

# 氧化钨纳米线-单壁碳纳米管复合型气敏元件的 室温 $\text{NO}_2$ 敏感性能与机理\*

秦玉香<sup>†</sup> 王飞 沈万江 胡明

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2010年10月11日收到; 2011年7月7日收到修改稿)

利用溶剂热法合成了一维的氧化钨纳米线, 通过掺入适量单壁碳纳米管 (SWNT) 制备了基于氧化钨纳米线-SWNT 复合结构的室温气敏元件并评价了其对于  $\text{NO}_2$  气体的室温敏感性能. 利用 X 射线与扫描电子显微镜表征了材料的微结构, 结果表明, 合成的氧化钨纳米线具有单斜的  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  结构, 复合材料中 SWNT 被包埋在氧化钨纳米线中间. 气敏性能测试结果表明, 氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件在室温下对  $\text{NO}_2$  气体表现出了高的灵敏度和超快的响应特性; 较低的 SWNT 掺入量对获得好的气敏性能有利. 分析了基于复合结构材料气敏元件的可能的机理, 认为元件良好的室温敏感性能与 SWNT 掺入在复合结构材料中引入大量的贯穿气孔和 p-n 异质结有关.

**关键词:** 氧化钨纳米线, 碳纳米管, 气体传感器, 室温敏感性能

**PACS:** 73.21. Hb, 85.35.-p

## 1 引言

氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 是由工业废气、燃烧、汽车尾气等产生的典型大气污染物, 可导致酸雨、光化学烟雾等严重环境问题. 研究用于  $\text{NO}_x$  的准确检测和监控的高性能气敏传感器材料与器件对保护环境对人类健康意义重大. 半导体金属氧化物是一类对  $\text{NO}_x$  具有良好敏感性能的气敏材料, 在过去的数年中, 科技工作者对各种半导体氧化物开展了广泛研究<sup>[1-4]</sup>, 其中, 氧化钨材料对  $\text{NO}_x$  气体具有很高的灵敏度和选择性, 是一种极有研究与应用前景的  $\text{NO}_x$  敏感材料<sup>[5,6]</sup>. 然而, 氧化钨材料在探测  $\text{NO}_x$  气体时工作温度通常高达  $250\text{ }^\circ\text{C}$ — $350\text{ }^\circ\text{C}$ , 如此高的工作温度为低功耗集成化微小型传感系统的开发增加了复杂性和不稳定性. 因此, 低工作温度甚至室温工作的气敏材料的研究开发, 受到相当程度的重视.

近年来, 各种低维纳米结构氧化钨, 如一维的纳米线与纳米管、二维的纳米片的气敏性能被广泛研究. 由于具有高的比表面积以及某一特定方向

的尺寸与 Debye 长度相比拟, 这些低维纳米结构氧化钨较相应的微米结构或薄膜结构材料表现出了更高的气敏灵敏度、更快的响应特性和相对较低的工作温度<sup>[7-9]</sup>, 从而在高性能气体传感器中显示出了极好的应用潜力. 然而, 低维氧化钨的工作温度仍旧比较高, 约  $150\text{ }^\circ\text{C}$ — $200\text{ }^\circ\text{C}$ . 以往的研究表明, 通过掺杂或者形成复合氧化物气敏传感器可适当降低氧化钨基传感器的工作温度, 改善传感器对  $\text{NO}_x$  等气体的灵敏度和选择性<sup>[10,11]</sup>. 这些实验结果暗示了复合型氧化钨气敏传感器可能是实现低浓度  $\text{NO}_x$  室温检测的一种可行途径. 在本研究中, 我们将具有室温敏感性能的单壁碳纳米管 (SWNT)<sup>[12,13]</sup> 引入氧化钨纳米线中形成氧化钨纳米线-SWNT 复合结构, 利用 SWNT 的室温敏感性能与特殊结构调控氧化钨纳米线的气敏性能, 研究该复合结构材料对  $\text{NO}_2$  气体的室温敏感特性, 并探讨其可能的气敏机理, 为开发能够实现毒性  $\text{NO}_2$  气体的高灵敏度、高选择性的室温快速探测的新型气敏材料提供一种新的可行的研究思路.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60801018)、天津市自然科学基金 (批准号: 09JCYBJC01100) 和教育部博士点新教师基金 (批准号: 200800561109) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 氧化钨纳米线-SWNT复合结构材料的制备与表征

