



气体传感器理论

——团簇的气敏性能研究

雍永亮○著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

气体传感器理论

——团簇的气敏性能研究

雍永亮 著

電子工業出版社
Publishing House of Electronics Industry
北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书共 7 章, 主要内容包括: 绪论, 团簇及其理论计算方法, 基于金属及其氧化物团簇的气体传感器研究, 基于 Ag_7Au_6 团簇的气体传感器研究, 基于 $\text{Gd}@\text{Au}_n$ ($n=14, 15$) 团簇的气体传感器研究, 基于 C_{54}Si_6 异质富勒烯的气体传感器研究, $M_{12}\text{N}_{12}$ ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) 团簇及其组装材料的气敏性能研究。

本书可供在气体传感器领域工作的相关人员学习、参考。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究。

图书在版编目 (CIP) 数据

气体传感器理论: 团簇的气敏性能研究 / 雍永亮著. —北京: 电子工业出版社, 2019.3

ISBN 978-7-121-34271-4

I. ①气… II. ①雍… III. ①气敏器件—研究 IV. ①TN389

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 109345 号

策划编辑: 王晓庆

责任编辑: 王晓庆

印 刷: 北京虎彩文化传播有限公司

装 订: 北京虎彩文化传播有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱

邮编: 100036

开 本: 787×1 092 1/16 印张: 11.5 字数: 294 千字

版 次: 2019 年 3 月第 1 版

印 次: 2019 年 3 月第 1 次印刷

定 价: 69.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: (010) 88254113, wangxq@phei.com.cn。

前 言

近些年,随着工业化和都市化的快速发展,由汽车尾气、工农业生产过程中排放的废气等引起的大气污染也越来越严重,从而促使人们对相关气体信息越来越重视,其中最受人们关注的问题之一就是有害气体的高效检测。然而,只有当气体传感器具备响应较快、灵敏度较高、功耗较低及使用便捷这些特点之后,才能达到高效检测的目的,提高气体传感器的灵敏度和改善其选择性就显得异常迫切且有深远意义。针对不同的气体类型,需要发展的检测技术也有所不同,有时为了应对一些特殊或极端的场合,需要对目标气体在特定场合进行定性、定量识别。上述研究需求极大地推动了有关气体传感器的研究,成为帮助人们获取实时气体信息、对气体严格监控的重要因素之一。气体传感器的核心是气敏材料,开发具有高性能的气敏材料是当前研究的热点之一。随着先进科学技术的应用,气体传感器发展的趋势是微型化、智能化和多功能化。深入研究、掌握并正确选择各类传感器的气敏材料,使传感器性能最优是气体传感器的发展方向。

团簇是由几个乃至上千个原子或分子通过一定的结合方式组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体。团簇的物理、化学性质既不同于单个原子、分子,又不同于相应的宏观固体或液体材料。由于团簇具有微观结构特点及奇异的物理、化学性质,所以为制造和发展特殊性能的新材料开辟了新的途径,因此,团簇作为零维的纳米材料在气敏材料中占据着重要地位。探寻具有何种组分、尺寸和结构的团簇适合作为气敏材料是当前团簇、材料科学及气体传感器等领域的研究热点之一。

本书共7章。第1章首先介绍大气污染(包括室外和室内)的主要来源及其危害,从而突出气体传感器的重要性;接着详细介绍气体传感器的主要特征和分类;最后给出气体传感器的发展方向。第2章首先简要介绍纳米材料及其分类;接着介绍团簇的概念、基本性质及分类;最后给出研究团簇的全局优化算法的基本内容及其分类,以及基于密度泛函理论的第一性原理计算方法的基本内容和本书所用的软件。第3章介绍基于金属及其氧化物团簇的气体传感器的研究进展。第4~7章给出几种具体团簇的气敏性能研究。第4章介绍基于 Ag_7Au_6 团簇的气体传感器研究。第5章介绍基于 $\text{Gd}@\text{Au}_n$ ($n=14, 15$)团簇的气体传感器研究。第6章介绍基于 C_{54}Si_6 异质富勒烯的气体传感器研究。第7章给出 $M_{12}\text{N}_{12}$ ($M=\text{Al}, \text{Ga}$)团簇及其组装材料的气敏性能研究。

本书内容主要基于作者近年来对团簇及团簇气敏性能的研究,同时借鉴了国内外同行的研究成果。本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学的大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金(编号:61774056和11304080)、河南科技大学博士科研启动基金与河南科技大学校青年学术带头人基金的资助,在此深表感谢。

本书在撰写过程中参考的相关文献已在每章后列出,如有疏漏,敬请海涵,在此对相关学者表示衷心感谢。由于作者水平有限,书中难免仍有错误和不当之处,希望广大读者、专家学者批评指正。

雍永亮

2019年2月于河南科技大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 大气污染	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 造成大气污染的源头	1
1.1.3 空气污染的危害及指标	2
1.2 室内空气污染	5
1.2.1 室内空气污染的来源	5
1.2.2 室内空气污染的危害	7
1.3 气体传感器	7
1.3.1 气体传感器及其主要特征	8
1.3.2 气体传感器的主要原理及分类	9
1.4 气体传感器的发展方向	22
1.4.1 新气敏材料的研究开发	22
1.4.2 新型气体传感器的研制	23
1.4.3 气体传感器智能化及多功能化	23
参考文献	23
第 2 章 团簇及其理论计算方法	28
2.1 纳米材料	28
2.2 团簇	31
2.2.1 团簇的概念	31
2.2.2 团簇的基本性质	33
2.2.3 团簇的分类	38
2.3 团簇的全局优化算法	43
2.3.1 团簇优化中的势函数	45
2.3.2 全局优化算法	49
2.4 第一性原理计算方法	55
2.4.1 第一性原理计算方法简介	55
2.4.2 Dmol3 软件简介	59
参考文献	62
第 3 章 基于金属及其氧化物团簇的气体传感器研究	70
3.1 引言	70

