

气敏材料敏感机理研究进展

刘海峰, 彭同江, 孙红娟, 马国华, 段 涛

(西南科技大学 矿物材料与应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 为研究气敏材料的敏感机理, 获得提高材料气敏性能、开发新型气敏材料的理论指导, 介绍了气敏材料的概念、分类, 并从气体与敏感材料的物理、化学等相互作用出发, 结合气敏材料电学性质的变化, 对其敏感机理及模型进行了较为详细的阐述, 指出气敏机理研究对于解决气敏材料选择性、稳定性差以及工作温度高等现存问题有着重要的意义。

关键词: 气敏材料; 气敏机理; 模型

中图分类号: TP212.2 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)04-0042-04

Research Development of Sensitive Mechanism of Gas Sensing Materials

LIU Hai-feng, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan,
MA Guo-hua, DUAN Tao

(Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of
Science & Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to study the sensitive mechanism of gas sensing materials, improve its sensitivity and develop new gas sensing materials, the definition and classification of gas sensing material were introduced. The sensitive mechanisms and models of gas sensing materials were reviewed based on the electric change of sensing materials caused by actions between gases and materials. It is presented that studying the sensitive mechanism of gas sensing materials is important to improve its unstable sensitivity and high work temperature.

Key words: gas sensing materials; sensitive mechanism; model

气敏材料是一种对某种环境中某种气体十分敏感的材料, 一般都是某种类型的金属氧化物, 通过掺杂或非化学计量比的变化而使其半导化, 其电阻随其所处环境的气氛而变。不同类型的气敏材料, 对某一种或几种气体特别敏感, 其阻值将随该种气体的浓度(分压)有规律地变化, 其检测灵敏度为百万分之一的量级, 个别可达十亿分之一的量级, 远远超过动物的

嗅觉感知度, 故有“电子鼻”之称^[1-3]。

目前, 对于各种气敏材料的研究已经引起许多研究者的关注, 但对气敏机理的认识还较为模糊。有学者提出了表面电阻控制模型、体电阻控制模型、吸附气体产生新能级模型、隧道效应模型、控制栅极模型和接触燃烧模型等气敏模型^[4]。本文主要从气体与敏感材料的相互作用出发, 结合气敏材料电学性质的变化, 对气敏材料的敏感机理进行较为详细的阐述。

1 吸、脱附模型

吸、脱附模型是指利用待测气体在气敏材料上进行物理或化学吸、脱附, 引起材料电阻等电学性质变化从而达到检测目的模型。该模型建立较早, 是最为公认的气敏机理模型。通常情况下, 材料对气体的物理和化学吸附不可分离的, 只是对于不同的材料, 起主导作用的吸附方式不同。

1.1 物理吸、脱附模型

物理吸、脱附模型是利用气体与敏感材料的物理吸、脱附进行检测的。如水蒸气(湿敏)传感器就是利用物理吸附的水分子引起材料表面的电导率发生变化进行检测, 也可利用吸附的水分子引起材料电容变化而进行检测。

严白平等^[5]通过对 $MgCr_2O_4-TiO_2$ 湿敏陶瓷的机理进行微观研究表明, 材料表面颗粒存在电子电导, 产生这种电子电导的原因不是水的化学吸附, 因为水的化学吸附在低温下是不可逆的, 其化学反应式是: $H_2O+O \rightarrow 2OH+e$ 。反应生成的 OH 不会在低温下还原成 H_2O 。显然, 湿敏材料表面电子电导产生的原因是物理吸附水。物理吸附水在湿敏材料表面是以弱氢键的形式吸附于表面 OH 上, 由于水分子的强极性, 水分子的物理吸附等效于表面上吸附了电偶极子。物理吸附水是容易脱附的, 水分子的吸附、脱附等效于表面电偶极子的偶极矩增大、减小。这种表面偶极矩的变化使表面能变化, 表面与材料内部实现电子转移。

收稿日期: 2006-11-28。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目, 编号: 2004AA302032。

