

摘要：氨气是一种对人体健康具有危害性的有毒气体，实现环境系统中氨气浓度的监测有利于环保和人员健康保护。为此，研究人员开发了多种氨气气敏材料，以求能开发出灵敏度高、响应恢复时间短、稳定性好并且具有良好选择性的氨气传感器。经过多年的实验研究，市面上已经出现了许多性能良好的氨气传感器，但是其中还有很多不足，许多传感器并不能兼备传感器所拥有的优良特性，比如有些灵敏度高的传感器不能在室温下工作、响应恢复时间短但稳定性比较差，这些问题都是现阶段开发传感器所面临的直接问题。本文综述了检测氨气气敏材料的研究现状，并讨论了氨气传感器未来的发展趋势。

关键词：氨气传感器；气敏材料；研究现状

中图分类号：TB381

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2020)05-0007-05

收稿日期：2020-04-26

面向氨气检测的气敏材料开发现状研究

王林康 张玉红 于兰伊 王秋晨 刘航

吉林建筑大学 电气与计算机学院，长春 130118

一、前言

环境污染是世界面临的最严重问题之一，环境污染的主要原因是各种污染物的释放。氨气是一种带有刺激性气味的无色剧毒气体，对人体有害，因为它有可能影响免疫系统或抑制细胞生长^[1]。25ppm NH₃ 浓度下人体的承受极限是 8 小时，而 35ppm 浓度下人体的承受极限是 15 分钟^[2]。氨气广泛应用于化工、轻工、化肥、制药、合成纤维等领域^[3]，那么生产应用过程中避免不了的会产生一些泄露，据统计，每年的氨气泄露量高达 2.1 ~ 8.1Tg（万亿克），而且在农业生产中，鸡舍、马厩等地方氨含量最高达到 10ppm^[4]。综上所述，氨气已经成为环境中的有毒污染物之一，因此监测空气中氨气的浓度就变得十分重要。为了人们的生命健康，必须开发出高度灵敏、响应恢复时间短、稳定性好且可在室温下工作的氨气传感器。

对于氨气检测，根据响应机理的不同，最常用的传感器包含有光学氨气检测技术、导电聚合物氨气传感器和金属氧化物气体传感器^[5]。

光学传感器是具有高灵敏度和良好选择性的气体传感器。检测氨气的光学原理主要有两种：一种是基

于与氨气反应的试剂的颜色变化或指示剂的颜色变化；另一种是检测氨气对光的吸收，从而确定氨气浓度。氨反应并着色后可以通过分光光度法进行分析。因为氨气是碱性气体，所以 pH 试纸可以在一定氨气浓度下变色，以此分析大气中是否含有氨气。但是，此测试需要确保氨气浓度高并且对于试纸颜色变化的正确判断，否则将出现较大误差。

作为传感器的导电聚合物可以在室温下工作。导电聚合物对氨气的感测机理主要取决于氨气与导电聚合物之间的氧化还原反应，但由于该反应存在不可逆性，如果导电聚合物传感器长期暴露于氨气环境中，那么它的灵敏度将会逐渐降低。

而金属氧化物传感器具有价格低廉、操作简单、坚固耐用等优点，是一种非常有前途的气体传感器。本文主要对应用于检测氨气的金属氧化物传感材料进行归纳总结。

二、NH₃ 传感器的机理

金属氧化物半导体型 NH₃ 传感器的机理主要是通过化学吸附将氨气分子吸附到金属氧化物的传感层

上,引起传感器上的电导发生变化,从而确定氨气的浓度^[6-7]。N型半导体以SnO₂为例,在通入氨气之前,SnO₂表面会从空气中吸附大量的氧,同时将电子转移给吸附氧,并使之解离成氧离子,氧离子形态随温度的变化而不同,Franle等^[8]认为420K以下时,氧离子为O₂⁻,420K-670K时为O⁻,高于670K时为O²⁻。此时,在SnO₂晶粒的界面处将形成一定高度的势垒,当引入氨气时,氨气分子将与SnO₂表面上吸附的氧离子发生反应,以氧离子作为媒介,将电子重新转移到SnO₂表面,这会导致其电阻值减小和势垒的下降。P型材料则相反。