3.2	纳米结构的电导式气体传感器	71
3.3	基于团簇的气体传感器器件的合成	75
3.3.1	团簇的产生	76
3.3.2	淀积的准备	78
3.3.3	器件的构建	80
3.4	基于团簇的电导式气体传感器的研究进展	80
3.4.1	二氧化锡 (SnO_2) 团簇	83
3.4.2	钯 (Pd) 团簇	84
3.4.3	氧化铜 (CuO) 团簇	85
3.4.4	氧化锌 (ZnO) 团簇	86
3.4.5	金 (Au) 和铂 (Pt) 团簇	88
3.5	总结与展望	92
	参考文献	92
第 4 章	基于 Ag_7Au_6 团簇的气体传感器研究	101
4.1	引言	101
4.2	Ag_7Au_6 团簇的合成与表征	102
4.3	计算方法	103
4.4	结果和讨论	104
4.4.1	纯的 Ag_7Au_6 团簇	104
4.4.2	分子的吸附	106
4.4.3	Ag_7Au_6 团簇的气敏性能	109
4.5	小结	110
	参考文献	110
第 5 章	基于 Gd@Au_n ($n=14、15$) 团簇的气体传感器研究	115
5.1	引言	115
5.2	计算方法及细节	116
5.3	结果和讨论	117
5.3.1	Gd@Au_n ($n=1\sim16$) 团簇的结构	117
5.3.2	Gd@Au_n ($n=14、15$) 团簇与气体分子的相互作用	122
5.3.3	Gd@Au_n ($n=14、15$) 团簇作为气敏材料的可能性	126
5.4	小结	129
	参考文献	130
第 6 章	基于 C_{54}Si_6 异质富勒烯的气体传感器研究	133
6.1	研究背景	133
6.2	计算方法	135
6.3	C_{54}Si_6 异质富勒烯	136

6.3.1	$C_{54}Si_6$ 异质富勒烯的结构特性和电学特性	136
6.3.2	$C_{54}Si_6$ 异质富勒烯的热力学性质	138
6.4	$C_{54}Si_6$ 异质富勒烯的气体传感器应用	140
6.4.1	$C_{54}Si_6$ 异质富勒烯的分子吸附	140
6.4.2	$C_{54}Si_6$ 异质富勒烯的气敏性能	145
6.5	小结	148
	参考文献	149
第 7 章	$M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇及其组装材料的气敏性能研究	153
7.1	研究背景	153
7.2	计算方法及细节	155
7.3	$M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇	155
7.4	$M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇的气敏性能介绍	156
7.4.1	NO, NO_2 和 HCN 分子在 $M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇上的吸附	157
7.4.2	$M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇的气敏性能	160
7.5	基于 $M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇组装纳米线的气体传感器研究	161
7.5.1	$M_{12}N_{12}$ ($M=Al, Ga$) 团簇组装纳米线的结构特性和电学特性	161
7.5.2	MN 纳米线与分子间的相互作用	164
7.5.3	MN 纳米线的气敏性能	169
7.6	小结	171
	参考文献	172

第1章 绪 论

本章首先介绍大气污染的概念、源头、对人类和动植物的危害，并介绍室内空气污染的来源及危害，从而说明气体传感器的重要性；接着介绍气体传感器及其主要参数特征、分类，并简要介绍各种气体传感器的构造和工作原理；最后，介绍气体传感器的发展方向。

1.1 大 气 污 染

1.1.1 引言

大气污染，又称空气污染，即空气中含有的一种或多种有毒有害的污染物，这些污染物的存在会对人类和动植物的生命安全及健康等产生严重影响，或者会损害财物、干扰舒适的生活环境，如近些年的雾霾、黑烟、落尘、一氧化碳、一氧化氮等。换言之，只要是某种物质存在的量、性质及时间足够对人类或其他生物、财物产生影响，就可称其为大气污染物。大气污染是大气中污染物浓度达到有害程度，超过了环境质量标准，而且破坏生态系统，降低人类生活质量，对人和物造成危害的现象。凡是能使大气质量变坏的物质都是大气污染物^[1]。截至2016年2月，已知大气污染物有100多种。造成大气污染的因素主要有自然因素和人为因素两种：自然因素主要有火山爆发、森林火灾、海浪飞沫颗粒物等；人为因素主要有燃料燃烧、工业生产过程的排放、交通运输过程的排放和农业活动的排放等。这两种因素以人为因素为主，尤其是工业生产过程和交通运输过程的排放。大气污染主要过程由污染源排放、大气传播、人与物受害这3个环节构成。大气污染的影响因素主要包括以下几个方面：污染物的性质（物理和化学），污染源的性质（源强、源高、源内温度、排气速率等），气象条件（风向、风速、温度层结等），地表性质（地形起伏、粗糙度、地面覆盖物等）。

1.1.2 造成大气污染的源头

造成大气污染的源头主要来自生活方面、工业生产方面及交通运输方面等，如图1.1所示。

（1）生活方面：随着人口增长、经济增长、技术进步、能效提高、节能减排、各种能源相对价格变化等众多因素，人为的大气污染越来越严重，主要包括人们在日常消费中排放的大气污染物，如居民日常的取暖、烧饭、沐浴等；饭店、酒店等服务性行业使用的燃烧矿物燃料；城市生活垃圾在堆放过程中厌氧分解排出的二次污染物和垃圾焚烧过程产生的废气；煤炭在燃烧过程中释放出的灰尘、二氧化碳、二氧化硫等有害物质。