采用溶剂热法合成一维的氧化钨纳米线. 以  $WCl_6$  作为反应 W 源, 以正丙醇作为合成溶剂, 合成过程所用  $WCl_6$  的初始浓度为 0.01 mol. 溶剂热反应在 500 mL 内衬聚四氟乙烯的水热合成反应釜中进行, 合成的湿样品离心分离后于 70 °C 干燥 5 h 获得粉末样品备用. 具体合成步骤参见文献 [14].

实验用碳纳米管为购自深圳纳米港有限公司的纯化后的单壁碳管 (SWNT), 直径小于 2 nm, 长度 10—15  $\mu\text{m}$ , 纯度  $\geq 95\%$ . SWNT 在使用前先研磨 1 h, 然后将研磨后的 SWNT 与制备的氧化钨纳米线粉末按照一定质量比混合, 置于 50 mL 乙醇溶液中, 超声分散 3 h, 于 70 °C 空气中烘干, 得到氧化钨纳米线-SWNT复合结构气敏材料的粉末样品. 实验中制备了两种不同 SWNT 掺入量的样品: 0.2 wt% 和 1 wt%.

采用 FEI Nanosem 430 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察氧化钨纳米线样品和氧化钨纳米线-SWNT复合结构材料样品的微观形貌, 电子加速电压 10—15 kV. 利用 RIGAKU D/MAX 2500 V/PC X 射线仪 (XRD) 分析样品的晶相组成, X 射线管电压 40 kV, 管电流 200 mA, Cu 靶  $K\alpha$  射线源, 波长  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ , 扫描范围  $10^\circ\text{—}80^\circ$ .

### 2.2 氧化钨纳米线-SWNT复合结构气敏元件的制备与 $\text{NO}_2$ 敏感性能测试

取适量氧化钨纳米线-SWNT复合结构粉末, 加入适量无水乙醇与黏性松油醇, 混合研磨成具有一定黏度和流动性的涂敷浆料. 将该浆料涂敷在镀有叉指 Pt 电极的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基片表面. 空气中放置 10 min, 待表面干燥后转移到高温箱式程控热处理炉中进行退火处理以除去有机物, 同时提高气敏膜层与基底之间的附着力. 退火条件为空气气氛下 300 °C 保温 1 h, 升温速率控制为 2 °C/min. 退火完毕, 退火炉自然冷却至室温. 实验中, 气敏元件与少量粉末样品同时进行热退火. 退火后的气敏元件用来测试复合材料的气体敏感性能, 而粉末样品用

来进行 SEM 与 XRD 的表征.

元件气敏性能的测试采用实验室自制的微机控制的静态气敏性能测试系统 [14]. 采用静态配气法, 根据测试室容积用微量进样器注入测试气体. 元件电阻值的变化利用 UT-70 型多功能数字万用电表实时测量并通过数据采集存入 PC 中, 以便后续处理. 利用微机控制电阻采样间隔, 实验中设定采样间隔为 1 s. 在本研究中, 定义元件灵敏度  $S = R_g/R_0$ , 其中,  $R_g$  和  $R_0$  分别为气敏元件在待测气体和空气中的电阻值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料的微结构表征

本文采用溶剂热法以  $WCl_6$  为前体、正丙醇为合成溶剂合成的一维氧化钨纳米线的微观形貌如图 1(a) 所示, 其中的插图为相应样品的 TEM 照片. 由图 1(a) 可见, 合成的氧化钨样品表现为局部呈准定向排列的一维纳米线束结构, 束直径约为几十纳米, 束长度超过 1  $\mu\text{m}$ . 纳米线束由纳米线沿生长方向聚集而成, 图 1(a) 插图所示的样品的 TEM 照片清楚显示了氧化钨纳米线的束状特征, 束内单根纳米线的直径为 5—10 nm. 图 1(b) 为氧化钨纳米线经历 300 °C 热处理 1 h 后的表面形貌. 比较图 (a) 与图 (b) 可见, 300 °C 的热退火处理对氧化钨纳米线的微观形貌影响不明显, 退火后纳米线束的直径和长度与退火前相比变化不大.