三、金属氧化物半导体气敏材料

金属氧化物半导体传感器因其体积小、响应快、灵敏度高等优点被广泛应用于气体传感器的开发,应用于气体检测的金属氧化物半导体材料有很多,其中ZnO、WO₃、TiO₂、Fe₂O₃、MoO₃这些材料都可以检测氨气^[9-12]。

1、金属氧化物半导体材料应用于氨气检测

在众多的金属氧化物半导体材料中,无需掺杂且敏感特性较好,可直接应用于氨气检测的有WO₃和Co₃O₄。

WO₃具有较大的禁带宽度,对多数有毒、有害气体都有较好的敏感特性。Leng等^[13]报道了在500℃

下退火的WO₃纳米纤维,在工作温度为200℃时,对100ppm NH₃的灵敏度为5.5,响应时间仅为1秒,恢复时间也只有5秒,并且对NH₃有很好的选择。

Dao等^[14]以WO₃纳米粒子为基底制备出的小型金属氧化物传感器,最佳的工作温度在300℃左右,可以在潮湿的环境下直接检测ppb级的氨气。

Li等^[15]用水热法在氧化铝管上制备了用于高精度NH₃感测应用的Co₃O₄网络纳米片阵列,并研究了它们的形貌、纳米结构和NH₃气敏性能。制备的纳米片状Co₃O₄阵列显示出平均片状厚度为39.5nm的网络结构,合成的Co₃O₄纳米片由平均直径为20nm的纳米颗粒组成。基于这种结构的Co₃O₄网络纳米片阵列对0.2ppm的NH₃也有响应,响应/恢复时间为9秒/134秒,并且在室温下对NH₃检测有良好的重复性和长期的稳定性。

可见对于WO₃和Co₃O₄这两种半导体材料,在无掺杂的情况下就表现出对氨气较好的敏感特性。但是在上述报道中,这两种材料的制备过程中均对其形貌控制性生长,要么是纳米纤维,要么是纳米片,都是在增大其比表面积,这样有助于提高其敏感特性。由此我们能够得出,如果选用这样的金属氧化物半导体材料直接用于氨气的检测,一定要改进合成条件,制备出不同形貌、比表面积大的材料,将有助于提升其敏感性能。

2、贵金属—金属氧化物半导体(MOS)复合材料

近年来,为了提高金属氧化物气体传感器的选择性,通过添加金属材料来改善对特定气体的化学吸附。金属氧化物表面的贵金属的存在能够增加与还原性气体的接触,提高氨气传感器的灵敏度。

Vibha Srivastava等^[16]通过溶胶凝胶法合成了WO₃,并分别用Pd、Pt、Au掺杂WO₃,通过实验发现,0.4 wt% Pt掺杂的材料在450℃下对4000ppm NH₃获得最好响应12,响应时间小于30秒。

王莹麟^[17]用硬模板法制备出介孔结构的WO₃,并利用简单的浸渍法向WO₃的介孔结构中搭载了不同质量百分比(0.2%、0.5%和1.0%)的贵金属Pt。经过观察发现所制备的材料具有高度有序的介孔结构,其孔径尺寸在10nm左右,比表面积可以达到85.82m²/g。

