

专栏:智能传感器

【特约主持人】徐甲强:全国气湿敏传感技术专业委员会前主任委员

【主持人按语】传感器被誉为智能机器人的“五官”,即信息获取或感知部分,是信息技术的三大支柱之一,也是基于物联网和 5G 通信技术的信息社会和数字经济时代不可或缺的组成部分.世界各国都非常重视传感技术的发展,为了解决智能感知的卡脖子难题,我国也在“十四五”和中长期规划中将“智能传感器”列为重点发展的技术领域,除了解决传感器本身的一致性、可靠性、小型化和智能化技术难题外,特别强调了智能传感器在公共安全、新能源与汽车安全、环境健康和先进制造等领域的交叉应用.专栏文章《磷钨酸衍生 Sn 掺杂氧化钨纳米材料的制备及气敏性能》利用 Sn 原位掺杂磷钨酸衍生制备出 Sn 掺杂氧化钨气敏材料,并构建了小型化的 MEMS 气体传感器,通过对氧化钨的带隙调控增强了硫化氢气体的灵敏度和选择性,该工作是气敏材料改性的代表性方法之一,有望在环境监测和健康诊疗等领域取得应用.专栏文章《基于麻雀搜索算法优化支持向量机的瓶盖装配检测研究》通过麻雀搜索算法(sparrow search algorithm, SSA)对支持向量机(support vector machines, SVM)的关键参数寻找最优解,优化后的支持向量机模型测试准确率达到 98.33%,该工作属于典型的“以软克硬”的智能传感器信息处理技术之一,在瓶盖装配智能检测及其效率提升方面显示出较好的应用前景.

磷钨酸衍生 Sn 掺杂氧化钨纳米材料的制备及气敏性能

徐甲强,吴越

(上海大学 理学院化学系;新能源与传感技术实验室,上海 200444)

摘要:采用简便的液相离子交换法制备了 Sn 掺杂磷钨酸,并通过煅烧衍生出 Sn 掺杂的氧化钨气敏材料.将材料制成 MEMS(微机电系统)气体传感器测量了合成材料的气敏性能.测试结果表明,所得材料对硫化氢气体具有良好的选择性,检测限低至 1×10^{-6} (体积分数),且在一定的体积浓度范围内具有良好的线性响应.XRD 测试证明了 Sn 元素的成功掺杂,紫外可见漫反射光谱测定了 Sn 掺杂后带隙的变化,将其应用于讨论 Sn 掺杂的气敏增强机理.

关键词:Sn 掺杂氧化钨;硫化氢;气体传感器;MEMS 传感器;气敏机理

中图分类号:TB212.2

文献标志码:A

硫化氢是一种具有臭鸡蛋气味的剧毒气体,同时具有强腐蚀性,广泛存在于石油天然气与化工行业中^[1-2].据报道,我国石油天然气和化工行业中出现过数起由硫化氢引起的中毒事件^[3].同时,由于硫化氢气体的酸性与强腐蚀性,对工厂金属设备与管道的腐蚀将带来重大的安全隐患与经济损失^[4-5].因此,为保证安全生产与人民生活的健康,寻找一种方便快速的硫化氢检测方法是十分必要的.

收稿日期:2022-03-28;**修回日期:**2022-04-11.

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFB2008600).

作者简介(通信作者):徐甲强(1963-),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,主要从事纳米材料与先进气体传感器研究,E-mail:xujiaqiang@shu.edu.cn.

目前,硫化氢的检测方法通常为碘量法、钼蓝比色法、醋酸铅试纸法、气相色谱法以及气体传感器法^[6-8].其中金属氧化物半导体气体传感器由于具有携带方便、制造成本低、易集成等优点,以及响应值高和检出浓度低等优势而占据较高的市场份额^[2,5].但是,半导体气体传感器存在着功耗较高、恢复时间较长和稳定性不佳等问题.

氧化钨(WO_3)是一种常见的 n 型半导体功能材料,在太阳能电池、电致变色窗及气体传感器中有广泛的应用^[9].但在气体传感器的应用中,氧化钨传感器存在选择性弱和响应值不高等问题.由于氧化钨是一种具有氧化性的高价金属氧化物,对还原性强的硫化氢气体具有较好的响应.许多研究者通过改变晶型、控制形貌、负载金属和元素掺杂等措施来对氧化钨进行改性以提高其敏感性能^[10-14].本工作选取磷酸作为氧化钨的前驱体,主要是由于多酸化合物杂多酸中大量的金属原子与氧原子的配位桥联结构提供了丰富的结构设计及调控的可能,为后续衍生的氧化钨材料设计提供了合成策略^[15].本文首先通过 Sn 元素掺杂磷酸合成 Sn 掺杂的杂多酸化合物,再通过煅烧去除杂原子形成 Sn 掺杂的氧化钨气敏材料.同时采用微型化,易于集成,低功耗的 MEMS 气体传感器来克服功耗高和气体传感器恢复时间长的问题.结果表明,Sn 掺杂的氧化钨对硫化氢气体具有良好的选择性响应.与未掺杂氧化钨相比,Sn 掺杂的氧化钨响应值大幅提升.

1 实验部分

1.1 材料制备

氧化钨的制备:称取 1.0 mmol 磷酸放入瓷舟中,用马弗炉在 600 °C 下煅烧 6 h.待冷却至室温后,收集煅烧后的产物 WO_3 .

Sn 掺杂磷酸的制备:称取 1.0 mmol 磷酸溶于 40 mL 去离子水中,分别称取 0.5, 1.0, 1.5 mmol SnCl_2 加入上述溶液中,在 100 °C 油浴中回流 12 h,去除水后用乙醚洗涤 3 次,随后在真空干燥箱内 80 °C 干燥 12 h.干燥后收集样品分别命名为:0.5Sn-HPW, 1.0Sn-HPW, 1.5Sn-HPW.

Sn 掺杂氧化钨的制备:将上一步制备的 Sn 掺杂磷酸放入瓷舟中,并在马弗炉中 600 °C 煅烧 6 h.待冷却至室温时,收集煅烧后的产物,并命名为 $\text{W}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-x}$,样品具体名称由元素分析结果得到.