第一作者简介: 刘海峰(1983-), 男, 硕士研究生。

1.2 化学吸、脱附模型

化学吸、脱附模型是利用气体在气敏材料上的化学吸、脱附进行检测的,这也是目前应用最为广泛的气敏机理模型。

黄世震等^[9]研究 WO_3 -ZnS 系 H_2S 气敏材料的机理发现, WO_3 为 N 型半导体材料,在空气中与氧气作用,形成吸附氧: O_{ads}^- , $\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$ 。当元件与 H_2S 接触时,由于其表面与吸附氧反应: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_{\text{ads}}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2\text{e}^-$, $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_{\text{ads}}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{e}^-$,使得被氧原子所吸附的电子被重新释放成为自由电子,因而提高了材料的电导。由于 WO_3 与 H_2S 在表面发生的反应为放热反应: $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WO}_x\text{S}_x + \text{H}_2\text{O}$,因而材料在较低温度下的灵敏度便很高。同时,ZnS 对 H_2S 为吸附控制型,由于含有 H_2S 与非整比化合物 ZnS 具有相同的 S^{2-} ,在 ZnS 的表面便产生 H_2S 的优先吸附,因而 ZnS 对 H_2S 的灵敏度优于其它气体;且 H_2S 是强还原性气体,温度升高不仅不利于 H_2S 的吸附,还可能使 H_2S 在未达到 ZnS 表面时被空气中的氧所氧化。

吴兴惠等^[7]报道了 CdSnO_3 气敏陶瓷粉体的制备和气敏特性,认为 CdSnO_3 为一种 N 型半导体,当其处于清洁空气中时,其晶粒表面的吸附氧夺取晶粒体内的电子而形成 O^{2-} 或 O^- ,从而使其在空气中的电阻增大;当接触乙醇等还原性气体时,待测气体与活泼的 O^{2-} 或 O^- 反应,使电子返回体内,从而电阻减小。Dorota Koziej 等^[8]也研究了 SnO_2 气敏材料表面的吸附电导机理,认为在 SnO_2 表面吸附氧形成 O^- 后,还存在一个水分子与吸附氧的反应: $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{ads}}^- + 2\text{Sn} \rightarrow 2(\text{SnOH}) + \text{e}^-$ 。

2 晶界势垒模型

晶界势垒模型(如图 1 所示)是依据多晶半导体

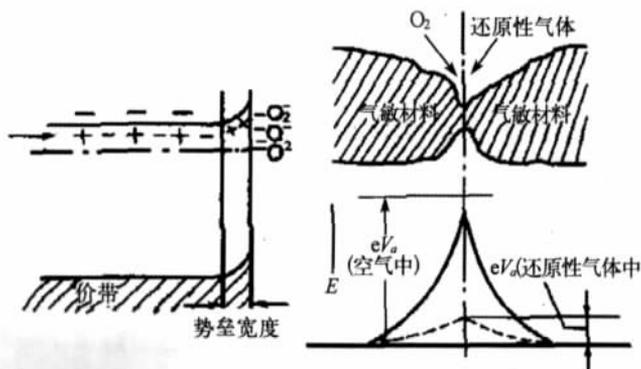


图 1 N 型气敏材料的势垒模型示意图

的能带模型, O_2 与电子亲和力大,当 N 型半导体气敏材料处于空气中时吸附周围的氧;吸附氧在半导体近表面俘获大量的电子,在半导体表层留下正的施主电荷,而表面是带负电的吸附氧,产生了空间电荷层;导带中电子从一个晶粒迁至另一个晶粒,必须克服因空间电荷而形成的势垒,势垒高度随吸附氧(O_{ads}^-)浓度的增加而增大,因此,氧浓度越大,势垒越高,能越过势垒的电子越少,电导率越小。当材料再吸附还原性气体时,还原性气体与氧结合,氧放出电子并回至导带,使势垒下降,元件电导率上升,电阻值下降。而 P 型半导体则正好相反。

NIRANJAN R S 等^[9]通过研究 SnO_2 粉体的气敏性能及机理发现,当环境中没有存在还原性气体时, SnO_2 结构中的电子首先吸附空气中的氧气;氧气夺取 SnO_2 结构中的电子后,变成吸附氧而被吸附于 SnO_2 表面,导致 SnO_2 粉体自身的电阻增大,势垒增高,能带向上弯曲。当环境中存在还原性气体时,同吸附氧发生氧化还原反应,将吸附氧释放,被夺去的 SnO_2 的电子又重新回到其结构中去,导致 SnO_2 粉体自身的势垒降低,电阻减小。

