



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107831194 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201711029324.8

(22)申请日 2017.10.30

(71)申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)

(72)发明人 薛庆忠 熊雅 朱纵野 郭天超 李晖

(51)Int.Cl.

G01N 27/12(2006.01)

C01G 41/02(2006.01)

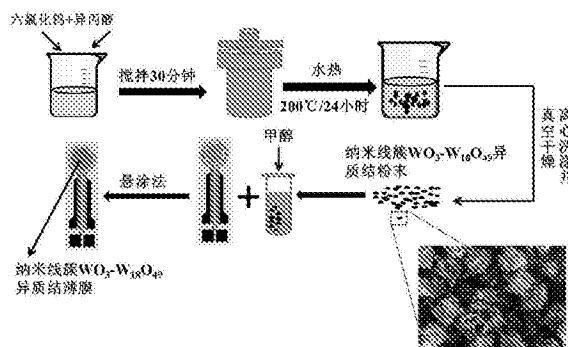
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种对氨气敏感的纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜

(57)摘要

本发明提供了一种可用于检测 $NH_3$ 的纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜的制备方法,属于气敏传感器技术领域。我们将六氯化钨与异丙醇混合,通过溶剂热法制备了纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结粉末,再通过悬涂法制备成薄膜器件,然后进行气敏测试。在所测温度范围内(100-300°C),该样品在250°C下对500ppm  $NH_3$ 的响应值高达23.3,响应/恢复时间为13秒/49秒。除此之外,该纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜还可检测大范围浓度的 $NH_3$ (2-1000ppm),且对 $NH_3$ 具有较高的选择性和稳定性。此传感器薄膜制备方法简单,原料成本低,材料膜性能优异,可重复性好,具有很好的应用价值和前景。



1. 一种对氨气敏感的纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜及其制备方法,其制备步骤包括:

(1) 将一定量的 $WCl_6$ 溶于适量的异丙醇,室温下持续搅拌30分钟;

(2) 将上述溶液倒入不锈钢反应釜中进行水热反应,水热条件为 $200^\circ C$ ,24小时;

(3) 将水热反应的产物在室温下冷却,然后分别用去离子水和无水乙醇进行多次离心洗涤,将离心后的样品在真空干燥箱中 $60^\circ C$ 干燥,得到 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 粉末;

(4) 取适量上述粉末溶于甲醇溶剂并超声2小时,接着用悬涂仪把溶液悬涂到印有铂电极的陶瓷片上,等膜完全干燥后,将其置于马弗炉中2小时,炉内温度设置为 $100^\circ C$ ,最后得到测试基片。

## 一种对氨气敏感的纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明属于气敏传感器技术领域,具体涉及一种纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜的制备及其对氨气的气敏性能研究。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于具备来源广泛、组分高度可调、在合适的pH值下化学性质稳定、导电性好、氧缺陷多等特征,氧化钨材料( $WO_{x-3}$ )逐渐受到广泛关注。在 $WO_{x-3}$ 材料中,氧空位为浅施主,有效改善了材料的电导、施主密度,增强了材料对气体(如 $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ )的吸附,因此, $WO_{x-3}$ 材料在气体探测领域前景诱人。 $W_{18}O_{49}$ ( $WO_{2.72}$ )是比较有代表性的一种 $WO_{x-3}$ 材料,由于 $W_{18}O_{49}$ 的禁带宽度较窄,另一方面 $W_{18}O_{49}$ 是 $WO_{x-3}$ 材料( $WO_{2.625}-WO_3$ )中氧缺陷含量最高的一种材料,这些性质使得 $W_{18}O_{49}$ 材料更广泛地应用于气体探测。