1.2 材料表征

由德国赛默飞世尔科技有限公司生产的电感耦合等离子原子发射光谱仪进行材料元素分析测试.材料的物相与晶体结构数据由 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪采集,辐射源使用铜靶($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),测试电流为 40 mA,测试电压为 40 kV,扫描角度为 $5^\circ\sim 70^\circ$.扫描电子显微镜采用日本电子株式会社生产 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜测试,氮气吸脱附测试由美国康塔仪器公司生产 Autosorb-iQ 2 全自动物理吸附分析仪测试分析,紫外-可见漫反射光谱由安捷伦 Cary 300 型紫外-可见分光光度计收集.

1.3 气敏性能测试

MEMS 气体传感器测试采用的是 LP-02A 型 MEMS 气体测试系统(见图 1),由上海灵磐电子科技有限公司制造.测试时全电路的工作电压为 10 V,通过检测负载电阻两端电压来确定被测传感器的电阻,通过调节加热电压控制传感器的工作温度.当传感器信号在空气中保持稳定时,将待测气体注入 200 mL 的测试舱中.待传感器信号不再变化后打开测试舱盖,电阻恢复至基线.定义 R_a/R_g 为还原性气体的响应值,其中 R_a 为传感器在空气中的电阻, R_g 为传感器在测试气体中的电阻.响应恢复时间定义为气体传感器周围气氛变化时电阻变化达到总变化值的 90% 时的时间^[16].

2 结果与讨论

2.1 材料物相表征

不同比例 Sn 掺杂 WO_3 的元素含量通过电感耦合等离子原子发射光谱仪进行了定量分析,结果如表 1 所示.依据 Sn 掺杂产生氧空位的缺陷化学方程式 $\text{SnO}_2 \xrightarrow{\text{WO}_3} \text{Sn}''_{\text{w}} + 2\text{O}_\cdot + \text{V}_\cdot$,Sn 掺杂 WO_3 的分子式表示为 $\text{W}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-x}$.

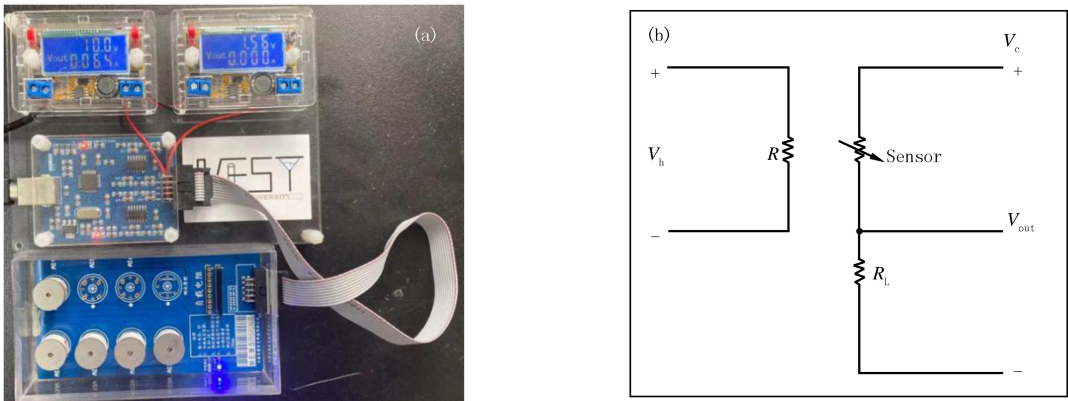


图1 气敏测试系统实物图(a)和测试电路等效电路图(b)

Fig.1 The test system of MEMS gas sensors(a) and measuring circuit of MEMS gas sensors system(b)

表 1 $W_{1-x}Sn_xO_{3-x}$ 的元素分析结果与 320 °C 时的电阻

Tab. 1 Elemental analysis and electrical resistance of $W_{1-x}Sn_xO_{3-x}$ at 320 °C

敏感材料	$(n(Sn)/n(Sn+W))/\%$	320 °C 时的电阻/M Ω	敏感材料	$(n(Sn)/n(Sn+W))/\%$	320 °C 时的电阻/M Ω
WO ₃	0	12.2	W _{0.93} Sn _{0.07} O _{2.93}	6.8	39.9
W _{0.97} Sn _{0.03} O _{2.97}	2.9	22.3	W _{0.90} Sn _{0.10} O _{2.90}	9.6	25.2

Sn 掺杂磷钨酸的 X 射线衍射图谱如图 2(a)表示,可以清楚地看到随着 Sn 掺杂量增加 X 射线的衍射峰强度逐渐变弱,表明 Sn 掺杂可以抑制磷钨酸的结晶,并降低其颗粒尺寸.从局部放大图 2(b)中可以看到,与磷钨酸的标准 XRD 卡片(JCPDS 50-0304)相比,Sn 掺杂的磷钨酸衍射峰向高角度方向有不同程度的偏移.这是由于 Sn 原子成功替换了磷钨酸中的氢形成了 $H_{3-x}Sn_x/2PW_{12}O_{40}$ 型的多金属氧酸盐,但 Sn 并未进入 WO₆ 八面体与 PO₄ 四面体的结构中,而是在磷钨酸结构的表面.表面存在的 Sn 离子会引起磷钨酸的晶格对称性收缩^[17],导致晶格常数变小,根据布拉格衍射方程(1)式,晶格常数收缩时,X 射线衍射峰位置向高角度方向移动.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \tag{1}$$

式中 λ 为 X 射线波长, d 为晶间距, θ 为 X 射线的衍射角, n 为反射级数.

