

W₁₈O₄₉纳米线的制备及其气敏研究

季灵李, 孙鉴波*

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年1月14日; 录用日期: 2025年2月7日; 发布日期: 2025年2月17日

摘 要

通过一步水热法制备了W₁₈O₄₉纳米线, 对制得的W₁₈O₄₉纳米线进行了SEM、TEM、XRD、XPS表征。并测试了W₁₈O₄₉纳米线对NO₂气体的响应。实验表明, 所制备的W₁₈O₄₉纳米线在150℃的最佳工作温度下对NO₂气体有着良好响应。

关键词

水热法, W₁₈O₄₉, 纳米线, 二氧化氮

Preparation and Gas Sensing Study of W₁₈O₄₉ Nanowires

Lingli Ji, Jianbo Sun*

Key Laboratory of Optoelectronic Band-Gap Materials of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 14th, 2025; accepted: Feb. 7th, 2025; published: Feb. 17th, 2025

Abstract

W₁₈O₄₉ nanowires were prepared by a one-step hydrothermal method. The prepared W₁₈O₄₉ nanowires were characterized by SEM, TEM, XRD, and XPS. The response of W₁₈O₄₉ nanowires to NO₂ gas was also tested. Experiments show that the prepared W₁₈O₄₉ nanowires have a good response to NO₂ gas at the optimal working temperature of 150°C.

Keywords

Hydrothermal Method, W₁₈O₄₉, Nanowire, NO₂

*通讯作者。



1. 引言

二氧化氮(NO_2)是一种常见的有害气体,主要来源于汽车尾气、工业废气等。在汽车发动机燃烧过程中,高温条件下空气中的氮气和氧气会发生反应生成一氧化氮,一氧化氮在空气中又会被氧化为二氧化氮。工业上一些涉及高温燃烧过程或者硝酸生产等过程也会产生大量的二氧化氮。二氧化氮对人体健康危害极大,它会刺激呼吸道,引起咳嗽、气喘等症状,长期吸入高浓度的二氧化氮可能会导致肺部疾病[1]。在环境方面,它是酸雨、光化学烟雾的主要成分之一,会对生态系统造成破坏,例如酸雨会使土壤酸化、水体酸化,影响植物和水生生物的生长。传统的基于金属氧化物半导体的气体传感器被更多报道,但这种气体传感器仍具有灵敏度低、选择性较差、不能完全恢复、功耗较高等缺点[2]。因此,开发高灵敏度、高选择性和快速响应恢复的 NO_2 气体传感器具有重要意义。

半导体金属氧化物因其极好的灵敏度、价格低廉以及制备简单等特点,通常被用于制备气体传感器[3][4]。 WO_x ($E_g = 2.4\sim 2.8\text{ eV}$)作为一种 n 型半导体材料,主要由化学计量比(WO_3)和非化学计量比($\text{WO}_x < 3$)两大类组成[3]。非化学计量氧化钨的晶格可以承受一定量的氧缺陷,从而含有一定量的氧空位。由于氧空位的存在,非化学计量氧化钨在气敏领域应用广泛。除了氧空位,形貌也是气敏性能的好坏重要因素,到目前为止,不同形态的纳米结构 WO_x ,如花状 WO_x [4]、空心 WO_x [5]、颗粒状 WO_x [6]、线状 WO_x [7]等,已通过多种方法成功制备。已报道的非化学计量钨氧化物主要有 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2.72}$)、 W_5O_{14} ($\text{WO}_{2.8}$)、 $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ($\text{WO}_{2.83}$)和 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2.9}$)。其中, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 制备容易,含氧缺陷较多。更重要的是,它可以稳定地以纯态存在于环境中,这在非化学计量氧化钨的研究中具有很大的潜力。

基于以上基础,本文利用水热法制备了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线,并对其针对 NO_2 气体进行了研究,探究了纳米线材料的最佳工作温度。

2. 实验部分

2.1. 材料

六氯化钨(WCl_6)、无水乙醇均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。目标气体购自大连海得科技有限公司。

2.2. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的制备

将 0.079 g WCl_6 溶于 30 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 10 min,超声 20 min,直至溶液澄清透明。将得到的黄绿色液体移到高压水热釜中,在 200°C 下反应 12 h。离心收集产物。用无水乙醇和去离子水分别洗涤三次。将产物在 60°C 的真空环境下烘干过夜。得到了纯净的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线。