3 氧化还原模型

氧化还原模型是指在待测气体与半导体金属氧化物互相作用时,一方面由于半导体金属氧化物在高温时具有催化作用,与待测气体发生催化氧化还原反应;另一方面待测气体又会引起半导体金属氧化物本身发生氧化还原反应;同时,还可由两者共同进行氧化还原反应,从而发生电子的得失,引起材料电性质变化,体现气敏效应。

待测气体在气敏元件表面可发生氧化还原反应。万吉高等^[10]研究了掺杂 SnO_2 粉体对 CO 的气敏机理后认为, SnO_2 由无数细小的晶粒组成,元件的电导率受晶粒表面性质的影响;常温下,当元件在空气中时,氧以分子氧的化学吸附态形式存在: $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$,当元件工作时,温度一般都在 100 以上,此时吸附氧主要以 O^- 甚至 O^{2-} 的形式存在。吸附氧在半导体近表面俘获大量的电子,使材料电阻值升高;如果环境中有 CO 等还原性气体存在,就会与 O_{ads}^- 反应: $\text{CO} + \text{O}_{\text{ads}}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$ 或 $\text{RH}_2 + \text{O}_{\text{ads}}^- \rightarrow \text{RO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$,表面 O_{ads}^- 与 CO 结合,同时释放出原来被 O_{ads}^- 俘获的电子,导带电子浓度增大,电导率增大,表现出气敏效应。

半导体金属氧化物气敏材料在待测气体中与金属元素发生氧化还原反应,化合价发生变化,可以引起材料电学性质发生变化。TELIPAN 等^[11]通过氧化 Fe_3O_4 粉体得到 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉体,并对其气敏机理做了解释: $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 是一种 N 型金属氧化物半导体,为尖晶石晶体结构,在还原性气体中容易生成尖晶石晶体结构的 Fe_3O_4 ,离子配位为: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$,氧原子作最紧密堆积,1/2 的 Fe^{3+} 占据其四面体空隙,另外 1/2 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 则无规则地占据其八面体空隙,位于八面体空隙的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的电子交换造成使得 Fe_3O_4 具有极大的电导率。当 Fe_3O_4 接触还原性气体时,随气体浓度不同,生成 Fe_3O_4 的量也不同;因二者结构相同,形成连续固溶体: $\text{Fe}^{2+}[\frac{1}{3}\text{Fe}_{\text{四面体}}^{3+}]\text{O}_4$,表示正离子空格点。在表面吸附还原性气体的情况下, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 将进行电子交换,导致电阻率下降。

待测气体和半导体气敏材料相互作用发生氧化还原反应,因电子得失及电性变化而体现气敏性能。胡英等^[12]测试了 $\text{CuO}-\text{ZnO}$ 气敏材料对 H_2S 的敏感性,并对其机理给出了解释:由于 S 元素的存在,当 $\text{CuO}-\text{ZnO}$ 气敏元件吸入 H_2S 气体时,因 CuO 对 H_2S 气体异常活跃而发生氧化还原反应生成 CuS : $\text{CuO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$ 。 CuS 是一种电阻率很低的良导体,它的生成使气敏传感器表面的异质 PN 结消失,取而代之是 CuS 和 ZnO 接触的肖特基势垒。在异质 PN 结向肖特基势垒转变的过程中,气敏传感器的阻值发生显著变化,从而对 H_2S 气体呈现出很高的灵敏度。

4 半导体能级模型

半导体能级模型是从半导体的施主或受主能级的角度来解释材料的气敏机理的。

热处理后的 SnO_2 粉体由于缺氧,形成非化学计量化合物 SnO_{2-x} , O_2 以电中性的氧分子形式逸出,同时在晶体中产生正电荷的氧空位和带负电的锡来保持电中性。由于锡的电子亲和力不强,氧空位周围束缚了电子,在晶格中起着施主杂质的作用,紧邻导带下方形成施主能级,从而使材料具备 N 型半导体性质,(如图 2)。根据半导体理论,通过添加替位杂质可以提高或降低 SnO_2 的电导率,例如以低价 F 代替 O^{2-} 、以高价 Sb^{5+} 代替 Sn^{4+} 等有可以起到浅施主的作用,电导将随施主浓度的增加而增加;如果以低价态离子替换高价态 Sn^{4+} 时,将形成受主杂质能级(如图

