

PEG/WCl₆ 添加比例对 WO₃ 薄膜形貌及气敏特性的影响

周鹏飞, 赵思凯, 王 玮, 沈岩柏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以氯化钨(WCl₆)、无水乙醇(C₂H₅OH)和二甲基甲酰胺(C₃H₇NO)为前驱体,以聚乙二醇(PEG-1000)为造孔剂,采用非水解溶胶-凝胶法制备 WO₃ 多孔薄膜,考察了 PEG 与 WCl₆ 添加比例对薄膜形貌结构和气敏特性的影响.结果表明,在 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 时可获得形貌均一、孔隙率高、比表面积大的 WO₃ 多孔薄膜.所获 WO₃ 薄膜具有单一的单斜晶系结构,主要由直径为 20~60 nm 的纳米颗粒所构成.气敏特性研究结果表明,WO₃ 多孔薄膜呈现 n 型半导体特性,在最佳工作温度 100 ℃时表现出对 NO₂ 良好的气敏性能;WO₃ 薄膜的成膜机理表明,造孔剂 PEG-1000 引导无机材料形成高孔隙率和高比表面积的三维多孔薄膜结构,该多孔结构有望作为 NO₂ 气体的潜在气敏材料.

关 键 词: 非水解溶胶-凝胶法;PEG;WO₃ 薄膜;气敏特性;成膜机理

中图分类号: TP 212

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)08-1166-06

Influence of PEG/WCl₆ Ratio on the Morphology and Gas Sensing Properties of WO₃ Thin Films

ZHOU Peng-fei, ZHAO Si-kai, WANG Wei, SHEN Yan-bai

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHEN Yan-bai, E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn)

Abstract: WO₃ thin films were synthesized by a non-hydrolytic sol-gel (NHSG) method in the presence of WCl₆, C₂H₅OH and C₃H₇NO as the precursor as well as the PEG-1000 as the pore former. The influence of PEG/WCl₆ ratio on the morphology and gas sensing properties of WO₃ thin films were investigated. It is shown that WO₃ thin films with uniform morphology, high porosity and large specific surface area were obtained at the PEG/WCl₆ ratio of 0.5. The obtained thin films have a single monoclinic crystal structure and consist of WO₃ crystalline nanoparticles with the diameters of 20~60 nm. The gas sensing measurements indicate that WO₃ thin films show n-type semiconductor characteristics and demonstrate excellent gas sensing properties at the optimal operation temperature of 100 ℃. The film formation mechanism of WO₃ thin films indicates that PEG-1000 may induce the inorganic material to form a three-dimensional porous film structure with high porosity and large specific surface area. The obtained WO₃ porous films are potential sensing materials for the detection of NO₂.

Key words: NHSG; PEG; WO₃ thin film; gas sensing property; film formation mechanism

近年来,随着纳米金属氧化物半导体材料制备与应用的广泛研究,科研工作者逐渐将研究重点转向通过改良纳米材料的微观形貌与结构来进

一步优化金属氧化物半导体材料的物化性能. WO₃ 作为一种典型的 n 型半导体氧化物,具有优异的气敏特性,已被广泛应用于 NH₃, H₂S, NO_x,

O₃ 和 H₂^[1] 等多种有毒有害气体的检测. 而在这些气体中, NO₂ 是一种具有刺激性和腐蚀性的气体, 是形成酸雨和光化学烟雾的主要气体之一, 它主要来自于矿山开采爆破作业、工业燃料燃烧和城市汽车尾气等, 对人体健康存在较大危害^[2]. 因此, 开发性能优越的 NO₂ 气体传感器以对其进行实时监测和预测报警非常必要.