（2）工业生产方面：工业生产污染是大气污染的一个重要方面。随着生产技术和工业水平的迅猛发展，各类工厂的数量迅速增加，使得污染物的排放量增加，成为我国大气污染的重要来源。工业生产排放到大气中的污染物种类多样、性质复杂，有气体也有粉尘，

如化工厂排放的既刺鼻又有危害的气体；造纸厂在造纸过程中排放的纤维和纤维细料的悬浮物、甲醇和醋酸之类的易生物降解有机物、木素和大分子碳水化合物之类的难生物降解有机物、毒性物质、酸碱物质等；还有一些工厂在生产过程中排放的各类金属和非金属粉尘。大气污染物由于工厂性质、规模、工艺过程、原料和产品种类的不同，对大气污染的程度也不同，如由化工厂、农药厂、钢铁厂、火力发电厂、造纸厂等各种工矿企业在生产过程中排放出来的烟气，含有烟尘、硫氧化物、氮氧化物、二氧化碳及碳黑、卤素化合物等有害物质。

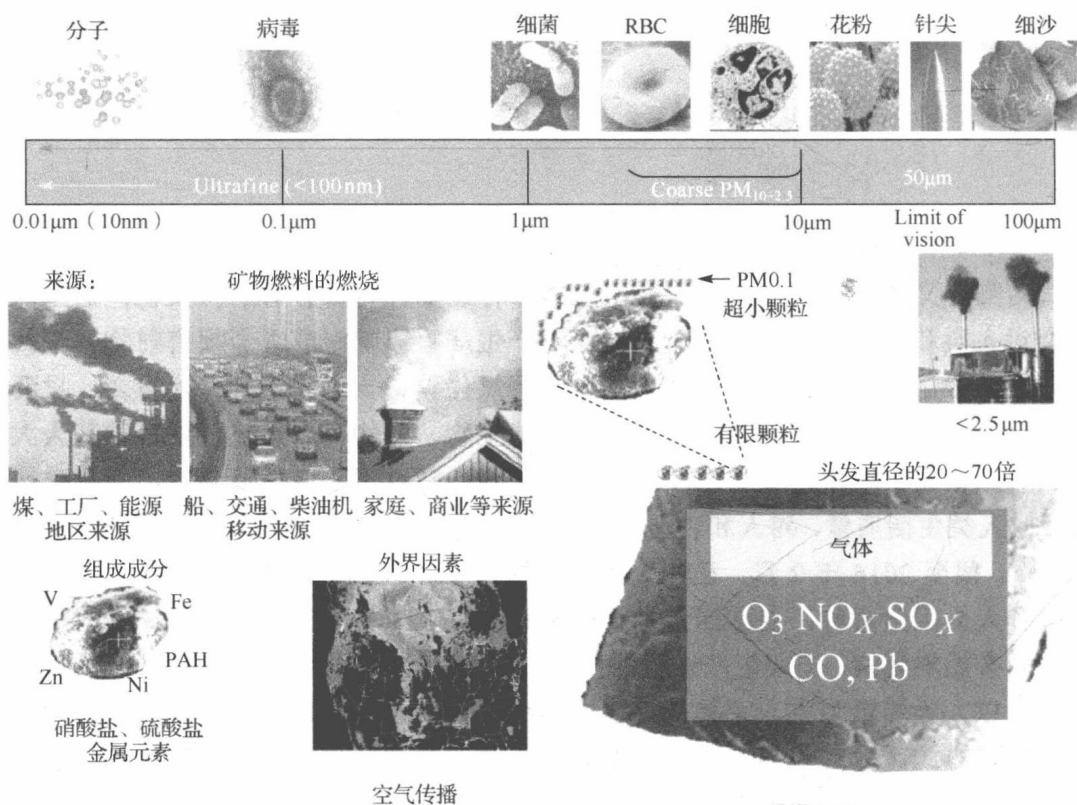


图 1.1 造成大气污染的源头

(3) 交通运输方面：近年来，我国各类公路、铁路迅猛发展，物流、运输日夜兼程，这些都充分体现了我国交通方面的发达和经济的发展。但是，交通业的迅猛发展也成为大气污染的主要来源之一，如航空、公路、轮船等交通运输工具排出的尾气中含一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、二氧化硫(SO_2)、碳氢化合物、一氧化碳(CO)、铅氧化物、苯并[α]芘、多环芳烃等大气污染物。并且多种因素造成汽油、燃料等燃烧不完全，以及使用汽油抗爆剂四乙基铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 等，燃烧排放的尾气中就会含有大量污染气体。

1.1.3 空气污染的危害及指标

1. 对人体健康的危害

人是靠呼吸空气来维持生命的，被大气污染的空气对人体健康有直接危害。统计显示，一个成年人每天呼吸大约 2 万多次，吸入空气达 $15\sim 20\text{m}^3$ 。大气污染物对人体的危害是多

