



V 掺杂 MoO₃ 纳米带的制备及 V 掺杂对乙醇气敏性能的影响

赵云枫¹, 田靖雯², 刘舜舜², 曹敏驰², 易子谦², 杨 爽², 刘曰利²

(1. 武汉理工大学 理学院, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 针对 MoO₃ 气敏材料工作温度较高(300~500 °C)、对低浓度气体检测能力有限等问题, 采用水热法制备 V 掺杂 MoO₃ 纳米带材料并组装成气敏元件, 测试测试并探究不同 V 掺杂量对乙醇气敏性能的影响。结果表明: 当前躯体中 $n(\text{V}):n(\text{Mo})$ 为 1:10 时, 气敏元件对乙醇气敏性能最佳。V 掺杂 MoO₃ 纳米带的最佳工作温度相比于纯 MoO₃ 纳米带降低约 80 °C, 对 1000×10^{-6} (体积分数)乙醇响应值为基于纯 MoO₃ 纳米带元件的 5.2 倍, 说明 V 掺杂可以有效降低 MoO₃ 材料的乙醇检测温度, 并显著提高气敏响应值。

关键词: 气体传感器; MoO₃ 纳米带; V 掺杂; 响应值

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1611-10

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

气体传感器广泛用于国防、环境监测、工业防爆系统、食品安全检测和无痛医疗等领域。然而用于传统气体传感器的气敏材料一般多选用 ZnO、TiO₂、SnO₂ 等, 但是存在气体选择性差、响应值及响应-恢复速度有待提高等问题, 从而影响与限制其进一步应用和发展^[1-3]。过渡金属氧化物气敏材料具有独特层状结构、空 d 电子轨道和可变价态等特点, 可有助于气体的选择性吸附, 从而达到提高气体选择性、增强响应值、加快响应-恢复速度的目的。其中, MoO₃ 气敏材料具有选择性好、响应-恢复时间快、响应值高和响应值-浓度(体积分数)线性关系好等特点, 成为近年来的研究热点^[4-6]。FERRONI 等^[7]采用射频溅射法在氧化铝、单晶硅、石英等基底上制备出由无序片状 MoO₃ 组成的 MoO₃ 薄膜, 并制成气敏元件对 CO 进行气敏测试。结果表明, 当工作温度为 300~500 °C 时, 元件对 1×10^{-6} ~ 500×10^{-6} 浓度的 CO 响应-恢复时间仅需 1~2 min, 且响应值与目标气体浓度之间在对数范围内具有良好线性关系。CHEN 等^[8]制备直径约 5 μm、厚度 1.5 μm 的 MoO₃ 纳米片并测试其对乙醇、甲醇、丙酮、甲醛、异丙醇及苯的气敏性能。当工作温度为 260~400 °C 时, 气敏元件对乙醇具有良好选择性, 对 800×10^{-6} 乙醇响应值为 58, 响应时间小于 15 s。ZHAO

等^[9]制备直径 0.6~1.0 μm、比表面积达 48.2 m²/g 的 MoO₃ 空心球, 并在 270 °C 时测试其对不同浓度的氨气、丁烷及甲醛的气敏性能。结果发现, MoO₃ 空心球对 30×10^{-6} ~ 500×10^{-6} 氨气具有良好的气敏响应与选择性, 对 500×10^{-6} 氨气的响应、恢复时间分别为 5 s 和 30 s。然而, 尽管 MoO₃ 气敏材料具有选择性好、响应-恢复时间快、响应值高和响应值-浓度线性关系好等优点, 但也存在工作温度较高(300~500 °C)、对低浓度气体检测能力有限等问题。这些问题的存在使得器件使用寿命降低、能耗增加、应用中无法对低浓度气体作出及时响应而限制其进一步应用和发展, 因而亟需得到解决。

作为常见的气敏材料改性手段, 元素掺杂改性可通过有效引入氧空位、调节能级结构、增加对气体的催化分解活性位点等方面达到降低材料工作温度、提高响应值的目的^[10]。LIU 等^[11]利用静电纺丝技术制备 Co 掺杂 ZnO 纳米纤维, 并发现当 Co 掺杂量为 0.5% (质量分数) 时, ZnO 纳米纤维在 360 °C 对 100×10^{-6} 丙酮的响应值是纯 ZnO 纳米纤维的 3.5 倍。研究发现 Co⁺ 掺杂后导致纤维直径变小、比表面积增大, 从而可以吸附更多目标气体, 且暴露于表面的 Co 位点有助于促进丙酮吸附并促进其与吸附氧的反应。MOTAUNG

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11674258); 武汉市应用基础研究计划项目(2016010101010020); 国家级大学生创新创业训练计划项目(20161049714005, 20161049701007); 武汉理工大学大学生创新创业训练计划项目(2016-CL-A1-03)

收稿日期: 2017-04-18; **修订日期:** 2017-07-09

通信作者: 刘曰利, 研究员, 博士; 电话: 027-87760159; E-mail: lyliuwhut@whut.edu.cn

等^[12]采用喷雾热解制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜(0.1%, 摩尔分数), 结果发现 Mn 掺杂后 ZnO 薄膜气敏性能大幅提高。这是由于 Mn 掺杂在 ZnO 薄膜表面引入结构缺陷, 这些缺陷可作为氧分子吸附的活性位点, 从而提升 ZnO 薄膜气敏性能。WOO 等^[13]发现 Mo 掺杂有助于提高 ZnO 纳米线对 H₂S 气体的灵敏度。当工作温度为 300 °C 时, Mo 掺杂 ZnO 纳米线对 H₂S 的响应值为纯 ZnO 纳米线灵敏度的两倍。GUIDI 等^[14]制备 Ti 掺杂 MoO₃ 薄膜, 掺杂后薄膜导电性提高两个数量级。相比于纯 MoO₃ 薄膜, Ti 掺杂 MoO₃ 薄膜的工作温度降低约 100 °C。

本文作者利用水热法制备 V 掺杂 MoO₃ 纳米带并组装成旁热式气敏元件, 测试其对乙醇等气体的气敏性能, 研究不同 V 掺杂量对 MoO₃ 纳米带形貌、结构及气敏性能的影响规律与气敏机理。

1 实验

1.1 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的制备

量取 30 mL 去离子水置于 150 mL 烧杯中, 依次加入 15 mL 浓硝酸和 0.3 g 乙酰丙酮钼。将混合液置于超声机中超声反应 5 h, 待乙酰丙酮钼完全溶解后分别溶液中依次加入不同质量的 V₂O₅ 粉末, 控制 $n(\text{V}):n(\text{Mo})$ 为 1:3、1:5、1:10、1:20 和 1:30, 继续超声 4 h 使 V₂O₅ 粉末全部溶解。取 30 mL 上述前驱体液置于 50 mL 聚四氟乙烯内衬中, 经 200 °C 恒温 25 h 后取出水热釜自然冷却至室温。将所得淡黄色样品过滤并用去离子水清洗数次后于 80 °C 烘箱中烘干备用。按照前驱体中 $n(\text{V}):n(\text{Mo})$ 的不同比例, 分别将样品命名为 VM-1、VM-2、VM-3、VM-4 和 VM-5。