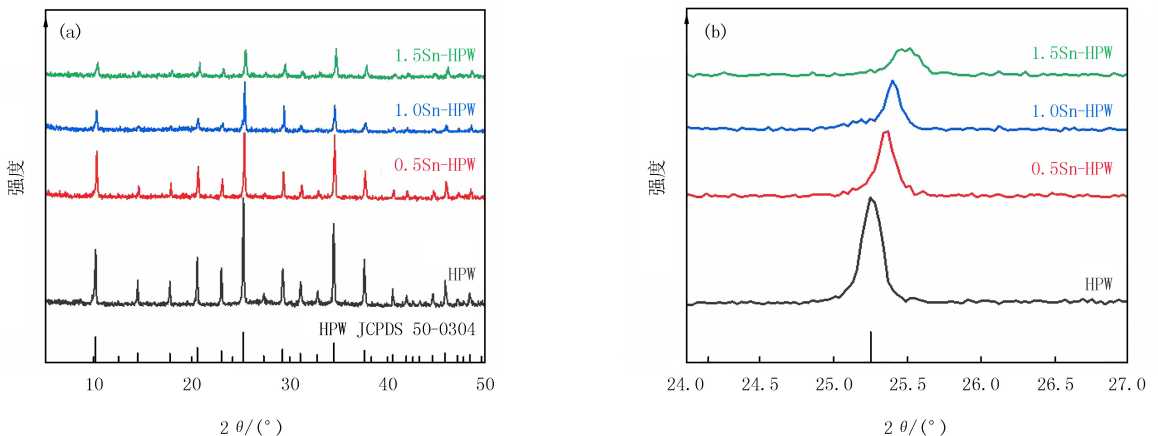


图2 HPW, 0.5Sn-HPW, 1.0Sn-HPW, 1.5Sn-HPW的X射线衍射图谱(a)与局部放大图(b)

Fig.2 XRD patterns of HPW, 0.5Sn-HPW, 1.0Sn-HPW and 1.5Sn-HPW(a) and the enlarged partial view of the XRD patterns(b)

图 3(a)展示了由 Sn 掺杂磷钨酸衍生的 Sn 掺杂 WO₃ 的 X 射线衍射图谱,可以看到所合成材料的衍射峰位置与立方相 WO₃ 的标准卡片(JCPDS 41-0905)相对应.23.996°, 34.048°处的衍射峰分别对应立方相 WO₃ 中的(100)与(110)晶面,且没有属于 SnO₂ 以及其他的衍射峰出现,证明所合成的是 WO₃.从局部放大图 3(b)中可以看出,W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}, W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93} 和 W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90} 的 X 射线衍射峰相较立方相 WO₃ 向

高角度方向移动.这是因为在高温煅烧过程中,Sn 元素掺杂进入 WO_3 的晶格中,由于 Sn 离子的离子半径(0.069 nm)大于 W 离子的离子半径(0.060 nm),会引起 WO_3 晶格膨胀^[18].根据布拉格方程((1)式),晶格膨胀会使 d 值变大,所以 X 射线衍射峰向低角度移动,可以证明 Sn 原子成功掺杂进入了 WO_3 的晶格中.

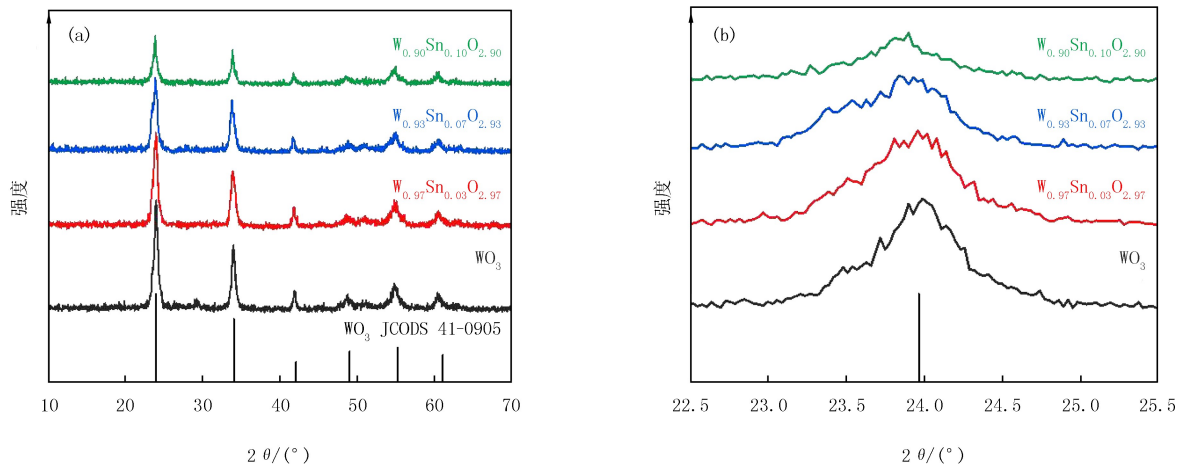


图3 样品的X射线衍射图谱(a)与局部放大图(b)

Fig.3 XRD patterns of samples(a) and the enlarged partial view of the XRD patterns(b)

合成材料的平均晶粒尺寸使用谢乐(Scherrer)公式((2)式)进行了计算,其中 D 为晶粒尺寸, B 为 X 射线衍射的半峰宽, θ 为 X 射线衍射角, K 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长.

$$D B \cos \theta = K \lambda. \tag{2}$$

经过计算得到,未掺杂 WO_3 的平均晶粒尺寸为 26.4 nm,而 Sn 掺杂后的产物 $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$, $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ 和 $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ 的平均晶粒尺寸分别为 16.7,14.9 和 11.5 nm.Sn 掺杂 WO_3 与未掺杂 WO_3 的平均晶粒尺寸比较有明显的缩小,这也证明了 Sn 的成功掺杂.

由图 4 的 SEM 图片可以看到,所得样品均由不规则的纳米颗粒组成,Sn 掺杂的 WO_3 与未掺杂的 WO_3 相比晶粒尺寸有略微的缩小.

