

摘要：文章以钨酸钠和草酸为前驱体，采用水热法制备了新型花状 WO_3 纳米材料，花状结构为纳米片组装而成。以此材料作为敏感材料，在平面式的传感元件中进行了气敏性能测试。结果表明：花状 WO_3 对一氧化氮气体具有优异的气敏性能，检测极限达到 10×10^{-6} ，在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的工作温度， 100×10^{-6} 浓度下的最高灵敏度达到了 37，重复测试灵敏度保持性优异。此方法制备工艺方便，性能优异，说明该传感材料有望用于汽车尾气排放的检测。

关键词： WO_3 ；汽车尾气；灵敏度；检测

中图分类号：TP212

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2022)03-0001-05

收稿日期：2021-12-31

新型氧化钨气敏材料的制备及对一氧化氮气体检测的性能研究

杨赛^{*} 王嘉豪 窦晨 刘怡洋

中机科（北京）车辆检测工程研究院有限公司，北京 102100

0 前言

随着我国国民经济的快速发展，人民生活已经进入现代化工业时代，汽车逐渐普及。人类社会在不断飞速发展的同时，也给人们的生活环境带来了严重的污染。例如，随着汽车的逐步普及，汽车尾气的排放不仅污染环境，而且会严重危害人们健康^[1-3]。在机动车排放的尾气中，主要有 NO 和 NO_2 ，高浓度的氮氧化物气体会导致人体的中枢神经产生显著的危害，同时，这些废气也造成了一系列的如温室效应、大气污染等环境问题，而控制这些污染源的关键是能够快速准确地检测这类污染气体^[4-6]。

目前，我国汽车尾气的排放日渐严格，但是检测技术有待改进，例如：检测设备体积大，操作繁琐等问题。在此背景下，半导体气体传感器得到了快速的发展。气体传感器主要是在某一特定气体氛围下，将某种特定气体的类别或体积、浓度等信息，通过化学、物理转化为可读出的电信号的一种元件。气体传感器检测方式包括电压-电流曲线、电阻-温度曲线、热量-温度曲线等测试。目前研究及应用最为广泛的是半导

体氧化物气体传感器^[7-10]。半导体金属氧化物气体传感器拥有许多优点，包括灵敏度高、响应速度快、制作简易等，目前在气体传感器的应用中占据了主导。针对氮氧化物气体的检测，代表性的材料为 WO_3 。 WO_3 因钨离子价态可变导致其氧含量与氧缺陷随着环境因素变化而变化，使得其对二氧化氮、氨气、VOCs 等气体具有较高的灵敏度，尤其是对氮氧化物气体具有极好的气敏响应，是一种优异的汽车尾气检测传感材料^[11-13]。BAI S 等^[14] 采用水热合成法制备了棒状 WO_3 纳米材料，发现 WO_3 纳米棒对 NO 气体具有很好的气敏性能，在 10×10^{-6} 浓度下的响应达到 209，并且表现出了很好的选择性。SHARMA A 等^[15] 报道了一种 WO_3 基复合薄膜材料，发现该材料在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 NO_2 气体具有快速响应，而且检测极限可到 10×10^{-6} 。

WO_3 气敏材料的发展迅速，已经取得了很好的成果，但是在 NO 气体实际检测中还存在许多亟待解决的难题。包括低浓度检测、稳定性等问题。本文利用简单的水热反应方法，合成了一种由二维纳米片状组装成的 WO_3 材料，该材料整体为花状结构，同时对

NO 气体的敏感性能进行了系统的测试，发现该材料对 NO 具有很好的气敏性能。在 200 °C 工作温度下，对 10×10^{-6} 浓度的 NO 气体的灵敏度达到了 20，满足了实际应用需求，同时选择性较高，气敏线性响应度高，该材料有望用于汽车尾气排放的检测。

1 实验过程

1.1 样品的制备

原材料包括：钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、盐酸 (HCl)、草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。制备路线如下：将 0.1 mol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.25 mol 草酸混合到 100 mL 去离子水中。在持续搅拌下，将盐酸水溶液滴入上述透明溶液中，直到 pH 为 3，随后将反应液体注入到不锈钢水热反应釜中，体积为 50 mL。将反应釜放置干燥箱内，在保存温度 160 °C 进行反应，10 小时后，取出反应釜，得到淡黄色沉淀；然后，将沉淀取出，放置于离心管中，在离心机中将沉淀分离取出，并用去离子水和乙醇洗涤数次；最后，将沉淀物放置培养皿中，在 60 °C 的氛围下进行真空干燥，将其进一步研磨得到粉末材料。