2.3. 表征

样品的表面形貌由 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)进行表征;样品的微观结构由 Transmission Electron Microscopes (TEM, F20, FEI Tecnai)分析;样品的晶体结构由 x-ray diffraction (XRD, 岛津 AXIS SUPRA+)表征,铜 $K\alpha$ 衍射仪的波长为 $1.5418\text{\AA}$ 。结合能由 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG Scientific ESCALAB250)研究。

2.4. 气敏测试

采用动态测试系统模拟背景气体(80% N₂ 和 20% O₂)中的空气, 并在模拟大气条件(25℃ ± 2℃ 温度和 25% ± 5% 相对湿度)下进行传感器的气体敏感性能动态测试。传感器在目标气体中的电阻率用 R_g 表示, 在空气中的电阻率用 R_a 表示。如果存在氧化气体, 则气体灵敏度设置为 $S = R_a/R_g$; 如果存在还原气体, 则设置为 $S = R_g/R_a$ 。响应/恢复时间定义为总阻值变化 90% 所需的时间。

3. 讨论和结果

3.1. 结构与形态特征

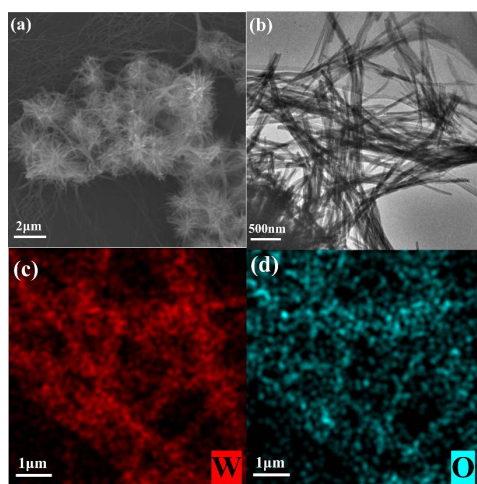


Figure 1. (a) SEM image of W₁₈O₄₉ nanowires; (b) TEM image of W₁₈O₄₉ nanowires; (c) (d) Element distribution images of W₁₈O₄₉ nanowires

图 1. (a) W₁₈O₄₉ 纳米线的 SEM 图像; (b) W₁₈O₄₉ 纳米线的 TEM 图像; (c) (d) W₁₈O₄₉ 纳米线的元素分布图像

图 1(a)为 W₁₈O₄₉ 纳米线的 SEM 图像, 由图可以看出, 纳米线大部分团聚在一起, 长度为 2~5 μm 左右。图 1(b)为 W₁₈O₄₉ 纳米线的 TEM 图像, 从图像可以看出, 纳米线直径为 10 nm 左右。图 1(c)、图 1(d)为 W₁₈O₄₉ 纳米线的元素分布映射图像。可以看出, W 和 O 元素均匀的分布在纳米线中。

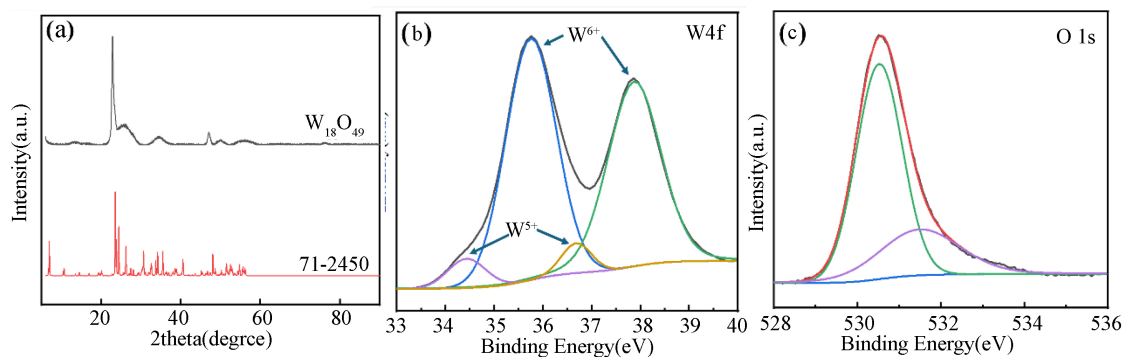


Figure 2. (a) XRD patterns of W₁₈O₄₉ nanowires, XPS spectra of W₁₈O₄₉ nanowires; (b) W 4f; (c) O 1s

图 2. (a) W₁₈O₄₉ 纳米线的 XRD 图谱, W₁₈O₄₉ 纳米线的 XPS 光谱; (b) W 4f; (c) O 1s

图 2(a)是 W₁₈O₄₉ 纳米线的 XRD 图像, W₁₈O₄₉ 纳米线的衍射峰在 $2\theta = 23^\circ$ 、 47° 与 W₁₈O₄₉ (JCPDS 71-2450)的(0 1 0)与(1 2 0)晶面相匹配, 未出现其他杂质峰, 证明纳米线纯度较高。图 2(b)和图 2(c)分别为 W