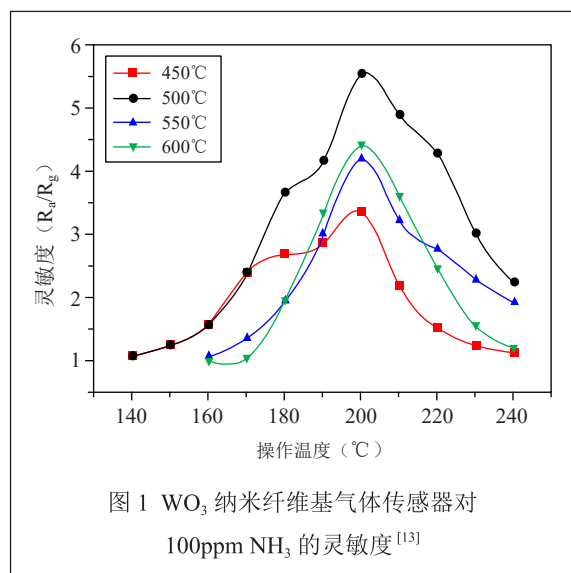


图1 WO₃纳米纤维基气体传感器对100ppm NH₃的灵敏度^[13]

测试发现,所制备的材料对 NH_3 具有良好的气敏特性。通过比较不同浓度的掺杂发现,1.0% Pt- WO_3 的气敏特性是最好的。在测试温度为 125°C 时,1.0% Pt- WO_3 对 200ppm NH_3 的灵敏度可达 13.6。

可见贵金属的掺杂对于敏感材料灵敏度的提高是有积极作用的,它可以相对增大敏感材料的比表面积,提高对待测气体的选择性,从而提高对待测气体的灵敏度。但不同金属材料对于氨气的响应程度是不同的,所以找到最合适的掺杂金属,并选出最优的掺杂浓度对于传感器的研究也是至关重要的。

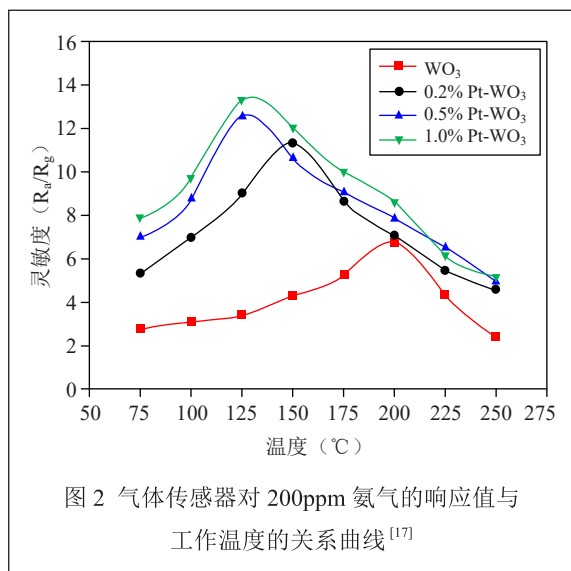


图2 气体传感器对 200ppm 氨气的响应值与工作温度的关系曲线^[17]

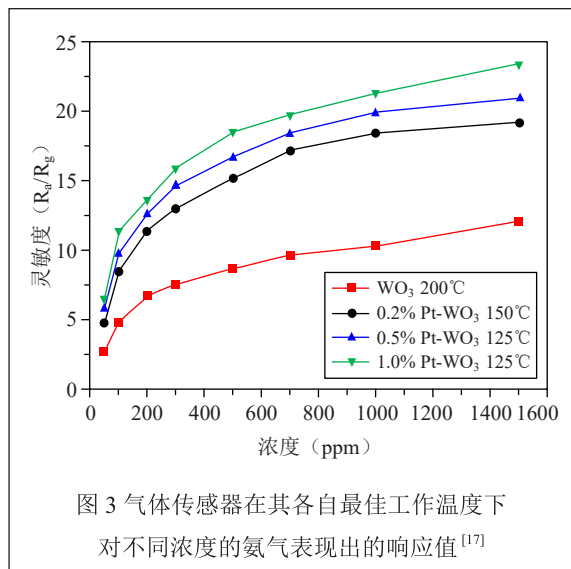


图3 气体传感器在其各自最佳工作温度下对不同浓度的氨气表现出的响应值^[17]