图 1(c) 与 (d) 为 SWNT 掺入量为 1 wt% 的氧化钨纳米线-SWNT复合结构表面的 SEM 照片, 该复合结构样品经历了 300 °C 退火 1 h 的热处理. 由图可见, 氧化钨纳米线在掺入 SWNT 后, 其形貌并没有发生显著的改变, 而且在 SEM 下从复合结构样品表面很难发现 SWNT 的存在 (图 1(c)), 这表明在氧化钨-SWNT复合结构中, 掺入的 SWNT 被包埋在了氧化钨纳米线之间, 由于其微小的直径 ( $< 2 \text{ nm}$ ), 导致在样品表面很难被发现. 然而, 在样品边缘处, 由于细长的 SWNT (直径  $< 2 \text{ nm}$ , 长度达数微米) 与一维纳米线束 (直径数十纳米, 长度约 1  $\mu\text{m}$ ) 在形貌上存在明显区别, 从而可以发现细长 SWNT 的存在, 如图 1(d) 所示, 图中箭头所指即为 SWNT.

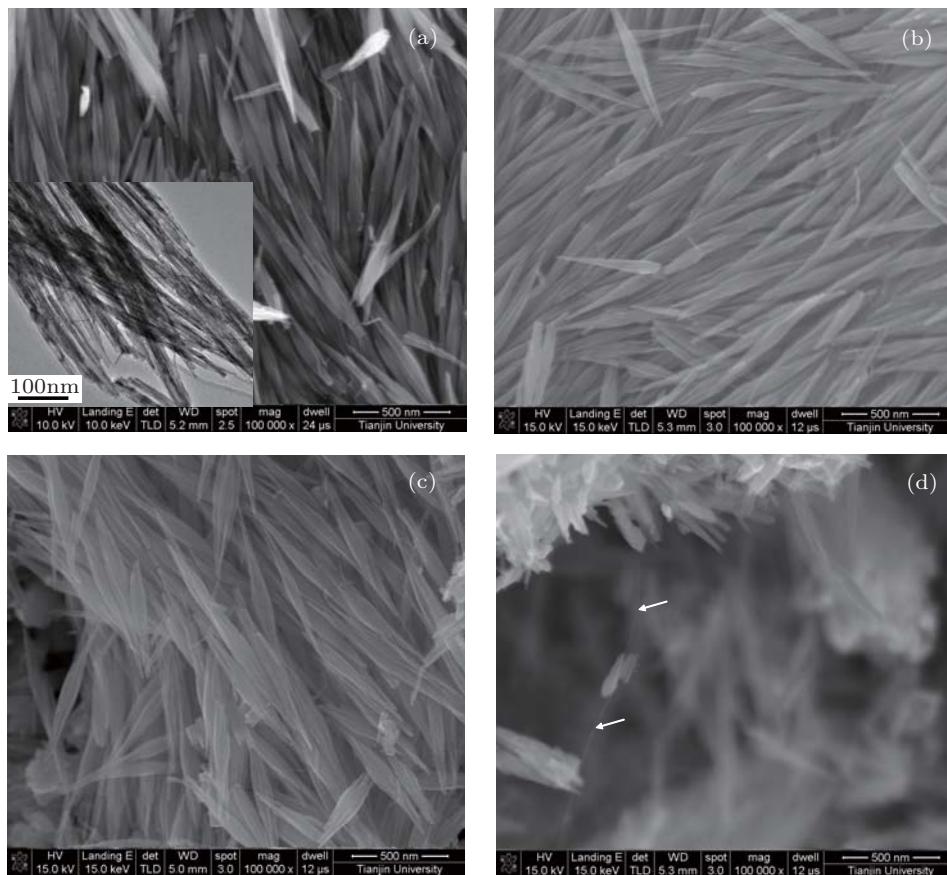


图 1 氧化钨纳米线与氧化钨纳米线-SWNT复合结构的 SEM 照片 (a) 氧化钨纳米线退火前, 插图为样品的 TEM 照片; (b) 氧化钨纳米线退火后; (c),(d) 氧化钨纳米线 - 碳纳米管复合结构, 其中 SWNT 掺入量为 1 wt%