3)。施主或受主能级的形成,使得将电子从价带激发到导带所需要的能量大大减小;如果同时引进施主和受主能级,则使价电子更容易被激发到导带上^[13]。

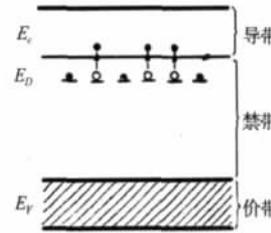


图 2 施主能级及杂质电离

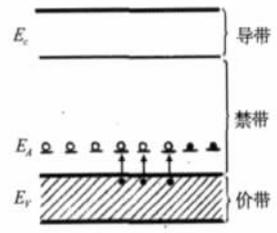


图 3 受主能级及杂质电离

5 催化燃烧模型

催化燃烧模型是利用可燃性气体(如 CH_4 、 C_4H_{10} 等)在气敏材料表面燃烧并放出一定热量,从而引起气敏元件的电导率发生变化来检测可燃性气体。

SASAHARA T 等^[14]研究了 $\text{Pd}/\text{m}-\text{SiO}_2$ 的气敏性能,发现可燃性气体在该气敏元件的表面存在着先吸附后燃烧的反应过程,由于燃烧产生的热量使得元件的电导率增加而达到检测可燃气体浓度的目的。孙良彦等^[15]研究了甲烷气敏材料的机理,认为气敏材料对 CH_4 的检测多是依据气体在元件表面的催化燃烧机理。 CH_4 是化学稳定的气体,与 N 型气敏元件的反应较为困难,当采用表面修饰技术向 $\text{SnO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 材料中加入贵金属 Pd 及过渡金属 Co 后,大大提高了元件的催化活性,使其发生反应: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$, $\text{CH}_2^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 5\text{e}^-$, $\text{CH}_3^+ + \text{H}^+ + (7/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + (3/2)\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 6\text{e}^-$ 。可见,催化剂的加入能促使 CH_4 在元件上分解,C—H 键断裂, CH_4 解离成 CH_2^+ 基和 CH_3^+ 基,促进了 CH_4 在 SnO_2 表面上的吸附作用,从而降低了 CH_4 在元件表面上的反应温度,这就使, CH_4 在常温条件下也可以发生催化燃烧反应,并不断放热,使元件表面温度也不断升高。由于 $\text{SnO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 是 N 型半导体元件,当其温度上升时,载流子浓度增大,电导增加,阻值下降。

6 固体电解质模型

固体电解质模型不同于电子或空穴导电机理,而认为气敏材料中的阳离子或阴离子导电;一般将这种传导性能好的半导体称为固体电解质。

氧化锆(ZrO_2)在常温下是单斜晶体,在高温下 ZrO_2 由单斜晶体变成立方晶体,同时产生体积收缩,而温度降低时,相变又逆向进行。因此, ZrO_2 晶体中单斜与立方晶体的比例随温度在不断地变化。 ZrO_2 在高温下是离子空穴导电,单位晶胞中空穴的立方晶体有利于氧离子导通,而单位晶胞中空穴少的单斜晶体却不利于氧离子导通。所以,往往通过升高温度来得到高导电率的 ZrO_2 。然而,仅升高温度还不能达到这一目的,只有在 ZrO_2 中掺入少量低价氧化物,如氧化钇(Y_2O_3)或氧化钙(CaO)后,才能保证足够的氧离子导通。这种在高温下有强氧离子导电性的电解质可以作电池,金属铂(Pt)作电极,当电池两电极表面的氧分压不等时,形成一个氧浓度差电池并产生电池电动势,其电势与氧分压遵循能斯特方程: $E=RT/4F\ln(p^0/p)$,式中R为气体常数;F为法拉第常数;T为电池工作温度; p^0 为参比气体中的氧分压;p为待测气体中的氧分压。电池正、负极反应为: $2O^{2-} \rightarrow O_2(p) + 4e$, $O_2(p^0) + 4e \rightarrow 2O^{2-}$,通过与参比气体中氧分压的比较,可以得知待测气体中氧气的含量^[19]。