[0003] 然而,不可否认的是本征的 $W_{18}O_{49}$ 灵敏度较低,限制了其在高灵敏度探测方面的应用。迄今为止,为了提高 $W_{18}O_{49}$ 基传感器的灵敏度,科研工作者做了反复大量的尝试,归纳起来主要有三种:1)元素掺杂,如Ti-掺杂的 $W_{18}O_{49}$ (Sens. Actuators B:Chem., 2012, 162, 244), 2)贵金属修饰,如Pt-修饰的 $W_{18}O_{49}$ (Sens. Actuators B:Chem., 2011, 153, 354), 3)形成异质结,如 $W_{18}O_{49}@CuO$ 核@壳纳米棒(J. Alloys Compd., 2016, 673, 364),  $W_{18}O_{49}/TiO_2$ 异质结纳米线(Sens. Actuators B:Chem., 2017, 240, 477)。其中,通过构造异质结来提高气敏性能应用最为广泛。但是,值得一提的是目前制备异质结的方法都需要多步合成。通常,需要先合成第一组分,然后再和第二组分混合,或者需将两组分的前驱体不断混合至均匀,诸如此类方法不仅步骤繁琐,且可能引入潜在的污染。因此,如何实现一步法来制备异质结材料是目前科研工作者首先需要解决的问题。

[0004] 在本发明中,我们以六氯化钨( $WCl_6$ )为钨源,以异丙醇为溶剂,采用溶剂热法制备了纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结粉末,为了进行性能对比,我们以 $WCl_6$ 为钨源,以正丙醇为溶剂,同样采用溶剂热法制备了纳米纺锤形 $W_{18}O_{49}$ 粉末。然后利用悬涂法分别制备了 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜和 $W_{18}O_{49}$ 薄膜器件并用于 $NH_3$ 的检测。该纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结材料制备方法简单,原料成本低,可重复性好,相比纯 $W_{18}O_{49}$ ,基于该纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结的传感器对 $NH_3$ 的气敏性能有大幅度的提升,因而具有很好的应用价值和前景。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种检测 $NH_3$ 的异质结薄膜的制备方法。通过溶剂热法制备纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结粉末,再通过悬涂法制备成薄膜。该制备方法具有成本低廉、操作简单、方便快捷、所制备的产物气敏性能优异等特点。

[0006] 下面以 $WCl_6$ 为例简要说明本发明的实现过程。首先采用溶剂热法制备纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结粉末,将适量的该粉末和甲醇混合均匀后悬涂在叉指电极上,等膜干燥后将其置于马弗炉中,在 $100^\circ C$ 下处理2小时后取出,得到测试基片。该纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜可通过以下具体步骤实现:

- [0007] (1) 将一定量的 $WCl_6$ 溶于适量的异丙醇,室温下持续搅拌30分钟;
- [0008] (2) 将上述溶液倒入不锈钢反应釜中进行水热反应,水热条件为 $200^\circ\text{C}$ ,24小时;
- [0009] (3) 将水热反应的产物在室温下冷却,然后分别用去离子水和无水乙醇进行多次离心洗涤,将离心后的样品在真空干燥箱中 $60^\circ\text{C}$ 干燥,得到 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 粉末;
- [0010] (4) 取适量上述粉末溶于甲醇溶剂并超声2小时,接着用悬涂仪把溶液悬涂到印有铂电极的陶瓷片上,等膜完全干燥后,将其置于马弗炉中2小时,炉内温度设置为 $100^\circ\text{C}$ ,最后得到测试基片。
- [0011] 由上述过程即可获得纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜,将异丙醇换成正丙醇即可制得纳米纺锤形 $W_{18}O_{49}$ 薄膜。对比 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 工作条件,发现  $WO_3-W_{18}O_{49}$ 材料在 $250^\circ\text{C}$ 下对500ppm  $NH_3$ 的灵敏度最高,而 $W_{18}O_{49}$ 材料在 $200^\circ\text{C}$ 下对 500ppm  $NH_3$ 的灵敏度最高。 $250^\circ\text{C}$ 下, $WO_3-W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$ 材料对500ppm  $NH_3$ 的响应/恢复时间相差不大,分别为13秒/49秒和9秒/29秒。同时,通过研究 $250^\circ\text{C}$ 下两种材料对不同浓度 $NH_3$ (2-1000ppm)的响应,发现对于 $WO_3-W_{18}O_{49}$ ,随着 $NH_3$ 浓度的增加,传感器对  $NH_3$ 的灵敏度增加,在所测浓度范围内没出现饱和。而对于 $W_{18}O_{49}$ ,在测高浓度 $NH_3$ 时灵敏度开始饱和。除此之外,还发现 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对 $NH_3$ 的选择性较高,且稳定性较好。
- [0012] 本发明所提供的纳米线簇 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜的制备方法,可实现对 $NH_3$ 的高灵敏检测。该方法制备简单,原料成本低,可重复性好,具有很好的应用价值和前景。