方面的，主要表现为引发呼吸道疾病与生理机能障碍，以及眼、鼻等黏膜组织受到刺激而患病^[2~5]，如大气污染物对心血管病影响的具体过程如图 1.2 所示^[6]。

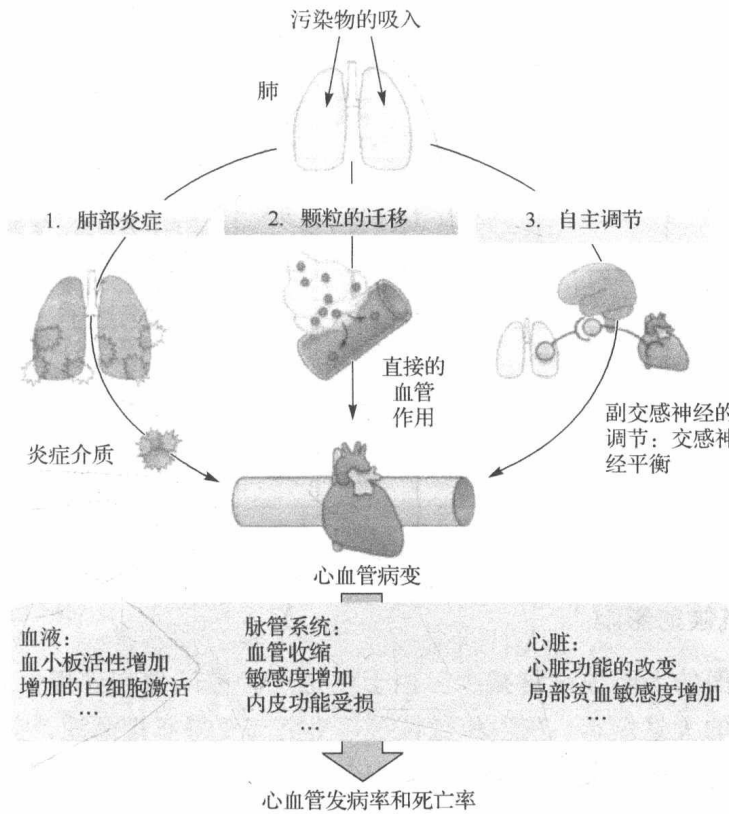


图 1.2 大气污染物对心血管病影响的具体过程

英国伦敦又名“雾都”，其得名是在 20 世纪初，伦敦的大部分居民使用煤作为家庭燃料，产生了大量的烟雾。以 1952 年 12 月 5~8 日英国伦敦发生的煤烟雾事件死亡 4000 人为例，人们把这具有灾难性的烟雾称为“杀人的烟雾”^[7]，所以伦敦政府后来出台了《空气清净法案》。据分析，那段时间里伦敦有雾没有风，导致工厂生产和居民取暖排出的废气烟尘弥漫在伦敦市区经久不散，烟尘最高浓度达 $4.46\text{mg}/\text{m}^3$ ，二氧化硫的日平均浓度竟达到 $3.83\text{mg}/\text{m}^3$ 。二氧化硫是光化学污染的主要来源，其经过某种化学反应，生成硫酸液沫附着在烟尘上或凝聚在雾滴上，随呼吸进入器官，使人发病或加速慢性病患者的死亡。由上例可知，当大气中污染物的浓度很高时，会造成急性污染中毒，或使病状恶化，甚至在几天内夺去几千人的生命。其实，即使大气中污染物的浓度不高，但人体成年累月呼吸这种被污染的空气，也会引起慢性支气管炎、支气管哮喘、肺气肿及肺癌等疾病。

2. 对植物的危害

大气污染物中的二氧化硫、氟化物等对植物的危害是十分严重的。这类污染物对植物的危害分为急性危害和慢性危害。当污染物浓度很高时，植物会发生急性危害，当污染物浓度不高时，植物会发生慢性危害。急性危害表现为：植物叶片表面会形成伤斑或植物叶片发生枯萎后直接脱落；慢性危害表现为：植物叶片褪绿，或者虽然表面看不见危害症状，但植物

的生理机能已受到了影响，造成植物产量下降，品质变坏，因此，在农作物的生长和生产过程中，一定要注意大气污染的影响。表 1.1 所示为保护普通农作物的大气污染物最高允许浓度。

表 1.1 保护普通农作物的大气污染物最高允许浓度

污染物名称	作物敏感程度	单 位	生长季 平均浓度	日平均 浓度	任何 一次	农作物种类
二氧化硫	敏感作物	mg/m ³	0.05	0.15	0.5	冬小麦，春小麦，大麦，荞麦，大豆，甜菜，芝麻，菠菜，芹菜，白菜，莴苣，黄瓜，南瓜，西葫芦，马铃薯，苹果，梨，葡萄，苜蓿，三叶草，黑荞麦
二氧化硫	中等敏感作物	mg/m ³	0.08	0.25	0.7	水稻，玉米，燕麦，高粱，棉花，烟草，番茄，茄子，胡萝卜，桃，杏，李，柑橘，樱桃
二氧化硫	抗性作物	mg/m ³	0.12	0.3	0.8	蚕豆，油菜，向日葵，甘蓝，芋头，草莓
氟化物	敏感作物	μg/(dm ² ·d)	1	5	—	冬小麦，花生，甘蓝，菜豆，苹果，梨，桃，杏，李，葡萄，草莓，樱桃，桑，紫花苜蓿，黑麦草，鸭茅
氟化物	中等敏感作物	μg/(dm ² ·d)	2	10	—	大麦，水稻，玉米，高粱，大豆，白菜，芥菜，花椰菜，柑橘，三叶草
氟化物	抗性作物	μg/(dm ² ·d)	4.5	15	—	向日葵，棉花，茶，茴香，番茄，茄子，辣椒，马铃薯

3. 对天气和气候的影响

第一，到达地面的太阳辐射量减少。由于化工厂、电厂生产过程中及汽车行驶、家庭生活中向大气排放的大量烟雾、灰尘和微粒等，使空气变得非常浑浊，空气质量严重下降，使阳光不能充分照射地面，造成到达地面的时间和太阳辐射量减少。据观测统计，在大工业城市烟雾不散的日子里，太阳光直接照射到地面的量比没有烟雾的日子减少近 40%。人和动、植物如果长期生活在大气污染严重的城市，就会导致因缺乏阳光而生长发育不好或产量不高。

第二，大气降水量增加。研究表明，微粒中的很多组分具有水汽凝结核的作用，因此，当大气中有其他降水条件与之配合时，就会出现降水天气。如果大气降水过量，可能会引发泥石流、滑坡等地质灾害。研究表明，在大工业城市的下风地区，降水量更多。

