文章编号:2095-476X(2015)5/6-0007-05

# WO<sub>3</sub> 纳米棒/石墨烯复合材料的制备 及其气敏性能研究

桂阳海1, 孔华杰1, 刘贝贝1, 付柯瑞1, 王槐顺1, 袁朝圣2

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以钨酸钠和盐酸为原料、草酸和硫酸钠为辅助剂,采用水热法制备纯 WO<sub>3</sub>,进一步掺杂氧化石 墨烯(GO)制备 WO<sub>3</sub> 纳米棒/石墨烯复合材料.通过 XRD,FE-SEM,RAMAN,FTIR 等手段对不同 GO 掺杂量的 WO<sub>3</sub> 纳米棒/石墨烯复合材料进行表征,并采用静态配气法对该材料进行气敏性能测试. 结果表明,纯 WO<sub>3</sub> 为单斜晶相,WO<sub>3</sub> 纳米棒/石墨烯复合材料为四方晶相,且随着 GO 掺杂量的增 加,纳米棒的长径比逐渐增大;当 GO 掺杂量为 1.0 wt% 时,复合材料的气敏性能较好,加热电压为  $2.96 \text{ V}(约 155 \,^{\circ}\text{C}),对5 \times 10^{-6} \text{ H}_2$  的灵敏度达 1.779,响应和恢复时间分别为 3 s 和 4 s. 关键词:WO<sub>3</sub> 纳米棒/石墨烯复合材料;水热法;气敏性能

中图分类号:TB383 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.002

# Synthesis and gas-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods/graphene composites

GUI Yang-hai<sup>1</sup>, KONG Hua-jie<sup>1</sup>, LIU Bei-bei<sup>1</sup>,

FU Ke-rui<sup>1</sup>, WANG Huai-shun<sup>1</sup>, YUAN Chao-sheng<sup>2</sup>

(1. Cellege of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Using sodium tungstate and hydrochloric acid as raw materials, oxalic acid and sodium sulfate as auxiliary agents, WO<sub>3</sub> nanorods/graphene composites had been synthesized by hydrothermal method. The as-synthesized samples were characterized by XRD, FE-SEM, RAMAN and FTIR. Gas-sensing characteristics of the materials had been tested by static state method. The results illustrated that the as-synthesized pure WO<sub>3</sub> had monoclinic phase and the WO<sub>3</sub>/graphenenanomaterial had tetragonal phase. The length-diameter ratio of the materials increased when the amounts of graphene oxide (GO) increased, and the 1.0 wt% WO<sub>3</sub>/graphenenanocomposite had a good gas-sensing property. Its sensitivity could reach 1.779 of  $5 \times 10^{-6}$  H<sub>2</sub> at 2.96 V working voltage(about 155 °C). And this time, the response and recovery time was 3 s and 4 s, respectively.

Key words: WO3 nanorods/graphene composite; hydrothermal; gas-sensing performance

基金项目:国家自然科学基金项目 (21371158);中国博士后基金项目 (2015M580638);河南省创新人才项目 (16HASTIT025);河南省骨干教师项目 (2011GCJS—102);河南省科技厅基金项目 (122300410299);郑州轻工业学院大学生科 技创新项目

作者简介:桂阳海(1974—),男,河南省固始县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为纳米材料及功能材料.