目前, 多种具有纳米结构的材料, 如纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带以及纳米片^[3] 等被成功开发并应用于 NO₂ 气体的检测. 与这些结构相比, 纳米薄膜通常具有更大的比表面积和更高的孔隙率. 为了提高 WO₃ 半导体材料的气敏特性, WO₃ 薄膜制备工艺得到了迅速发展. 不同的制备方法和制备条件对其气敏特性会产生很大的影响. 常用的制备方法包括溶胶-凝胶法、溅射法、真空蒸发镀膜法、化学气相沉积法以及电沉积法^[4] 等. 而溶胶-凝胶法由于反应易于控制、合成周期短、反应副产物易于排除等一系列优点, 在近年来得到广泛研究. 在利用溶胶-凝胶法制备无机纳米多孔材料的过程中, 经常需要用两亲嵌段共聚物来充当辅助剂^[5]. 这些辅助剂具有独特的双亲结构, 不仅吸附性好、易形成胶束, 而且为不同形貌纳米材料的合成提供了适宜路径. 将无机材料引入到溶胶系统后, 辅助剂与无机材料在一定条件下会形成超分子阵列-液晶模板, 从而促进无机材料形成多孔结构^[6]. 研究表明, 表面活性剂^[7]、无机盐^[8]、络合剂^[9] 以及部分可溶解的有机酸^[10-11] 等, 如聚乙二醇(PEG)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基磺酸钠(SDS)、硫酸钠(Na₂SO₄)、硫酸钾(K₂SO₄)、草酸(H₂C₂O₄)、柠檬酸(C₆H₈O₇) 等, 均可作为辅助剂实现对 WO₃ 形貌的有效调控.

PEG 是一种典型的非离子型表面活性剂, 它的分子式为 H—(O—CH₂—CH₂)_n—OH, 其中—CH₂—CH₂—亲油, 桥氧原子—O—亲水. PEG 分子通常呈锯齿链状结构, 当溶于水或乙醇时, 将会形成环网结构. 在溶胶-凝胶形成过程中, PEG 和前驱体混合物通过 PEG 分子的连接形成缩聚高分子, 在形成的无机-有机网格结构中, PEG 起到结构导向剂的作用. Liu 等^[12] 以 PEG 作为有机模板剂, 乙酸锌为锌源, 通过溶胶-凝胶法在玻璃基板上合成出多孔 ZnO 薄膜, 研究表明 PEG 用量、溶胶浓度及干燥温度等均对薄膜形貌结构产生影响. Arconada 等^[13] 以 PEG 为造孔剂, 通过溶胶-凝胶法制备出锐钛矿型多孔 TiO₂ 薄膜, 并

考察了其光催化特性.

非水解溶胶-凝胶(NHSG)法是一种新型的薄膜制备工艺. 与传统的溶胶-凝胶法相比, 本方法不需要经过金属醇盐的水解, 因此从根本上克服了醇盐水解难以有效控制的不足, 从而显著简化了溶胶-凝胶工艺流程. 目前, NHSG 工艺已经被广泛应用于多种金属氧化物材料的制备^[14-15]. 本文采用 NHSG 工艺制备 WO₃ 多孔薄膜, 考察了 PEG 用量对薄膜形貌结构和气敏特性的影响, 并对薄膜的形成机理进行了探讨. 大多数 NO₂ 气体传感器若要获得良好灵敏度均要求 200 ℃ 以上的工作温度^[16], 而本文制备出的 WO₃ 多孔薄膜气敏材料在 100 ℃ 条件下即表现出对 NO₂ 良好的气敏性能, 为开发新型低能耗气体传感器提供了良好的实际应用前景.

1 实 验

1.1 WO₃ 薄膜的制备及结构分析

本研究采用 NHSG 工艺制备 WO₃ 薄膜. 首先称取 1.0 g 氯化钨置于 20 mL 的烧杯中, 然后用滴管分别量取 1.5 mL 无水乙醇和 3 mL 二甲基甲酰胺加入烧杯中, 震荡形成溶胶前驱物; 再将称量好的 PEG-1000 加入到烧杯中, 利用超声清洗仪震荡溶解试剂; 最后将烧杯移置鼓风干燥箱中, 在陈化时间 3h 和陈化温度 70 ℃ 条件下反应形成一定黏度的凝胶, 将其通过真空旋转涂膜机涂于经表面洁净化处理的圆玻璃基板上, 随后立即用热风吹干基板. 将涂有凝胶薄膜的基板放入真空管式炉中于 500 ℃ 条件下热处理 5 h, 最终得到 WO₃ 薄膜.