第三，下酸雨的概率增大。酸雨属于空气污染，一年中会下很多次雨，有的是酸雨，有的不是酸雨。酸雨主要是由人为因素造成的，是人们向大气中排放大量的酸性物质后，呈气状或颗粒状，随自然界的降水下落形成的。酸雨可导致土壤酸化，破坏土壤营养成分，使大片森林植被和农作物产量减低甚至完全毁坏；导致非金属建筑材料表面硬化，水泥溶解；导致纸类、纺织类、皮革制品类等腐蚀破碎；导致金属的防锈涂料变质而降低保护作用，还会腐蚀、污染建筑物。

第四，大气温度升高。随着城镇化速度的加快，城市建筑群密集，工业生产、交通运输等产生的热量相对密集，柏油路面、水泥路面增多，而它们吸热快且热容量小的特点也是形成部分地区温度升高的原因之一，因此，近地面空气的温度比四周郊区要高一些。这种现象在气象学中称为“热岛效应”。

第五，对全球气候的影响。近年来，越来越多的人开始关注全球气候变化和气候变暖的问题。经研究发现，二氧化碳是引起气候变化的最重要因素之一。从化工厂及各种废气

管道排出的二氧化碳，约一半会留在空气里，大气能使短波辐射到达地面，但来自地面的长波辐射却易被大气中的二氧化碳吸收，这样就提升了近地面层空气温度，这称为“温室效应”。经粗略估算，如果大气中二氧化碳的含量增大 25%，近地面空气温度可以升高 0.5℃~2℃；如果增大 100%，近地面空气温度可以升高 1.5℃~6℃。有专家认为，如果大气中的二氧化碳含量按现在的速度增加下去，地球的温度会持续升高，甚至会打乱全球数百万人的生活，乃至破坏生态平衡。

1.2 室内空气污染

室内空气污染是中国空气污染问题的另一个重要方面，目前也越来越受到关注。由于人们在室内生活的时间相对较长，所以对室内空气污染给予更大的重视是十分必要的。图 1.3 所示为室内主要的污染物及其来源和危害。

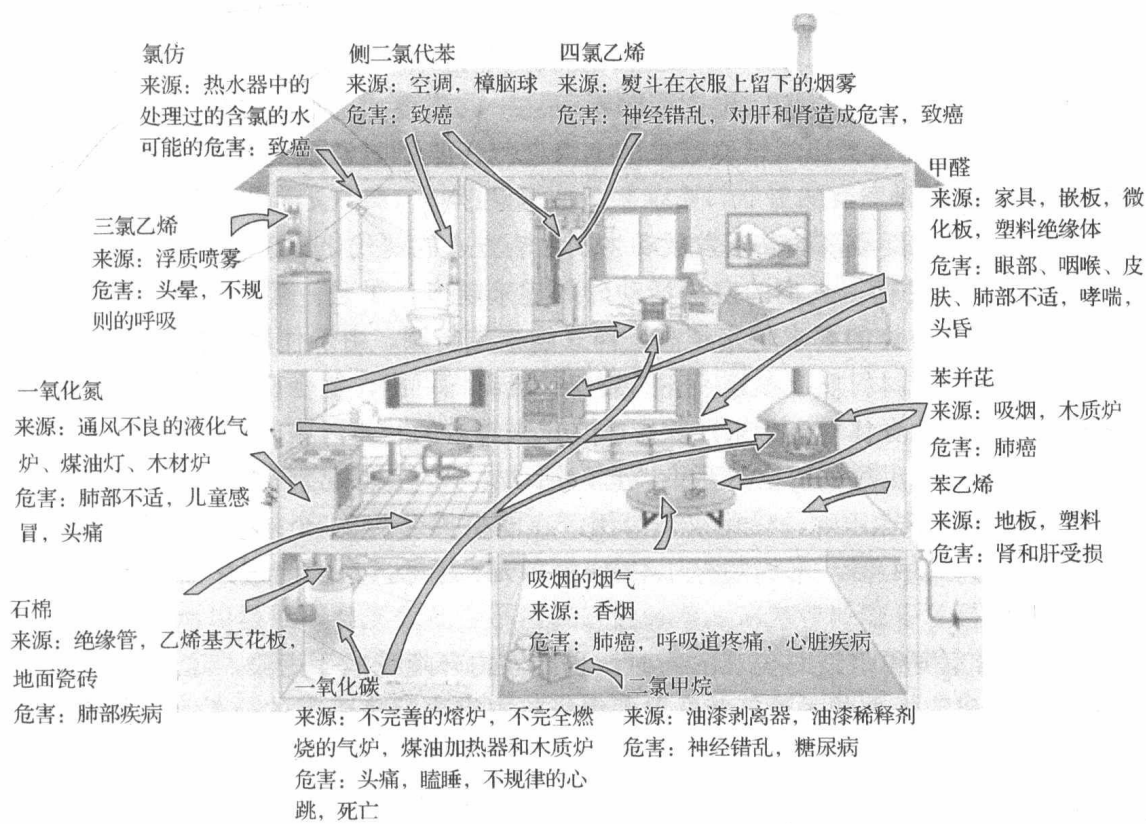


图 1.3 室内主要的污染物及其来源和危害

1.2.1 室内空气污染的来源

室内空气污染的来源主要有两种：室内发生源和进入室内的大气污染。影响最大的是室内发生源，且对人体健康影响最大的室内空气污染主要来自家庭燃料的使用和装修材料中气体的挥发。