1.2 气敏元件的制备

将上述制备的干燥粉末添加少量的聚乙二醇混合，利用无水乙醇将混合粉末调成糊状，均匀地涂覆在含有金电极的叉指电极表面；随后，将电极片在空气中风干后放置鼓风干燥箱内进行 100 °C 干燥，保持 2 小时，随炉自然冷却后取出；最后，将原件放置于气敏元件老化中进行老化，老化温度为 100 °C，时间保持 5 天。

1.3 材料结构及气敏性能表征

结构表征的设备为 X 射线衍射仪（日本理学 D/Max-1200 型），用于测试样品的晶相结构；扫描电子显微镜（日本电子 JSM-5510），用于对纳米粉体进行微观形貌分析。

气敏性能测试采用静态配气法，在北京中聚高科技科技有限公司 CGS-MT 测试分析系统中进行，图 1 为测试腔体。

测试负载电阻为 1 M Ω 。传感器的灵敏度计算公式为 $S=R_o/R_a$ ，其中， R_o 和 R_a 分别是传感元件在空气中和在 NO 气体氛围下的电阻值。传感元件的响应时间为响应曲线到达最高灵敏度的时间，恢复时

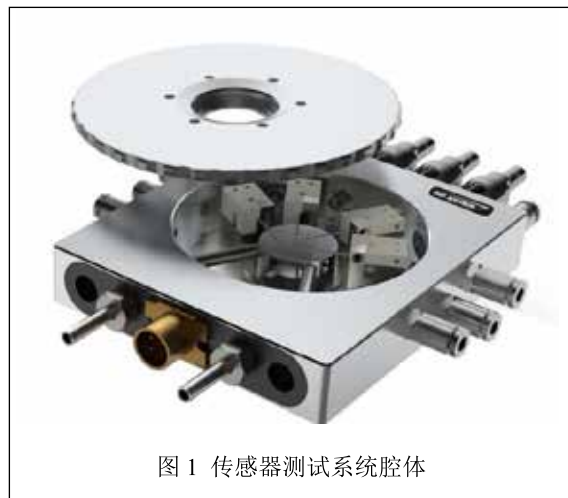


图 1 传感器测试系统腔体

间为从气体撤除后，恢复曲线开始恢复到最低灵敏度的时间。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

图 2 为样品的 XRD 衍射图谱。从图中可以看到，样品的整体图谱谱线光滑，峰形尖锐，背底几乎与标准卡片的基线吻合，图谱与卡片 JCPDS NO.33-1378 一致，所有衍射峰都很好地与六方相的 WO_3 一致；另一方面，强烈而尖锐的峰表明水热产物具有良好的结晶性。很明显，(001) 峰的强度高于标准峰的强度，这意味着六方 WO_3 的晶体沿着 c 轴优先生长。总体而言，样品晶体结晶度较好，几乎没有无定形、非晶态

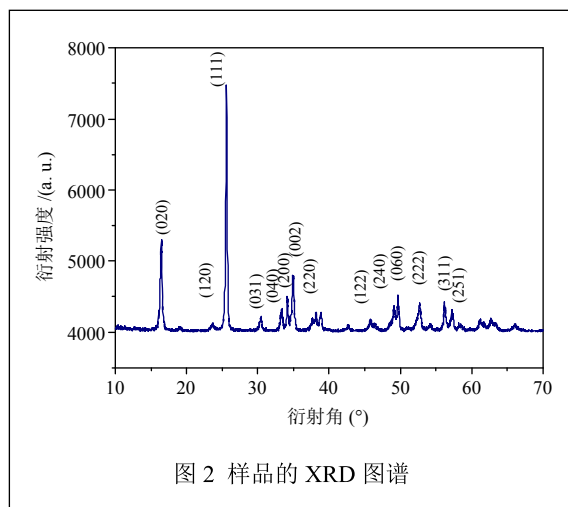
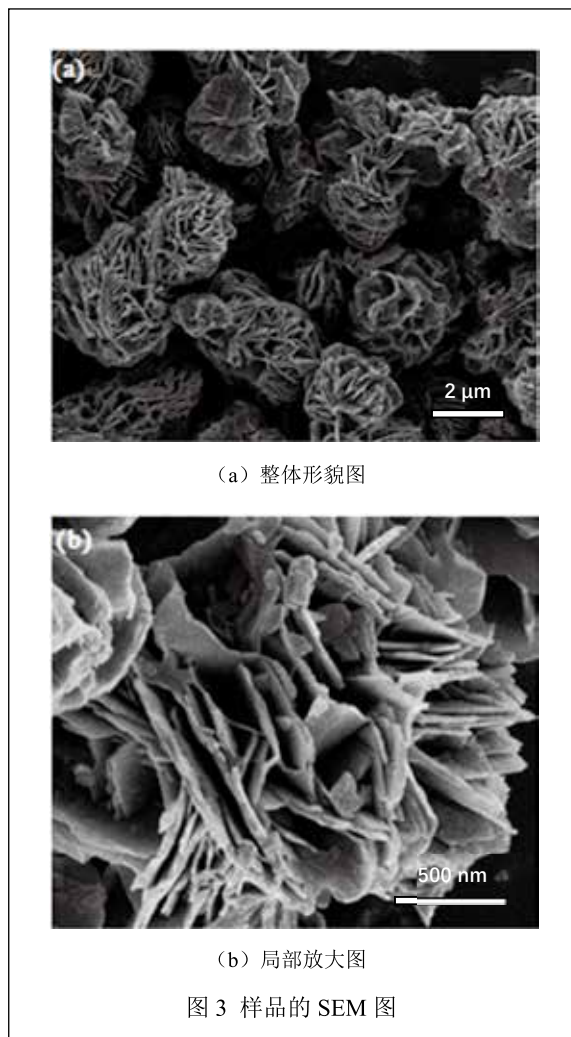