7 气固分配平衡模型

方湘怡等^[17]研究了 TiO_2 的氧敏机理后认为:在 TiO_2 气敏材料中,作为施主中心的氧空位随外界氧分压的变化而变化,温度一定时氧敏元件的电导仅依赖于气氛中氧分压;高温时,材料体内的氧空位又会随氧分压的变化而变化;依据氧在气相和材料固相间的分配平衡状态所引起的电导变化,即可实现对气体的检测。

8 存在问题及发展趋势

目前,有关气敏材料敏感机理的研究正在探索与发展中,现有理论大多从单方面深入,而气敏材料的敏感机理是个极其复杂的问题,不仅涉及到各种气敏机理模型,而且在同一反应过程中往往存在多种机理的作用。同时,水蒸气、油烟等对气敏过程的影响也不容忽视。因此未来的发展趋势是:

(1) 从固体物理及半导体性能方面进一步研究气敏材料敏感机理,将有利于推动气敏材料及元件向集成化、智能化方向发展;

(2) 通过研究材料敏感机理,将理论用于指导实

践,开发新型气体传感器,创新气体检测方法;

(3) 模拟研究在实际环境中气敏材料的性能及反应机理,通过理论上控制微观结构实现材料性能的稳定性和工业化。

参考文献(References):

- [1] YANG Hua-ming. Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 363: 271-274.
- [2] KERSEN Ü. The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO_2 produced by a mechanochemical milling via centrifugal action [J]. Appl Phys A, 2002, 75: 559-563.
- [3] 杨志华, 余萍, 肖定全. 半导体陶瓷型薄膜气敏传感器的研究进展[J]. 功能材料, 2004, 35(1): 4-10.
- [4] 常剑, 蒋登高, 詹自立, 等. 半导体金属氧化物气敏材料敏感机理概述[J]. 传感器世界, 2003, (8): 14-17.
- [5] 严白平, 朱秉升. 湿敏电导的机理[J]. 西安交通大学学报, 1997, 31(8): 39-43.
- [6] 黄世震, 林伟, 陈伟, 等. 纳米 WO_3 -ZnS 系 H_2S 气敏元件的研究[J]. 传感器技术, 2001, 20(1): 21-22.
- [7] 吴兴惠, 李艳峰, 周桢来, 等. $MnSnO_3$ 系气敏材料的研究: $CdSnO_3$ 气敏材料的制备及特性研究 [J]. 云南大学学报 (自然科学版), 1997, 19(1): 48-50.
- [8] KOZIEJ Dorota, BARSAN Nicolae, WEIMAR Udo. Water-oxygen interplay on tin dioxide surface: implication on gas sensing [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 410: 321-323.
- [9] NIRANJAN R S, HWANG Y K, KIM D-K, et al. Nanostructured tin oxide: synthesis and gas-sensing properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92: 384-388.
- [10] 万吉高, 黎鼎鑫, 黎淑. 半导体元件的研制[J]. 云南大学学报(自然科学版), 1997, 19(1): 1-6.
- [11] TELIPAN Gabriela. The structure and gas-sensing characteristics of $-Fe_2O_3$ semiconductor oxide[M]. Science Press, 1999: 1-4.
- [12] 胡英, 周晓华. CuO - ZnO 敏感材料气敏机理的研究[J]. 电子元件与材料, 2001, 20(2): 5-7.
- [13] AHN Jae-Pyoung. Effect of orthorhombic phase on hydrogen gas sensing property of thick-film sensors fabricated by nanophase tin dioxide [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(2): 125-131.
- [14] SASAHARA T, KIDO A, ISHIHARA H, et al. Highly sensitive detection of volatile organic compounds by an adsorption/combustion-type sensor based on mesoporous silica[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108: 478-483.
- [15] 孙良彦, 刘正绣. 常温升. 厚膜 TiO_2 氧敏传感器研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 1997, 19(2): 135-138.
- [16] 向蓝翔. 低温氧化锆氧传感器的研究[J]. 传感器技术, 1998, 17(1): 25-27.
- [17] 方湘怡, 吴文超, 郑彦萍. MQS1 型一氧化碳气敏元件[J]. 电子元件与材料, 1998, 17(5): 21-23.