

α -MoO₃ 纳米棒的制备及其 NO_x 气敏研究

林 琰¹ 吕 程¹ 李 海²

(1.重庆水利电力职业技术学院,重庆 402160;2.西南大学工程技术学院,重庆 400715)

摘 要 利用水热法制备了正交相三氧化钼(α -MoO₃)纳米棒,通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等研究分析了其微观形貌及结构,并测试了 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对体积分数不同的氮氧化物(NO_x)的气敏性能。结果表明: α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO_x 气体显示出良好的气敏性能。在 200℃ 的工作温度下,该气敏元件对体积分数 20×10^{-6} 的 NO₂ 气体的响应值可达 23,同时气敏元件具有良好的气体选择性。

关键词 正交相三氧化钼,氮氧化物,气敏特性,纳米棒

Preparation of α -MoO₃ nanorods and their NO_x gas sensing performance

Lin Long¹ Lv Cheng¹ Li Hai²

(1.Chongqing Water Resources and Electric Engineering College,Chongqing 402160;
2.College of Engineering and Technology,Southwest University,Chongqing 400715)

Abstract The orthorhombic molybdenum trioxide (α -MoO₃) nanorods were prepared by hydrothermal method. The morphology and structure of the nanorods were analyzed by powder X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The gas sensing properties of nanorods for different concentrations of NO_x were tested. The results showed that the α -MoO₃ gas sensor exhibited good gas sensitivity to NO_x gas. The gas sensing response to 20×10^{-6} NO₂ was 23 at an operating temperature of 200℃. At the same time, the gas sensor showed good selectivity.

Key words orthorhombic molybdenum trioxide, nitrogen oxide, gas sensing property, nanorod

氮氧化物(NO_x)是导致酸雨、全球变暖、光化学烟雾的主要原因^[1]。目前,检测 NO_x 的主要方法包括气相色谱法^[2]、光解测量法^[3]、金属氧化物半导体气体传感器法^[4]等。金属氧化物半导体气体传感器因灵敏度高,响应快且成本低,受到研究者的广泛关注^[5]。常见的金属氧化物气敏传感器包括 SnO₂^[6]、ZnO^[7]、In₂O₃^[8]、TiO₂^[9]等。其中,三氧化钼(MoO₃)作为一种宽带隙的 n 型半导体材料,具有层状结构和大量的活性位点,是气敏材料的最佳候选者之一^[10]。研究表明,改变气敏材料的微观形貌以及对其进行掺杂能够有效增强气敏材料的气敏特性^[11-14]。为了改善 MoO₃ 气体传感器的气敏特性,近年来学者对多种微观形貌和不同元素掺杂的 MoO₃ 纳米材料进行了研究。Hashitha 等^[15]的研究表明,Au 掺杂的 MoO₃ 纳米片对 H₂S 气体有良好的气敏特性。肖绪锋等^[16]的研究证实,Pt 掺杂 MoO₃ 纳米线气敏元件能够在室温下提高甲醛气敏传感特性。

然而,目前尚无 MoO₃ 纳米棒用于 NO_x 气体传感方面的研究报道。本研究采用水热法制备了棒状正交相三氧化钼(α -MoO₃)纳米材料,用其制作了旁热式气敏元件,研究了 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO 和 NO₂ 的气敏特性,如最佳工作温度、浓度响应特性、响应-恢复时间特性、选择性等。结果表明 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO_x 气体有良好的气敏特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O],分析纯;浓硝酸,均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

X 射线衍射仪(XRD,D/Max-1200X 型),日本 Rigaku 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,SU8020 型),日本日立公司;智能气敏分析系统(CGS-8 型),北京艾利特公司。

基金项目:重庆市自然科学基金项目(cstc2016jcyjA0400)

作者简介:林琰(1985-),男,讲师,主要从事气敏材料及器件的研究。

1.2 α -MoO₃ 纳米棒的制备及结构分析

采用水热法合成 α -MoO₃ 纳米棒:准确称取 2.43g(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,置于 50mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中,加入 20mL 蒸馏水,在 40℃ 低温加热条件下磁力搅拌 20min。量取 5mL 浓硝酸,缓慢加入水溶液中。将聚四氟乙烯内胆放入水热反应釜体内,于 200℃ 水热 10h,待冷却至室温后用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤离心 6 次,得到沉淀物。将沉淀物置于 60℃ 恒温干燥箱内干燥 10h,得到 α -MoO₃ 纳米棒。

采用 X 射线衍射仪对产物进行物相分析,测试条件:CuK α 射线,波长 $\lambda=0.15406\text{nm}$;采用场发射扫描电子显微镜分析产物微观形貌。

