

## Synthesis of $\text{WO}_3\text{-NiO}$ with Microemulsion and Its Sensing Properties to $\text{Cl}_2$ \*

WANG Weinan, LI Xiaowei, LIU Yinping, ZHAO Jing, YANG Tianlin, WANG Zhenyu, DU Yu, LU Geyu \*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:**  $\text{WO}_3\text{-NiO}$  was synthesized with microemulsion by using Triton X-100 as surfactant, n-hexanol as cosurfactant, cyclohexane as oil. The as-synthesized sample was characterized by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS), powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and nitrogen adsorption/desorption. The contrast sample with the same  $\text{WO}_3$  concentration was prepared by grinding the mixture of  $\text{WO}_3$  and NiO. The sensing properties of two samples for  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  were investigated. As a result, the two samples both showed p-type semiconducting properties, and the response of the gas sensor based on  $\text{WO}_3\text{-NiO}$  synthesized with microemulsion is much higher than the response of the sensing device based on  $\text{WO}_3\text{-NiO}$  synthesized with physical mixing.

**Key words:** gas sensors;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{WO}_3\text{-NiO}$ ; microemulsion

EEACC: 7230 doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2013.04.004

## $\text{WO}_3\text{-NiO}$ 复合氧化物的微乳法合成及其 $\text{Cl}_2$ 敏感特性 \*

王魏男, 李晓伟, 刘银萍, 赵靖, 杨天麟, 王振宇, 杜宇, 卢革宇 \*

(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子国家重点实验室吉林大学实验区, 长春 130012)

**摘要:** 采用 Triton X-100 为表面活性剂, 正己醇为助表面活性剂, 环己烷为油相配制微乳液, 利用微乳液体系制备了  $\text{WO}_3\text{-NiO}$  复合金属氧化物, 并对其进行了电感耦合等离子体质谱 (ICP MS)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及氮气吸附-脱附的表征。为了进行对比, 利用固相混合法制备了  $\text{WO}_3\text{-NiO}$  样品, 其  $\text{WO}_3$  含量与微乳法制备的样品相同。对比评价了两种复合氧化物对氯气的敏感特性, 发现其都呈现 P 型半导体特性, 在 250 °C 时, 微乳法制备的样品比固相混合法制备的样品的灵敏度高 100 倍。

**关键词:** 气体传感器;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{WO}_3\text{-NiO}$ ; 微乳法

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2013)04-0458-04

基于金属半导体氧化物的电导型气体传感器具有灵敏度高、响应恢复快、全固态、易于集成和低价格等优点, 因此一直是气体传感器的研究热点。迄今为止, 半导体氧化物型传感器在家庭燃气泄漏检测、室内环境监测和电子鼻等领域具有广泛应用, 除了氧传感器之外, 它是产销量最大的气体传感器。为了拓展半导体氧化物传感器在大气环境监测、微环境监测以及其他极低浓度检测等方面的应用, 需要从传感材料设计和制备入手, 通过半导体氧化物的介孔化、低维化和分等级结构化以及掺杂、表面修饰等改性技术提高传感材料的识别功能、转化功能和敏感体的利用效率, 从而增强传感器的灵敏度。半导体氧化物传感器的选择性和稳定性是制约其广泛应用的瓶颈<sup>[1]</sup>, 半导体氧化物的复合是提高选择性和稳定性的一种方法<sup>[2-7]</sup>, 因此, 近年来, 关于复合氧化物纳米材料的制备和性能研究,

新型敏感材料的开发正日益受到关注。

$\text{Cl}_2$  是工农业生产和日常生活中的常用气体, 它是许多有机物合成的工业原料, 还广泛应用于生活净水、消毒、漂白等, 然而由于  $\text{Cl}_2$  极强的毒性和氧化性又使其具有很大的危险性。为了检测环境中的微量  $\text{Cl}_2$ , 高性能氯气传感器越来越受到人们的关注。用于检测  $\text{Cl}_2$  的半导体氧化物有  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Nb-In}$  复合氧化物<sup>[9]</sup>等, 可以看到, 目前许多研究都致力于提高 n 型半导体氧化物对  $\text{Cl}_2$  的气敏特性, 而对 p 型半导体氧化物的研究相对较少。检测  $\text{Cl}_2$  时, n 型半导体氧化物的电阻会升高, 但是大电阻的检测比较困难, 所以 n 型半导体氧化物检测高浓度  $\text{Cl}_2$  并不十分理想。另一方面, p 型半导体氧化物与 n 型半导体氧化物相反, 在与  $\text{Cl}_2$  相互作用时电阻下降, 这对构建传感器的检测电路非常有益, 因此, 开发 p 型复合半导体氧化物气敏材料十分

