

不同形貌MoO₃气体传感器的制备及对丙酮的气敏性能研究

曹欢欢

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

本研究采用水热法, 以钼酸钠和钼酸铵为钼源, 双氧水、盐酸两种不同介质分别制备了纳米带状和纳米片状MoO₃。通过XRD, SEM表征和两种不同形貌MoO₃对100 ppm丙酮的气敏性能测试显示两种形状的MoO₃气体传感器的结晶度和纯度都比较高。纳米带状MoO₃长约数10微米, 宽约165 nm。对丙酮的响应是2.84, 最佳工作温度是320°C, 响应-恢复时间为9 s/46 s。纳米片状MoO₃长约1.471 μm, 宽约为2.266 μm, 厚度约为300 nm。对丙酮的响应是2.97, 最佳工作温度是360°C, 响应-恢复时间为13 s/98 s。综合比较纳米带形状的MoO₃对丙酮有更好的性能, 更适合制作丙酮传感器。

关键词

金属半导体氧化物, 水热法, 丙酮, MoO₃, 气体传感器

Preparation of MoO₃ Gas Sensors with Different Morphologies and Study on Gas Sensitivity to Acetone

Huanhuan Cao

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In this study, nano-strips and nano-flakes MoO₃ were prepared by hydrothermal method using sodium molybdate and ammonium molybdate as molybdenum sources, hydrogen peroxide and hy-

drochloric acid as different media. Through XRD, SEM characterization and gas sensitive performance test of two different morphologies of MoO₃ on 100 ppm acetone, the crystallinity and purity of the three shapes of MoO₃ gas sensors are relatively high. The nano-strip MoO₃ is about tens of microns long and 165 nm wide. The response to acetone is 2.84, the optimal operating temperature is 320°C, and the response-recovery time is 9 s/46 s. The nano-flake MoO₃ is about 1.471 μm long, 2.266 μm wide and 300 nm thick. The response to acetone is 2.97, the optimal operating temperature is 360°C, and the response-recovery time is 13 s/98 s. MoO₃ with the shape of nano-strips has better performance against acetone and is more suitable for making acetone sensor.

Keywords

Metal Semiconductor Oxide, Hydrothermal Method, Acetone, MoO₃, Gas Sensor

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近几十年来, 工业和交通运输等领域的迅速发展导致了大气污染的加剧, 环境问题日益成为全球关注的焦点[1]。气体传感器作为环境监测的关键装置, 能够帮助监测和检测有毒气体和污染物的排放情况, 为环境保护和可持续发展提供支持。随着人类对环境保护意识的增强, 各国政府对环境问题的法规和标准也日益严格, 使得气体传感器在环境监测领域的应用得到了广泛推广[2]。因此, 气体传感器在建立环境物联网中发挥着越来越重要的作用, 在许多领域都具有不可替代的地位。

气体传感器作为一种重要的检测技术, 在环境监测、工业安全和医疗诊断等领域发挥着关键作用。随着社会的发展和人们对健康与环境的日益关注, 对于高性能、高灵敏度的气体传感器的需求不断增加[3]。在这样的背景下, 金属氧化物半导体材料因其优良的敏感性、稳定性和可调性, 成为气体传感器领域的研究热点之一。

三氧化钼(MoO₃)是一种具有宽禁带(3.2 eV)的 N 型金属氧化物半导体, 固体粉末在室温下呈浅灰色或浅黄色, 其分子量为 143.96, 熔点为 795°C, 可溶于浓硝酸、浓盐酸、氨水、烧碱等, 微溶于水。MoO₃ 可分为 α-MoO₃、β-MoO₃、h-MoO₃, 分别正交相、单斜相和六方相[4]。这三种相中正交相最稳定。MoO₃ 采用变形八面体[MoO₆]构成的层状结构, 层与层之间通过范德华力结合。作为常见的金属氧化物半导体气敏材料, MoO₃ 具有低成本、高稳定性、催化活性大等优点[5]。改善 MoO₃ 的气敏性能可以通过调节其自身的导电性, 如禁带宽度、功函数等[6]。通过调控 MoO₃ 的微观形貌, 如制备片状、棒状、球状 MoO₃ 等来增大材料的比表面积和控制孔隙结构。此外, MoO₃ 的独特层状结构有利于修饰和掺杂等方法的进行。