造成室内空气污染的主要来源之一是燃料的燃烧。不同燃料的化学成分及燃烧产物的成分不相同；甚至相同的燃料，燃烧的程度不一样，其燃烧产物的成分也不一样。厨房中的油烟和香烟中的烟雾成分极其复杂，目前已经分析出的 3800 多种物质在空气中以气态、气溶胶态存在，其中气态物质占 90%，且许多物质具有致癌性。根据人们平时使用燃料的不同性质和特点，炉灶可分为煤炉、柴灶、煤气炉、石油气化炉、液化燃烧器、煤油炉及煤油取暖炉等。根据炉灶结构的不同，又分为有烟囱炉灶、小煤灶、火塘、燃气灶等。

研究表明，室内空气污染的性质由燃料决定。在我国，引起室内空气污染的主要因素之一是燃煤。很长一段时期内，我国尤其是较贫穷的农村地区主要依靠烧煤块和蜂窝煤取暖、做饭、烧水等。煤分为无烟煤和烟煤两种，煤的燃烧产物以颗粒状固体、二氧化硫、二氧化碳和一氧化碳为主，而烟煤燃烧后产生的二氧化硫的浓度大大高于无烟煤，故烟煤的使用者患呼吸道症状的危险高于无烟煤的使用者。对于成分复杂的煤，在燃烧过程中不仅释放二氧化硫、一氧化碳、砷化物和氟化物，还伴随着其他十多种有害物质进入室内空气中，危害人类健康。目前，在我国一些不发达和欠发达地区的农村与城镇中，使用煤炭和敞灶燃烧农作物秸秆的现象还时有发生。尤其是北方寒冷的冬天，由于其方便、快捷、价格相对低廉，已成为受人们欢迎的取暖手段之一，然而由此引起的室内空气污染也相当严重，因此，从根本上杜绝燃烧带来的室内空气污染的方法就是改进或改善室内燃料的使用。

近年来，随着我国经济的高速发展和生产生活方式的现代化，越来越多的工作和文体活动都可以在室内进行，人们的室内活动时间越来越多，于是，随之而来的对住房、商场、写字间等室内装修的要求越来越高，样式越来越新颖。由于使用的材料越来越复杂，装修材料种类繁多，材料质量参差不齐，装修手段花样百出，就会出现不可避免的污染问题，甚至会给人们的身体健康带来严重影响。越来越多的装修污染问题引起公众的广泛关注，据“中国质量万里行家居空气污染调查”活动显示，包括北京在内的全国大部分城市的室内环境情况都不容乐观。以北京市为例，在随机挑选的 21 个检测家庭中，95% 甲醛超标，最多的超标 6.1 倍，平均超标 1.43 倍；33% 苯超标，最多的超标 24.8 倍，平均超标 3.48 倍。

装修在使居室变得舒适与美观的同时，也给室内环境造成了污染，这一问题早在 20 世纪 70 年代就引起人们的关注。世界卫生组织将由室内污染引起的一系列人体损害症状称为“不良建筑物综合征”。各国对污染的性质和危害做了大量研究与探讨，除早已被人们熟知的甲醛污染外，还有以下几方面的污染会对人们的身体造成伤害。第一，常用的装修材料，如油漆、涂料、地板、壁纸、胶合板、塑料、类聚氯乙烯（PVC）板、保温材料，以及室内人造板材，如夹芯板、曲柳等各种胶合贴面板、密度板的家具和美术作品等，都会释放挥发性有机化合物。美国环保局已鉴定出 350 种挥发性有机化合物，以芳香烃类和脂肪烃类为主。不同装饰材料的污染期也不相同。国内对地板、涂料和壁纸这 3 种常用装饰材料进行了跟踪测量，研究发现这 3 种材料的污染期分别为 1 个月、2 个月和 3 个月。第二，建材中的放射性核素主要是镭、钍、铀。国内学者报道墙体建筑材料的内外照射指数以花岗岩、煤渣砖最高，以石灰岩、混凝土较低。大理石砖、瓷砖等装修建材的放射性

水平也较高, 瓷砖釉面的放射性高于背面。第三, 室内的氡主要来源于房基、室内地面及其周围土壤、岩石、建筑材料、供水和室外空气。最后, 装修材料还会缓慢释放出一些对人体有害的其他化学物质, 如天然石料和陶瓷制品可析出氟化物、硫化物及铅、镍、铬、钴等金属物质, 这些析出物可以通过污染饮食、接触皮肤或形成气溶胶进入人体。常用的油漆、涂料、塑料等都含有铅。

1.2.2 室内空气污染的危害

室内空气的质量和受污染程度与人体健康息息相关。哈尔滨医科大学的调查资料表明, 中国北方城市居民 89%的时间在室内度过, 因此, 室内空气污染对人体健康的危害不容忽视, 特别是对儿童健康影响巨大^[8~13]。目前, 对公众危害最大的 5 种环境因素, 装修污染就在其中。中国标准化协会和中国儿童卫生保健疾病防治指导中心的调查显示: 因环境质量导致的白血病、呼吸道疾病、血液性疾病、胎死、畸形儿、皮肤病等疾病的发病率比上年平均增长 2%以上。我国每年新增白血病患者 4 万~5 万人, 约有一半是儿童。

室内装修产生的室内挥发性有机化合物可刺激皮肤、黏膜及神经系统, 产生一系列过敏症状及导致神经行为异常, 病理研究发现受检者泪膜的稳定性降低, 泪液细胞成分发生变化, 白蛋白含量增高, 鼻咽部充血, 存在大量炎症细胞, 动物试验表明有潜在的致突变、致畸、致癌性。通过对我国 11 个市托幼机构 1101 名 2~6 岁儿童的调查研究发现, 装修家庭中的儿童血铅水平显著升高, 以油漆墙面及铺装塑料地板的家庭最为明显。建材中的放射性核素对人体的危害涉及遗传、免疫、造血、消化等多个系统, 辐射还具有致癌、致突变及免疫抑制作用。