收稿日期:2015-04-28

# 0 引言

在石油、煤炭等传统能源的储量日渐枯竭的今 天,氢能正在逐步代替传统能源广泛应用于人们的 日常生活中.但是H,极易发生爆炸,如混合气体中 H。含量大于4%时就可发生爆炸.因此,在生产和 使用 H, 的过程中, 对其泄漏的检测和监控显得至 关重要.目前,得到广泛应用的气体传感器主要是 半导体氧化物气体传感器,其主要优势在于制作工 艺简单、成本低,而且灵敏度、选择性和稳定性可满 足一般工作环境的要求,但对于有特殊要求的工作 环境而言,其存在的灵敏度低、工作温度较高、响应 恢复时间长和重复性差等问题. WO, 是具有优异气 敏性能(尤其是对  $H_2S$ ,  $NO_x$  和  $NH_3$  等气体)的半导 体材料<sup>[1-3]</sup>,因此,对它在气敏器件应用方面的研究 较为活跃.在室温下,纯WO,对H,不响应、不敏感, 在高温时使用 WO3 检测 H2 存在安全隐患,因此需 要对 WO<sub>3</sub> 进行改性以降低其工作温度,提高其气敏 性能. H. J. Yoon 等<sup>[4]</sup>用石墨烯层片制备气敏元件来 检测 CO2 时,工作温度可以降低至 22 ℃. K. Anand 等<sup>[5]</sup>研究发现,石墨烯掺杂量为1.5 wt%的ZnO-石墨烯复合材料在最佳工作温度 150 ℃时对 2 × 10<sup>-4</sup> H, 的灵敏度为3.5, 而纯 ZnO 在最佳工作温度 400 ℃时对 2×10<sup>-4</sup> H, 的灵敏度为 2.2. 可见, 石墨 烯的掺杂不仅可降低 ZnO 的最佳工作温度,也可提 高其灵敏度. 鉴于此,本文拟通过水热法制备 WO, 纳米棒/石墨烯复合材料并研究其气敏性能,为改 进该类材料传感器的选择性,降低工作温度,提高 灵敏度,缩短响应恢复时间提供参考.

# 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

主要材料与试剂:鳞片石墨(固定碳含量 98%),天津市登科化学试剂有限公司产;Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・ 2H<sub>2</sub>O(分析纯),天津市化学试剂四厂凯达化工厂 产;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯),天津惠瑞化工科技有限公司 产;H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O,无水乙醇,均为分析纯,天津市 富宇精细化工有限公司产.

主要仪器: KQ - 700GDV 型超声波清洗器, 昆 山市超声波仪器有限公司产; CL - 2 型磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司产; DHG - 9070A 型干燥 箱,上海一恒科学仪器有限公司产; MultifugeX1R 型 高速离心机,美国热电(上海)科技仪器有限公司 产; D - 8 型 x-射线衍射仪,德国布鲁克公司产; JSM - 7001F 型 FE-SEM 扫描电子显微镜,日本JEOL 公司产; inVia - Reflex 型 Raman 光谱仪, 英国 renishaw 公司产; Nicolet 6700 型 FT-IR 光谱仪, 美国赛 默飞世尔科技公司产.

#### 1.2 方法

**1.2.1 复合材料的制备**用 Hummers 法由鳞片石 墨制备氧化石墨烯(GO),取适量 GO 粉末溶于 40 mL 去离子水,超声分散 6 h(控制 GO 的掺杂量 分别为 0.0 wt%, 0.5 wt%, 0.8 wt%, 1.0 wt% 和 1.5 wt%),得到不同浓度的 GO 溶液.将 1.00 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 1.72 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解到 40 mL GO 溶液中,持续搅拌 6 h,再逐滴加入 2 mol/L 盐酸溶 液并大力搅拌,直至 pH = 2. 加入 0.76 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O,然后将溶液转至以聚四氟乙烯为内胆的高压 釜中,180 ℃加热 20 h,冷却至室温.离心分离沉淀, 用乙醇和去离子水洗涤数次,在空气中 105 ℃干燥 6 h,550 ℃煅烧 2 h,得到固体粉末样品.所得样品 分别命名为纯 WO<sub>3</sub>, 0.5 wt% WO<sub>3</sub>/石墨烯, 0.8 wt% WO<sub>3</sub>/石墨烯, 1.0 wt% WO<sub>3</sub>/石墨烯, 1.5 wt% WO<sub>3</sub>/石墨烯.