将 WO₃ 薄膜样品在 X 射线衍射仪(Cu Kα, λ = 0.154 06 nm) 上进行物相分析, 测试管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV, 记录 20° 至 60° 的数据. 取少量 WO₃ 薄膜样品分散在测试台的导电胶上, 在 Ultra Plus 型扫描电子显微镜上对样品的表面形貌和结构进行观察, 测定加速电压为 20 kV.

1.2 气敏元件制备及性能测试

将平面电极加热丝与四脚基座接触点用无水乙醇清洗干净, 并用洗耳球吹净晾干, 然后将测量电极丝和加热电极丝与基座上的导电柱对应焊接. 从玻璃基板上刮取少量 WO₃ 薄膜样品至玛瑙研钵中, 滴入少量无水乙醇分散样品, 匀速研磨 7~8 min, 待研钵内混合物为黏稠浆体时, 使用洁净毛刷尖端沾取样品浆体涂在平面电极上. 当电极表面完全被样品覆盖且厚度均匀时, 气敏元件

制备完成. 为改善气敏元件的性能,增加元件的稳定性,将其在空气中干燥 30 min 后,转移至气敏元件老化台上于 300 ℃ 条件下老化 8 h.

通过静态配气法,采用郑州炜盛电子科技有限公司 WS-30A 气敏测试系统检测气敏元件的性能. 用注射器将一定量体积分数为 0.05% NO₂ 气体通入至 18 L 的透明检测气箱中,开启风扇使 NO₂ 气体与空气混合均匀,形成浓度待测的 NO₂ 气体;对于待检测的液体样品,首先根据待检测气体浓度来计算所需的液体体积,然后用注射器将一定体积的液体注入到检测气箱中的蒸发台上,从而使蒸发出的气体分散均匀. 采用伏安法测定气敏元件在空气和一定浓度 NO₂ 气氛下的电阻变化. 灵敏度 S 定义为 WO₃ 薄膜在 NO₂ 气体中的电阻值 R_g 与在空气中的电阻值 R_a 的比值,即 $S = R_g/R_a$.

2 实验结果与讨论

2.1 PEG 与 WCl₆ 添加比例对 WO₃ 薄膜形貌结构的影响

PEG 作为薄膜造孔剂,其添加量直接影响 WO₃ 薄膜的微观结构和孔隙率. 固定 WCl₆ 用量为 1.0 g,在不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例 r 条件下制备出的 WO₃ 薄膜的 XRD 衍射图谱如图 1 所示.

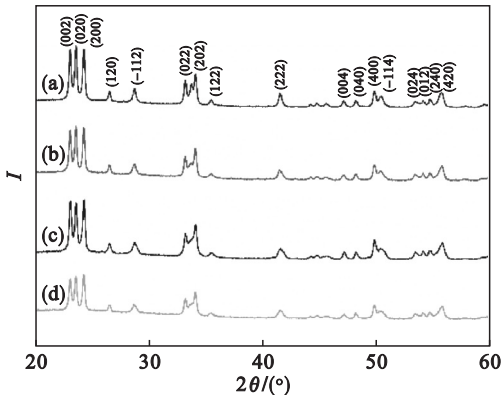


图 1 不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例下制备的 WO₃ 薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of WO₃ thin films prepared at various ratios of PEG to WCl₆

(a)— $r=0$; (b)— $r=0.3$; (c)— $r=0.5$; (d)— $r=0.6$.

由图 1 可知,未添加 PEG 及添加不同量 PEG 造孔剂的情况下所制备出的 WO₃ 薄膜,其产物特征衍射峰均与单斜晶型 WO₃ 标准图谱 JCPDS PDF#72-1465 相符合,三强衍射峰分别对应 WO₃ 晶体的 (002), (020), (200) 晶面. 从 XRD

衍射图谱中可以看出,除 WO₃ 晶体的衍射峰外,没有发现其他杂质的衍射峰,表明 PEG 作为造孔剂添加至薄膜中,在热处理过程中可以被完全除去,对 WO₃ 薄膜的组成成分及晶体结构没有影响.