1.3 气体传感器

随着国家工业能力的快速提升和生活水平的不断进步, 人们接触或使用的气体原料和气体产物的种类增多。它们在带来各种生产生活便利的同时, 也造成许多不安甚至危险, 如石油化工与石化能源创造了巨大经济效益, 但又带来对大气环境污染的长期困扰; 采矿冶炼、生产生活垃圾处理是现代生活不可或缺的一环, 常常伴随着各种易燃易爆气体、有毒气体的反应过程, 稍有不慎便会危害人体。近年来屡见报道的矿井爆炸事故、毒气泄漏事件及大气污染态势, 都引起了人们对相关气体信息的重视, 加强对有害污染物排放的控制, 研究高性能汽车尾气催化剂的催化转化, 开发新的有毒气体监测技术, 加强化学工厂的环保意识等, 都有助于解决污染问题。在这些措施中, 首要问题是高效监测有毒气体的污染源。要做到高效监测, 传感器就应具有快速响应、高灵敏度、低功耗及使用方便的特点, 因此, 提高气体传感器的灵敏度和改善选择性就显得非常紧迫且意义重大。对于不同类型的气体, 需要发展相应的检测技术, 针对特定场合对目标气体进行定性、定量识别, 在一些极端场景中显得尤为重要, 如难以维护的测试场所、即使低浓度也危害很大的有毒气体、不止一种未知气体同时存在。在上述研究需求的推动下, 气体传感器的相关研究逐渐展开, 气体传感器成为帮助人们获取实时气体信息、对气体严格监控的重要工具之一^[14~24]。

1.3.1 气体传感器及其主要特征

传感器是一种能感受到被测量的信息，并将感受到的信息按一定规律变换成为光、电等可测量信号或其他所需形式的信息的装置，它是实现自动检测和自动控制的首要环节^[25]。传感器的特性分为两个方面：静态特性和动态特性。当输入量为常量或随时间缓慢变化的变量时，讨论传感器的静态特性。传感器静态特性主要包括灵敏度（Sensitivity）、选择性（Selectivity）及稳定性（Stability），这三者统称为 3S 特性，除此之外，静态特性还包括阈值、分辨率等。动态特性是指传感器的输出量对随时间变化的输入量（如气体浓度、物体加速度等）的动态响应。事实上，除理想状态外，多数输入量都是随时间变化的，并且输出信号一定不会与输入量有相同的时间函数，此时就涉及响应时间 t_0 这一参数。响应时间定义为向传感器输入特定大小的输入量后，输出信号达到最大值的 90% 所需的时间。下面就主要特征做简要说明。

1. 稳定性

稳定性是指传感器在整个工作时间内基本响应具有一定的稳定性，该稳定性主要取决于零点漂移和区间漂移。当没有目标气体存在时，传感器在整个工作时间内输出响应的变化为零点漂移，当存在目标气体时，传感器的输出响应变化则为区间漂移，其主要表现为在工作时间内传感器输出信号的降低。传感器的稳定性包含两方面：一方面是指传感器在对同一个输入量进行多次测量时的重现性；另一方面是指传感器在较长时间内保持性能参数的能力。在理想情况下，一个传感器在连续工作条件下，每年的零点漂移小于 10%。

2. 灵敏度

灵敏度是描述传感器感知外界条件变化的能力参数，是传感器的一个核心要素，定义为稳定条件下传感器输出微小变量 ΔY 与输入微小变量 ΔX 的比值。灵敏度越高，检测限越低，但灵敏度并非越高越好，过高的灵敏度会使得稳定性和分辨率下降。一般而言，气体传感器的设计原理离不开生物化学、电化学、物理性质和光学性质，有可能涉及一种，也有可能涉及几种。但首先要考虑的是选择一种敏感技术，它对目标气体的阈限制（TLV，Threshold Limit Value）或最低爆炸限（LEL，Lower Explosive Limit）的百分比的检测要有足够良好的灵敏性。

3. 选择性

选择性是描述传感器对特定输入信号甄别能力的参数，选择性对工作在复杂环境中的传感器具有重要意义。选择性在某些情况下也被称为交叉灵敏度。人们可以通过测量传感器对特定浓度下的气体的响应来确定选择性。这个响应等价于一定浓度的目标气体所产生的传感器响应。这种特性在追踪多种气体的应用中是非常重要的，因为交叉灵敏度会降低测量的重复性和可靠性，理想传感器应具有高灵敏度和高选择性。

4. 抗腐蚀性

抗腐蚀性是指传感器暴露于高体积分数目标气体中的能力。在气体大量泄漏时，探头

应能承受期望气体体积分数的 10~20 倍。在返回正常工作条件时,传感器漂移和零点校正值应尽可能小。

气体传感器的基本特征即灵敏度、选择性及稳定性等,主要通过材料的选择来确定。选择适当的材料和开发新材料,可使气体传感器的敏感特性达到最优。

1.3.2 气体传感器的主要原理及分类

传感器一般由敏感单元、转换器、信号调节电路及辅助电路组成,其中敏感单元是传感器的核心部分。传感器的测量对象包罗万象,根据不同的测量对象,传感器可以分为气体传感器、压力传感器、生物传感器等。其中气体传感器是传感器领域中的一个重要分支,它能感知测试环境中特定种类的气体及其浓度,涉及人们生产和生活的方方面面,因此研制具有高灵敏度、低响应时间且重复性好的气体传感器具有重要的科学意义和实际意义。气体监测系统的核心是气体传感器,通常情况下将气体传感器安装在探测头内。从本质上讲,气体传感器就是一种将某种气体的浓度或组分等信息转换成相应的电信号或其他可以直接显示的信号的转换器。探测头通过气体传感器对气体样品进行处理,一般情况下包括滤除杂质和干扰气体、干燥或制冷处理、样品抽吸,甚至对样品进行化学处理,以便传感器更快速地测量。