4f 和 O 1s 的 XPS 结合能谱。如图 2(b)所示, 34.4 eV 和 36.7 eV 的结合能对应 W^{5+} , 35.8 eV 和 37.9 eV 的结合能对应 W^{6+} [8]。如图 2(c)所示, 530.5 eV 的结合能来源于 $W_{18}O_{49}$ 中的晶格氧, 531.6 eV 的结合能来源于样品表面的吸附氧。

3.2. 气敏结果

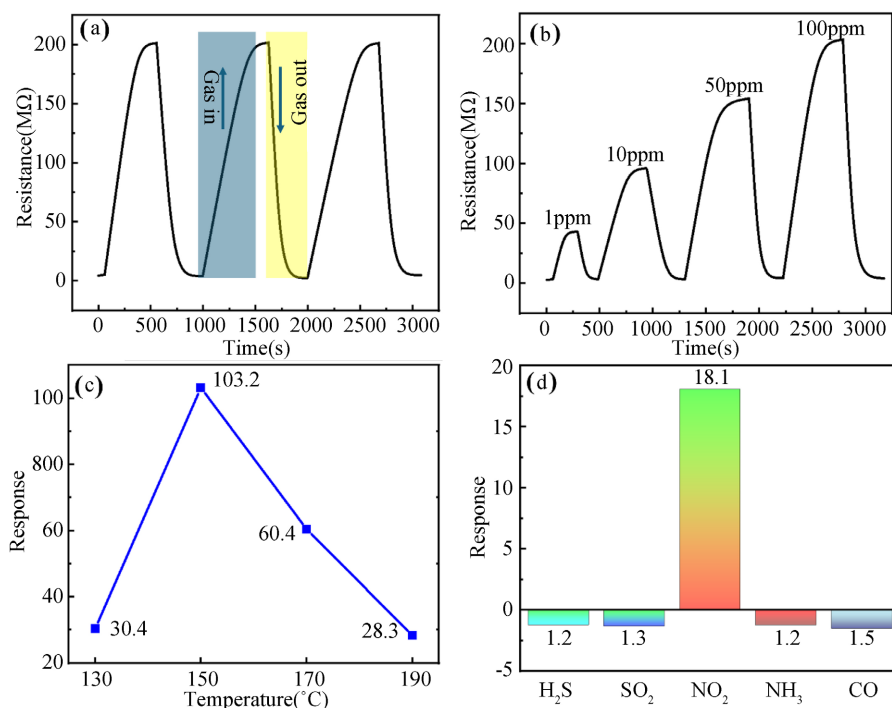


Figure 3. (a) Response and recovery schematic of $W_{18}O_{49}$ nanowires to 100 ppm of NO_2 at 150°C; (b) Schematic diagram of the dynamic response and recovery of $W_{18}O_{49}$ nanowires to NO_2 at 150°C; (c) Optimal operating temperature curve of $W_{18}O_{49}$ nanowires for NO_2 ; (d) Bar chart of response values of $W_{18}O_{49}$ nanowires to 1 ppm of different gases

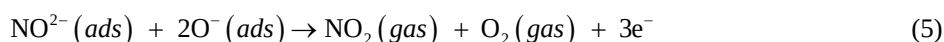
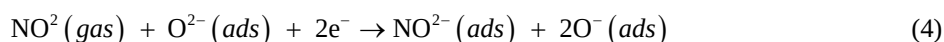
图 3. (a) $W_{18}O_{49}$ 纳米线在 150°C 下对 100 ppm NO_2 的响应和恢复示意图; (b) $W_{18}O_{49}$ 纳米线在 150°C 下对 NO_2 的动态响应和恢复示意图; (c) $W_{18}O_{49}$ 纳米线对 NO_2 的最佳工作温度曲线; (d) $W_{18}O_{49}$ 纳米线对不同气体 1 ppm 响应值的条形图