1.2 结构表征

利用场发射电镜(FESEM, 日立 S-4800)、X 射线衍射仪(XRD, 帕纳科 D8-先进 X 射线衍射仪, 铜靶, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 扫描速率 $2.5 (^{\circ})/\text{min}$, $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$)和激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman, 雷尼绍 INVIA 型)测试样品形貌、结构。利用能谱仪(EDS, 日立 S-4800)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, 赛默飞 ESCALAB 250Xi)分析样品元素组成及化学状态。

1.3 气敏元件的制备与气敏性能测试

本研究将 V 掺杂 MoO₃ 纳米材料组装成旁热式气敏元件并进行静态测试。制备气敏元件所用陶瓷管规

格为长度 4.0 mm、内径 1.0 mm、外径 1.4 mm。具体制作方法如下: 取少量样品与水混合后得到均匀浆状混合物后, 将其均匀涂覆于旁热式陶瓷管气敏元件上, 自然干燥后即形成敏感膜。尽量控制每个陶瓷管元件上涂覆的敏感膜质量相等(0.2 mg)。将自然干燥后的气敏元件置于 80 °C 烘箱中烘干 4 h 后取出, 经 300 °C 处理 3 h 后随炉冷却至室温。

本研究所用气敏测试仪器为由郑州炜盛电子科技有限公司生产的 WS-30A 型气敏测试仪, 测试方法为静态测试法。通入和释放待测气体后的间隔时间为 3 min, 环境温度约为 20 °C, 环境湿度约为 55%。

2 结果与分析

2.1 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的结构表征

图 1 所示为 V 掺杂前后样品的 XRD 谱。由图 1(a)可知, 样品的衍射峰位置与正交相 MoO₃ 相符(JCPDS No: 00-005-0508)。位于 12.79° 、 25.64° 、 38.97° 和 67.58° 处的衍射峰分别对应于 MoO₃ 的(020)、(040)和(060)晶面, 推测所制备样品可能存在一定择优向生长趋势。在 MoO₃ 晶体结构中, [MoO₆]八面体在一个方向上共点相连, 在另一方向上共边相连。因此, MoO₃ 在生长过程中易沿着共边相连方向择优生长。VM-5 中位于 29.9° 处的衍射峰归属于 Mo₆V₄O₂₅(JCPDS No: 00-050-0534), 表明 VM-5 中可能由于前驱体中 V 含量过多而生成第二相。此外, VM-5 中(040)晶面衍射峰的相对强度降低, 这可能是由于 V 过量掺杂导致晶格结构发生变化。由图 1(b)可知, 在 V 掺杂后样品的(040)晶面衍射峰先向高角度偏移再向低角度偏移。根据布拉格方程, 衍射角 θ 增加则晶面间距 d 减小。因此, 随着前驱体中 V 掺杂量增加, 晶面间距先减小后略增加。 V^{5+} 的半径为 68 pm, Mo^{6+} 的半径为 73 pm, V^{5+} 半径小于 Mo^{6+} 离子半径。当 V^{5+} 取代 Mo^{6+} 位置时, 晶面间距减小。随着 V 掺杂量增加, 一部分 V 元素可能会在水热环境的热驱动作用下形成低价或间隙 V 离子, 导致晶面间距略微增加。

图 2 所示为 V 掺杂前后样品的 Raman 光谱。由图 2 可知, V 掺杂后有新拉曼峰存在, 所有拉曼峰均归属于 MoO₃。其中, 132 cm^{-1} 和 163 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于晶格振动模式, 249 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于 O=Mo=O 扭曲振动模式, 296 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于 O=Mo=O 的摇摆运动模式, 342 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于 O—Mo—O 弯曲振动模式, 382 cm^{-1} 处的拉曼

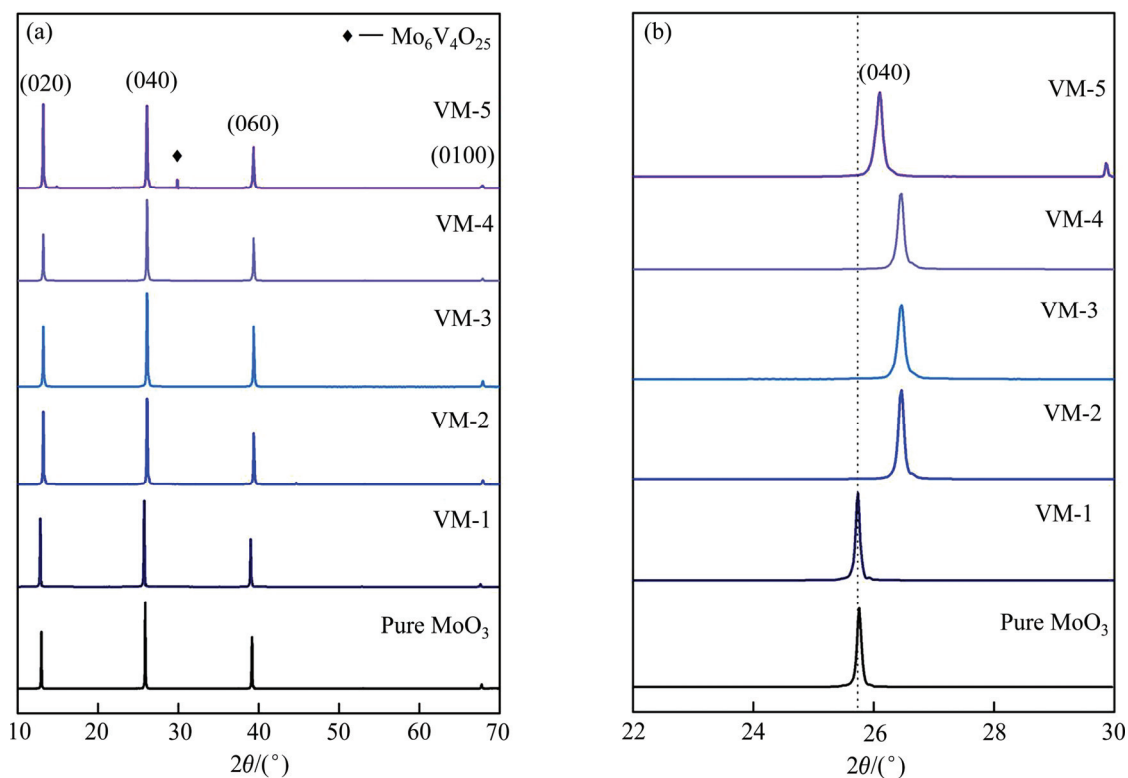


图 1 纯 MoO₃ 纳米带与 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of pure MoO₃(a) and V doped MoO₃ nanobelts(b)