**1.2.2 样品结构的表征方法** 将所得产物做 X 射 线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析: 其管压 40 kV, 管流 30 mA, Cu 靶 Ka 射线入射, λ = 0.154 2 nm,扫描速度为 3°/min; FE-SEM 进行形貌 分析: 加速电压 15 kV,电流 5 nA; Raman 光谱仪 (532 nm 激光器, 10% P, 步长 0.66 cm<sup>-1</sup>)和 FT-IR 光谱仪(范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 步长 2.0 cm<sup>-1</sup>)进 行结构分析.

**1.2.3 气敏元件制备及气敏性能测试** 制备旁热 式气敏元件,在老化台上老化 150 h,采用静态配气 法在气敏测试平台上进行气敏性能测试.定义 *R*<sub>a</sub> 和 *R*<sub>g</sub> 分别表示元件在空气和目标检测气体中的电阻 值,*S*<sub>r</sub> = *R*<sub>a</sub>/*R*<sub>g</sub> 和 *S*<sub>o</sub> = *R*<sub>g</sub>/*R*<sub>a</sub> 分别表示元件对还原性 气体和氧化性气体的灵敏度.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 样品的结构表征

图 1 为纯 WO<sub>3</sub> 和 GO 掺杂量分别为 1.0 wt%, 1.5 wt% 时合成的样品的 XRD 图谱.在 Jade 6.5 中,与标准 PDF 卡片对比可知:纯 WO<sub>3</sub> 为单斜晶 相,卡片号为 72—0677; GO 掺杂量为 1.0 wt% 和 1.5 wt% 时的样品,均为四方晶相,卡片号为 89— 1287. 与标准图谱对比可知,复合材料在(200)处的 衍射峰明显增强,说明辅助剂的加入有助于材料沿 着 X 轴方向生长,形成纳米棒.根据谢乐公式  $D = K \cdot \lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$ (其中,D 为晶粒度,K = 0.89, $\lambda =$ 



0.154 056 nm, $\beta$  为最高 X 射线衍射峰半峰宽, $\theta$  为 衍射角),可计算出样品的晶粒度分别为  $D_{0.0\%}$  = 33.65 nm, $D_{1.0\%}$  = 28.95 nm, $D_{1.5\%}$  = 31.03 nm.

由图 1 可以看出, GO 掺杂量为 1.0 wt% 与 1.5 wt% 时的样品均无杂相生成, 而纯 WO<sub>3</sub> 的样品 中有 Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(Na<sub>2</sub>O · 4WO<sub>3</sub>)生成, 这是由于该样 品中生成了很容易从水溶液中结晶出来的仲钨酸 钠 Na<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub> · 27H<sub>2</sub>O (以下简记为 SPTB), 而 SPTB 在 470 ~ 550 ℃的条件下会有部分粉体转变为 Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. GO 的掺杂改变了 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的物质的量浓 度, 使所得产物为四方晶相.

图 2 分别为纯 WO<sub>3</sub>和 GO 掺杂量为 1.0 wt%, 1.5 wt% 时合成样品的 FE-SEM 图.图 2a)中,样品 呈短棒状并且有少量小颗粒存在,大部分的棒状结 构为 3~4 µm.图 2b)中,掺杂 1.0 wt%的 GO 后,短 棒状结构生长至 5~6 µm,颗粒状物质减少.图 2c) 中,当掺杂 GO 的量为 1.5 wt% 时,样品的长径比明 显增大,短棒状结构转变为长棒状结构,生长为10~ 15 μm 的纳米棒结构复合材料.这可能是由于草酸、 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和石墨烯共同作用的结果.样品的颜色可以 说明石墨烯的存在,纯 WO<sub>3</sub>为白色,随着石墨烯含 量的增加,样品逐渐由浅灰色变为深灰色.下文的 拉曼光谱和红外光谱同样可以证明石墨烯的存在.