临床研究发现, 糖尿病人呼出气体中的丙酮浓度超过 1.8 ppm, 而健康人则低于 0.9 ppm。而呼出气体中的丙酮浓度与血糖水平直接相关[7]。因此, 开发低成本、超灵敏、易于制造的丙酮传感器势在必行。近年来, 许多研究人员尝试开发基于 MoO₃ 的气体传感器来检测丙酮气体。例如, Jinniu Zhang 等人利用静电纺丝制备了具有不同 Mo/W 摩尔比的多孔双金属 Mo-W 氧化物(MoO₃-WO₃)纳米纤维[8]。Mo/W 摩尔比为 6%的纳米纤维表现出最佳的传感性能, 在 375°C 下对 100 ppm 丙酮的响应最高, 达到 26.5 [9]。Liang S 等人采用反相微乳液法制备了平均粒径为 33 nm 的超细 α-Fe₂O₃-MoO₃ 纳米颗粒, 在 340°C 下对 200 ppm 丙酮的响应达到 3.2 [10]。Xu 等人制备了 MoO₃@NiO 纳米带, 直径约为 400 nm, 在 350°C 的最

佳工作温度下, 丙酮浓度为 20.3 至 100 ppm, 具有显著的响应[11]。尽管之前的许多研究已经取得了重大进展, 但这些丙酮传感器仍然面临着工作温度高导致功耗大、响应恢复时间慢等挑战。因此, 还需要进一步降低 MoO_3 丙酮传感器的工作温度。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

去离子水、无水乙醇、二水合钼酸钠、四水钼酸铵、丙酮、过氧化氢 30%、盐酸, 以上药品均为分析纯等级无需进行下一步提纯, 实验所需的去离子水均为实验室仪器所制备。

2.2. MoO_3 纳米带的制备

称取 1.5 g 二水合钼酸钠溶于 25 mL 去离子水中, 放在磁力搅拌器上搅拌 1 h, 再加入物质的量浓度为 6 mol/L 的稀盐酸至溶液的 $\text{PH} = 1$, 将混合溶液搅拌均匀至溶液呈显淡黄色。把上述混合溶液放入不锈钢高压反应釜中 180°C 下加热反应 12 h, 待反应完全后得到浅绿色沉淀 MoO_3 , 用去离子水离心三次, 再用无水乙醇离心三次, 离心完成后得到干净的蓝绿色沉淀, 然后把离心管口用锡纸包紧并扎上小孔后放在恒温干燥箱中 60°C 下干燥 5 h 得到浅黄色 MoO_3 粉末。实验流程图如图 1。

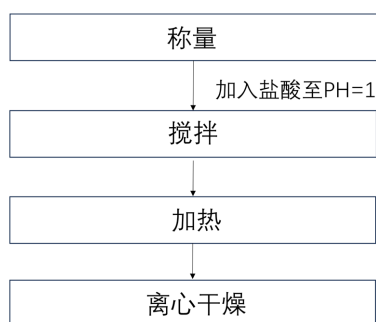


Figure 1. Preparation process diagram of MoO_3 nanoribbons

图 1. MoO_3 纳米带的制备流程图

2.3. MoO_3 纳米片的制备

称取 8.8 g 四水钼酸铵 500°C 煅烧 2 h 得到浅绿色 7.1 g MoO_3 粉末, 通过脱水反应将四水钼酸铵中的结晶水去除, 得到了 MoO_3 的粉末。将煅烧后的粉末加入到 10 mL 去离子水和 4 mL 浓度为 30% 的 H_2O_2 中, 形成混合溶液放在磁力搅拌器上搅拌 1 h 成黄色不透明溶液。随后将混合溶液转移至高压釜中 160°C 加热 24 h, 用去离子水和无水乙醇分别离心三次, 得到干净的蓝绿色沉淀, 然后把离心管口用锡纸包紧并扎上小孔后放在恒温干燥箱中 70°C 下干燥 2 h 得到浅蓝色粉末 MoO_3 。制备流程图如图 2。