3、金属氧化物—MOS 复合材料

大部分金属半导体传感器的温度应用范围在 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,为降低器件的工作温度,Patil D R 等^[18]制备了可以在室温下使用的 Cr_2O_3 活化的 ZnO 薄膜。对 300ppm 氨水的响应时间小于 25 秒,恢复时间小于 75 秒,灵敏度达到 14。

Qi Qi 等^[19]分别通过溶胶—凝胶法和电纺丝法合成了 SnO_2 纳米颗粒和 In_2O_3 纳米纤维。通过将 In_2O_3 纳米纤维浸渍到 SnO_2 溶胶凝胶溶液中,浸渍时间为(1, 4, 6)分钟,获得了用于 NH_3 检测的出色传感材料。其中浸渍 4 分钟的 $\text{SnO}_2 / \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器对 1ppm NH_3 的灵敏度为 21,响应和恢复时间分别为 7 和 10 秒。这种传感器可以检测到浓度低至 0.1ppm 的 NH_3 ,灵敏度为 2。 $\text{SnO}_2 / \text{In}_2\text{O}_3$ 传感器还具有良好的选择性和长期的稳定性。

Wang 等^[20]通过简单的水热法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 复合传感材料。该结构的独特之处在于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 材料具有中空结构和 100nm 的实心核。同时,核壳 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 与固体 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ 纳米球传感器之间的比较测试清楚地表明,前者显示出更优异的气敏性能,响应/恢复时间短(4 秒/17 秒),灵敏度高(13.6),在工作温度下良好的稳定性(15 天)和良好的选择性(NH_3)。这种改进可归因于独特的核—壳纳米结构以及 Co_3O_4 和 SnO_2 之间的协同效应。因此,混合核—壳结构可能成为新一代气体传感器的先进功能材料。

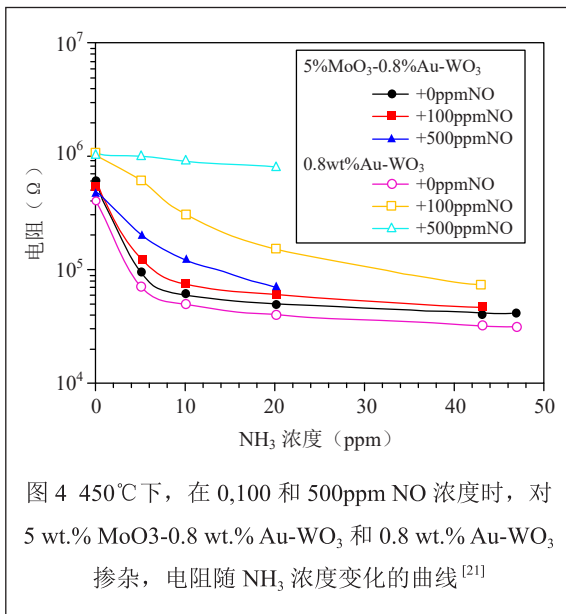
可见对于两种金属氧化物材料的掺杂,形貌很重要,为了提高比表面积,通常采用水热法、静电纺丝法、模板法等制备气敏材料。因其有独特的结构和良好的协同效应,所以使得传感器显示出更卓越的气敏特性。

4、贵金属—金属氧化物—MOS 复合材料

随着对传感材料研究的不断深入,掺杂双重催化剂的气敏材料也慢慢被人们研究出来,也发现了它们独特的性能。

徐等^[21]研究了双重催化的 $\text{Au}(0.8\text{wt}\%)-\text{MoO}_3(5\text{wt}\%)-\text{WO}_3$ 体系,在 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围内,不管是否存在高浓度的 NO ,它对 1~50ppm 的 NH_3 响应良好,发现了 MoO_3 可有效消除 NO 干扰的特性。