图 2 所示当 WCl₆ 用量为 1.0 g 时,不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例条件下制备出的 WO₃ 薄膜的 SEM 照片. 由图 2a 可以看出,在未添加 PEG 造孔剂时,所形成的产物为致密性 WO₃ 薄膜产物,且薄膜在热处理之后表面出现了裂纹,这主要是因为所用溶剂及有机物质的快速挥发造成凝胶的体积逐步收缩,其中毛细孔内的流体在气液相交界面上存在一定的表面张力,从而导致裂纹的产生. 当 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.3 时(图 2b),所获薄膜由尺寸较小的 WO₃ 微细颗粒组成,结构相对致密且表面粗糙不平. 进一步增加 PEG 用量,薄膜结构开始从致密性凹凸不平结构逐渐形成多孔性蜂窝状结构. 当 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 时(图 2c),产物可形成孔隙率最为显著的薄膜结构;而 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.6 时(图 2d),组成薄膜的颗粒出现团聚粘连现象,部分孔道被堵塞,孔隙率下降,可能会导致材料气敏性能有所下降.

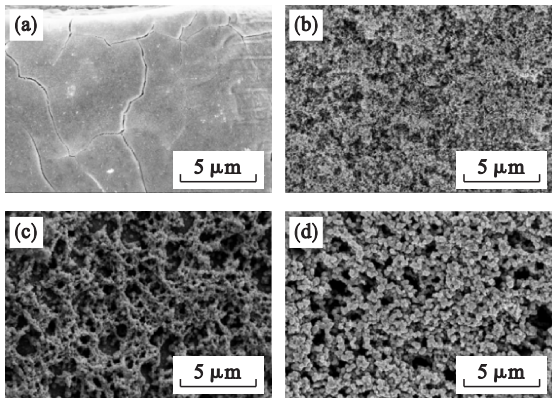


图 2 不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例下制备的 WO₃ 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of WO₃ thin films prepared at various ratios of PEG to WCl₆

(a)— $r=0$; (b)— $r=0.3$; (c)— $r=0.5$; (d)— $r=0.6$.

2.2 工作温度对 WO₃ 薄膜 NO₂ 气敏特性影响

工作温度是衡量气敏元件工作效率的重要参数,较低的工作温度意味着较低的能耗,同时有利于延长气体传感器的使用寿命. 工作温度过高不仅增加气体传感器的制造成本,而且能耗较高. 图 3 所示当 WCl₆ 用量为 1.0 g 时,PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 时制备出的 WO₃ 薄膜在不同工作温度条件下对体积分数为 0.000 5% NO₂ 气体的灵敏度.

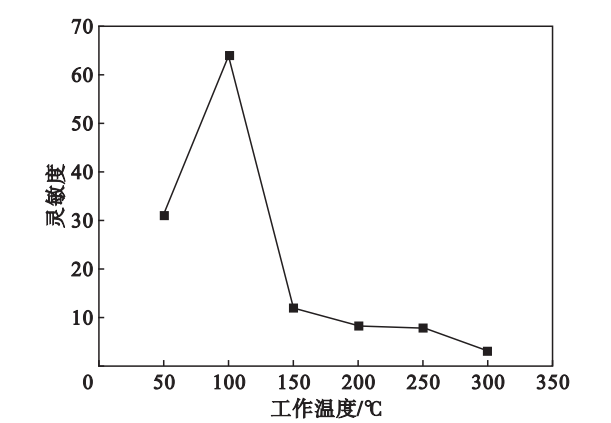


图 3 WO₃ 薄膜在不同工作温度条件下对体积分数 0.000 5% NO₂ 的灵敏度

Fig. 3 Responses of WO₃ thin films to NO₂ with volume fraction of 0.000 5% at various operating temperatures