## 附图说明

- [0013] 图1为 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 异质结薄膜器件的制备流程图。
- [0014] 图2(a)-(b)分别为不同温度下 $W_{18}O_{49}$ 和 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 的电阻随500ppm  $NH_3$ 通断气变化曲线图,图2(c)为两种材料对500ppm  $NH_3$ 的灵敏度随温度变化曲线图,图2(d)为 $250^\circ\text{C}$ 下两种材料的电阻随500ppm  $NH_3$ 通断气变化曲线图。
- [0015] 图3(a)为 $W_{18}O_{49}$ 和 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 的电阻随不同浓度 $NH_3$ 通断气变化曲线图(插图为两种材料的电阻随2ppm  $NH_3$ 通断气变化曲线图),图3(b)为相应的两种材料的灵敏度随 $NH_3$ 浓度变化曲线图(插图为两种材料的灵敏度随 $NH_3$ 浓度变化曲线的局部放大图)。
- [0016] 图4(a)为 $250^\circ\text{C}$ 条件下, $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对 $NH_3$ 的选择性测试图,图4(b)为 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对200ppm  $NH_3$ 的稳定性测试图。

## 具体实施方式

- [0017] 下面结合附图和实施例来详细描述本发明。
- [0018] 实施例1,将0.297克 $WCl_6$ 溶于50毫升异丙醇,室温下持续搅拌30分钟。然后将上述溶液倒入不锈钢反应釜中进行水热反应,水热条件为 $200^\circ\text{C}$ ,24小时。将水热反应的产物在室温下冷却,然后分别用去离子水和无水乙醇进行3次离心洗涤,将离心后的样品在真空干燥箱中 $60^\circ\text{C}$ 干燥,得到 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 粉末。取0.05克该粉末溶于2毫升甲醇溶剂并进行2小时的超声,接着用悬涂仪把溶液悬涂到印有铂电极的陶瓷片上,等膜完全干燥后,将其置于马弗炉中2小时,炉内温度设置为 $100^\circ\text{C}$ ,最后得到测试基片,该薄膜器件的制备流程图如图1所示。
- [0019] 图2(a)-(b)分别为 $100-300^\circ\text{C}$ 下, $W_{18}O_{49}$ 和 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 的电阻随500ppm  $NH_3$ 通断气变

化曲线图。对于 $W_{18}O_{49}$ ,出现了一个反常现象,即在 $250^{\circ}C$ 和 $300^{\circ}C$ 时,随着 $NH_3$ 的持续通入,材料的电阻先下降后增加,如图2(a)的虚线圈标记所示。对于两种材料而言,当测试温度较低时( $100^{\circ}C, 150^{\circ}C$ ),材料在规定的时间内无法恢复,当测试温度较高时( $T > 150^{\circ}C$ ),材料最后在空气中的稳态电阻高于基态电阻,如图2(a)-(b)所示。

[0020] 传感器灵敏度计算方法: $S = R_a/R_g$ 。其中, $R_a$ 为传感器在空气气氛下的电阻, $R_g$ 为传感器在特定氨浓度下的电阻。传感器的响应时间定义为:从与一定浓度的被测气体接触时开始,到阻值达到此浓度下稳态阻值的90%所需时间;恢复时间定义为:从与一定浓度的被测气体脱离时开始,到阻值恢复了变化阻值的90%所需时间。图2(c)为两种材料对500ppm  $NH_3$ 的灵敏度随温度变化曲线图, $WO_3-W_{18}O_{49}$ 材料在 $250^{\circ}C$ 下对 $NH_3$ 的灵敏度最高,为23.3,而 $W_{18}O_{49}$ 材料在 $200^{\circ}C$ 下对 $NH_3$ 的灵敏度最高,为7.77。图2(d)为 $250^{\circ}C$ 下两种材料的电阻随500ppm  $NH_3$ 通断气变化曲线图。可知 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$ 材料对500ppm  $NH_3$ 的响应/恢复时间相差不大,分别为13秒/49秒和9秒/29秒。