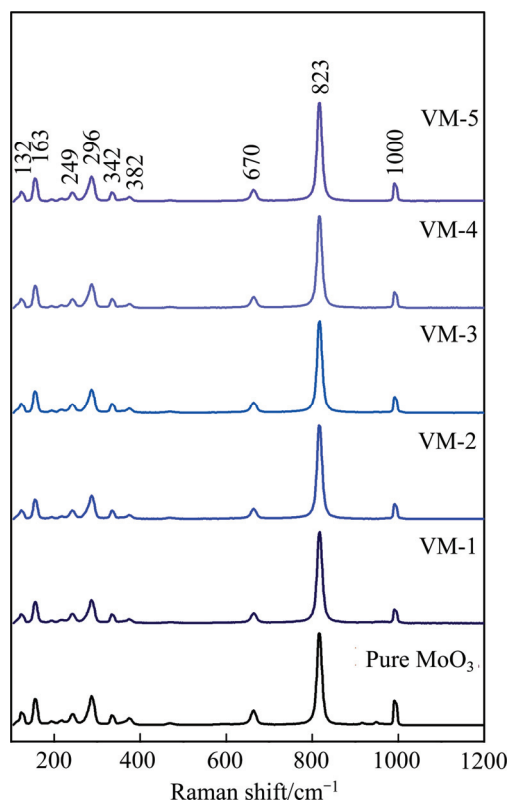


图 2 纯 MoO₃ 纳米带与 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of pure MoO₃ and V doped MoO₃ nanobelts

峰归属于 O—Mo—O 剪切振动模式, 670 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属于 Mo₃—O 伸缩振动模式, 823 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属于 Mo₂—O 的伸缩模式, 1000 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属于 Mo=O 的伸缩模式。相比于纯 MoO₃ 纳米带, V 掺杂 MoO₃ 纳米带在 823 和 1000 cm⁻¹ 处的拉曼峰相对强度(I_{823}/I_{1000})增强, 这说明 V 掺杂后, MoO₃ 晶格中端头氧数量相对减少, 而桥氧数量相对增加, 晶格中存在一定数量的氧缺陷。图 3(a)~(f)所示为 V 掺杂前后样品的高倍 FESEM 像, 由图 3(a)~(f)可知, 纯 MoO₃ 纳米带表面光滑, 宽 200~400 nm。V 掺杂后 MoO₃ 纳米带表面依然光滑, 无杂质生成, 宽 300~600 nm, 相较于 MoO₃ 纳米带略有增加。图 3(g)~(l)所示为 V 掺杂前后样品的低倍 FESEM 像, 由图 3(g)~(l)可知, 纯 MoO₃ 纳米带和 V 掺杂 MoO₃ 纳米带长约 100 μm。随着 V 掺杂量增加, 纳米带长度未出现明显减小。

图 4 所示为 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的 EDS 谱。由图 4 可知, V 元素存在于样品中。VM-1~VM-5 中 $x(\text{Mo}):x(\text{V})$ 的比值分别为 159.1、160.9、141.9、106.7 和 102.4, 由此可见, 随着前驱体中 $x(\text{Mo}):x(\text{V})$ 比值减少, 样品中 V 含量增加。图 5 所示为 VM-3 样品的元素分布图, 由图可知, VM-3 样品中存在 O、Mo 和 V 元素, 且 V 元素在样品中均匀分布。

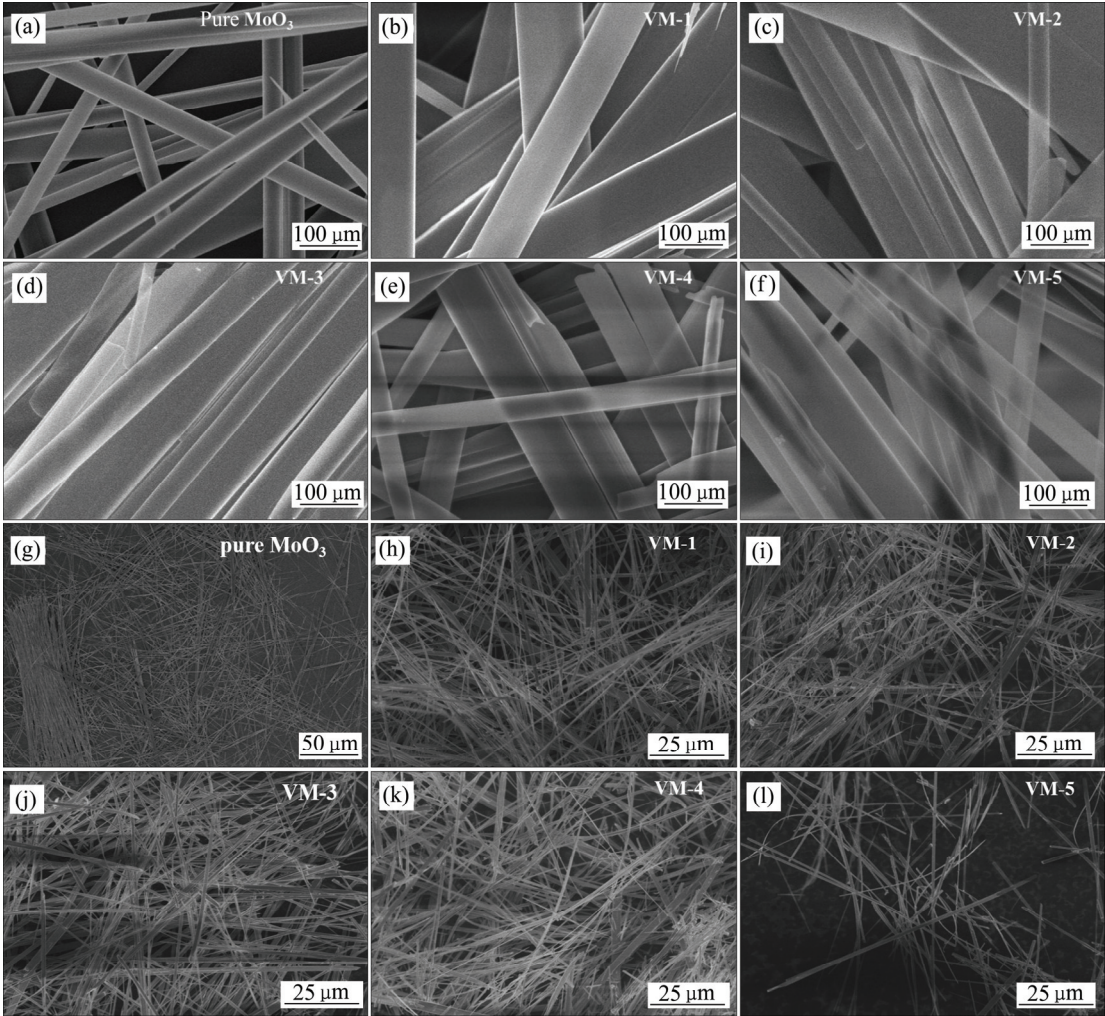


图 3 纯 MoO₃ 纳米带与 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的高倍和低倍 FESEM 像