图 2 样品的 XRD 图谱

结构的存在。

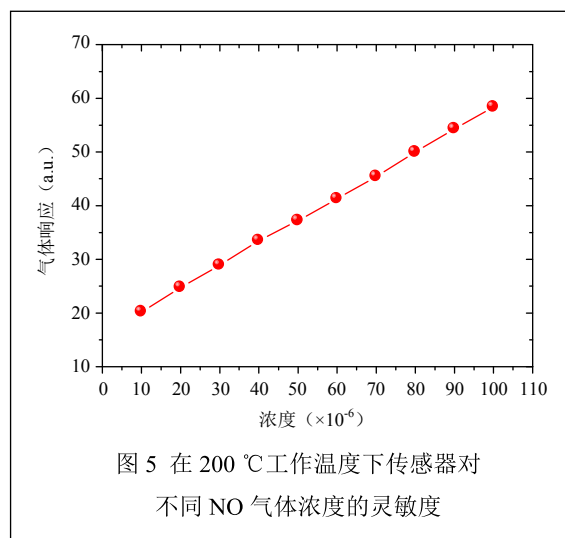
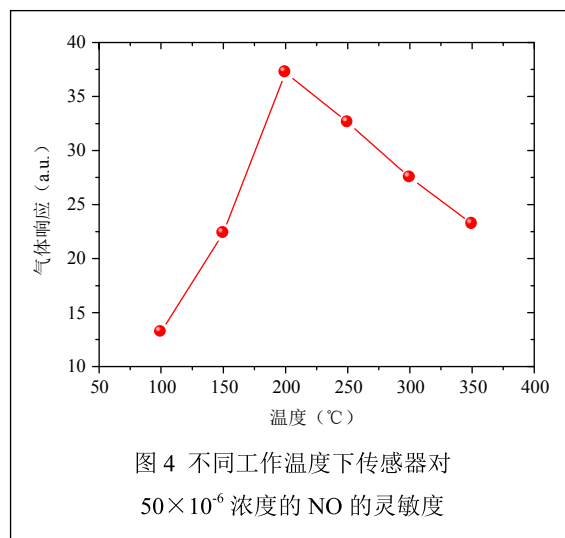
图3(a)显示了所制备样品的整体形态。显然,获得的样品具有平均尺寸为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的单分散微球,整体呈现出花状,花瓣为二维纳米片状构成。如图3(b)所示,花瓣呈现光滑表面,纳米片的厚度约为 $15\sim 30\ \text{nm}$ 。结果表明,当平均晶粒尺寸减小到 $20\ \text{nm}$ 时,传感器响应可以显著提高。当材料的晶粒尺寸小于或接近电子耗尽层的厚度时,传感器响应会显著增加,因为是整个粒子,而不仅仅是通过表面相互作用完全耗尽电子。 WO_3 纳米片的厚度小于 $20\ \text{nm}$,比电子耗尽层的厚度薄。此外,二维结构被认为是稳定的,它们可以有效地减轻纳米结构之间的强烈团聚,这将使得材料在气体检测中的显示出高灵敏度和快速响应。