2.4. 传感器的制备

采用旁热式器件作为气体传感器。该旁热式器件由黑色底座、六个引脚、一对金(Au)电极、Ni-Cr 合金加热丝、Pt 线、陶瓷管和敏感材料七部分构成。其中黑色底座由耐高温、耐腐蚀的陶瓷材料制成。这种材料能够承受传感器工作时的高温环境, 并且具有良好的机械强度和化学稳定性, 适合用于传感器的封装和保护。这样的底座材料有助于确保传感器在各种工作条件下的稳定性和长期可靠性。Au 电极的内径是 0.8 mm, 长度是 4 mm, 外径为 1.2 mm。在实际操作中首先将陶瓷管上的四根 Pt 线用电烙铁和锡丝焊接到底座的引脚上, 然后用镊子夹住 Ni-Cr 合金加热丝穿过陶瓷管, 尽可能使加热丝中间弯曲的部分

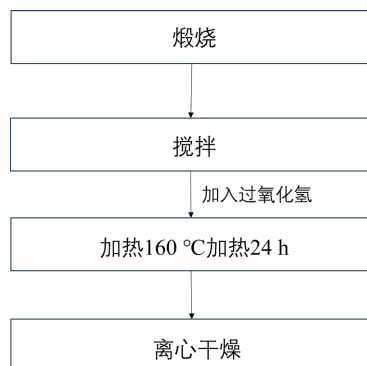


Figure 2. Preparation process diagram of MoO₃ nanosheets

图 2. MoO₃ 纳米片的制备流程图

在陶瓷管的正中间, 这样传感材料才会受热均匀, 接着把加热丝裸漏在陶瓷管外部的两端也焊在底座上。将制备好的 MoO₃ 粉末样品放在研钵中碾压细腻后将粉末样品与适量去离子水混合均匀得到浓稠的浆液, 取一只干净的小刷子把浆液涂覆在陶瓷管外表面上并完全覆盖 Au 电极, 形成厚度约 25 μm 的气敏层。涂覆好后将传感器放在烘箱中 60°C 干燥一会儿等待测试。整个气敏性能测试在 CGS-8 智能气敏分析测试系统上进行。最初, 气体传感器被放置在一个开放的参考玻璃容器中, 当电阻稳定在测试温度时, 将其迅速移动到另一个装有测试气体的玻璃容器中。在还原性气体气氛中电阻继续增大直至稳定时, 将其迅速转移到参考玻璃容器中。同时, 测试系统记录了其电阻的变化。用微注射器将目标气体溶液注入 1 L 玻璃容器中。注射量按公式(1-1)校准:

$$Q = \frac{V \times C \times M}{22.4 \times d \times \rho \times 10^9} \quad (1-1)$$

式中, Q 为适宜的液体体积(mL); V 为测试瓶容积(mL); C 为分布气体浓度, 单位为 ppm; M 为物质的分子量, 单位为 g/mol; D 为液体纯度(%), ρ 为液体密度(g/cm³)。