1.3 气敏元件的制备及气敏性能测试

将 α -MoO₃ 纳米棒固体粉末与适量的水、无水乙醇混合并充分研磨至糊状,均匀涂覆在陶瓷管上。之后将涂覆糊状混合物的陶瓷管置于马弗炉,于 450℃ 煅烧 3h,得到旁热式 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件。

采用 CGS-8 型智能气敏分析系统测试 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件的温度响应特性、浓度响应特性等传感特性。气敏元件的响应(R)定义为:

$$R = \frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \quad (1)$$

式中, R_{gas} 为气敏元件在 NO 或 NO₂ 气体环境中的电阻, Ω ; R_{air} 为气敏元件在空气中的电阻, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 α -MoO₃ 纳米棒的 SEM 图。从图可以看出,大部分 α -MoO₃ 纳米材料呈棒状结构,且表面较光滑。 α -MoO₃ 纳米棒直径为 50~200nm,长度从几百纳米至几微米不等。

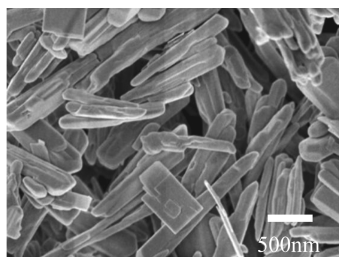


图 1 α -MoO₃ 纳米棒的 SEM 图

2.2 XRD 分析

图 2 为水热法制备的 α -MoO₃ 纳米棒的 XRD 谱图。从图可以看出,衍射峰对应于 MoO₃ 的

(020)、(110)、(040)、(021)、(111)、(060)、(200)、(002)、(112)、(081)晶面,与氧化钼标准值(JCPDS 05-0508)一致,说明产物为正交相 MoO₃。图中未发现其他杂质峰,说明得到的产物为纯 α -MoO₃。另外,衍射峰尖锐,说明制备的 α -MoO₃ 纳米棒结晶度好且粒径较大。

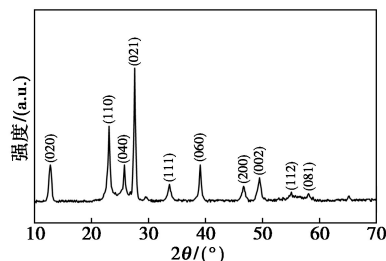


图 2 α -MoO₃ 纳米棒的 XRD 谱图

2.3 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件的气敏特性研究

在不同工作温度条件下,气敏元件的响应值有较大差异。具体地说,对于不同的气敏元件,一般在某一温度下,响应值会出现最大值,即为气敏元件的最佳工作温度。在不同工作温度条件下,测试 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO 和 NO₂ 气体(体积分数均为 100×10^{-6})的响应值,测试结果见图 3。从图可以看出:随着工作温度从 80℃ 升高至 200℃,气体响应值不断增大;当温度超过 200℃,气体响应值随工作温度的升高而降低。这是因为当工作温度低于 200℃ 时, α -MoO₃ 纳米材料表面吸附的氧较少,随着工作温度的升高,表面吸附氧增多,增大了与 NO 和 NO₂ 的反应效率,导致气体响应值增加。当温度进一步升高, α -MoO₃ 纳米材料表面的脱附反应占主导地位,导致响应值下降^[17]。实验结果表明, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件测试 NO,NO₂ 的最佳工作温度为 200℃。在该工作温度条件下, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件测试体积分数相同的 NO₂ 和 NO 时,NO₂ 的响应值高于 NO,说明该气敏元件对 NO₂ 更敏感。

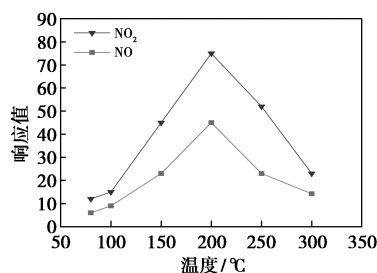


图 3 不同工作温度条件下 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO 及 NO₂ 的响应值

为考察 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件的气体响应值

与被测气体 NO, NO₂ 体积分数的关系,在工作温度 200℃ 条件下,测试了 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO、NO₂ (体积分数均为 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$) 的响应值,测试结果如图 4 所示。从图可以看出:随着气体体积分数的不断增加,气体响应值整体呈上升趋势;气体体积分数在 $1 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 范围时,气体响应值基本呈线性增加;当气体体积分数超过 100×10^{-6} ,响应值增加幅度下降;当 NO₂ 体积分数为 20×10^{-6} 时,气体响应值可达 23。这是因为当 NO, NO₂ 体积分数较小时,与气敏元件表面吸附的氧反应较少,因此气体响应值较小。气体体积分数增加时,有更多的目标气体分子与 α -MoO₃ 纳米材料表面吸附的氧发生反应,从而使响应值增加。当目标气体体积分数进一步增加时,由于受 α -MoO₃ 纳米材料比表面积的限制,目标气体与表面吸附氧的反应会逐渐饱和,导致响应值增加幅度降低。