由图 3 可知,WO₃ 多孔薄膜对 NO₂ 气体的灵敏度随着工作温度的升高而逐渐增加,并在工作温度为 100 ℃ 时达到最大灵敏度值 64.1;随着工作温度继续升高,灵敏度开始呈现下降趋势,且在 300 ℃ 时的灵敏度值仅为 3.2。这是因为灵敏度在很大程度上受限于被检测气体在材料表面的吸附与解吸速率。

当工作温度较低时,气敏材料表面的化学活性较低,提供给被检测气体的可吸附活性位点较少,因此被检测气体在气敏材料表面的吸附量相对较少,且活性较低,造成其与 NO₂ 气体的吸附效果较差,因而灵敏度相对较低。随着工作温度的升高,气敏材料表面的可吸附活性位点逐渐增多,导致气敏材料表面吸附的被检测气体也越来越多,因此灵敏度不断上升。与此同时,NO₂ 气体与吸附在 WO₃ 薄膜表面的吸附氧离子进行反应也需要一定的化学活化能,因此工作温度越高,反应越剧烈,灵敏度越高。而当工作温度过高时,NO₂ 气体在 WO₃ 薄膜表面的解吸速率开始逐渐大于吸附速率,使得 WO₃ 薄膜表面吸附的 NO₂ 气体浓度逐渐变小,灵敏度逐渐降低,因而当工作温度高于 100 ℃ 以后,灵敏度随着工作温度的继续升高而呈现下降的趋势。根据上述所获实验结果,将 100 ℃ 作为 WO₃ 多孔薄膜的最佳工作温度,并用来测试薄膜的其他气敏特性。

2.3 不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例条件下制备出的 WO₃ 薄膜的 NO₂ 气敏特性

图 4 为 WCl₆ 用量 1.0 g 时,不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例条件下制备出的 WO₃ 薄膜在工作温度为 100 ℃ 时对体积分数为 0.000 5% NO₂ 气体的响应-恢复特性曲线和灵敏度。从图 4 中可

以看出,不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例条件下所获的 WO₃ 薄膜均对 NO₂ 气体展现出优良的气敏特性。当通入 NO₂ 气体后,WO₃ 多孔薄膜的电阻值迅速上升,特别是 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 时所获薄膜的电阻变化最为显著。结合图 2 的 SEM 照片分析可知,在未添加 PEG 时,所形成的产物为致密性 WO₃ 薄膜,其比表面积较小、反应活性位点较少,从而导致其对 NO₂ 气体的灵敏度不高,且响应和恢复时间都较长。随着 PEG 用量的增加,薄膜结构逐渐形成多孔蜂窝状结构,孔隙率也随之增大,因此获得的灵敏度也不断增大,且在 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 时气体灵敏度达到最大值;当 PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.6 时,薄膜颗粒开始出现团聚粘连现象,导致部分孔隙被堵塞、孔隙率下降,因此气体灵敏度也相应下降。