3. XRD 表征和电镜测试

3.1. MoO₃ 纳米带的形态与结构特征

图 3 展示了通过以盐酸为介质制备的 MoO₃ 纳米带的扫描电子显微镜(SEM)图谱。从图中可以清晰地

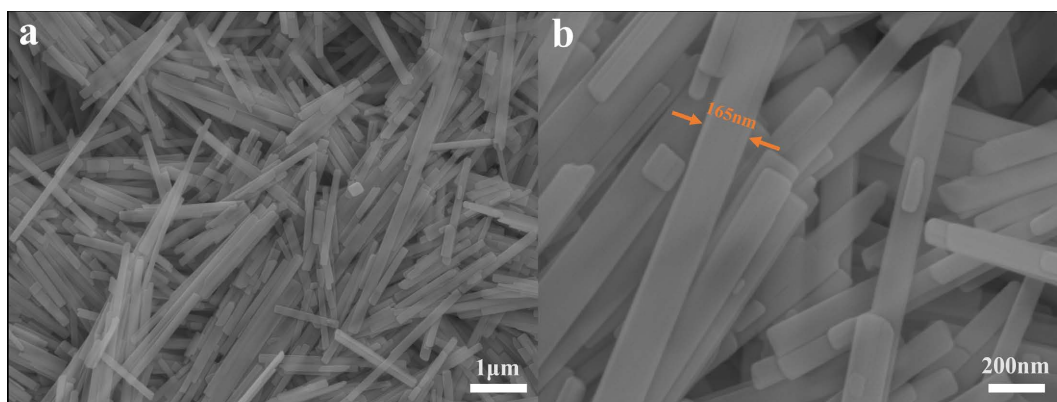


Figure 3. SEM image of MoO₃ nano-strips

图 3. MoO₃ 纳米带的 SEM 图像

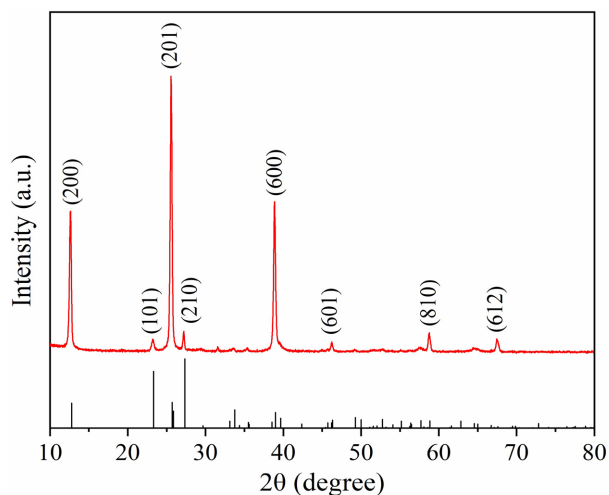


Figure 4. XRD image of MoO₃ nano-strips

图 4. MoO₃ 纳米带的 XRD 图像

观察到纳米带呈现出均匀分布的一维形态，其长度约为数十微米，而宽度则大约为 165 nm 左右。这些纳米带呈现出规整的形态和均匀的分布，显示出制备过程中形貌的良好控制。通过 SEM 观察，可以明确得知以盐酸为介质制备的 MoO₃ 纳米带具有较理想的形态和尺寸。

而图 4 展示了 MoO₃ 纳米带的 X 射线衍射(XRD)图谱，经过与标准比对卡 JCPDS 089-7112 的对比分析。结果显示，主要衍射峰(200)、(101)、(201)、(210)、(600)、(601)、(810)、(612)对应的角度分别是 12.733°、23.312°、25.867°、27.33°、38.988°、45.426°、58.856°和 67.131°。几乎所有的衍射峰都能与标准图谱较好地重合，表明所制备的 MoO₃ 纳米带具有较高的纯度，这进一步验证了样品的结构和组成。这些衍射峰的清晰和突出也表明了样品的结晶度较高，结晶质量良好。因此，基于图 3 和图 4 的结果分析可知，以盐酸为介质制备的 MoO₃ 纳米带具有良好的形貌特征和高纯度的晶体结构，为后续的气体传感器研究提供了可靠的材料基础和实验依据。