项目来源: 国家自然科学基金项目 (61074172, 61074172, 21001051)

收稿日期: 2012-11-20 修改日期: 2013-02-27

必要。制备半导体氧化物的主要方法有:化学沉淀法<sup>[10]</sup>、磁控溅射法<sup>[11]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[12]</sup>、水热法<sup>[13]</sup>和微乳法<sup>[14-16]</sup>等,其中微乳法是近些年来被广泛采用的合成方法。微乳液由表面活性剂、助表面活性剂、油相和水相组成,与其他化学法相比,微乳法制备的颗粒不易团聚,大小可控和分散性好,而且工艺、设备简单,是一种具有潜在应用前景的纳米颗粒制备方法。

本文采用 Triton X-100 为表面活性剂、正己醇为助表面活性剂、环己烷为油相配制微乳液,利用该微乳液体系制备  $\text{WO}_3$ -NiO 复合金属氧化物(样品 1)。通过电感耦合等离子体质谱(ICP MS)测试样品 1 含  $\text{WO}_3$  的质量百分比为 21.7%。为了进行对照,利用固相研磨法制备具有相同比例的  $\text{WO}_3$ -NiO 复合金属氧化物(样品 2)。将两个样品分别制成气敏元件并对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  进行测试。结果表明,样品 1 呈现 p 型半导体特性,并在 250 °C 时显示出非常高的灵敏度( $S=545.4$ ),远大于样品 2( $S=4.8$ ),且对氯气具有比较好的选择性。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

将 0.165 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中,加入 6 mL 浓盐酸(质量分数 37%)进行沉淀反应,搅拌 30 min 后,用去离子水离心洗涤 3 次(10 000 转,10 min),得到  $\text{H}_2\text{WO}_4$  沉淀物备用。将 2.2 mL 氨水(质量分数 25%)溶于 12 mL 去离子水中,加入得到的  $\text{H}_2\text{WO}_4$  沉淀,并与 67 mL Triton X-100、40.4 mL 正己醇、112.5 mL 环己烷相混合,搅拌 1 h 得到微乳液 I。将 0.666 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 13.3 mL 去离子水中,与 67 mL Triton X-100、40.4 mL 正己醇、112.5 mL 环己烷相混合,搅拌 1 h 得到微乳液 II。把微乳液 II 以每秒两滴的速度滴加到微乳液 I 中,搅拌 3 h,用乙醇水溶液离心洗涤 6 次,在 60 °C 下烘干 16 h,并在马弗炉中以 1 °C/min 升至 500 °C,恒温 120 min,自然降温得到样品 1。为了进行对比,采用化学沉淀法分别合成  $\text{WO}_3$  和 NiO,并通过研磨的方法将  $\text{WO}_3$  和 NiO 混合得到样品 2,使其含  $\text{WO}_3$  量与样品 1 相同。

### 1.2 样品的表征

电感耦合等离子体质谱的测试采用 Perkin-Elmer 2400。样品的 XRD 测试是在 Rigaku X 射线仪( $\text{Cu-K}\alpha$  线, $\lambda=0.15406$  nm)上进行的。为了观察样品的形貌,SEM 测试在 JEOL JSM-7500F 扫描电子显微镜(15 kV)上进行。采用美国 Gemini XII 物理吸附仪测定样品在 77 K 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线,利用 BET 法测量比表面积。

### 1.3 气敏元件的制备、老化及评价

为了制作烧结型旁热式气敏元件,将制备的半导体氧化物与适量去离子水混合,在玛瑙研钵中研磨 2 h,呈糊状物,将其均匀涂于带有环状金电极的氧化铝陶瓷管上,并在 500 °C 下烧结 120 min,将镍铬合金丝穿入陶瓷管中作为加热丝,得到气敏元件,并在 200 °C 下老化 24 h。气敏元件的测试采用静态配气法,气敏元件的电阻由 HIOKI SM-8213 超绝缘计检测。元件对氧化性气体和还原性气体的灵敏度分别用  $S=R_0/R_g$  和  $S=R_g/R_0$  表示,其中  $R_0$ 、 $R_g$  分别为气敏元件在空气中和在被测气体中的电阻值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 ICP 测试

由于在制备样品 1 时,W 元素含量会有所损失,所以采用电感耦合等离子体质谱(ICP MS)对样品 1 进行测试,以确定其  $\text{WO}_3$  的含量,测试结果显示样品 1 中  $\text{WO}_3$  的质量百分比为 21.7%。样品 2 中  $\text{WO}_3$  的含量以此为依据,也定为质量百分比 21.7%,以用来对比。