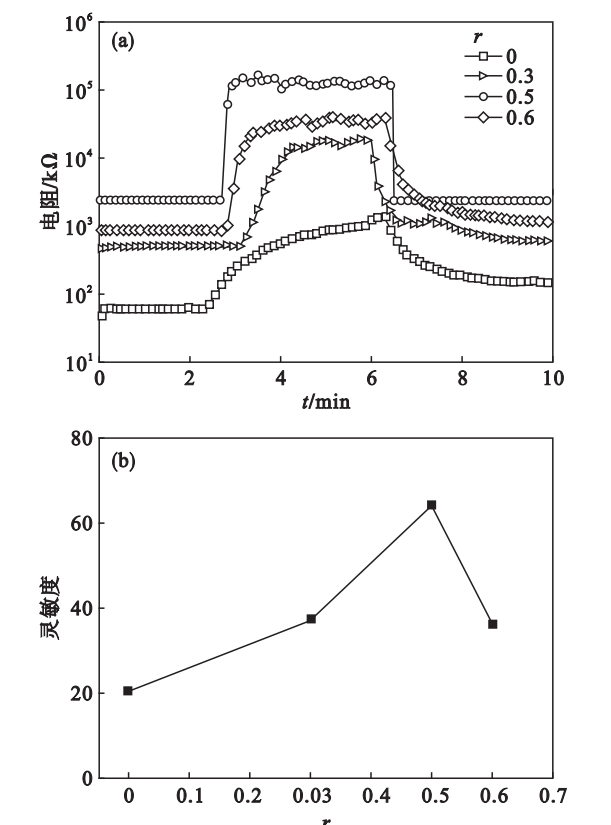


图 4 不同 PEG 与 WCl₆ 添加比例条件下制备出 WO₃ 薄膜对体积分数为 0.000 5% NO₂ 的气敏特性

Fig. 4 Gas sensing property of WO₃ thin films prepared at various ratios of PEG to WCl₆ to NO₂ with volume fraction of 0.000 5%

(a) —响应—恢复特性曲线; (b) —灵敏度。

图 5 为 WCl₆ 用量 1.0 g 时,PEG 与 WCl₆ 添加比例为 0.5 条件下制备出的 WO₃ 薄膜在工作温度 100 ℃ 时对 NO₂, NH₃, SO₂, CH₃OH 和 C₂H₅OH 的气体选择性考察,以及对 NO₂ 的重现性考察。由图 5a 可知,WO₃ 薄膜对体积分数为

0.000 5% NO₂ 气体的灵敏度 64.1 远高于对 0.1% 的 NH₃, SO₂, CH₃OH 和 C₂H₅OH 的灵敏度,表明 WO₃ 薄膜对 NO₂ 具有良好的气体选择性和辨识度.如图 5b 所示,WO₃ 多孔薄膜对体积分数为 0.000 5% NO₂ 气体进行连续检测时,所获

结果基本一致,即气体灵敏度、响应和恢复时间均无明显变化,表明 WO₃ 薄膜对 NO₂ 气体具有良好的检测稳定性和可重复性,可以满足实际生产对气体传感器的要求.

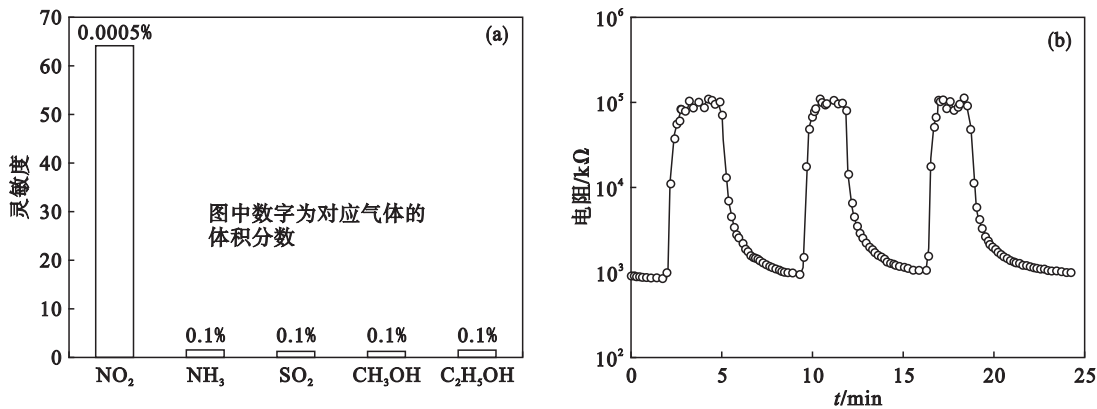


图 5 WO₃ 薄膜在工作温度 100 ℃ 时对不同类型气体的选择性和对体积分数为 0.000 5% NO₂ 气体的重现性
Fig. 5 Selectivity of WO₃ thin films to various detected gases and reproducibility of WO₃ thin films to NO₂ with volume fraction of 0.000 5% at the operating temperature of 100 ℃

(a)—选择性;(b)—重现性.

3 成膜机理

WO₃ 多孔薄膜的形成过程如图 6 所示.以 WCl₆ 粉末、无水乙醇和二甲基甲酰胺为原料,PEG 为造孔剂,首先制备溶胶前驱物,再采用 NHSG 工艺经过干燥形成凝胶薄膜.