Fig. 3 High magnification((a)–(f)) and low magnification((g)–(l)) FESEM images of pure MoO₃ and V doped MoO₃ nanobelts

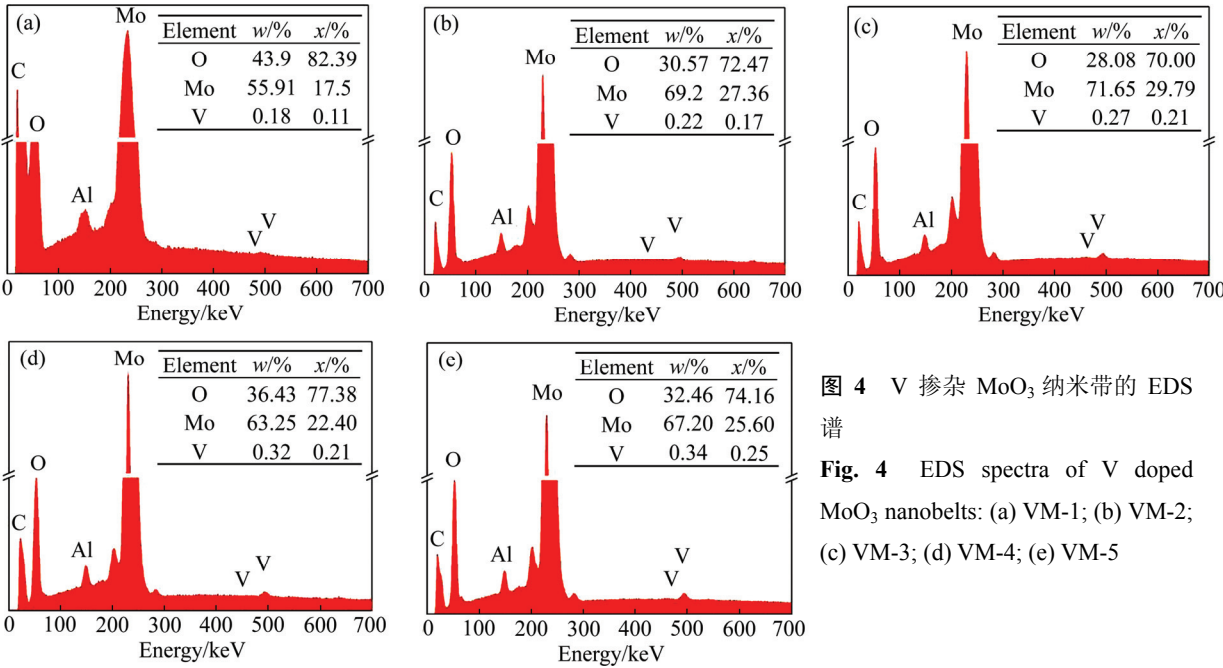


图 4 V 掺杂 MoO₃ 纳米带的 EDS 谱

Fig. 4 EDS spectra of V doped MoO₃ nanobelts: (a) VM-1; (b) VM-2; (c) VM-3; (d) VM-4; (e) VM-5

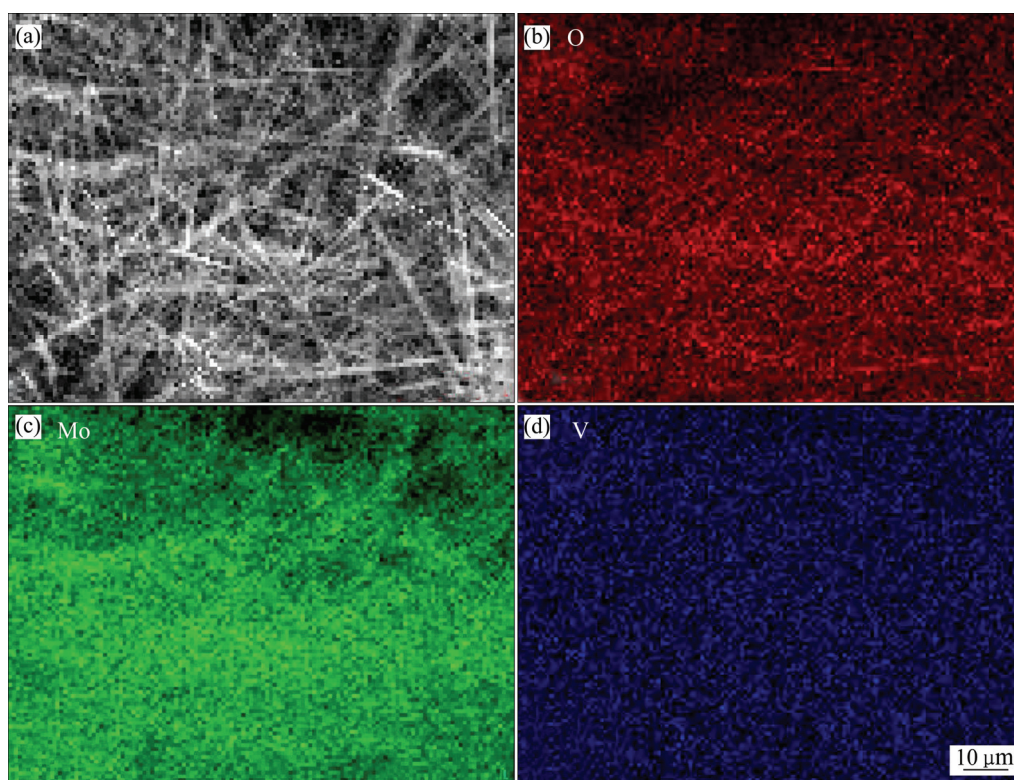


图 5 VM-3 的 EDS 元素分布图

Fig. 5 EDS elemental mappings of VM-3: (a) SEM image; (b) O; (c) Mo; (d) V

2.2 气敏性能测试

图 6 所示为基于纯 MoO_3 纳米带与 V 掺杂 MoO_3 纳米带的气敏元件在不同温度下对乙醇的气敏响应值。由图 6(a)可知,随着工作温度升高,基于纯 MoO_3 纳米带的气敏元件对同等浓度乙醇的响应值升高,最低响应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;当温度为 $332\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,气敏响应值达到最大,此时对 1000×10^{-6} 乙醇的响应值约为 13。由于 MoO_3 为 n 型半导体,以自由电子作为传输载流子,当暴露于空气中时,表面吸附氧会夺取 MoO_3 导带中的电子,使载流子数目降低,电导率降低、电阻升高;当暴露于乙醇时,乙醇与表面吸附氧发生反应并重新释放电子到 MoO_3 导带中,导致载流子数目增加、电导率升高、电阻下降。因此,随着乙醇浓度增加,所有气敏元件的乙醇气敏响应值增加。此外,温度升高会导致乙醇与吸附氧之间反应程度增加,使得最终电阻变化程度增加,元件响应值提高。从图 6(b)~(e)可知,基于 VM-1~VM-4 的气敏元件对同等浓度乙醇的响应值随着温度升高而先升高,最低响应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当工作温度为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,气敏响应值达到最大,相比于纯 MoO_3 纳米带,其工作温度降低约 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当温度继续升高时,气敏响应值随着温度升高而先降低再升高。这是由于温度进一步升高后,