图 3(a)是 $W_{18}O_{49}$ 纳米线在 150°C 下对 100 ppm NO_2 气体的响应恢复曲线, 从图像可以看到, 响应值为 103.2, 响应恢复时间为 400 s/340 s。图 3(b)展示了不同浓度(1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm)的 NO_2 气体作用于 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的响应恢复曲线。可以看出, 随着 NO_2 气体浓度的逐渐增加, 传感器的响应也随之增大。图 3(c)呈现了 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的工作温度与响应度的曲线。由图可知, 在 150°C 时, 样品对 100 ppm 的 NO_2 气体的响应效果优于其他温度条件下的响应。图 3(d)是 $W_{18}O_{49}$ 纳米线对不同气体的响应值柱状图, 从图像中可以看出, $W_{18}O_{49}$ 纳米线对 NO_2 气体的响应明显优于其他气体。 $W_{18}O_{49}$ 具有独特的晶体结构, 其晶体内部存在着一些缺陷和空位等, 如氧空位。这些空位可以作为活性位点, 为二氧化氮分子的吸附提供场所。当 NO_2 分子靠近 $W_{18}O_{49}$ 表面时, 容易被吸附到这些空位上, 从而引发后续的响应过程。

3.3. 气敏机理

当 $W_{18}O_{49}$ 纳米线在空气中, 最初是 O_2 吸附在材料表面, 然后将化学吸附氧化物种基于公式(1)和公式(2)在这个过程中大量的自由电子从导带被捕获。因此, 在晶界处会产生一个薄的电子耗尽层。随后, 当

NO₂ 被引入到 W₁₈O₄₉ 纳米线表面时, NO₂ 分子也可以同时从其导带上夺取自由电子与表面化学氧原子反应生成 NO²⁻。如式(3)、(4)在此过程中, 传感材料中载流子的浓度会进一步降低, 损耗层变厚, 电导率显著降低。最后, 将传感器放回空气中, 传感器会恢复到原来的状态, 如式(5)所示。



4. 结论

本文采用六氯化钨(WCl₆)为前驱体, 采用溶剂热法合成了 W₁₈O₄₉ 纳米线。并研究了其对 NO₂ 气体的响应, 实验表明, W₁₈O₄₉ 纳米线在 150℃ 时对 NO₂ 气体的响应最高, 当 NO₂ 气体浓度为 100 ppm 时, 响应值为 103.2, 响应恢复时间为 400 s/340 s。结果表明, 工作温度低、对 NO₂ 气体灵敏度高的 W₁₈O₄₉ 纳米线是一种有前景的高性能 NO₂ 气体传感器气敏材料。

参考文献

- [1] Wang, Y., Wang, Y., Kuai, Y. and Jian, M. (2023) "Visualization" Gas—Gas Sensors Based on High Performance Novel MXenes Materials. *Small*, **20**, e2305250. <https://doi.org/10.1002/sml.202305250>
- [2] Kumar, R., Liu, X., Zhang, J. and Kumar, M. (2020) Room-Temperature Gas Sensors under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials. *Nano-Micro Letters*, **12**, 1-37. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>
- [3] Nisa, M., Nadeem, N., Yaseen, M., Iqbal, J., Zahid, M., Abbas, Q., et al. (2022) Applications of Graphene-Based Tungsten Oxide Nanocomposites: A Review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **13**, 167-196. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00464-z>
- [4] Nishad, H.S., Tejam, S.D., Mane, S.M., Patole, S.P., Biradar, A.V., Lee, J., et al. (2024) Temperature-Driven Enhancement in Pseudocapacitive Charge Storage of Sn-Doped WO₃ Nanoflowers and Its High-Performance Quasi-Solid-State Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, **77**, 109842. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109842>
- [5] Zhai, C., Zhu, M., Jiang, L., Yang, T., Zhao, Q., Luo, Y., et al. (2019) Fast Triethylamine Gas Sensing Response Properties of Nanosheets Assembled WO₃ Hollow Microspheres. *Applied Surface Science*, **463**, 1078-1084. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.049>
- [6] Mendoza, J.A., Lee, D.H. and Kang, J. (2017) Photocatalytic Removal of Gaseous Nitrogen Oxides Using WO₃/TiO₂ Particles under Visible Light Irradiation: Effect of Surface Modification. *Chemosphere*, **182**, 539-546. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.069>
- [7] Han, F., Li, H., Fu, L., Yang, J. and Liu, Z. (2016) Synthesis of S-Doped WO₃ Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance towards Dye Degradation. *Chemical Physics Letters*, **651**, 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.03.017>
- [8] Xiao, Y., Tao, X., Qiu, G., Dai, Z., Gao, P. and Li, B. (2019) Optimal Synthesis of a Direct Z-Scheme Photocatalyst with Ultrathin W₁₈O₄₉ Nanowires on g-C₃N₄ Nanosheets for Solar-Driven Oxidation Reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **550**, 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.081>