3.2. MoO₃ 纳米片的形态与结构特征

图 5 是 MoO₃ 纳米片的 XRD 图谱，用标准比对卡 JCPDS05-0508 分析比对发现几乎所有的衍射峰都

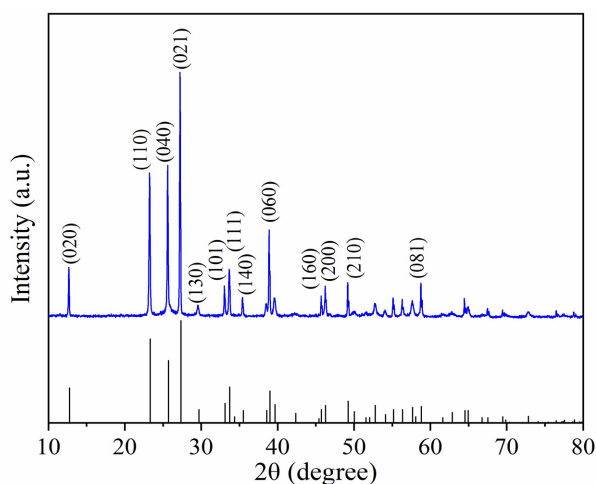


Figure 5. XRD image of MoO₃ nano-flakes

图 5. MoO₃ 纳米片的 XRD 图像

能与比对卡重合。(020)、(110)、(040)、(021)、(130)、(101)、(111)、(140)、(060)、(160)、(200)、(210)、(081)对应的角度分别是 12.764° 、 23.329° 、 25.704° 、 27.335° 、 29.696° 、 33.128° 、 33.732° 、 34.372° 、 38.967° 、 45.402° 、 45.741° 、 46.284° 和 58.806° 。几乎所有的衍射峰都能与标准图谱较好地重合，没有其他杂峰，说明得到的产物为正交 MoO_3 ，纯度和结晶度比较好。

图 6(a)是 MoO_3 纳米片样品的 SEM 图像，从图像中我们可以看到样品呈片状，长约 $1.471\ \mu\text{m}$ ，宽约为 $2.266\ \mu\text{m}$ 。图 6(b)是图 6(a)的侧面图，可以得到 MoO_3 纳米片的厚度约为 $300\ \text{nm}$ 。

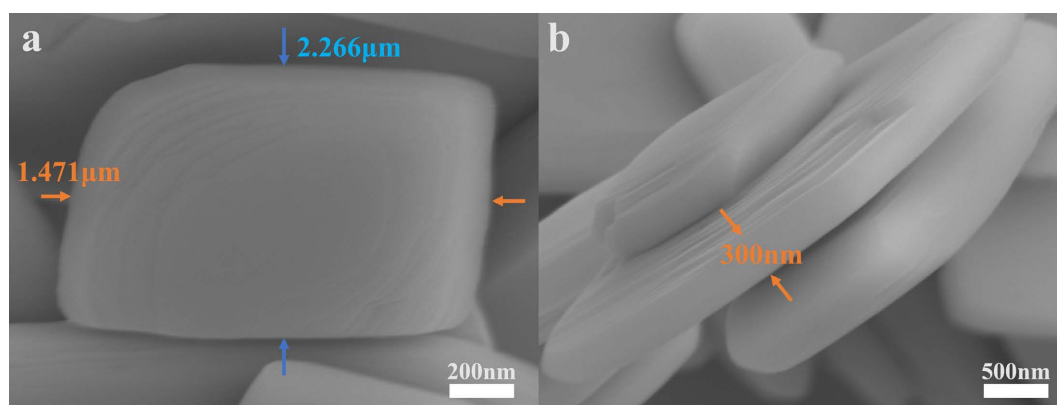


Figure 6. SEM image of MoO_3 nano-flakes
图 6. MoO_3 纳米片的 SEM 图像

4. 气敏性能测试及气敏机理分析

4.1. MoO_3 纳米带对丙酮的气敏性能测试及机理分析

图 7 是 MoO_3 纳米带最佳工作温度的测试图，分别在 280°C 、 300°C 、 320°C 、 340°C 、 360°C 、 380°C 和 400°C 测试 MoO_3 纳米带对 $100\ \text{ppm}$ 丙酮的响应。响应值分别为 1.05、2.38、2.84、2.48、1.97、1.42、0.63。可见，随着工作温度的升高，响应也随之增加，到达最大值后响应又逐渐减小。当工作温度为 320°C 时响应最高，因此 MoO_3 纳米带的最佳工作温度是 320°C ，对 $100\ \text{ppm}$ 丙酮最大响应值是 2.84。在最佳工作温度下测试以盐酸为介质制备的 MoO_3 纳米带对 $100\ \text{ppm}$ 丙酮的响应 - 恢复时间曲线，如图 8 所示，