[0021] 图3(a)为 $W_{18}O_{49}$ 和 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 的电阻随不同浓度 $NH_3$ 通断气变化曲线图,插图为两种材料的电阻值随2ppm  $NH_3$ 通断气变化曲线图。由图可知, $WO_3-W_{18}O_{49}$ 材料即使对较低浓度的 $NH_3$ 也有较高的响应( $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对2ppm  $NH_3$ 的灵敏度为2.26,而 $W_{18}O_{49}$ 对2ppm  $NH_3$ 的灵敏度仅为1.48)。图3(b)为两种材料相应的灵敏度随 $NH_3$ 浓度变化曲线图,插图为两种材料的灵敏度随 $NH_3$ 浓度变化的局部放大图。由图可知,随着 $NH_3$ 浓度的增加, $WO_3-W_{18}O_{49}$ 传感器对 $NH_3$ 的灵敏度增加,在所测浓度范围内没出现饱和,而对于 $W_{18}O_{49}$ ,在测高浓度 $NH_3$ 时灵敏度开始饱和。

[0022] 同时,我们研究了 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对 $NH_3$ 的选择性,干扰气体包括二氧化碳、氢气、甲烷和乙醇,所有气体浓度均为500ppm,如图4(a)所示,可知 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对 $NH_3$ 的选择性较高。最后我们研究了 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对200ppm  $NH_3$ 的稳定性,我们以一个星期为周期,对 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 间歇性测试了7次,以此来评价材料的稳定性,如图4(b)所示。由结果可知,在不同时间点测得的灵敏度基本相同,故 $WO_3-W_{18}O_{49}$ 对 $NH_3$ 的稳定性较好。