电子受晶格散射作用增强,电子迁移率降低从而导致响应值下降。当温度进一步升高后,受热激发的电子数增加,电导率再次上升而导致响应值上升。由图 6(f)可知,随着温度升高,基于 VM-5 的气敏元件对乙醇的响应值先降低再升高。当工作温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时响应值最大,此时对 1000×10^{-6} 乙醇的响应值约为 7。VM-5 的气敏元件对乙醇的气敏响应值先降低再升高,这是由于当 V 掺杂量过大时, V 掺杂所形成的电子缺陷对电子迁移过程的束缚作用加强。此时温度越高电子与缺陷的碰撞几率越大,从而使得电导率下降并最终导致气敏响应降低。当温度继续升高时,氧空位的离化作用增强,引起受热激发电子数增加,使得电子数量增加,电导率上升,响应值增加。

综上所述,对比基于纯 MoO_3 纳米带与基于 V 掺杂 MoO_3 纳米带元件的气敏性能发现, V 掺杂 MoO_3 纳米带的工作温度普遍降低,且在较低工作温度 ($150\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时对乙醇气敏响应值提高。其中,基于 VM-3 的气敏元件在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时对乙醇的气敏响应值最高。

图 7 所示为基于纯 MoO_3 纳米带与 VM-3 的气敏元件在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时对不同浓度乙醇的响应-恢复曲线。由图 7 可知,通入 $5 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 乙醇后,元件产

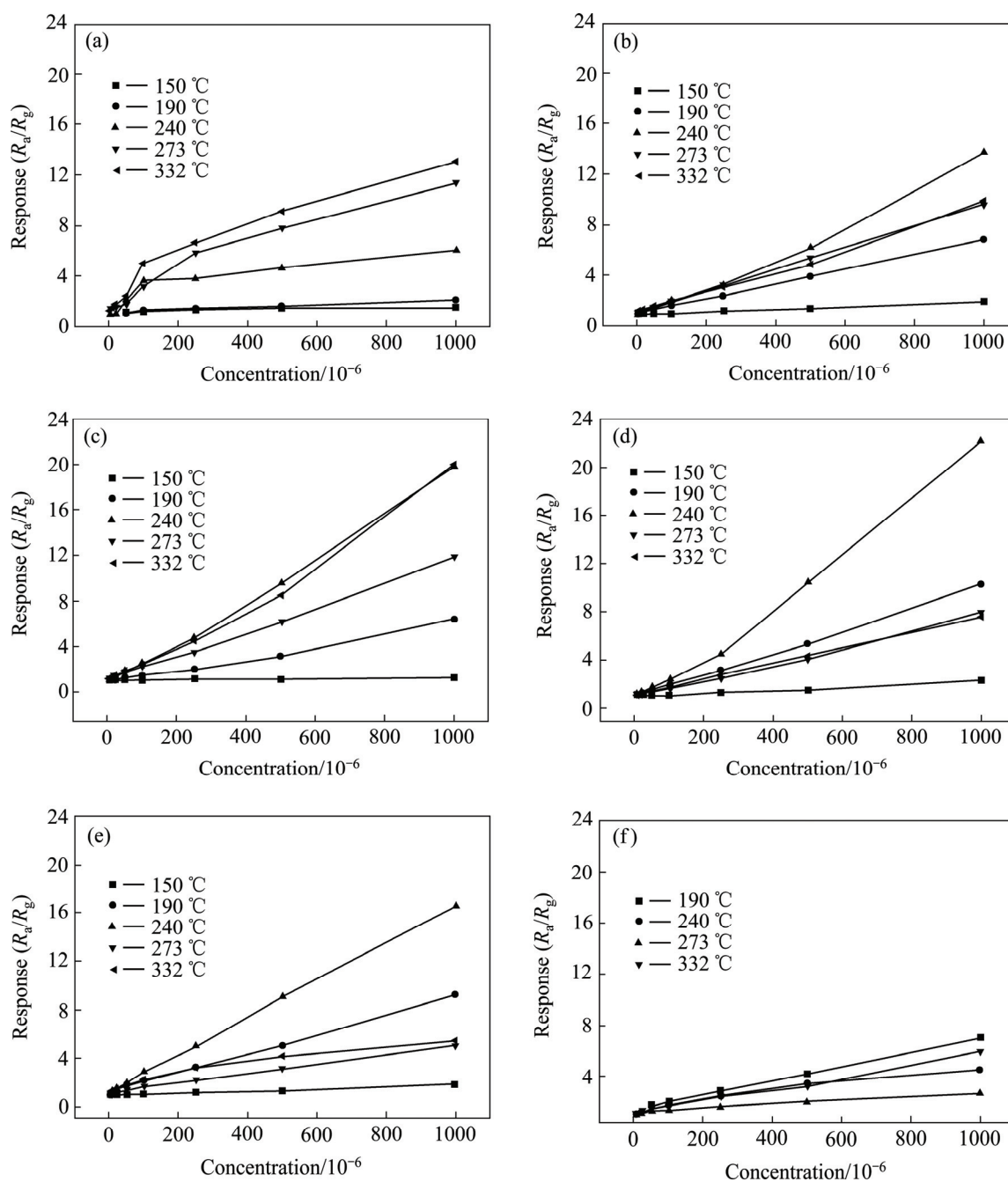


图6 纯 MoO_3 纳米带与 V 掺杂 MoO_3 纳米带在不同温度下对乙醇的气敏响应值

Fig. 6 Response value of pure MoO_3 and V doped MoO_3 nanobelts to ethanol at different temperatures: (a) Pure MoO_3 nanobelts; (b) VM-1; (c) VM-2; (d) VM-3; (e) VM-4; (f) VM-5

生气敏响应, 释放乙醇后元件响应值恢复到初始值。而基于纯 MoO_3 纳米带的气敏元件则对 $5 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 乙醇无气敏响应信号; 当浓度增加到 50×10^{-6} 后, 才开始对乙醇产生气敏响应。当乙醇浓度为 1000×10^{-6} 时, 基于 VM-3 的气敏元件对乙醇的响应值约为 23, 而基于纯 MoO_3 纳米带的气敏元件对乙醇的响应值约为 4.4, V 掺杂 MoO_3 纳米带的气敏响应值提高 5.2 倍。图 8 所示为基于 VM-3 的气敏元件在 240 °C

时 $\lg(S-1)-\lg C$ 曲线, 由图 8 可知, 元件在乙醇测试浓度范围内具有良好的 $\lg(S-1)-\lg C$ 线性关系。由于斜率近似为 1, 推测参与气敏响应的主要吸附氧类型为 $\text{O}^{-[15-16]}$ 。