图 3 为纯 WO<sub>3</sub> 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样 品的拉曼光谱图.可以看出,纯 WO<sub>3</sub> 中,715 cm<sup>-1</sup>, 805 cm<sup>-1</sup>处的峰为 O—W—O 的伸缩对称振动产生 的,这是 WO<sub>3</sub> 晶体的主要拉曼特征峰<sup>[6]</sup>.272 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于其 W—O—W 桥氧的弯曲振动.在 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成的样品中,位于 1 352 cm<sup>-1</sup>, 1 589 cm<sup>-1</sup>处的峰分别是碳原子晶体的拉曼特征 峰,即 D 峰和 G 峰.对比 GO 的 D 峰和 G 峰可知复 合材料中的是还原氧化石墨烯<sup>[7]</sup>,因为石墨烯的含 量较少,所以 D 峰和 G 峰不是太明显.252 cm<sup>-1</sup>, 696 cm<sup>-1</sup>和 802 cm<sup>-1</sup>处的特征峰弱化且宽化,这可 能是由于石墨烯对 WO<sub>3</sub> 晶体生长产生了影响.

图 4 为纯 WO<sub>3</sub> 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样 品的红外光谱图. 由图 4 可知, 3 400~3 500 cm<sup>-1</sup>处 存在一个宽带吸收峰,这是由于水分子中-OH的伸 缩振动产生的.根据文献可知,GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成的样品中,在1547 cm<sup>-1</sup>,1458 cm<sup>-1</sup>, 1 392 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰与还原氧化石墨烯的特征吸 收峰相对应,分别是由于 C == 0, C -- 0H, C -- 0 -- C 的伸缩振动产生的<sup>[8]</sup>. 说明复合材料中存在还原氧 化石墨烯,而且在1519 cm<sup>-1</sup>处产生了一个新的吸 收峰,这可能是由于 WO3 和石墨烯之间相互作用成 键,产生了新的官能团,因此制备的复合材料中石 墨烯和 WO<sub>3</sub> 不是简单的机械混合,而是真正发生了 化学反应,产生了新的化学键,属于真正的复合材 料. 纯 WO3 中,在835 cm<sup>-1</sup>和831 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰 属于 WO, 的特征峰, 是由于 O-W-O 的伸缩振动 产生的<sup>[9]</sup>.

#### 2.2 气敏性能

图 5 为不同 GO 掺杂量样品制备气敏元件的阻温



a) 纯WO<sub>3</sub> b) GO掺杂量1.0 wt%的样品 c) GO掺杂量1.5 wt%的样品 图 2 纯 WO<sub>3</sub> 和不同 GO 掺杂量合成样品的 FE-SEM 图像





特性曲线.可以看出,纯 WO<sub>3</sub>和 GO 掺杂量为 0.5 wt% 气敏元件的电阻值随加热电压的增大,呈先增大后 逐渐减小的趋势.当 GO 掺杂量达到 0.8 wt% 和 1.0 wt% 时,气敏元件的电阻值明显降低,并且随着 加热电压的增大,电阻值减小缓慢. GO 掺杂量为 1.5 wt% 时,电阻值减小到 500  $\Omega$ ,此后随加热电压 的改变,电阻值几乎不变,这对于研究半导体气敏 材料是十分不利的. GO 掺杂量为 0.8 wt% 气敏元 件中, $R_{max}/R_{min} = 1.15$ , GO 掺杂量为 1.0 wt% 气敏元 元件中, $R_{max}/R_{min} = 1.98$ ,说明 GO 掺杂量为 1.0 wt% 的复合材料,在被测加热电压范围内,其电 阻变化率比 GO 掺杂量为 0.8 wt% 的复合材料大.

图 6 为不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件对 10×10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub> 的电压 – 灵敏度曲线.可以看出,随着 加热电压的升高,气敏元件的灵敏度总体呈升高的



趋势,其中 GO 掺杂量为1.0 wt% 样品制备的气敏元 件灵敏度值最高,在 2.96 V(约 155 ℃)时,灵敏度 达 1.58. 对于纯 WO<sub>3</sub> 和 GO 掺杂量为 0.5 wt% 样品 制备的气敏元件而言,灵敏度较低,这是由于电阻 值较大造成的. 而 GO 掺杂量为 0.8 wt% 和 1.5 wt% 样品制备的气敏元件灵敏度较低是由于电阻变化 率较小.