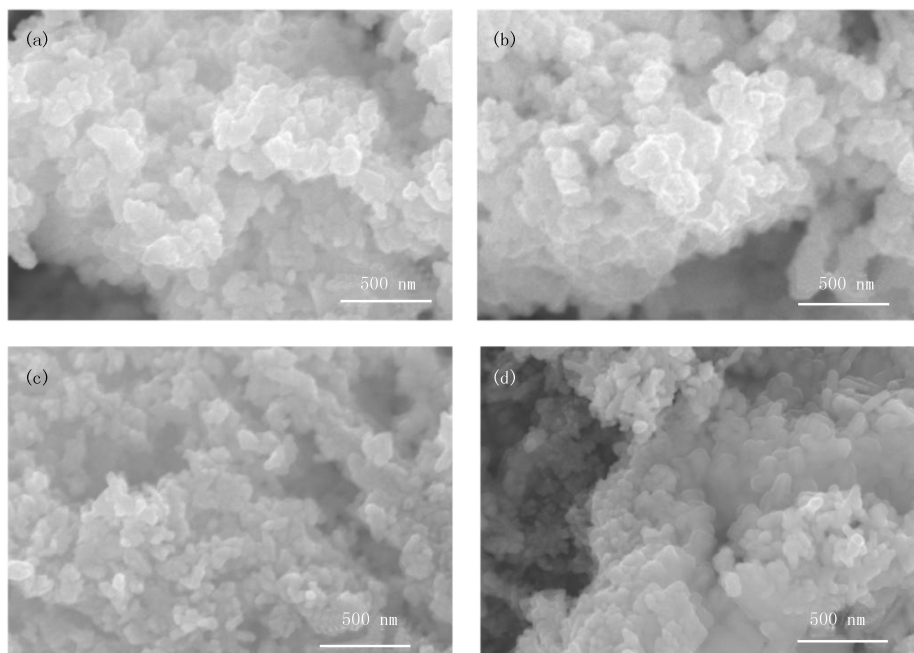


图4 WO_3 (a), $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$ (b), $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ (c), $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ (d)的扫描电子显微镜图

Fig.4 SEM images of WO_3 (a), $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$ (b), $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ (c), $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ (d)

通过图 5 的氮气吸脱附曲线与 BET 方程计算的比表面积比较发现,随 Sn 掺杂量的上升,样品的比表面积略微增大,进一步说明对应样品的尺寸减小。

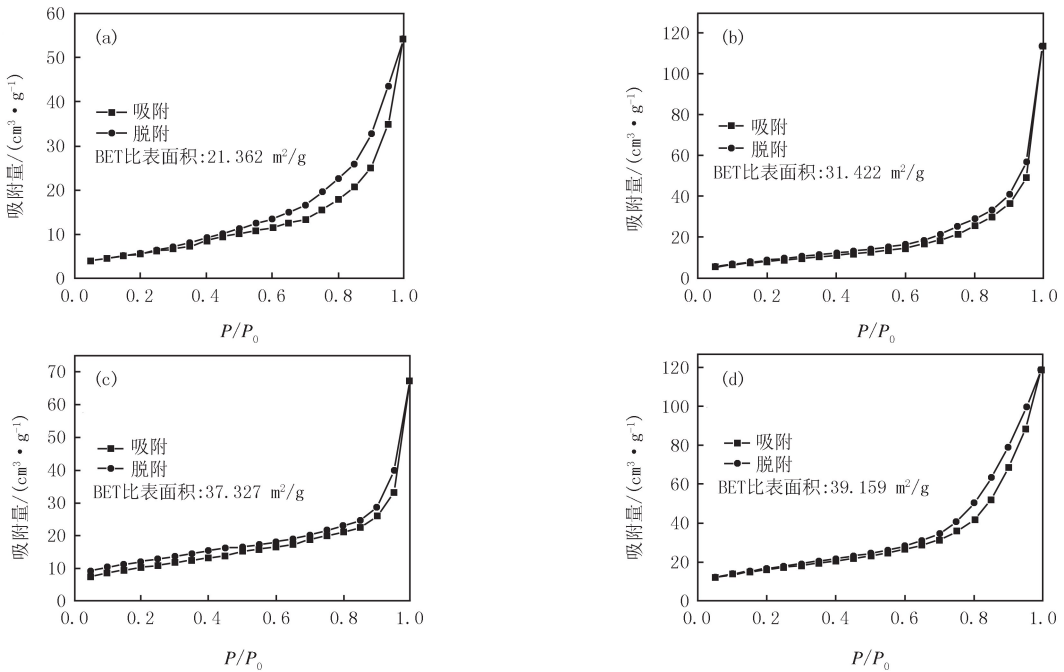


图5 WO_3 (a), $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$ (b), $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ (c), $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ (d) 的氮气吸脱附曲线

Fig.5 N_2 adsorption/desorption curve of WO_3 (a), $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$ (b), $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ (c), $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ (d)

2.2 气敏性能

图 6(a)展示了不同工作温度下 4 种材料对 1×10^{-6} (体积分数,下同) H_2S 的响应曲线,可以看到 4 种材料的响应值随温度的变化都呈现先升高后下降的趋势.当工作温度达到 $320^\circ C$ 时传感器的响应达到最大值,在 $320^\circ C$ 后随着工作温度的继续上升,传感器对应的响应值呈下降趋势.这是由于温度较低时,被测气体不能获得足够的能量克服势垒与敏感材料表面的化学吸附氧发生反应,反应程度较低.当温度逐渐升高时,被测气体获得更多的能量克服势垒与表面吸附氧反应.但随着温度的持续上升,过高的温度会降低气体的吸附能力,被测气体还有可能被空气中的氧气氧化,未在敏感材料表面发生电子转移,导致响应值降低.所以,后续的气敏测试均在 $320^\circ C$ 的最佳工作温度下进行。