Vibha Srivastava 等^[16]研究了 $\text{Pt}(0.4 \text{ wt}\%)-\text{SiO}_2-$



WO₃ 体系, 在 350℃下, 该传感器检测到的氨气下限为 15ppm, 即使在 100ppm 的 NO_x 存在下也未观察到电阻的明显变化。与 NH₃ 相比, 对 100ppm CO 和 160ppm 乙醇的灵敏度也非常低。可见助催化剂 SiO₂ 单独使用时没有催化活性。但是, 当与 Pt 一起使用时, 可以显著提高催化剂 Pt 的活性, 并且可以延长催化剂的寿命。催化的 SiO₂ 涂层不仅增强了在 400℃~450℃ 下对 NH₃ 的响应, 而且还有助于防止 NO/NO₂ 气体的干扰。

通过上述两个实验可以发现, Au-MoO₃ 和 Pt-SiO₂ 的掺杂都消除了 NO 的影响, 提高了传感器的选择性。这就证明了贵金属与金属氧化物或非金属氧化物结合在一起进行双重催化是有助于提高气敏材料选择性的。这就为我们的实验提供了更多的研究方向, 不同贵金属与不同助催化剂的掺杂可能会有不同的选择性, 这就是科学研究的未知性, 也是科学的趣味所在。但是, 三种材料的掺杂也对我们的理论研究提出了挑战, 我们需要更加深入的研究材料的微观结构才能知道作用机理。

四、结论

随着科学的发展, 对气体传感器的研究也更加深入, 在实际生产生活中氨气传感器的应用也更加广泛。

但通过上述的文献我们可以发现, 氨气传感器还存在很多不足之处, 例如很多材料的氨气传感器响应恢复时间短, 但还不能在室温下检测氨气, 有的材料可以在室温下工作, 但响应恢复时间长、稳定性差。虽然可以通过掺杂贵金属及其氧化物来提高传感器性能, 但也存在选择性方面的问题。所以, 传感器特性方面的研究还有待完善, 通过实验研究现有材料的新特性或发现新材料, 开发具有优异的选择性、高灵敏度、较短的响应恢复时间、出色的稳定性和室温操作的传感器是进一步研究的重点。

参考文献

- [1] H.W. Chen, Y.T. Chen, H. Zhang, D.W. Zhang, P. Zhou, J. Huang, Suspended SnS₂ Layers by Light Assistance for Ultrasensitive Ammonia Detection at Room Temperature[J]. Adv Funct Mater, 2018.
- [2] T. Merian, N. Redon, Z. Zujovic, D. Stanisavljev, J. L. Wojkiewicz, M. Gizdavic-Nikolaidis, Ultra sensitive ammonia sensors based on microwave synthesized nanofibrillar polyanilines[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2014: 626-34.
- [3] Yu Z Y, Wang B, Li Y, et al. The effect of rigid phenoxy substituent on the NH₃-sensing properties of tetra- α -(4-tert-butylphenoxy)-metallophthalocyanine / reduced graphene oxide hybrids[J]. Advances, 2017, 7(36): 22599-22609.
- [4] Yin Y, Chen S, Guo X, et al. Structure-property relationship of polyimides derived from sulfonated diamine isomers[J]. High Perform Polym, 2006, 18: 617-635.
- [5] 孙墨杰, 姚杰, 王冬. 氨气传感器的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2005, (S1): 136-139.
- [6] Comini E, Baratto C, Concina I, et al. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2013, 179(2): 3-20.
- [7] Gardon M, Guilemany J M. A review on fabrication sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(5): 1410-1421.
- [8] M.E.Franke, T.J.Koplin, and U.Simon. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors[J]. Does the Nanoscale Matter Small, 2006, (1): 36-50.
- [9] J. R. Huang, J. H. Wang, C. P. Gu et al. A novel highly sensitive gas ionization sensor for ammonia detection[J]. Sensors and Actuators A, 2009: 218-223.
- [10] Daniela Schönauer, Thomas Nieder, Ralf Moos et al. Investigation

of the electrode effects in mixed potential type ammonia exhaust gas sensors [J]. *Solid State Ionics*, 2011: 38-41.