### 2.2 样品的 XRD 测试

图 1(a)为样品 1 的 XRD 谱图,图 1(b)为 NiO 的标准谱图。可以看出样品 1 的 XRD 谱图与标准谱图(JCPDS 65-2901)吻合,其在  $2\theta=37.10^\circ$ 、 $43.10^\circ$ 、 $62.58^\circ$ 、 $75.04^\circ$  和  $79.02^\circ$  处的五个衍射峰分别对应 NiO 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,但并没发现  $\text{WO}_3$  的明显的特征峰。由于 ICP 的结果显示样品中有很高的含 W 量,所以推测  $\text{WO}_3$  以无定形态存在于样品 1 中。

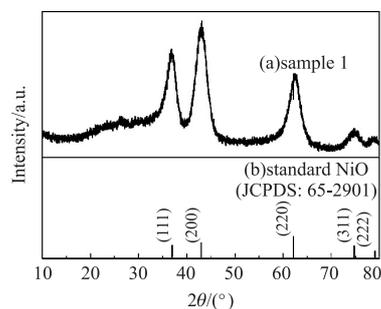
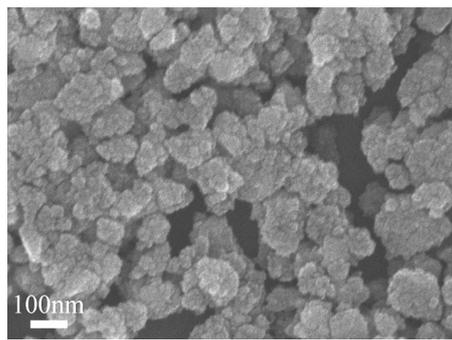


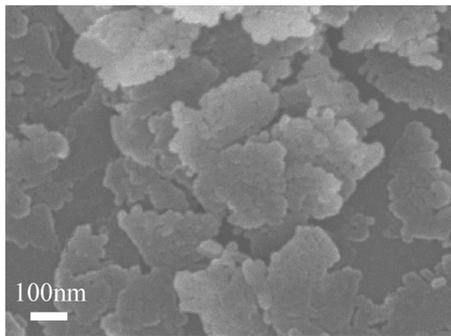
图 1 样品 1 的 XRD 谱图

### 2.3 样品的 SEM 测试

图 2(a)和图 2(b)分别为样品 1 和样品 2 的扫描电子显微镜照片,从照片上可以看出样品 1 是由直径约为 10 nm 的颗粒组成的团状聚集体,样品 2 是由直径约为 40 nm 的颗粒组成的片状的聚集体。微乳法制备的样品 1 有比较好的多孔性,样品 2 的团聚比较严重。



(a)样品1

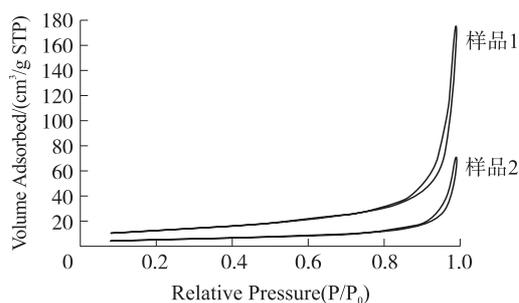


(b)样品2

图2 WO<sub>3</sub>-NiO的SEM照片

## 2.4 样品的氮气吸附脱附测试

半导体氧化物的比表面积是影响其气敏性能的重要因素。图3为样品1和样品2的氮气吸附-脱附曲线,样品1和样品2的BET比表面积分别为43.2 m<sup>2</sup>/g和18.5 m<sup>2</sup>/g。从图2可以看出,样品1的粒径较小且多孔性较好,所以样品1的比表面积大于样品2。

图3 WO<sub>3</sub>-NiO的氮气吸附-脱附曲线

## 2.5 气敏性能测试

图4给出了样品1和样品2对50×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>的灵敏度随工作温度的变化曲线,工作温度范围为100℃~400℃。样品1和样品2对待测气体都显示了P型半导体的特性,即遇到氧化性气体Cl<sub>2</sub>后,电阻值下降。样品1和样品2对50×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>的最佳工作温度都为250℃,在最佳工作温度下,样品1对50×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>的灵敏度达到了545.4,而样品2的灵敏度仅为4.8,远低于样品1。