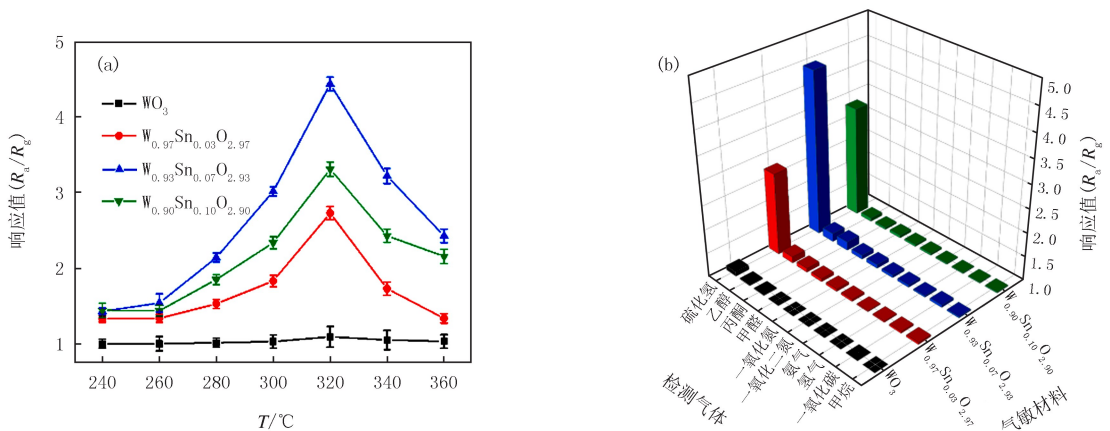


图6 传感器在不同温度下对硫化氢的响应图(a)与对不同气体的响应图(b)

Fig.6 Responses of the sensors to H_2S in different temperatures(a) and to various test gases(b)

4 种传感器对 1×10^{-6} 的硫化氢、乙醇、丙酮、甲醛、一氧化氮、一氧化二氮、氨气、氢气、一氧化碳以及甲烷的响应值见图 6(b).由实验结果可知,4 种传感器均对硫化氢展现良好的选择性.其中, $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ 传感

器具有最高的响应值,对于 1×10^{-6} 的硫化氢响应值可以达到 4.3,是未掺杂 WO_3 传感器的 4.0 倍。

图 7 是各个传感器对不同体积分数含量的硫化氢气体的动态响应曲线和响应值拟合曲线,各个传感器的响应值与测试的硫化氢体积分数之间具有良好的线性关系,这预示着这些传感器不仅可以定性的检测硫化氢,还有定量检测硫化氢气体浓度的潜力.图 8 展现了各传感器对 2×10^{-6} H_2S 连续响应的动态曲线,可以看出各传感器在连续 5 次的快速循环过程中响应值没有发生较大的波动,体现出各传感器具有良好的重复性。

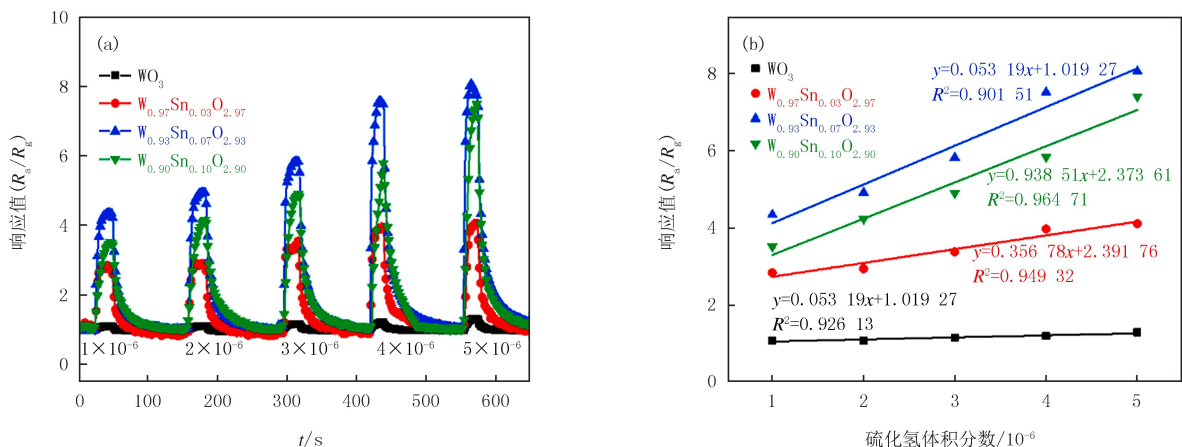


图 7 传感器对不同体积分数硫化氢的动态响应曲线图(a)和对不同体积分数硫化氢气体响应值的拟合曲线(b)
Fig.7 The response curves of the sensors to different concentrations H_2S (a) and the linear relationship between response and H_2S concentration (b)

图 9 是各个传感器对 2×10^{-6} 的硫化氢气体的响应恢复曲线,其中在测试中体现出最好响应的 $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ 响应时间与恢复时间分别为 6 s 和 26 s. 与目前报道的 H_2S 传感器相比,响应恢复时间有较大幅度的提升.相似的金属氧化物半导体 H_2S 传感器的性能对比整理在表 2 中。

2.3 增敏机理讨论

金属氧化物半导体对气体敏感的机理是由于在热激发下,价带电子越过禁带到达导带产生电流,同时一部分的热激发电子与材料表面的吸附氧反应,不同温度下吸附氧反应方程式如下^[23-24]:

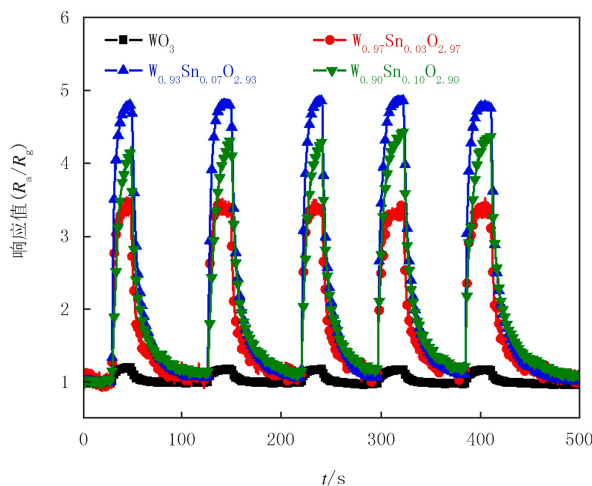
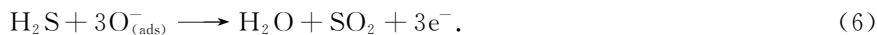