[11] Manisha Atul Bora, Pravin Bhikaji Adhav, Balasaheb Bajirao Diwate et al. Room temperature operating sensitive and reproducible ammonia sensor based on PANI/hematite nanocomposite[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019: 1545-1555.

[12] A. K. Prasad, P. I. Gouma, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. E. Soltis, P. J. Schmitz. Reactively sputtered MoO₃ films for ammonia sensing[J]. *Thin Solid Films*, 2003: 46-51.

[13] J. Y. Leng, X. J. Xu, N. Lv, H. T. Fan, T. Zhang. Synthesis and gas-sensing characteristics of WO₃ nanofibers via electrospinning [J]. *Colloid Interface Sci*, 2001: 54-57.

[14] Dao D V, Shibuya K, Bui T T, et al. Micromachined NH₃ Gas sensor with ppb-level sensitivity based on WO₃ nanoparticles thinfilm[J]. *Journal of Science Direct*, 2011, 25(35), 1149-1152.

[15] LI Z J, LIN Z J, WANG N N, et al. High precision NH₃ sensing using network nano-sheet Co₃O₄ arrays based sensor at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, (235): 222-231.

[16] Vibha Srivastava, Kiran Jain. Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008.

[17] 王莹麟. 基于介孔结构氧化物半导体的气体传感器研究 [D]. 吉林大学, 2017.

[18] Patil D R, Patil L A, Patil P P. Cr₂O₃-activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B*, 2007.

[19] Qi Qi, Pei-Pei Wang, Jun Zhao, et al. SnO₂ nanoparticle-coated In₂O₃ nanofibers with improved NH₃ sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014: 440-446.

[20] Wang L L, LOU Z, ZHANG R, ZHOU T, DENG J, ZHANG T. Hybrid Co₃O₄ / SnO₂ Core-Shell Nanospheres as Real-Time Rapid-Response Sensors for Ammonia Gas[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6539-6545.

[21] C. N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, et al. Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element [J]. *Sensors and Actuators B*, 2000.

Research on The Development Status of Ammonia Sensitive Devices

WANG Lin-kang, ZHANG Yu-hong, YU Lan-yi, WANG Qiu-chen, LIU Hang

(School of Electrical Engineering and Computer, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

Abstract: Ammonia is a toxic gas that is harmful to human health. It can monitor the concentration of ammonia in the environmental system, which is beneficial to environmental protection and personnel health protection. To this end, researchers have developed a variety of ammonia gas sensing materials in order to develop ammonia sensors with high sensitivity, short response recovery time, good stability and good selectivity. After many years of experimental research, many ammonia sensors with good performance have appeared on the market, but there are still many deficiencies. Many sensors do not have the excellent characteristics that the sensors should have. For example, some sensors with high sensitivity cannot work at room temperature. Short response recovery time but poor stability. These problems are the direct problems facing the development of sensor devices at this stage. This paper summarizes the research status of ammonia-sensitive gas detection materials and discusses the future development trend of ammonia gas sensors.

Key words: Ammonia sensor; gas-sensitive material; research status

作者简介

王林康: 吉林建筑大学, 硕士, 研究方向为基于半导体氧化物的氨传感器研究。

通讯地址: 吉林省长春市新城大街 5088 号

邮编: 130118

邮箱: 1778047556@qq.com

张玉红: 吉林建筑大学, 教授, 研究方向: 稀土上转换发光材料的开发及其在传感方面的应用研究。

于兰伊: 吉林建筑大学, 硕士, 研究方向: 面向氮氧化物检测的气体传感器研究。

王秋晨: 吉林建筑大学, 硕士, 研究方向: 面向环境污染检测的二氧化硫气体传感器研究。

刘航: 吉林建筑大学, 教授, 研究方向: 气体敏感材料及其在传感器上的应用研究。