investigation on its formaldehyde sensing properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 2249-2257(in Chinese).
- [6] TANG H Y, SACCO L N, VOLLEBREGT S, et al. Recent advances in 2D/nanostructured metal sulfide-based gas sensors: Mechanisms, applications, and perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 24943-24976.
- [7] LEI W, SI W M, XU Y J, et al. Conducting polymer composites with graphene for use in chemical sensors and biosensors[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(7): 707-722.
- [8] KIM M, LEE Y. A comprehensive review of gas sensors using carbon materials[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(5): 4310.
- [9] SUN Y H, WANG J, DU H Y, et al. Formaldehyde gas sensors based on $\text{SnO}_2/\text{ZSM-5}$ zeolite composite nanofibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868: 159140.
- [10] KIM J W, PORTE Y, KO K Y, et al. Micropatternable double-faced ZnO nanoflowers for flexible gas sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 32876-32886.
- [11] LU S H, ZHANG Y Z, LIU J Y, et al. Sensitive H_2 gas sensors based on SnO_2 nanowires[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 345: 130334.
- [12] WANG Q, CHENG X, WANG Y R, et al. Sea urchins-like WO_3 as a material for resistive acetone gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 355: 131262.
- [13] BAI J L, KONG Y, LIU Z L, et al. Ag modified Tb-doped double-phase In_2O_3 for ultrasensitive hydrogen gas sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583: 152521.
- [14] SONG B Y, ZHANG X F, HUANG J, et al. Porous Cr_2O_3 architecture assembled by nano-sized cylinders/ellipsoids for enhanced sensing to trace H_2S gas[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(19): 22302-22312.
- [15] NAKATE U T, LEE G H, AHMAD R, et al. Nano-bitter gourd like structured CuO for enhanced hydrogen gas sensor application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(50): 22705-22714.
- [16] LI C Y, CHOI P G, KIM K S, et al. High performance acetone gas sensor based on ultrathin porous NiO nanosheet[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132143.
- [17] DING C, MA Y L, LAI X Y, et al. Ordered large-pore mesoporous Cr_2O_3 with ultrathin framework for formaldehyde sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 18170-18177.
- [18] POKHREL S, NAGARAJA K S. Electrical and humidity sensing properties of chromium(III) oxide-tungsten(VI) oxide composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 92(1): 144-150.
- [19] 林秉群, 赵国敏, 潘明珠. 基于VOCs传感器敏感材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 478-488.
LIN Bingqun, ZHAO Guomin, PAN Mingzhu. Research progress of sensing materials for VOCs detection[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 478-488(in Chinese).
- [20] GUSHCHIN P A, LUBIMENKO V A, PETROVA D A, et al. Catalytic oligomerization of isobutylene at the boiling point of liquid nitrogen[J]. *Chemical Engineering Science*,

2020, 227: 115903.

[21] DUTTA S, PANDEY A, LEELADHA R, et al. Growth and characterization of ultrathin TiO₂-Cr₂O₃ nanocomposite films[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2017, 696: 376-381.

[22] CAREY J, LEGESSE M, NOLAN M. Low valence cation doping of bulk Cr₂O₃: Charge compensation and oxygen vacancy formation[J]. [The Journal of Physical Chemistry C](#), 2016, 120(34): 19160-19174.

[23] BARASKAR P, CHOUHAN R, AGRAWAL A, et al. Weak ferromagnetism at room temperature in Ti incorporated Cr₂O₃ thin film[J]. [Physica B: Condensed Matter](#), 2019, 571: 36-40.

[24] SHEN Y B, LI T T, ZHONG X X, et al. ppb-level NO₂ sensing properties of Au-doped WO₃ nanosheets synthesized from a low-grade scheelite concentrate[J]. [Vacuum](#), 2020, 172: 109036.

[25] ZHANG W, SHEN Y B, ZHANG J, et al. Low-temperature H₂S sensing performance of Cu-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles with spinel structure[J]. [Applied Surface Science](#), 2019, 470: 581-590.