图 8 WO_3 , $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$, $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$, $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ 传感器对 2×10^{-6} 硫化氢的连续响应图
Fig.8 Cycles of the dynamic response curves of the sensors based on WO_3 , $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$, $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$, $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ to 2×10^{-6} H_2S



形成的氧离子消耗了材料表面的电子,导致电阻升高.当硫化氢气体吸附到材料表面时,硫化氢分子会与材料表面的氧离子反应,从而将电子释放回导带,引起电阻降低.反应方程式如下^[25]:



如前所述,Sn 的掺杂导致氧化钨的粒径下降,比表面积增大,同时 Sn 的掺杂活化了氧化钨的晶格,为化学吸附氧提供了更多的吸附和反应位点,进而可以增大硫化氢气体的响应。

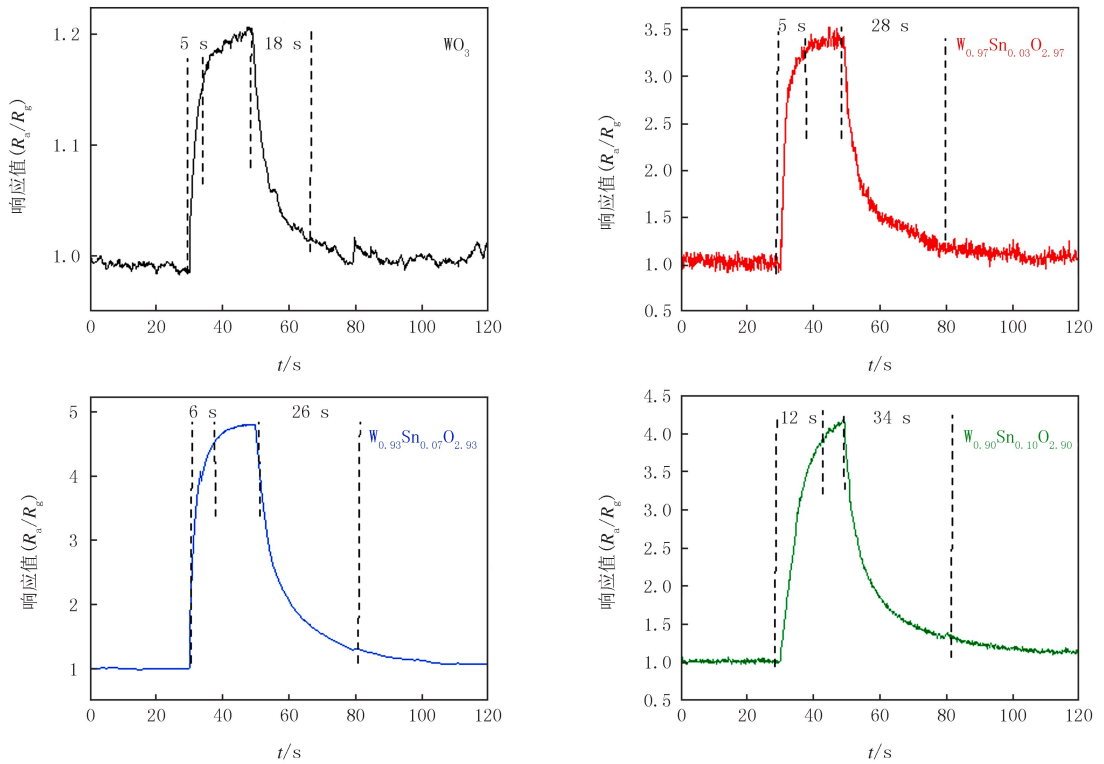


图9 传感器对 2×10^{-6} 硫化氢的响应时间与恢复时间图

Fig.9 Dynamic response curves of the sensors to 2×10^{-6} H₂S

表2 $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ 与已报道的硫化氢传感器对比

Tab.2 Comparison of H₂S-sensing performance of $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$ in this work with other reported materials

敏感材料	最佳工作温度/℃	检测限	(响应时间/s)/(恢复时间/s)	参考文献
Co ₃ O ₄ @NiO-2.0@Pt-3.0	200	20×10^{-6}	135/213	[19]
Ni 掺杂 ZnO	200	5×10^{-6}	48/60	[20]
PbO@ZnO	155	1×10^{-6}	7/50	[21]
S,N 共掺杂碳点功能化 WO ₃	150	1×10^{-6}	123/290	[22]
$W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$	320	1×10^{-6}	6/26	本工作

氧化钨作为一种半导体材料,带隙的大小直接影响了材料的各种性能.为研究掺杂前后带隙的改变,本文先采集了各材料的紫外-可见漫反射光谱.由图 10(a)可见纯 WO₃ 材料的光吸收在可见光区几乎没有吸收.而 Sn 掺杂的氧化钨在紫外光区域的吸收增强并且出现了红移,同时在可见光区出现了较弱的吸收.随后将紫外-可见漫反射数据通过库贝尔卡-蒙克(Kubelka-Munk)变换得到了各材料的带隙值^[26-27].由图 10(b)可知,纯 WO₃ 的带隙为 2.5 eV 与文献报道的 WO₃ 的带隙相符合^[9],而 Sn 掺杂后的 WO₃ 带隙缩小, $W_{0.97}Sn_{0.03}O_{2.97}$, $W_{0.93}Sn_{0.07}O_{2.93}$, $W_{0.90}Sn_{0.10}O_{2.90}$ 对应的带隙分别为:2.35 eV,2.22 eV,2.32 eV.带隙缩小导致价带电子更易穿过禁带到达导带,在热激发下会有更多的电子与表面吸附的氧气反应生成对应的氧离子,使材料的电阻再次升高,即 R_a 增大;硫化氢与表面氧离子反应时会有更多的电子被释放回导带,即 R_g 减小,根据响应值的定义, R_a 增大, R_g 减小,所以响应值会增大。

3 结 论

采取液相反应法制备了 Sn 掺杂的磷钨酸,随后的煅烧处理获得了 Sn 掺杂 WO₃ 气敏材料,实验结果表明 Sn 的掺杂抑制了氧化钨晶粒长大,活化了氧化钨的晶格,有利于气敏反应.将其制作成低功耗的 MEMS