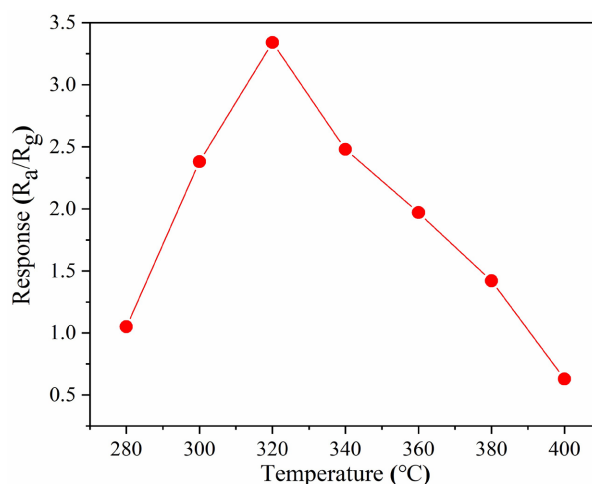


Figure 7. MoO_3 nanoribbon optimum operating temperature test
图 7. MoO_3 纳米带最佳工作温度测试

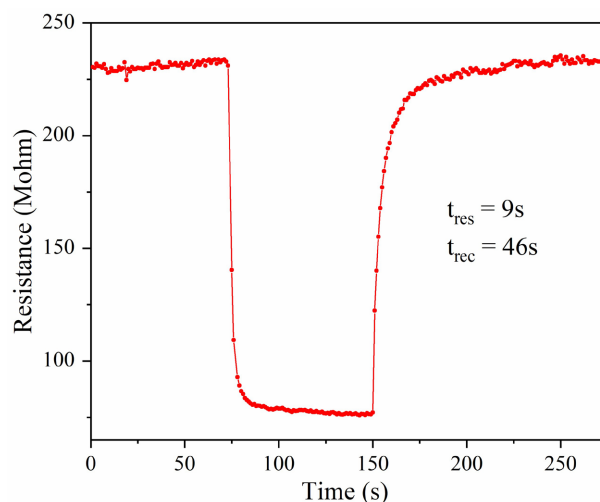


Figure 8. MoO₃ nanoribbon response-recovery time test
图 8. MoO₃ 纳米带响应 - 恢复时间测试

从该曲线可以得到响应时间是 9 s，恢复时间是 46 s。

N 型金属氧化物半导体的气敏性能与吸附氧、晶格氧和氧空位的含量息息相关。对于大多数金属氧化物半导体来说，吸附氧越多，气敏材料对目标气体的吸附性能越好，响应越快。但 MoO₃ 对丙酮的气敏性能却主要与晶格氧相关。晶格氧越多，MoO₃ 纳米带对丙酮的气敏性能越好。这与 MoO₃ 特殊的晶格结构有关。如第一章介绍，MoO₃ 的晶格结构是八面体形状，整个八面体由边链体系和角链体系构成，角链体系的能量远远高于边链体系。所以 MoO₃ 的晶格很容易脱氧。当 MoO₃ 纳米带与丙酮气体接触时，晶格氧在 MoO₃ 纳米带表面催化氧化丙酮气体，丙酮气体通过催化氧化发生了还原反应形成了许多氧空位和自由电子，导致电子转移到金属位使得传感器的电阻迅速下降，电导率发生变化。此外，MoO₃ 纳米带的特殊形貌有助于丙酮气体的扩散，加速气体的催化氧化过程。