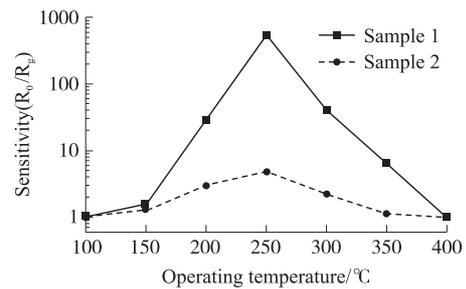
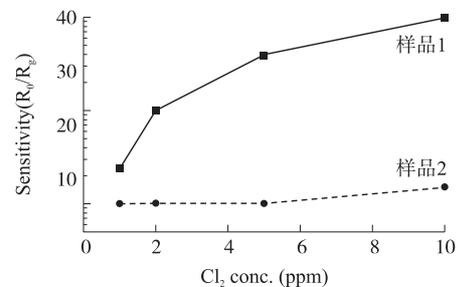
图4 样品1和样品2对50×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>的灵敏度随工作温度变化曲线

图5显示了两种样品的灵敏度随Cl<sub>2</sub>浓度的变化。用微乳法制备的样品对1×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>的灵敏度为2.4,而用固相混合法制备的样品对5×10<sup>-6</sup> Cl<sub>2</sub>已经没有了响应。

图5 元件灵敏度随Cl<sub>2</sub>浓度的变化曲线

一方面,用微乳法制备的样品1具有比较小的粒径和较好的多孔性,使其比表面积比较大,可以提供较多的与Cl<sub>2</sub>进行表面反应的活性位点。同时,多孔性提高了待测气体的渗透性,待测气体分子可以大量吸附,使气敏材料与待测气体接触、反应的机会增加,所以样品1对Cl<sub>2</sub>的灵敏度高于样品2。

另一方面,金属氧化物表面吸附的水分子会解离吸附成羟基,这种表面羟基的存在将作为酸或碱在表面吸附和催化反应中具有重要作用。如酸性氧化物WO<sub>3</sub>易与空气中的水分子发生作用形成W<sub>lat</sub>-OH, W<sub>lat</sub>-OH进一步解离:W-OH→W-O<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>起到酸中心催化作用。碱性氧化物NiO易与空气中的水分子发生作用形成Ni<sub>lat</sub>-OH, Ni<sub>lat</sub>-OH发生解离Ni-OH→Ni<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>起到碱中心催化作用。Ni-W-O气敏材料体系中同时存在酸中心和碱中心,所以NiO与WO<sub>3</sub>的相互催化作用促进气体在材料表面的氧化还原反应,使得电子浓度得失量显著增加,从而使材料表现出较好的气敏特性<sup>[17]</sup>。由于微乳法合成的样品1中NiO和WO<sub>3</sub>可以实现纳米尺寸上的混合,可以更好的发挥酸中心催化作用与碱中心催化作用,从而使样品1对Cl<sub>2</sub>的灵敏度得到显著地提升。

图6给出了样品1和样品2在250℃下对

$50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的响应-恢复特性曲线, 其中样品 1 对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的响应时间为 15 s, 恢复时间为 220 s, 样品 2 对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的响应时间为 7 s, 恢复时间为 34 s。

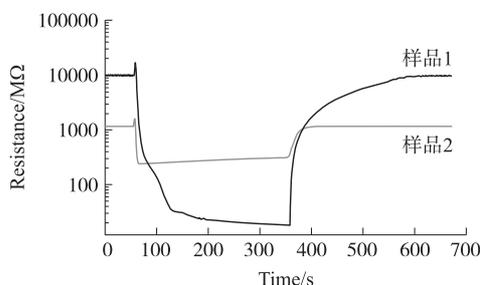


图6  $\text{WO}_3$ -NiO 对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的响应-恢复曲线

图7显示了样品1和样品2在250℃下对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$ ,  $100 \times 10^{-6}$   $\text{NO}_2$ ,  $100 \times 10^{-6}$   $\text{H}_2\text{S}$ ,  $100 \times 10^{-6}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $500 \times 10^{-6}$   $\text{NH}_3$  和  $1000 \times 10^{-6}$   $\text{H}_2$  的灵敏度。样品1对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的灵敏度是对  $100 \times 10^{-6}$   $\text{NO}_2$  的灵敏度的5倍。样品1对  $\text{Cl}_2$  显示了比较好的选择性。