在非水解过程中,WCl₆ 和 C₂H₅OH 发生部分亲核取代反应形成 W—O—W 网状结构,完成溶胶到凝胶的转化.其中 PEG 在溶胶—凝胶体系中主要起到包裹颗粒和连接颗粒的作用^[17],其中包裹颗粒作用限制单个颗粒的长大,而连接颗粒作用则使颗粒形成簇团并不断增大簇团粒径.另

外,PEG 还起到参与和修饰非水解溶胶—凝胶过程的作用.一方面,PEG 在对溶胶的颗粒表面进行包覆时限制了其缩聚进行,从而使缩聚速度显著减慢.此时,溶胶中不断有小颗粒生成,随即这些小颗粒的表面立即被 PEG 包覆.另一方面,由于 PEG 表面羟基的作用,它又可以促进被包覆小颗粒之间形成团聚,从而形成小簇团.由于布朗运动的影响,这些小簇团之间相互碰撞或渗透,并逐渐形成大簇团,进而逐步形成具有三维网状结构的凝胶.PEG 经过热处理之后,在所获样品中会留下丰富的孔洞,从而使样品具有高的孔隙率和大的比表面积,最终完成从凝胶再到金属氧化物的转化.

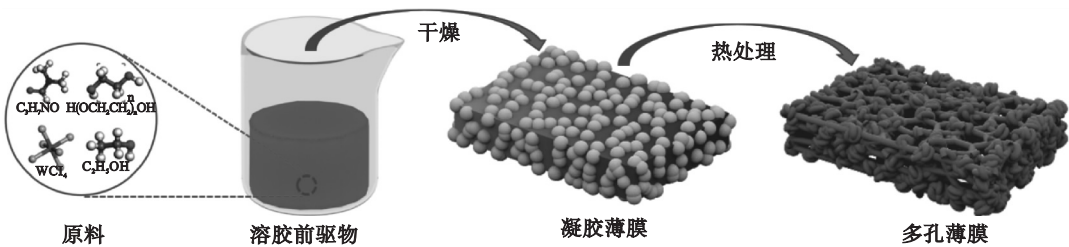


图 6 WO₃ 多孔薄膜形成过程示意图
Fig. 6 Schematic diagram of the forming process of WO₃ porous films

4 结 论

1) 采用非水解溶胶—凝胶法制备 WO₃ 多孔薄膜,固定 WCl₆ 用量为 1.0 g,PEG 与 WCl₆ 添加

比例为 0.5,在此条件下可获得形貌均一、孔隙率高、比表面积大的多孔薄膜.

2) 气敏性能结果表明,WO₃ 多孔薄膜的最佳工作温度为 100 ℃,该薄膜对 NO₂ 气体表现出良好的响应和恢复特性,并具有高灵敏度、优异的

气体选择性及重现性。

3) PEG 造孔剂在溶胶 - 凝胶体系中具有包裹颗粒和连接颗粒的作用,参与并修饰非水解溶胶 - 凝胶过程,引导晶体颗粒相互团聚并形成三维网状结构。

参考文献:

[1] Hübner M, Simion C E, Haensch A, et al. CO sensing mechanism with WO₃ based gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 151 (1) : 103 - 106.

[2] Xiao B X, Wang D X, Wang F, et al. Preparation of hierarchical WO₃ dendrites and their applications in NO₂ sensing [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (11) : 8183 - 8189.

[3] Xiao J K, Song C W, Dong W, et al. Synthesis, characterization, and gas sensing properties of WO₃ nanoplates [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46 (5) : 1241 - 1244.

[4] Tong M S, Dai G R, Gao D S. WO₃ thin film sensor prepared by sol-gel technique and its low-temperature sensing properties to trimethylamine [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 69 (1) : 176 - 179.

[5] Wang C Y, Mao Y D, Wang D Y, et al. Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18 (6) : 683 - 690.

[6] Liu G Q, Jin Z G, Liu X X, et al. Anatase TiO₂ porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 41 (1) : 49 - 55.