4.2. MoO₃ 纳米片对丙酮的气敏性能测试及机理分析

图 9 是 MoO₃ 纳米片最佳工作温度的测试图，由图可知当工作温度分别为 280℃、300℃、320℃、340℃、

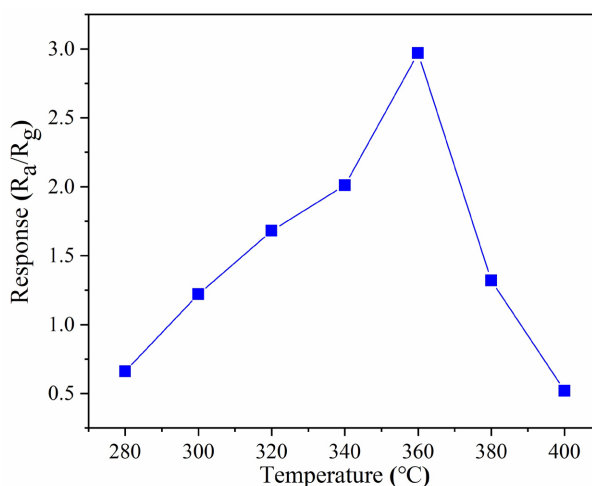


Figure 9. MoO₃ nanosheet optimum operating temperature
图 9. MoO₃ 纳米片最佳工作温度测试

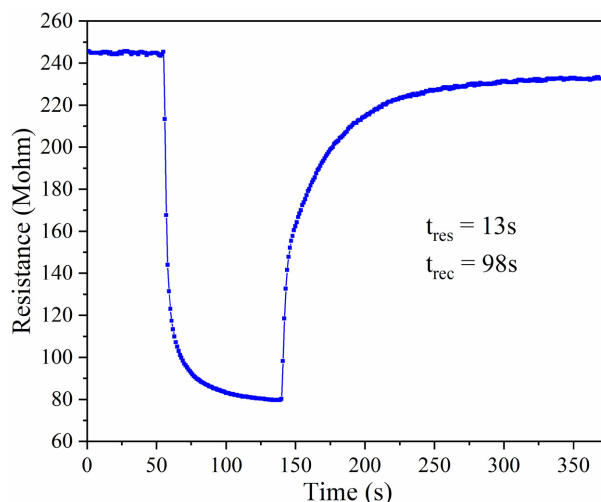


Figure 10. MoO₃ Nanosheet response-recovery time test

图 10. MoO₃ 纳米片响应 - 恢复时间测试

360℃、380℃和 400℃时, MoO₃ 纳米片对 100 ppm 丙酮的响应分别为 0.64、1.22、1.68、2.01、2.97、1.35、0.49。当工作温度为 360℃时响应最高, 因此 MoO₃ 纳米片的最佳工作温度是 360℃, 对 100 ppm 丙酮的最大响应值是 2.97。在最佳工作温度下测试以过氧化氢为介质制备的 MoO₃ 纳米片对 100 ppm 丙酮的响应 - 恢复时间曲线, 如图 10 所示, 从该曲线可以得到响应时间是 13 s, 恢复时间是 98 s。

MoO₃ 纳米片与丙酮的气敏机理涉及复杂的表面相互作用和化学吸附过程。首先, 在最佳工作温度下, MoO₃ 纳米片表面活性位点充分暴露, 为丙酮分子的吸附提供了充足的活性位置。丙酮分子与 MoO₃ 表面发生物理吸附和化学吸附, 其中物理吸附是由于分子之间的范德华力和静电作用。而化学吸附则涉及分子与表面活性位点之间的键合形成。这些吸附过程导致了 MoO₃ 表面电荷分布的变化, 进而影响了材料的电学性质。在丙酮分子吸附到 MoO₃ 表面后, 丙酮分子发生氧化还原反应, 与 MoO₃ 表面的氧化物发生化学反应, 从而形成氧化还原物种。这些物种的生成改变了材料的电子态密度和导电性质, 导致了电阻率的变化, 进而表现为传感器的电阻变化。由于丙酮分子的吸附和反应过程在 MoO₃ 纳米片的表面活性位点上发生, 因此 MoO₃ 的晶体结构、形貌以及表面活性位点的密度和活性都会对传感器的响应产生影响。

5. 结论

本章通过水热法, 以钼酸钠和钼酸铵为钼源, 盐酸和 H₂O₂ 为介质合成了两种不同形貌的 MoO₃。实验结果表明以盐酸为介质时形成了纳米带状 MoO₃, 以 H₂O₂ 为介质时形成了纳米片状 MoO₃。XRD 表征发现两种不同形貌的 MoO₃ 的纯度和洁净度都比较高。这两种不同形貌的 MoO₃ 对 100 ppm 丙酮气体反应的最佳工作温度分别是 320℃和 360℃, 在最佳工作温度下对 100 ppm 丙酮的气敏响应分别是 2.84 和 2.97, 响应 - 恢复时间分别是 8 s/46 s 和 13 s/98 s, 通过比较发现, 纳米带状 MoO₃ 的最佳工作温度最低, 响应 - 恢复时间最短。综合来看, 纳米带状 MoO₃ 对丙酮的气敏性能更佳, 更适合制作丙酮气体传感器。