2.2 气敏性能的测试

图4显示了 WO_3 纳米花在不同工作温度(浓度为 50×10^{-6})下对NO的响应。从图4可以看出,传感器在 $100\sim 350\ ^\circ\text{C}$ 的工作温度下,灵敏度先增加,后达到最大值37,然后随着温度的上升逐渐下降。由此,确定了最佳工作温度为 $200\ ^\circ\text{C}$ 。

为了进一步研究传感器在不同的气体浓度下的灵敏度,进行了在 $10\times 10^{-6}\sim 100\times 10^{-6}$ 浓度范围内的灵敏度测试,图5中显示了工作温度为 $200\ ^\circ\text{C}$ 下,传感器灵敏度随不同浓度NO气体的变化。如图5所示,在 $10\times 10^{-6}\sim 100\times 10^{-6}$ 之间气体浓度氛围下,气体响应显著增加,没有饱和迹象,而且灵敏度呈现很好的



线性响应, 探测极限浓度与 SHARMA A 等人报道的基本相同。另外, 可在传感器后期进行模式识别的算法, 进一步提高传感器的检测下限。

图 6 显示了传感器在工作温度为 200 °C, 气体浓度为 100×10^{-6} 下, 对气体的重复响应恢复曲线。当 NO 气体注入时, 电压急剧增加, 但当气体退出时, 电压又恢复到原来的状态。根据上述定义, WO_3 传感器的响应时间和恢复时间分别约为 3 s 和 5 s, 响应非常迅速, 而且在多次循环测试过程中, 灵敏度值基本不变, 稳定性优异。综上测试结果表明, 这种新型的 WO_3 纳米花灵敏度高, 响应和恢复快速, 稳定性良好, 表明 WO_3 纳米花是一种优异的 NO 气体传感材料, 有望用于汽车尾气排放的检测。

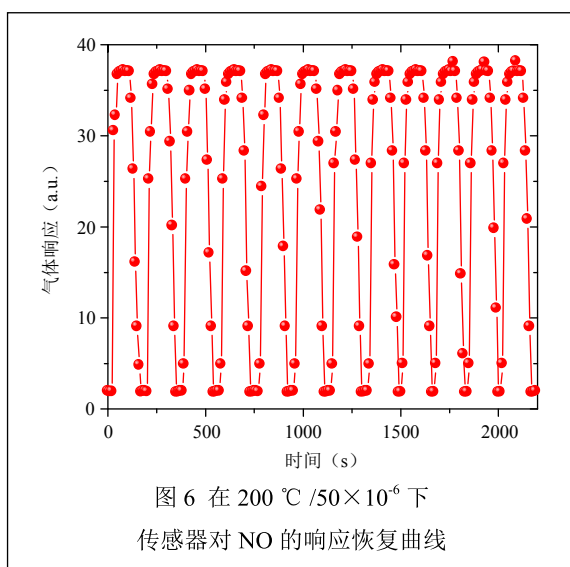


图 6 在 200 °C / 50×10^{-6} 下
传感器对 NO 的响应恢复曲线

WO_3 属于 n 型半导体, 在空气氛围下, WO_3 的表面和晶界上将产生氧吸附, 吸附氧分子会捕获其表面电子, 并转化为 O^{2-} 、 O_2^- 、 O^- 等, 从而在晶界表面形成电子耗尽层, 导致 WO_3 电导率下降。当 NO 气体进入时, NO 分子将被吸附氧氧化, 同时, 俘获的电子可以释放到 WO_3 表面, 电子耗尽层减弱, 传感器电阻降低。与传统纳米材料相比, 分级 WO_3 花状结构不仅可以提供更多的表面反应位点, 而且可以减少这些粒子的聚集; 另一方面, 随着尺寸的减小, 电子-空穴复合率增加, 导致激活到导带的电子减少, 因此, 该花状 WO_3 结构的纳米材料显示出了优异的气敏性能。

3 结束语

本文采用简单的水热法, 成功合成了新型 WO_3 纳米材料, 整体结构为分层花状, 花瓣由二维纳米片状构成, 厚度约为 15 ~ 30 nm。气敏测试结果表明, 花状 WO_3 纳米材料针对 NO 气体具有优异的气敏性能, 检测极限达到 10×10^{-6} , 在 200 °C 的工作温度, 100×10^{-6} 浓度下的最高灵敏度达到了 37, 在多次重复测试中, 响应恢复曲线保持一致, 稳定性优异。因此, 该材料制备方法简单低廉, 材料气敏性能优异, 因此有望用于汽车尾气排放的检测。