[7] Yayapao O, Thongtem T, Phuruangrat A, et al. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (5) : 2294 - 2299.

[8] Song X C, Zheng Y F, Yang E, et al. Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄ [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (18) : 3904 - 3908.

[9] Martínez D S, de la Cruz A M, Cuéllar E L. Photocatalytic properties of WO₃ nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398 (1/2) : 179 - 186.

[10] Li L Z, Zhao J Z, Wang Y, et al. Oxalic acid mediated synthesis of WO₃ · H₂O nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184 (7) : 1661 - 1665.

[11] Shen Y B, Wang W, Chen X X, et al. Nitrogen dioxide sensing using tungsten oxide microspheres with hierarchical nanorod-assembled architectures by a complexing surfactant-mediated hydrothermal route [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2015, 4 (4) : 1345 - 1352.

[12] Liu Z F, Li J W, Ya J, et al. Mechanism and characteristics of porous ZnO films by sol-gel method with PEG template [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (8/9) : 1190 - 1193.

[13] Arconada N, Durán A, Suárez S, et al. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86 (1) : 1 - 7.

[14] Wei H Y, Lin J, Huang W H, et al. Preparation of TeO₂ based thin films by non-hydrolytic sol-gel process [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 164 (1) : 51 - 59.

[15] Nadji L, Massó A, Delgado D, et al. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis [J]. *RSC Advances*, 2018, 8 : 13344 - 13352.

[16] Comini E, Baratto C, Concina I, et al. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 179 (1) : 3 - 20.

[17] Kim J H, Lee K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 138 (2) : 153 - 163.

(上接第 1148 页)

[9] Cazac V, Meshalkin A, Achimova E, et al. Surface relief and refractive index gratings patterned in chalcogenide glasses and studied by off-axis digital holography [J]. *Applied Optics*, 2018, 57 (3) : 507 - 513.

[10] Trujillo C, Castañeda R, Piedrahitaquintero P, et al. Automatic full compensation of quantitative phase imaging in off-axis digital holographic microscopy [J]. *Applied Optics*, 2016, 55 (36) : 10299.

[11] Colomb T, Cuche E, Charriere F, et al. Automatic procedure for aberration compensation in digital holographic microscopy and applications to specimen shape compensation [J]. *Applied Optics*, 2006, 45 (5) : 851 - 863.

[12] Coppola G, Ferraro P, Iodice M, et al. A digital holographic microscope for complete characterization of microelectromechanical systems [J]. *Measurement Science & Technology*, 2004, 15 (3) : 529 - 539.

[13] Qu W, Choo C O, Rongwei L T, et al. Physical spherical phase compensation in reflection digital holographic microscopy [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50 (4) : 563 - 567.

[14] Qu W, Choo C O, Singh V R, et al. Quasi-physical phase

compensation in digital holographic microscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2009, 26 (9) : 2005 - 2011.

[15] Liu Y, Wang Z, Huang J. Total aberrations compensation for misalignment of telecentric arrangement in digital holographic microscopy [J]. *Optical Engineering*, 2014, 53 (11) : 112307.

[16] Nguyen T, Nehmetallah G, Raub C, et al. Accurate quantitative phase digital holographic microscopy with single and multiple-wavelength telecentric and nontelecentric configurations [J]. *Applied Optics*, 2016, 55 (21) : 5666 - 5683.

[17] Zhou W J, Peng J, Yu Y J. Deformation measurement via digital holography [J]. *Optics & Precision Engineering*, 2005, 13 (sup1) : 46 - 51.

[18] Palacios F, Ricardo J, Palacios D, et al. 3D image reconstruction of transparent microscopic objects using digital holography [J]. *Optics Communications*, 2005, 248 (1/2/3) : 41 - 50.

[19] Weng J, Zhong J, Hu C. Digital reconstruction based on angular spectrum diffraction with the ridge of wavelet transform in holographic phase-contrast microscopy [J]. *Optics Express*, 2008, 16 (26) : 21971 - 21981.