综上所述, 本研究对不同形貌 MoO₃ 纳米材料的气敏性能进行了系统研究, 并揭示了其与丙酮反应的气敏机理。这为设计和优化 MoO₃ 基气体传感器提供了重要的理论和实验基础, 对于提高传感器的性能和应用前景具有重要意义。然而, 仍然需要进一步深入研究, 以实现传感器性能的精确控制和优化, 以满足不同领域的实际应用需求。

参考文献

- [1] Ali, A., Shoeb, M., Li, B., *et al.* (2022) Photocatalytic Degradation of Antibiotic Drug and Dye Pollutants under Visible-Light Irradiation by Reduced Graphene Oxide Decorated MoO₃/TiO₂ Nanocomposite. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **150**, Article ID 106974. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106974>
- [2] Ai, T., Li, J., Kang, J., Yin, Y., Bao, S. and Lu, J. (2022) Adjustable P-N Transition Behavior Based on MoO₃-Decorated Hollow α -Fe₂O₃ for Highly Hydrogen-Selective Sensors. *International Journal of Energy Research*, **46**, 16751-16761. <https://doi.org/10.1002/er.8336>
- [3] Ali, S. and Farrukh, M.A. (2017) Effect of Calcination Temperature on the Structural, Thermodynamic, and Optical Properties of FeO₃ Nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **65**, 276-288. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700163>
- [4] Alkallas, F.H., Ben Gouider Trabelsi, A., Shkir, M., *et al.* (2022) Enhanced Room Temperature Ammonia Gas Sensing Properties of Fe-Doped MoO₃ Thin Films Fabricated Using Nebulizer Spray Pyrolysis. *Nanomaterials*, **12**, 2797. <https://doi.org/10.3390/nano12162797>
- [5] Al-Namshah, K.S. and Mohamed, R.M. (2020) Decoration of MoO₃ Nanoparticles by MWCNTs Driven Visible Light for the Reduction of Cr(VI). *Ceramics International*, **46**, 6914-6919. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.187>
- [6] Avani, A.V. and Anila, E.I. (2022) Recent Advances of MoO₃ Based Materials in Energy Catalysis: Applications in Hydrogen Evolution and Oxygen Evolution Reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 20475-20493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.252>
- [7] Cai, Z.X., Na, J., Lin, J., Alshehri, A.A., Alzahrani, K.A., Alghamdi, Y.G., *et al.* (2020) Hierarchical Tubular Architecture Constructed by Vertically Aligned CoS₂-MoS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Chemistry*, **26**, 6195-6204. <https://doi.org/10.1002/chem.201905123>
- [8] Chaudhary, V. and Nehra, S.P. (2021) Pt-Sensitized MoO₃/Mpg-CN Mesoporous Nanohybrid: A Highly Sensitive VOC Sensor. *Microporous and Mesoporous Materials*, **315**, Article ID 110906. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110906>
- [9] Choi, S.J., Lee, I., Jang, B.H., Youn, D.Y., Ryu, W.H., Park, C.O., *et al.* (2013) Selective Diagnosis of Diabetes Using Pt-Functionalized WO₃ Hemitube Networks as a Sensing Layer of Acetone in Exhaled Breath. *Analytical Chemistry*, **85**, 1792-1806. <https://doi.org/10.1021/ac303148a>
- [10] Dong, X., Han, Q., Kang, Y., Li, H., Huang, X., Fang, Z., *et al.* (2022) Rational Construction and Triethylamine Sensing Performance of Foam Shaped α -MoO₃-SnS₂ Nanosheets. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 567-572. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.06.022>
- [11] Fu, H., Yang, X., Wu, Z., *et al.* (2022) Gas-Sensing Performance of In₂O₃-MoO₃ Hollow Core-Shell Nanospheres Prepared by a Two-Step Hydrothermal Method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **352**, Article ID 131007. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131007>