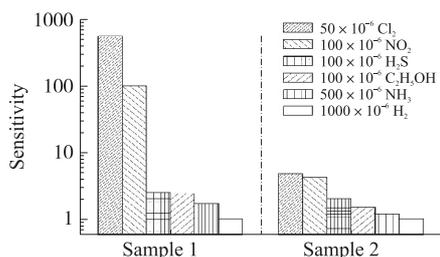


图7 250℃下样品1和样品2对6种不同浓度气体的灵敏度

### 3 结束语

用微乳法合成  $\text{WO}_3$ -NiO 复合氧化物, 其中  $\text{WO}_3$  的质量百分比为 21.7%, 用化学沉淀法制备了  $\text{WO}_3$  和 NiO 并通过研磨的方法将  $\text{WO}_3$  和 NiO 混合, 使其含  $\text{WO}_3$  量与用微乳法制备的样品相同。用所制备材料构筑了旁热式气敏元件, 对其进行气敏测试, 微乳法制备的材料在 250℃下对  $50 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}_2$  的灵敏度达到了 545.4, 高于物理研磨方法制备的材料两个数量

级, 同时其对  $\text{Cl}_2$  也具有比较好的选择性, 指出了用 p 型复合氧化物材料测试  $\text{Cl}_2$  的可能性。

### 参考文献:

- [1] 赵义芬, 赵鹤云, 吴兴惠. 金属氧化物半导体气敏材料的研究进展[J]. 传感器世界, 2009(1): 6-20.
- [2] 刘元隆, 吴跃辉, 吴小琴, 等. Sn-Zn-Cu 复合氧化物气敏元件的制备与性能[J]. 传感器技术, 2005, 24(9): 40-42.
- [3] 王中长, 刘天模, 于龙, 等. 高纯纳米  $\text{ZnSO}_3$  气敏材料的制备及气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1555-1559.
- [4] 张焕林, 吴兴惠. 偏锡酸锌气敏材料敏感机理的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 549-550.
- [5] 张天舒, 沈瑜生, 晋传贵.  $\text{ZnSnO}_3$  陶瓷材料器皿特性与导电机理[J]. 应用化学, 1994, 11(2): 31-34.
- [6] 来五星, 王聪, 李晓平, 等. 一种检测乙醇浓度的气敏传感器的制作[J]. 仪表技术与传感器, 2006(9): 8-9.
- [7] 刘凤敏, 钟铁钢, 梁喜双, 等.  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  气敏材料的共沉淀法制备及其氧化物掺杂改性[J]. 仪表技术与传感器, 2009(增): 105-106.
- [8] 乌晓梅, 李丽, 李军亮, 等. 氯气传感器的研究[J]. 化学传感器, 2003, 23(1): 11-16.
- [9] 钟铁钢, 梁喜双, 刘凤敏, 等. Nb-In 复合氧化物氯气传感器的研制[J]. 传感技术学报, 2007, 20(10): 2155-2158.
- [10] Khoshhesab Z M, Sarfaraz M. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Chemical Precipitation Method [J]. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2010, 40: 700-3.
- [11] Hotovy I, Huran J, Spiess L. Characterization of Sputtered NiO Films Using XRD and AFM [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 2609-12.
- [12] 薛严冰, 唐祯安. 温湿度对  $\text{SnO}_2$  基 CO 气体传感器敏感特性的影响[J]. 传感技术学报, 2011, 24(6): 793-798.
- [13] 刘伟, 宋玉哲, 喇培清, 等.  $\text{SnO}_2$  纳米粉体的水热制备及其气敏性能研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(2): 183-186.
- [14] Chen L Y, Bai S L, Zhou G J, et al. Synthesis of  $\text{ZnO-SnO}_2$  Nanocomposites by Microemulsion and Sensing Properties for  $\text{NO}_2$  [J]. Sensors and Actuators B, 2008, 134: 360-366.
- [15] Sang K L, Sung H H, Soonhyun K, et al. Preparation of ZnO Nanorods by Microemulsion Synthesis and Their Application as a CO Gas Sensor [J]. Sensors and Actuators B, 2011, 160: 94-98.
- [16] Tangi A, Fabien G, Stéphane M, et al. Functional Silica Nanoparticles Synthesized by Water-in-Oil Microemulsion Processes [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2010, 341: 201-208.
- [17] 赵晓华, 安娜, 姜向东, 等.  $\text{WO}_3$  掺杂 NiO 的气敏性能研究 [J]. 传感器与微系统, 2008, 27: 58-60.



王魏男(1987-), 男, 2010年7月于吉林大学获得学士学位, 现为吉林大学电子科学与工程学院硕士研究生, 主要研究方向为氧化半导体型气体传感器, 3097425www@sogou.com;



卢革宇(1963-), 男, 教授、博士生导师, 2006年度国家杰出青年科学基金获得者、首届唐敖庆特聘教授、吉林大学学术委员会委员、信息学部学术委员会主任委员, 吉林大学电子科学与工程学院学术委员会主任委员, luy@jlu.edu.cn。