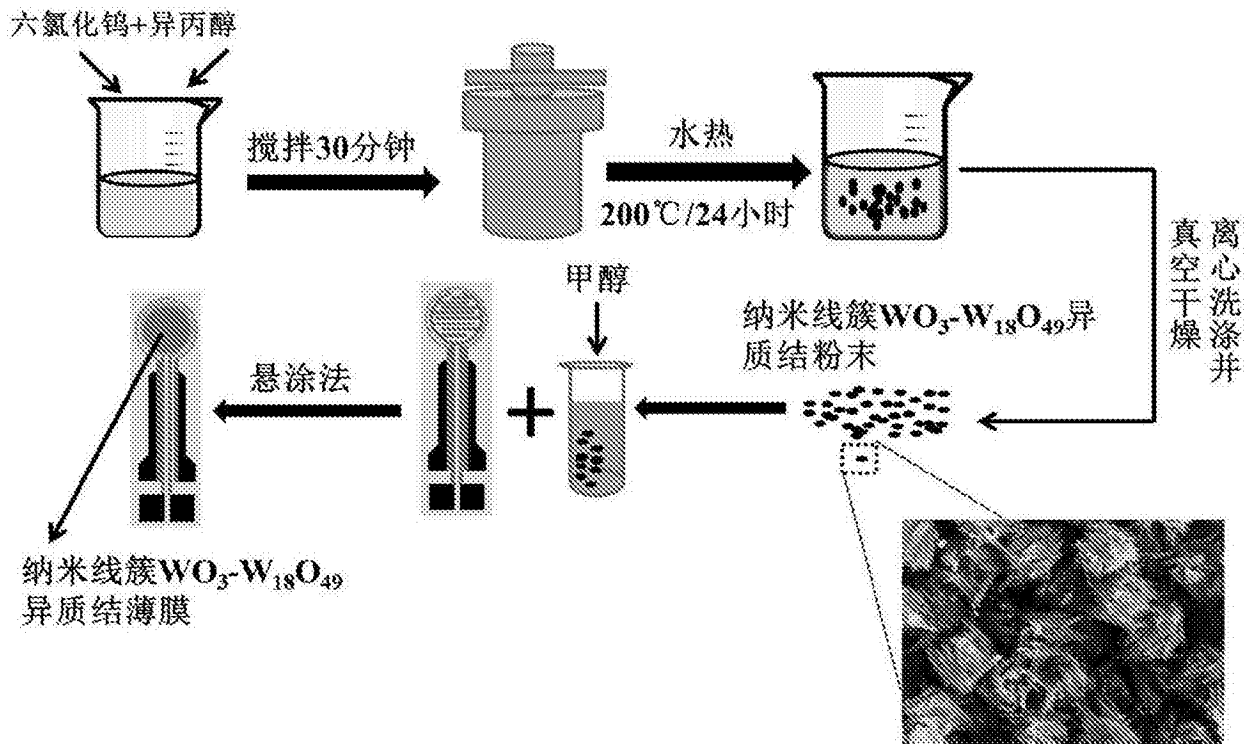


图1

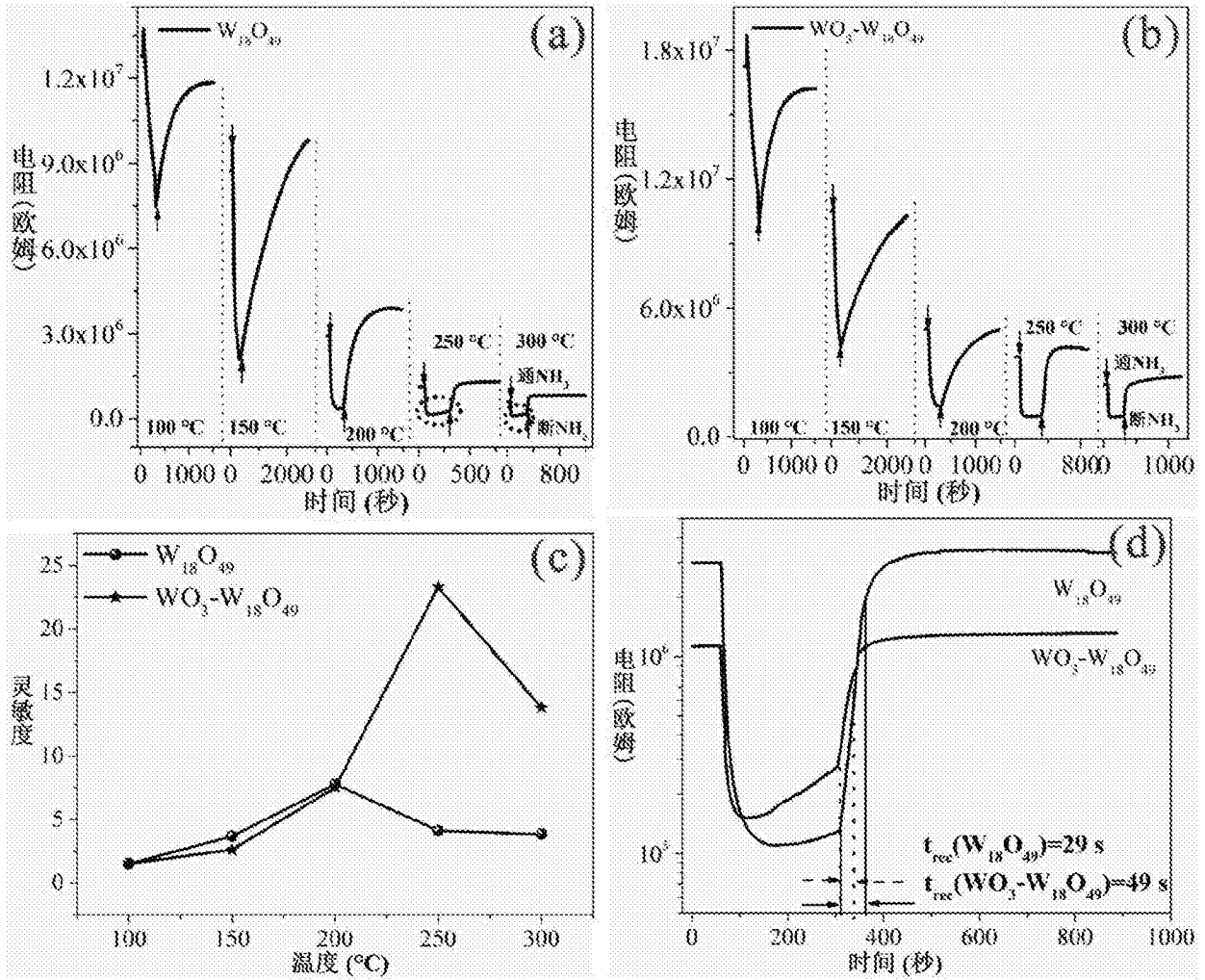


图2