硫化氢传感器,测试数据表明 Sn 掺杂提升了 WO_3 对硫化氢的选择性,提高了气敏响应值等特性.Sn 掺杂的增敏机理归因于晶格的活化、比表面积的增加和能带带隙的调控等因素。

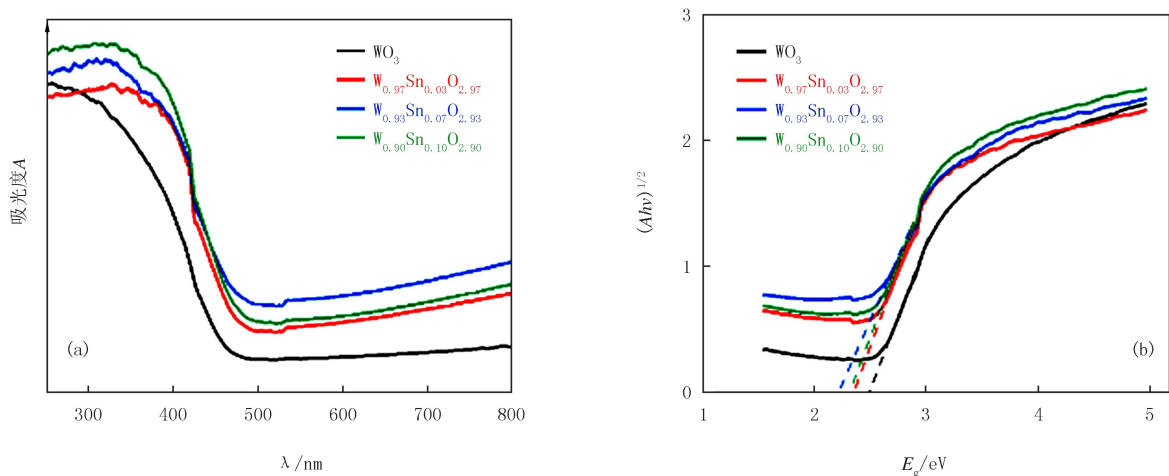


图10 样品的紫外-可见漫反射光谱(a)与库贝尔卡-蒙克图谱(b)

Fig. 10 UV/vis diffuse reflectance spectra(a) and Kubelka-Munk plots of samples(b)

参 考 文 献

- [1] HUANG Y,HAO X Q,MA S L,et al. Covalent organic framework-based porous materials for harmful gas purification[J].Chemosphere, 2022,291:132795.
- [2] 徐甲强,师瑛,董磊,等.单分散 Au/ZnO 纳米球的可控制备及气敏性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2019,47(1):62-68.
XU J Q,SHI Y,DONG Z,et al.Monodispersed Au/ZnO nanospheres;controllable preparation and gas sensing properties[J].Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition),2019,47(1):62-68.
- [3] 杨冬冬,陈国明,朱渊,等.海洋平台泄漏硫化氢中毒事故后果动态评估[J].化工学报,2020,71(8):3839-3848.
YANG D D,CHEN G M,ZHU Y,et al.Dynamic assessment of consequences for poisoning accidents caused by H_2S release on offshore platforms[J].CIESC Journal,2020,71(8):3839-3848.
- [4] ISLAMOGLU T, CHEN Z, WASSON M C, et al. Metal-organic frameworks against toxic chemicals[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16):8130-8160.
- [5] MIRZAEI A, KIM S S, KIM H W. Resistance-based H_2S gas sensors using metal oxide nanostructures; a review of recent advances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357:314-331.
- [6] LI Z, ASKIM J R, SUSLICK K S. The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays[J]. Chem Rev, 2019, 119(1): 231-292.
- [7] MARCO S, GUTIERREZ-GALVEZ A. Signal and data processing for machine olfaction and chemical sensing; a review[J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 12(11): 3189-3214.
- [8] OUYANG Q Y, LI L, WANG Q S, et al. Facile synthesis and enhanced H_2S sensing performances of Fe-doped $\alpha\text{-MoO}_3$ micro-structures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 169:17-25.
- [9] HUANG Z F, SONG J, PAN L, et al. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy[J]. Advanced Materials, 2015, 27(36): 5309-5327.
- [10] MA J H, REN Y, ZHOU X R, et al. Sensors: Pt nanoparticles sensitized ordered mesoporous WO_3 semiconductor; gas sensing performance and mechanism study[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(6): 1870040.
- [11] ZHANG W, FAN Y, YUAN T, et al. Ultrafine tungsten oxide nanowires; synthesis and highly selective acetone sensing and mechanism analysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(3): 3755-3763.
- [12] GUO M M, LUO N, CHEN Y, et al. Fast-response MEMS xylene gas sensor based on CuO/WO_3 hierarchical structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 429: 127471.
- [13] ZHANG D, FAN Y, LI G J, et al. Highly sensitive BTEX sensors based on hexagonal WO_3 nanosheets[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 293: 23-30.
- [14] SHI J J, CHENG Z X, GAO L P, et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/hexagonal WO_3 nanosheets composites with enhanced H_2S sensing properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 736-745.
- [15] SHIMIZU K I, NIIMI K, SATSUMA A. Polyvalent-metal salts of heteropolyacid as catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions[J]. Ap-

plied Catalysis A:General,2008,349(1/2):1-5.