图 7 为 2.96 V 加热电压下,不同 GO 掺杂量样 品制备的气敏元件对不同浓度 H<sub>2</sub> 的灵敏度曲线. 可以看出,随着 H<sub>2</sub> 浓度的增大,气敏元件灵敏度变 化范围较小. GO 掺杂量为1.0 wt% 样品制备的气 敏元件灵敏度最高,该气敏元件在 H<sub>2</sub> 浓度为 5 ~ 20 × 10<sup>-6</sup>范围内,随着 H<sub>2</sub> 浓度的增加,灵敏度先减 小后增大,在 20 × 10<sup>-6</sup>以后,灵敏度变化较小.

图 8 为 2.96 V 加热电压下,GO 掺杂量为 1.0 wt% 的样品制备的气敏元件对不同浓度 H<sub>2</sub> 的



图7 2.96 V 加热电压下,不同 GO 掺杂量样品 制备的气敏元件对不同浓度 H<sub>2</sub> 的灵敏度曲线



(A) 0 2.90 V 加热电压下, GU 掺杂重为 1.0 wt% 的样品制备的气敏元件对 不同浓度 H<sub>2</sub> 的电压响应曲线

电压响应曲线.可以看出,当 $H_2$ 浓度为 $5 \times 10^{-6}$ 时, 响应时间为3s,恢复时间为4s.经过8次循环,当 $H_2$ 浓度为 $10 \times 10^{-6}$ 时,响应时间为4s,恢复时间为4s,恢复时间为4s.因此,GO 掺杂量为1.0 wt% 样品制备的气敏元件稳定性较好.

# 3 结论

本文以钨酸钠和盐酸为原料、草酸和硫酸钠为 辅助剂,通过水热法制备了纯 WO<sub>3</sub> 及 WO<sub>3</sub> 纳米棒/ 石墨烯复合材料. XRD 等表征结果表明,纯 WO<sub>3</sub> 为 单斜晶相,复合材料的晶相为四方晶相,晶体沿着 X 轴定向生长,形成 WO<sub>3</sub> 纳米棒,并且随着 GO 掺杂量的增加,复合材料的长径比逐渐增大.石墨烯的加入不仅降低了 WO<sub>3</sub> 的本征电阻,也降低了复合材料所制备的气敏元件的工作温度,提高了 WO<sub>3</sub> 对 H<sub>2</sub> 的灵敏度.气敏测试结果表明,GO 掺杂量为 1.0 wt%时,复合材料的气敏性能较好,加热电压为 2.96 V 时,对5×10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub> 的灵敏度达1.779,响应时间和恢复时间仅为3 s 和4 s.

### 参考文献:

- [1] Liu B Q, Tang D S, Zhou Y, et al. Electrical characterization of H<sub>2</sub>S adsorption on hexagonal WO<sub>3</sub> nanowire at room temperature [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(16):164310.
- [2] An X Q, Yu J C, Wang Y, et al. WO<sub>3</sub> nanorods/grapheme nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO<sub>2</sub> gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(17):8525.
- [3] Huang X L, Hu N T, Gao R G, et al. Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42):22488.
- [4] Yoon H J, Jun D H, Yang J H, et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet [J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2011, 157(1):310.
- [5] Anand K, Singh O, Singh M P, et al. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite [J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2014, 195:409.
- [6] Yang T S, Lin Z R, Wong M S. Structures and electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2005, 252 (5):2029.
- [7] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7):1558.
- [8] Chu X F, Hu T, Gao F, et al. Gas sensing properties of graphene-WO<sub>3</sub> composites prepared by hydrothermal method[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 193:97.
- [9] Qiu Y C, Xu G L, Kuang Q, et al. Hierarchical WO<sub>3</sub> flowers comprising porous single-crystalline nanoplates show enhanced lithium storage and photocatalysis [J]. Nano Research, 2012, 5(11):826.