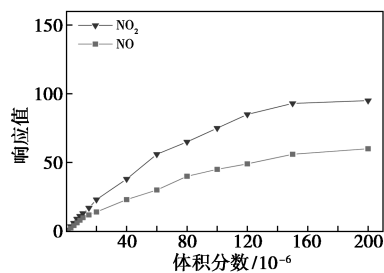


图 4 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对体积分数不同的 NO 及 NO₂ 的响应值

2.3.1 响应时间和恢复时间分析

响应时间定义为气敏元件在吸附过程中达到电阻总变化量 90% 所需要的时间。恢复时间定义为在脱附过程中恢复至电阻总变化量 90% 所需要的时间。在工作温度 200℃ 条件下,测试 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO、NO₂ 气体 (体积分数均为 100×10^{-6}) 的响应-恢复曲线 (见图 5)。由图可以看出, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO₂ 的响应时间为 12s, 对 NO 的响应时间为 16s。与响应时间相

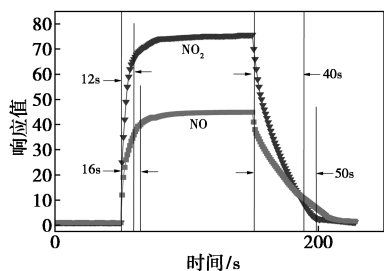


图 5 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO 及 NO₂ (体积分数均为 100×10^{-6}) 的响应-恢复曲线图

比,该气敏元件对气体的恢复时间略慢,对 NO₂ 和 NO 的恢复时间分别为 40s 和 50s。总体来看, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO_x 气体的响应恢复特性良好。

2.3.2 选择性分析

选择性是判断气敏性能的重要指标。在实验条件相同情况下,对 NO, NO₂, 甲烷 (CH₄), 二氯甲烷 (CH₂Cl₂), 甲醛 (HCHO), 一氧化碳 (CO) 和氨气 (NH₃) 的响应值进行测试,结果如图 6 所示。从图可以看出, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO₂ 检测效果最佳,响应值达到 75;对 NO 检测效果次之。因此该气敏元件具有较好的选择性,能够有效检测 NO_x 气体。

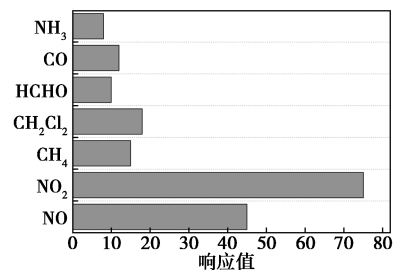


图 6 α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对不同气体的选择性

2.4 气敏机理研究

MoO₃ 为 n 型半导体氧化物材料,主要载流子为自由电子^[18]。当 MoO₃ 气敏传感器置于空气中时,空气中的氧分子吸附在 MoO₃ 纳米材料表面,并从 MoO₃ 导带中捕获电子,成为氧离子,反应方程式如下^[19]:



由于发生上述反应,载流子减少,因此气敏元件在空气中的电阻较大。当气敏元件置于被测气体 NO 或 NO₂ 气体环境中时,NO 或 NO₂ 与 MoO₃ 表面吸附的氧发生氧化还原反应,从而将捕获的电子释放回 MoO₃,导致气敏元件的电阻降低^[20]。

3 结论

利用 α -MoO₃ 纳米棒制备了气敏元件并研究了其对 NO, NO₂ 的气敏性能。SEM 分析表明制备的 α -MoO₃ 纳米材料为棒状结构,直径在 50~200nm 之间,长度几百纳米至几微米不等。XRD 分析证明制备的 α -MoO₃ 为正交相。气敏性能测试结果表明, α -MoO₃ 纳米棒气敏元件对 NO, NO₂ 的气敏性能优异,尤其对 NO₂ 气体检测效果最佳。最佳工作