参考文献

- [1] 崔亮, 倪红, 戴春蓓, 等. 国五国六汽车尾气颗粒物的生态毒性分析 [J]. 环境科学学报, 2020(40): 1483-1490.
- [2] 程义斌, 金银龙, 刘迎春. 汽车尾气对人体健康的危害 [J]. 卫生研究, 2003(32): 504-507.
- [3] 王凡, 马梦蝶, 王曦, 等. 微纳米气液分散体系氧化脱除天然气汽车尾气中的复合污染物 [J]. 化工环保, 2021(41): 173-178.
- [4] 刘晟昊. 浅析汽车尾气的检测与防治 [J]. 汽车测试报告, 2021(5): 133-134.
- [5] 鱼涛, 张雪艳, 王艳华, 等. 气-液界面暴露汽车尾气致 BEAS-2B 细胞的毒性效应 [J]. 卫生研究, 2017(46): 689-694.
- [6] 陈建军, 王帅帅, 冯长根. 汽车尾气中 NO 的脱除方法 [J]. 化学通报, 2004(67): 656-660.
- [7] 江宇红, 陈桂珠. 汽车排放监测新技术研究 [J]. 中国环境检测, 2004(2): 24-27.
- [8] JI H C, ZENG W, LI Y Q. Facile synthesis of novel MoO_3 nanoflowers for high performance gas sensor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019(30): 6601-6607.
- [9] XU Y Z, ZENG W, LI Y Q. A novel seawave-like hierarchical WO_3 nanocomposite and its ammonia gas properties [J]. Materials Letters, 2019(248): 86-88.
- [10] ZHU L, ZENG W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017(267): 242-261.
- [11] 闫爱华, 李臻, 蔡小平, 等. 三氧化钨纳米材料在二氧化氮气敏传感器中的研究进展 [J]. 材料导报, 2015(29): 1-7.
- [12] SAADI L, LAMBERT-MAURIAT C, OISON V. Mechanism of NOx sensing on WO_3 surface: First principle calculations [J]. Applied Surface Science, 2014(293): 76-82.
- [13] 代甜甜, 邓赞红, 孟钢, 等. 桥连氧化钨纳米线的可控合成及气敏性质 [J]. 物理化学学报, 2021(37): 22-32.
- [14] BAI S, ZHANG K, LUO R. Low temperature hydrothermal synthesis of WO_3 nanorods and their sensing properties for

NO₂[J]. Journal of Material Chemistry, 2012(25): 12643-12650.
 [15] SHARMA A, TOMAR M, GUPTA V. WO₃ nanoclusters-SnO₂ film gas sensor heterostructure with enhanced response for NO₂[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013(176): 675-682.

Research on Preparation of a New Tungsten Oxide Gas Sensing Material and Its Performance in the Detection of Nitric Oxide Gas

YANG Sai*, WANG Jiahao, DOU Chen, LIU Yiyang
(Vehicle Testing Engineering Research Institute of China, Beijing 102100, China)

Abstract: In the paper, flower like WO₃ nano materials assembled from nano sheets were prepared by hydrothermal method using sodium tungstate and oxalic acid as precursors. Based on the material, a planar gas sensor was prepared, and its gas sensing performance was systematically tested. The results show that the flower like WO₃ nanomaterials show excellent gas sensing performance towards NO, the detection limit reaches 10×10^{-6} , the maximum sensitivity reaches 37 at the

working temperature of 200 °C and the concentration of 100×10^{-6} . Owing to excellent retention of repeated test sensitivity, indicating that the sensing material is expected to be used in the detection of automobile exhaust emission.

Key words: WO₃; automobile exhaust emission; sensitivity; detection

作者简介

杨赛: 中机科(北京)车辆检测工程研究院有限公司, 助理工程师, 研究方向为车辆排放与安全技术。

通信地址: 北京市延庆区东外大街 55 号

邮编: 102100

邮箱: 543546100@qq.com

王嘉豪: 中机科(北京)车辆检测工程研究院有限公司, 助理工程师, 研究方向为营运货车安全技术。

窦晨: 中机科(北京)车辆检测工程研究院有限公司, 助理工程师, 研究方向为营运货车安全技术。

刘怡洋: 中机科(北京)车辆检测工程研究院有限公司, 助理工程师, 研究方向为营运货车安全技术。