气体传感器主要由 4 个部分组成:(1) 敏感单元,气体传感器的敏感单元与气体直接或间接作用后发生物理或化学变化,它是气体传感器的核心部分;(2) 转换器,又叫变換器,将敏感单元产生的非电量转换成可以直接测量的信号,如光、电等信号,需要指出的是,对于有些气体传感器,敏感单元和转换器是合二为一的,或者说不需要转换器,因为这类气体传感器的敏感单元可以将气体的种类、浓度等信息直接转换成可测信号;(3) 信号调节电路,把转换元件输出的光、电等信号转换为便于记录、处理和控制的电信号;(4) 辅助电路,通常是指电源电路及一些外围电路。气体传感器的主要构成部分和工作原理如图 1.4 所示。

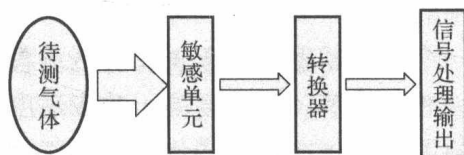


图 1.4 气体传感器的主要构成部分和工作原理

如何对气体进行采样将直接影响传感器的响应时间。目前,最常见的气体采样方式为简单扩散法或将气体吸入检测器。简单扩散法利用气体自然向四处传播的特性。目标气体穿过探测头内的传感器,产生一个正比于气体体积分数或浓度的信号。但是随着扩散的进行,扩散速度将会减慢,故简单扩散法需要将探测头安装在非常接近测量点的位置上。而简单扩散法的一个优点是不需要物理和化学变化等复杂条件,而是将气体样本直接引入传感器。当采样位置接近处理仪器或排气管道时,则通常采用样品吸入式探测头。由于该技术可以为传感器提供一种速度可控的稳定气流,所以在气流大小和流速经常变化的情况下,这种方法值得推荐。将测量点的气体样本引到测量探测头可能经过一段距离,距离的长短

主要是根据传感器设计的,但采样线较长会加大测量滞后时间,该时间是采样线长度和气体从泄漏点到传感器之间流动速度的函数。对于某种目标气体和汽化物,如 SiH_4 及大多数生物溶剂,目标气体和汽化物样品量可能会因其吸附作用(甚至凝结在采样管壁上)而减少。

气体传感器是化学传感器的一大分支。在气体传感器的工作原理、特性分析、测量技术、所用材料、制造工艺、检测对象、应用领域等方面,都可以建立独立的气体传感器分类标准,进而衍生出一个个纷繁庞杂的分类体系。所以对于气体传感器的分类标准,到目前为止还没有一个统一的说法,特别是对其进行严格的系统分类的难度颇大。目前人们遇到的气体传感器一般根据气敏特性分类,主要可分为半导体气体传感器、电化学气体传感器、固体电解质气体传感器、接触燃烧式气体传感器、光学式气体传感器、高分子气体传感器等。

1. 半导体气体传感器

半导体气体传感器的气敏材料主要采用具有半导体性质的金属氧化物、金属半导体氧化物或其他半导体材料,当与气体相互作用时会产生表面吸附或反应,从而引起以电子或空穴载流子运动为特征的电导率的变化,或者伏安特性的变化,或者表面电位的变化。具体会引起何种变化,则由选择的气敏材料的半导体性质决定。

自从 1962 年世界上第一个半导体金属氧化物陶瓷气体传感器问世,半导体气体传感器已经成为当前应用最普遍、最具有实用价值、研究最为广泛的一类气体传感器。根据半导体气体传感器的气敏机理,可以分为两类:电阻式半导体气体传感器和非电阻式半导体气体传感器。

(1) 电阻式半导体气体传感器

电阻式半导体气体传感器主要是指半导体金属氧化物陶瓷气体传感器,它利用的是金属氧化物薄膜(如 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等)制成的阻抗器件。当待测气体接触到该传感器时,其电阻会随着气体含量的不同而发生明显变化。气体分子在薄膜表面进行还原反应,从而引起传感器传导率的变化。为了使气体分子从薄膜表面解离,还必须发生一次氧化反应。在传感器内安装一个加热器将有助于氧化反应进程。电阻式半导体气体传感器具有很多优点,如成本低廉、制造简单、灵敏度高、响应速度快、寿命长、对湿度敏感低和电路简单等。但该传感器的不足之处在于必须使传感器工作在高温环境下、对气味或气体的选择性比较差、元件参数分散不易于控制、稳定性不够理想、功率要求高。目前,除传统的 SnO 、 SnO_2 和 Fe_2O_3 这 3 大类材料外,科学家又研究开发了一批新型材料,包括单元素金属氧化物材料、复合金属氧化物材料及混合金属氧化物材料。这些新型材料的研究和开发,大大拓展了气体传感器的应用范围。另外,通过对这些半导体进行掺杂或修饰,如添加 Pt 、 Pd 、 Ir 等贵金属,能有效地提高元件的灵敏度且缩短响应时间,并且可以降低被测气体化学吸附产生的活化能或吸附能,因此可以大大提高其灵敏度并加快反应速度。如果所用的催化剂不同,会导致该气体传感器对某些气体特别敏感,而对其他气体没有反应,使该传感器具有较高的选择性。例如,各种贵金属对 SnO_2 基半导体气敏材料进行掺杂,若贵金属是 Pt 、 Pd 或 Au ,则会提高对 CH_4 的灵敏度,而 Ir 的掺杂则会降低对 CH_4 的灵敏度; Pt 和 Au 的掺杂会提高对 H_2 的灵敏度,而 Pd 的掺杂则会降低对 H_2 的灵敏度。