图 9 所示为 240 °C 时基于 VM-3 的气敏元件对 1000×10^{-6} 乙醇、氨气、丙酮、甲苯、甲醛和甲醇气体的响应情况。由图 9 可知, 气敏元件对上述气体的响应值依次为 23、2.7、1.6、1.5、2.2 和 1.9。相比于

其他气体, 元件对乙醇具有良好选择性。

图 10 所示为 240 °C 时基于 VM-3 的气敏元件对 500×10^{-6} 乙醇的响应、恢复时间情况。由图 10 可知, 气敏元件对 500×10^{-6} 乙醇的响应、恢复时间分别为

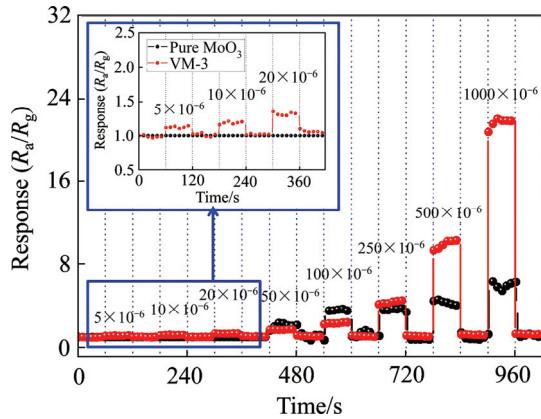


图 7 纯 MoO₃ 纳米带与 VM-3 的气敏元件在 240 °C 时对不同浓度乙醇的响应-恢复曲线

Fig. 7 Response-recovery curves of sensors based on pure MoO₃ nanobelts and VM-3 to different ethanol concentrations at 240 °C

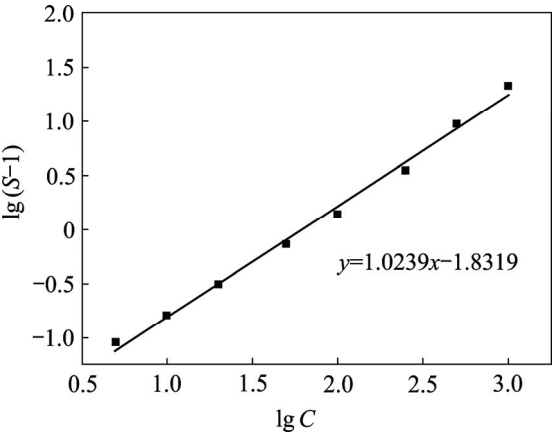


图 8 240 °C 时 VM-3 气敏元件的 $\lg (S-1)$ - $\lg C$ 线性关系
Fig. 8 Linear relationship between $\lg (S-1)$ and $\lg C$ of sensors based on VM-3 at 240 °C

表 1 文献中不同气敏材料对乙醇的响应情况

Table 1 Responses to ethanol of some sensors reported in literature

Gas sensing material	Ethanol/ 10^{-6}	$S_{\text{ethanol}} (R_a/R_g)$	Lowest detect limitation/ 10^{-6}	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reference
MoO ₃ microtube	200	36.2	50	240	Ref. [17]
MoO ₃ network structure	1000	40	100	350	Ref. [18]
MoO ₃ core/shell structure	500	56	10	180	Ref. [19]
(PANI) _x MoO ₃	1000	19	200	190	Ref. [20]
MoO ₃ nanosheet	800	58	5	300	Ref. [21]
SnO ₂ /α-MoO ₃	500	67.7	100	300	Ref. [22]

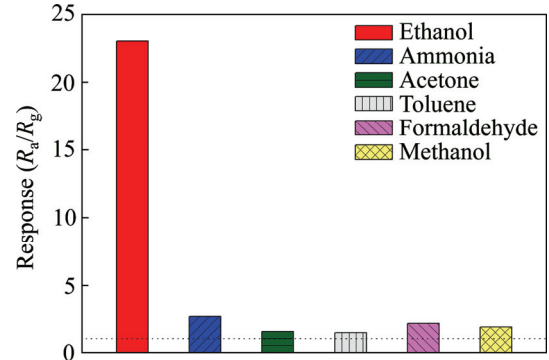


图 9 VM-3 气敏元件在 240 °C 时对 1000×10^{-6} 不同气体的响应值

Fig. 9 Response value of sensor based on VM-3 to 1000×10^{-6} various gases at 240 °C

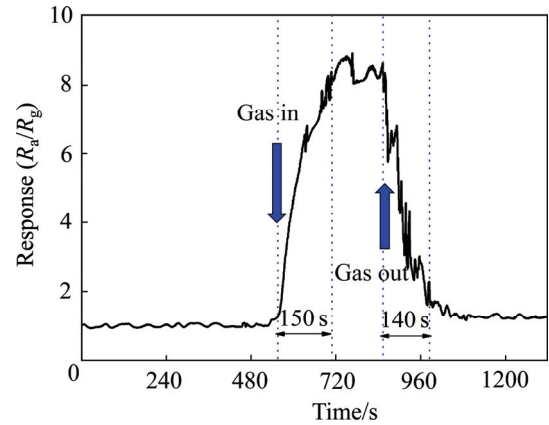


图 10 VM-3 气敏元件在 240 °C 时对 500×10^{-6} 乙醇的响应-恢复曲线

Fig. 10 Response-recovery curves of sensor based on VM-3 to 500×10^{-6} ethanol at 240 °C

150 s 和 140 s, 元件对乙醇具有较快的响应、恢复特性。

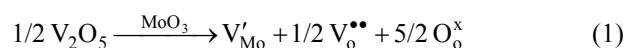
表 1 所列为文献报道中不同气敏材料对乙醇的响应情况。由表 1 可知, 这些材料对低浓度乙醇($<10 \times$

10^{-6})的检测能力较差。V 掺杂 MoO_3 纳米带在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 5×10^{-6} 的乙醇即产生响应; 对 1000×10^{-6} 乙醇响应值约为 23, 相比于其他材料而言, 对低浓度乙醇具有更好的检测能力。此外, V 掺杂 MoO_3 纳米带对乙醇还具有好的选择性、 $\lg(S-1)-\lg C$ 线性关系和较快的响应-恢复速度, 具有一定应用潜力。

综上所述, V 掺杂可有效降低 MoO_3 纳米带对乙醇的工作温度并提高元件在较低温度($150\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$)下的气敏响应值。在所得样品中, VM-3 对乙醇的响应值最高、选择性好, 在呼吸分析仪、食品检测等对低浓度乙醇的应用性检测中具有良好的应用潜力。

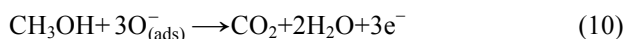
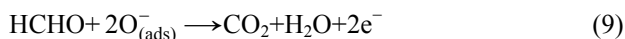
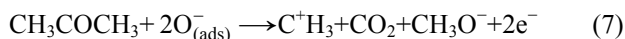
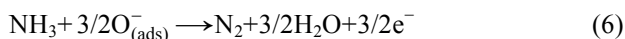
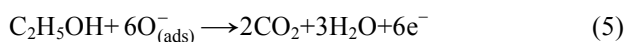
3 V 掺杂 MoO_3 纳米带的气敏机理