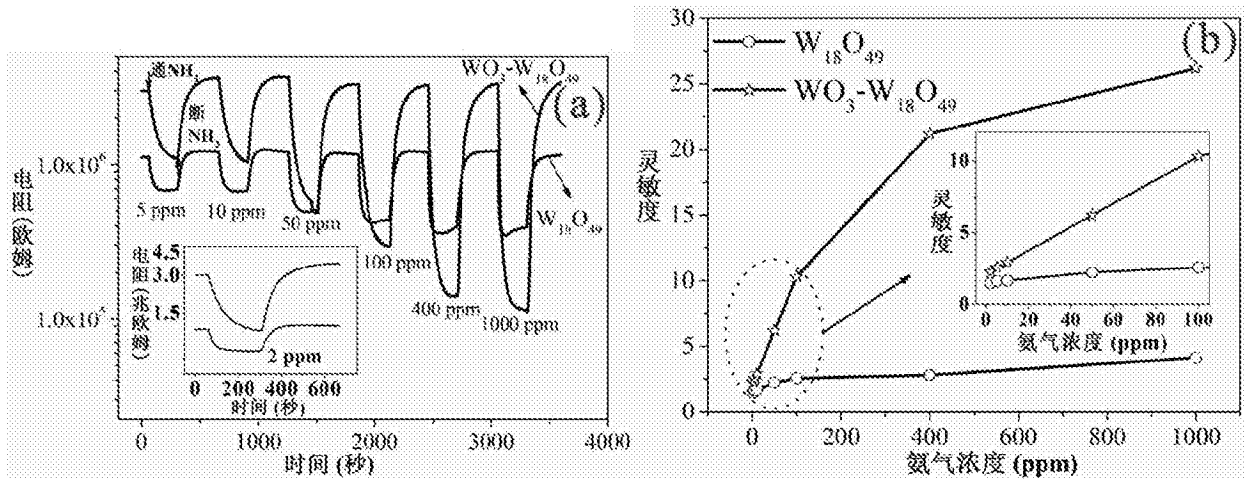


图3

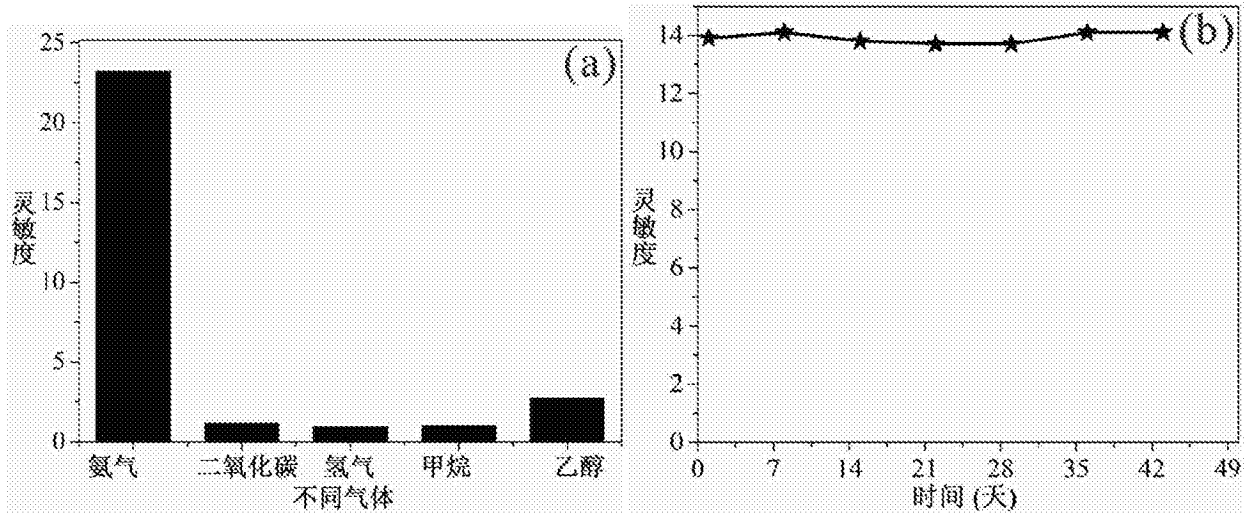


图4