- [16] XUE Z G, YAN M Y, YU X, et al. One-dimensional segregated single Au sites on step-rich ZnO ladder for ultrasensitive NO₂ sensors[J]. Chem, 2020, 6(12): 3364-3373.
- [17] PESARESI L, BROWN D R, LEE A F, et al. Cs-doped H₄SiW₁₂O₄₀ catalysts for biodiesel applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 360(1): 50-58.
- [18] UPADHYAY S B, MISHRA R K, SAHAY P P. Structural and alcohol response characteristics of Sn-doped WO₃ nanosheets[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193: 19-27.
- [19] WANG X, LU J Y, HAN W J, et al. Co-PBA MOF-derived hierarchical hollow Co₃O₄@NiO microcubes functionalized with Pt for superior H₂S sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 342: 130028.
- [20] MODABERI M R, ROOYDELL R, BRAHMA S, et al. Enhanced response and selectivity of H₂S sensing through controlled Ni doping into ZnO nanorods by using single metal organic precursors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 1278-1290.
- [21] LIU Y Y, BAI J H, LI Y, et al. Preparation of PdO-decorated NiO porous film on ceramic substrate for highly selective and sensitive H₂S detection[J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 4787-4794.
- [22] PATEL C, MANDAL B, JADHAV R G, et al. S, N co-doped carbon dot-functionalized WO₃ nanostructures for NO₂ and H₂S detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(2): 2492-2500.
- [23] SUN Y, DONG Z, ZHANG D, et al. The fabrication and triethylamine sensing performance of In-MIL-68 derived In₂O₃ with porous lacunar structure[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 326: 128791.
- [24] LI Y X, LUO N, ZHANG W S, et al. Rational design and in situ growth of SnO₂/CMF composites: insightful understanding of the formaldehyde gas sensing mechanism and enhanced gas sensing properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(36): 12418-12426.
- [25] ZHANG Y Q, WANG C, ZHAO L J, et al. Microwave-assisted synthesis of La/ZnO hollow spheres for trace-level H₂S detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 334: 129514.
- [26] LIN H, HUANG C P, LI W, et al. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(1/2): 1-11.
- [27] DONG Z, HU Q M, LIU H, et al. 3D flower-like Ni doped CeO₂ based gas sensor for H₂S detection and its sensitive mechanism[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 357: 131227.

Gas sensing performance of Sn-doped WO₃ nano materials derived by phosphotungstic acid

Xu Jiaqiang, Wu Yue

(Department of Chemistry, College of Sciences; Novel Energy and Sensing Technology Lab, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Sn-doped phosphotungstic acid was prepared by a simple liquid phase ion exchange method, and Sn-doped tungsten metal oxide semiconductor gas sensing materials were derived by calcination. The MEMS gas sensors were made by as-prepared materials for measurement. The results show that the obtained materials have good selectivity for hydrogen sulfide gas, the detection limit is as low as 1×10^{-6} (volume fraction), and has good linear response in a certain concentration range. The successful doping of Sn element was proved by XRD experiment. The change of band gap after Sn doping was measured by UV-Vis diffuse reflection spectrum, and the gas sensing mechanism of the synthetic material was further discussed.

Keywords: Sn-doped WO₃; hydrogen sulfide; gas sensors; MEMS sensor; gas sensing mechanism

[责任编辑 赵晓华 陈留院]

本期专家介绍



苗长虹,河南大学教授,博士,博士生导师,教育部人文社科重点研究基地“黄河文明与可持续发展研究中心”主任、“黄河文明省部共建协同创新中心”主任,中国地理学会常务理事,中国地理学会黄河分会主任,国际区域研究协会(RSA)中国分会常务理事,享受国务院政府特殊津贴专家,入选国家“万人计划”领军人才.主要从事经济地理、区域发展与空间规划等研究.主持国家自然科学基金重点项目1项,面上和青年项目5项,国家社会科学基金项目1项.在专业核心期刊发表论文150余篇,出版专著10余部,获得河南省科技进步二等奖1项,河南省社会科学优秀成果一等奖1项.致力于推动“黄河学”学科创建和“学习场”理论发展,服务于“一带一路”、黄河流域生态保护与高质量发展和中原城市群建设等国家和区域重大战略实践.

徐甲强,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,理学院副院长.2003年获得河南省杰出青年科学基金资助,2010年入选江苏省“双创人才”,入选由斯坦福大学和爱思维尔集团发布的1960—2019年终身科学影响力排行榜,2019年前2%顶尖科学家(分析化学),2022年前2%顶尖科学家(化学).研究方向为纳米材料化学,包括纳米结构材料的设计、可控制备及其在能源、信息和生命科学等领域中的应用.主持并完成国家重点研发计划项目课题、国家自然科学基金等研究课题10项,研究成果获得上海市自然科学二等奖1项、河南省科技进步奖5项.在 *Angew Chem Int Ed*, *Adv Funct Mater*, *J Mater Chem(A,B,C)*, *J Hazard Mater*, *Sens Actuators B*, *ACS Appl Mater Interf* 和 *Inorg Chem* 等 SCI 期刊发表论文300余篇,先后入选 ESI 高被引论文18篇,总被引次数12000次, H 指数63.现拥有国家发明专利25件,其中10多项成果在企业转化或授权使用,并获得上海市成果转化基金资助.



张冬至,中国石油大学(华东)教授,博士生导师,山东省泰山学者青年专家,中国石油大学(华东)控制科学与工程学院副院长,中国高校电工电子在线开放课程联盟山东省工作委员会主任,山东省电工技术学会副理事长,山东省高等学校青年创新团队带头人,首批国家级一流本科课程负责人,青岛市拔尖人才,青岛高校教学名师.主要从事微纳传感器技术与微系统、智能感知与柔性电子技术、电子信息技术与检测仪器等研究.主持国家自然科学基金项目、山东省重点研发计划项目等科研项目20余项,在 *ACS Nano*, *Nano-Micro Letters*, *Nano Energy*, *Sensors and Actuators B* 等



著名期刊上发表 SCI 收录论文170余篇,先后入选 ESI 高被引论文20篇,出版学术专著1部,授权国家发明专利20余件,以第一完成人获中国石油和化学工业联合会科技进步奖一等奖、山东省自然科学奖二等奖、中国电子学会自然科学奖二等奖、中国商业联合会科技进步奖二等奖、青岛市自然科学奖二等奖等科技奖励,荣获山东省高等教育教学成果奖一等奖、中国石油教育学会教学成果一等奖等多项教学奖项,入选全球前2%顶尖科学家榜单、全国高校矿业石油与安全工程领域优秀青年科技人才奖、中国电子学会优秀科技工作者等.