V 掺杂 MoO_3 纳米带后, MoO_3 纳米带中氧空位含量增加, 相应 Kröger-Vink 方程可以表示为



式中: V'_{Mo} 代表 V^{5+} 取代 Mo^{6+} 位置; $\text{V}_\bullet^{\bullet\bullet}$ 代表生成的氧空位; $\text{O}_\text{o}^\times$ 代表生成的中性氧原子。一般认为, 生成的氧空位易吸附空气中的氧气形成氧吸附活性位点, 有助于增加表面吸附氧含量。

根据图 7 可知, 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时主要参与气敏响应的表面吸附氧类型为 O^- , 此时可发生以下反应过程^[23-24]:



由式(5)~(10)可知, 表面吸附氧含量提高有助于促进反应正向进行并释放更多电子, 使得电导率发生更大变化, 提高气敏元件响应值。在 MoO_3 纳米带中 Mo 原子的 4d 与 O 原子的 2p 轨道杂化成键, 当氧空位生成后 Mo-4d 空轨道垂直于纳米带表面, 易与还原性气体分子轨道杂化成键, 形成还原性气体的吸附活性位

点, 有助于增强对目标待测气体的吸附^[25]。一般而言, 当乙醇吸附于 MoO_3 纳米带表面时会首先吸附于 Mo 原子表面。当第二个乙醇分子吸附于相同 Mo 原子表面后会发生质子转移并生成二乙氧基^[26-28]。然而, 质子转移过程是可逆过程, 当环境中乙醇浓度较小时, 吸附于 MoO_3 纳米带表面的乙醇分子倾向于从表面脱附, 使得纯 MoO_3 纳米带在较低温度时对乙醇响应较小。然而, V 掺杂后 MoO_3 纳米带表面活性吸附位点增加, 可以更加有效捕获空气中乙醇分子与吸附氧, 促进乙醇质子转移过程与和吸附氧的反应过程正向进行, 从而有助于气敏响应值的提升。

然而 V 掺杂量并非越高越好, 而是存在最优掺杂量。这是由于电导率变化受载流子浓度和数目变化二者的共同作用^[29]。一方面, V 掺杂 MoO_3 纳米带后表面氧空位增加, 使得表面吸附氧含量增加, 与乙醇反应后电导率变化增加, 响应值升高; 另一方面, V 掺杂后 MoO_3 纳米带内杂质缺陷浓度增加, 使得电子在迁移过程中受到的散射或杂质束缚作用增加, 使得电子数量或迁移率降低并导致电导率变化减小, 气敏响应值降低^[30-31]。因此, 表面吸附氧增加引起的气敏响应值提升与 MoO_3 纳米带内部缺陷增加导致的气敏响应值降低存在竞争关系, 这使得 V 掺杂量存在最优值。根据图 6 可知, 随着 V 掺入量增加, 气敏元件在较低温度($150\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$)下对乙醇响应值增加。这是由于当温度较低时, 表面吸附氧增加引起的响应值升高起主要作用, 导致气敏元件响应值增加。然而, 气敏反应是气体分子发生在元件敏感膜材料表面的反应, 材料表面缺陷可以有助气敏响应的提高。因此当温度或 V 掺杂量进一步提高后, 电子在纳米带中的传输受缺陷束缚作用几率增加, 此时 V 掺杂导致的电子数量与电子迁移率降低起主导作用, 气敏响应值降低。当温度进一步升高时, 热激发电子数增加, 气敏响应值再次上升。

4 结论

1) 采用水热法成功制备正交相 V 掺杂 MoO_3 纳米带材料, 纳米带表面光滑, 宽 $300\sim 600\text{ nm}$ 。

2) V 掺杂可降低 MoO_3 纳米带对乙醇气体的工作温度, 并显著提高元件在较低温度($150\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$)下的气敏响应值。 $n(\text{V}):n(\text{Mo})$ 为 1:10 时, V 掺杂 MoO_3 纳米带的气敏元件对乙醇具有最佳气敏响应, 相比于纯 MoO_3 纳米带气敏元件, 最佳工作温度降低约 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 对 1000×10^{-6} 乙醇的气敏响应值提高 5.2 倍。