温度下,对于体积分数为 100×10^{-6} 的 NO_2 气体,响应值达到 75,且该气敏元件具有快速的响应恢复特性和良好的选择性。

参考文献

- [1] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓度变化的相关性分析[J].环境科学,2007,28(4):4706-4711.
- [2] Marley N A, Gaffney J S, White R V, et al. Fast gas chromatography with luminol chemiluminescence detection for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate in the atmosphere[J]. Rev Sci Instrum, 2004, 75(11):4595-4605.
- [3] 曹玮.大气氮氧化物(NO_x)光解测量技术的应用开发[D].北京:北京大学,2013.
- [4] Zhang J, Wang S R, Wang Y M, et al. NO_2 sensing performance of SnO_2 hollow-sphere sensor [J]. Sens Actuat B Chem, 2009, 135(2):610-617.
- [5] Luisa P, Niko M, Christian V, et al. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics [J]. Appl Phys Rev, 2016, 3(2):02303.
- [6] 张清妍,周渠,彭姝迪,等.钴掺杂二氧化锡基氢气传感器气敏特性研究[J].传感技术学报,2017,30(9):1305-1309.
- [7] 段凌瑶,侯超逸,陈闯,等. ZnO 的水热合成及气敏性能研究[J].化工新型材料,2017,45(9):184-185.
- [8] Li P, Fan H Q. Porous In_2O_3 microstructures: hydrothermal synthesis and enhanced Cl_2 sensing performance[J]. Mater Sci Semiconduct Proc, 2015, 29(1):83-89.
- [9] Li X G, Li X X, Wang J, et al. Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO_2 microspheres [J]. Sens Actuators B Chem, 2015, 219: 158-163.
- [10] Yang S L, Wang Z, Hu Y M, et al. Defect-original room-temperature hydrogen sensing of MoO_3 nanoribbon: experimental and theoretical studies[J]. Sens Actuators B Chem, 2018, 260: 21-32.
- [11] Huang S P, Xiao Q, Zhou H, et al. Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers [J]. Alloys Compd, 2009, 486(1/2):24-26.
- [12] Vijay K T, Surender Duhan. A facile nanocasting synthesis of mesoporous Ag-doped SnO_2 nanostructures with enhanced humidity sensing performance [J]. Sens Actuators B Chem, 2016, 223:750-760.
- [13] Zhou Q, Ahmad U, El M S, et al. Fabrication and characterization of highly sensitive and selective sensors based on porous NiO nanodisks [J]. Sens Actuators B Chem, 2018, 259: 604-615.
- [14] Hussain S, Liu T M, Javed H S, et al. Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties [J]. Sens Actuators B Chem, 2017, 239:1243-1250.
- [15] Hashitha M, Munasinghe A, Dario Z, et al. Gold functionalized MoO_3 nanoflakes for gas sensing applications [J]. Sens Actuators B Chem, 2018, 269:331-339.
- [16] 肖绪锋,付星星,黄锐,等.Pt 修饰 MoO_3 纳米线的室温甲醛传感特性研究[J].电子元件与材料,2018,37(8):50-55.
- [17] Andreas T, Marco R, Sotitis E. Selective sensing of NH_3 by Si-doped α - MoO_3 for breath analysis [J]. Sens Actuators B Chem, 2016, 223:266-273.
- [18] Zhu L, Zeng W, Li Y Q, et al. Novel hollow MoO_3 cage structure and its gas sensing property [J]. Mater Lett, 2018, 229: 269-271.
- [19] Shen J L, Guo S J, Chen C, et al. Synthesis of Ni-doped α - MoO_3 nanolamella and their improved gas sensing properties [J]. Sens Actuators B Chem, 2017, 252:757-763.
- [20] 王彩红. Zn_2SnO_4 多面体的水热合成及气敏性能研究[J].化工新型材料,2018,46(2):190-192.

收稿日期:2019-01-08

修稿日期:2019-04-02

(上接第 116 页)

- [3] Magdalena Diak, Ewelina Grabowska, Adriana Zaleska. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of noble metal-modified TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets [J]. Applied Surface Science, 2015, 347:275-285.
- [4] Kong L N, Wang C H, Zheng H, et al. Defect-induced yellow color in Nb-doped TiO_2 and its impact on visible-light photocatalysis [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(29): 16623-16632.
- [5] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(5):1676-1680.
- [6] 聂龙辉,胡瑶,张旺喜. $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰 TiO_2-xC_x 光催化剂的制备及其可见光降解污染物性能 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(1):154-160.
- [7] 杨连利.焦磷酸钠改性累托石吸附处理含苯酚废水的研究 [J]. 新型化工材料, 2013, 41(4):154-156.
- [8] Huang Y, Ma X Y, Liang G Z, et al. Adsorption behavior of Cr (VI) on organic-modified rectorite [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138:187-193.
- [9] 李世迁.累托石基多功能复合水处理材料制备及性能研究 [D]. 武汉:武汉大学, 2011.

收稿日期:2017-12-14