V 掺杂 MoO₃ 纳米带对乙醇气敏响应的提高来自于表面活性吸附位点的增加。

REFERENCES

- [1] ARAFAT M M, DINAN B, AKBAR S A, HASEEB A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review[J]. *Sensors*, 2012, 12: 7207–7258.
- [2] CHEN Xian-ping, WONG K Y C, YUAN A C, ZHANG Guo-qi. Nanowire-based gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 177: 178–195.
- [3] 曾全胜. 传感器应用技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [4] ZENG Quan-sheng. Sensors application and technology[M]. Changsha: Central South University Press, 2012.
- [5] 苟中平. 纳米 MoO₃ 的水热合成及气敏性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014: 10.
- [6] GOU Zhong-ping. The hydrothermal synthesis of nano-MoO₃ and study on its gas sensing properties[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014: 10.
- [7] 隋丽丽, 徐英明, 程晓丽, 霍丽华. 花球状多级结构 α -MoO₃ 纳米材料的构筑及其三甲胺气敏性能[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2015, 32(3): 366–370.
- [8] SUI Li-li, XU Ying-ming, CHENG Xiao-li, HUO Li-hua. Construction of hierarchical α -MoO₃ ball-flower nanostructures and the sensing performance to trimethylamine[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2015, 32(3): 366–370.
- [9] 陈超. 掺杂 MoO₃ 纳米晶体及 MoO₃ 复合物的制备及其气敏性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 8–9.
- [10] CHEN Chao. Synthesis and sensing properties of doped α -MoO₃ nanocrystal and MoO₃ nanocomposite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015: 8–9.
- [11] FERRONI M, GUIDI V, MARTINELLI G, NELLI P, SACERDOTI M, SBERVEGLIERI G. Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 307: 148–151.
- [12] CHEN De-liang, LIU Min-na, YIN Li, Li Tao, YANG Zhen, LI Xin-jian, FAN Bing-bing, WANG Hai-long, ZHANG Rui, LI Zheng-xin, XU Hong-liang, LU Hong-xia, YANG Dao-yuan, SUN Jing, GAO Lian. Single-crystalline MoO₃ nanoplates: Topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 9332–9342.
- [13] ZHAO Xin-yu, CAO Min-hua, HUA Chang-wen. Thermal oxidation synthesis hollow MoO₃ microspheres and their applications in lithium storage and gas-sensing[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 2289–2295.
- [14] 张银洪, 贺蕴秋. 气敏材料及其传感器选择性研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(6): 23–26.
- [15] ZHANG Yin-hong, HE Yun-qiu. Progress in study on the selectivity of gas sensing materials[J]. *Materials Review*, 2005, 19(6): 23–26.
- [16] LIU Li, LI Shou-chun, ZHANG Juan, WANG Lian-yuan, ZHANG Jin-bao, LI Hai-ying, LIU Zhen, HAN Yu, JIANG Xiao-xue, ZHANG Peng. Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning[J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 155(2): 782–788.
- [17] MOTAUNG D E, KORTIDIS I, MHLONGO G H, DUVENHAGE M M, SWART H C, KIRIAKIDIS G, RAY S S. Correlating the magnetism and gas sensing properties of Mn-doped ZnO films enhanced by UV irradiation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(31): 26227–26238.
- [18] WOO H S, KWAK C H, KIM D, LEE J H. Selective, sensitive, and reversible detection of H₂S using Mo-doped ZnO nanowire network sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6412–6418.
- [19] GUIDI V, BOSCARINO D, CASAROTTO L, COMINI E, FERRONI M, Martinelli G, SBERVEGLIERI G. Nanosized Ti-doped MoO₃ thin films for gas sensing application[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77: 555–560.
- [20] YIN Ming-li, LIU Sheng-zhong. Preparation of ZnO hollow spheres with different surface roughness and their enhanced gas sensing property[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 197: 58–65.
- [21] JU Dian-xing, XU Hong-yan, QIU Zhi-wen, GUO Jing, ZHANG Jun, CAO Bing-qiang. Highly sensitive and selective triethylamine-sensing properties of nanosheets directly grown on ceramic tube by forming NiO/ZnO PN heterojunction[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 200: 288–296.
- [22] SONG Peng, WANG Qi, LI Jia, YANG Zhong-xi. Morphology-controllable synthesis, characterization and sensing properties of single-crystal molybdenum trioxide[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 181: 620–628.
- [23] GOU Zhong-ping, LIU Tian-mo, ZENG Wen, YU Wei-jie, CHEN Yue. Morphology-controllable synthesis and gas-sensing properties of α -MoO₃[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25: 338–342.
- [24] WANG Long-qiang, GAO Peng, BAO Di, WANG Ying, CHEN Yu-jin, CHANG Cheng, LI Guo-bao, YANG Piao-ping. Synthesis of Crystalline/amorphous core/shell MoO₃ composites through a controlled dehydration route and their enhanced ethanol sensing properties[J]. *Crystal Growth and Design*, 2014, 14: 569–575.
- [25] WEI Xin, Jiao Li-fang, Sun Jun-li, LIU Si-chen, YUAN Hua-tang. Synthesis electrochemical, and gas sensitivity performance of polyaniline/MoO₃ hybrid materials[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14: 197–202.
- [26] CHEN De-liang, LIU Min-na, YIN Li, LI Tao, YANG Zhen, LI Xin-jian, FAN Bing-bing, WANG Hai-long, ZHANG Rui, LI Zheng-xin, XU Hong-liang, LU Hong-xia, YANG Dao-yuan, SUN Jin, GAO Lian. Single-crystalline MoO₃ nanoplates: Topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing

- performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 9332–9342.
- [22] XING Li-li, YUAN Shuang, CHEN Zhao-hui, CHEN Yu-jin, XUE Xin-yu. Enhanced gas sensing performance of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-MoO}_3$ heterostructure nanobelts[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(22): 225502.
- [23] BAGHERI M, HAMEDANI N F, MAHJOUR A R, KHODADADI A A, MORTAZAVIC Y. Highly sensitive and selective ethanol sensor based on Sm_2O_3 -loaded flower-like ZnO nanostructure[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 191: 283–290.
- [24] GU Fu-bo, ZHANG Li, WANG Zhi-hua, HAN Dong-mei, GUO Guang-sheng. Fine-tuning the structure of cubic indium oxide and their ethanol-sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 193: 669–678.
- [25] YAN Zhi-feng, FAN Jun-yan, ZUO Zhi-jun, LI Zhe, ZHANG Jin-shan. NH_3 adsorption on the Lewis and Bronsted acid sites of MoO_3 (010) surface: A cluster DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 690–694.
- [26] ZHANG Wei-min, OYAMA S T. In situ laser Raman studies of intermediates in the catalytic oxidation of ethanol over supported molybdenum oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 1996, 100(25): 10759–10767.
- [27] ROUSSESU R, DIXON A D, KAY B D, DOHNALEK Z. Dehydration, dehydrogenation, and condensation of alcohols on supported oxide catalysts based on cyclic $(\text{WO}_3)_3$ and $(\text{MoO}_3)_3$ clusters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 7664–7680.
- [28] LI Zhen-jun, FANG Zong-tang, KELLEY S M, KAY B D, ROUSSESU R, DOHNALEK Z, DIXON A D. Ethanol conversion on cyclic $(\text{MO}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 4869–4877.
- [29] DU Juan, LIANG Dong, TANG Hao, GAO Xuan. InAs nanowire transistors as gas sensor and the response mechanism[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4348–4351.
- [30] GUAN Yue, WANG Da-wei, ZHOU Xin, SUN Peng, WANG Hai-yu, MA Jian, LU Ge-yu. Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO_2 hierarchical architectures[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 191: 45–52.
- [31] SUTTI A, BARATTO C, CALESTANI G, DIONIGIO C, FERRONI M, FAGLIAB G, SBERVEGLIERI G. Inverse opal gas sensors: Zn(II)-doped tin dioxide systems for low temperature detection of pollutant gases[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 130: 567–573.

Synthesis of V doped MoO_3 nanobelts and effect of V doping on gas sensing properties towards ethanol gas

ZHAO Yun-feng¹, TIAN Jing-wen², LIU Shun-shun², CAO Min-chi², YI Zi-qian², YANG Shuang², LIU Yue-li²

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: V doped MoO_3 nanobelts were prepared by a hydrothermal method, aiming at solving their intrinsic problems of high operating temperature (300–500 °C) and poor detecting ability to low concentrations of gas of MoO_3 . Gas sensors based on V doped MoO_3 nanobelts were fabricated and the influence of V doping amounts on the ethanol gas sensing properties of the gas sensors was studied. The results show that the most appropriate ratio of $n(\text{V}):n(\text{Mo})$ is 1:10 in the precursor, and the optimum operating temperature is 80 °C lower than that of the sensors based on pure MoO_3 nanobelts. In addition, the response value of the sensors based on V doped MoO_3 nanobelts to 1000×10^{-6} (volume fraction) ethanol gas is 5.2 times higher than that of the sensors based on pure MoO_3 nanobelts. All the above results imply that V doping can effectively decrease the operating temperature as well as improve the response value to ethanol gas.

Key words: gas sensor; MoO_3 nanobelt; V doping; response value

Foundation item: Project(11674258) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2016010101010020) supported by the Wuhan Applied Basic Research Projects, China; Projects(20161049714005, 20161049701007) supported by the Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of China; Project(2016-CL-A1-03) supported by the Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of Wuhan University of Technology, China

Received date: 2017-04-18; **Accepted date:** 2017-07-09

Corresponding author: LIU Yue-li; Tel: +86-27-87760159; E-mail: lylliuwhut@whut.edu.cn

(编辑 何学锋)