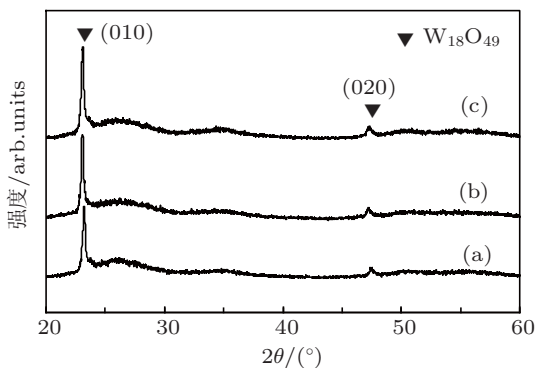


图 2 氧化钨纳米线与氧化钨纳米线 - 碳纳米管复合结构的 XRD 谱图 (a) 氧化钨纳米线退火前; (b) 氧化钨纳米线退火后; (c) 氧化钨纳米线 - 碳纳米管复合结构, 其中 SWNT 掺入量为 1 wt%

图 2(a)–(c) 分别给出了氧化钨纳米线经历 300 °C 退火处理前、退火处理后以及 SWNT 掺入量为 1 wt% 的氧化钨-SWNT 的 XRD 谱图. 图 2(a) 所示谱图与 PDF(65-1291) 图谱相符, 说明合成的氧化钨纳米线是由单斜结构的  $W_{18}O_{49}$  构成. 谱图上在  $2\theta = 23.24^\circ$  和  $2\theta = 47.2^\circ$  处存在的衍射强度较高的 X- 衍射特征峰分别对应单斜  $W_{18}O_{49}$  的 (010) 和 (020) 晶面, 说明  $W_{18}O_{49}$  沿  $b$  轴方向优先生长,

从而形成了纳米线结构. 经历 300 °C 退火处理后, 氧化钨纳米线的 XRD 谱图与退火前样品极为相似, 如图 2(b) 所示, 表明纳米线的晶相结构和晶体生长方向并没有因热退火而发生根本性改变, 退火后样品仍保持了退火前的单斜  $W_{18}O_{49}$  结构, 且 [010] 仍为其主生长方向. 图 2(c) 为 SWNT 掺入量为 1 wt% 的氧化钨-SWNT 复合结构的 XRD 谱图. 由该图可见, 该复合结构样品与纯氧化钨纳米线样品具有相似的 XRD 谱图, 也就是说, 复合结构材料的 XRD 谱图上并没有出现属于 SWNT 的特征衍射峰. 这可能是由于实验中制备的复合结构材料中 SWNT 的掺入量太少 (1 wt%), 低于 X 射线衍射仪的分辨精度所致.

### 3.2 元件的 NO<sub>2</sub> 敏感性能

图 3(a) 和 (b) 示出了 SWNT 掺入量分别为 0.2 wt% 和 1 wt% 的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件在室温下对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的动态响应曲线. 通常, 对于氧化钨 - 碳纳米管复合材料, 其导电特性与氧化钨基质中碳纳米管的掺

入量和工作温度等因素有关, 可能为 n 型, 也可能为 p 型 [15]. 在本实验中, 由图 3 可见, 室温下, 基于两种不同 SWNT 掺杂量的复合结构元件接触氧化性 NO<sub>2</sub> 气体后电阻值均增大, 显示出了 n 型半导体的特性. 关于氧化钨材料 NO<sub>2</sub> 敏感性能的研究表明, 纯相的氧化钨材料在室温下对于浓度低于 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体由于室温噪声几乎显示不出灵敏度 [15], 而本研究中通过 SWNT 掺入形成的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构材料在室温下对 NO<sub>2</sub> 气体显示出了非常好的响应特性, 如图 3 所示. 这表明复合结构材料中碳纳米管的存在对氧化钨纳米线的 NO<sub>2</sub> 敏感性能具有显著的调控作用. 另外, 比较释放 NO<sub>2</sub> 气体前后元件的电阻值可以发现, 两种复合结构样品的阻值在释放 NO<sub>2</sub> 气体后都能完全恢复到其初始的基线阻值, 表现出了很好的可逆性.

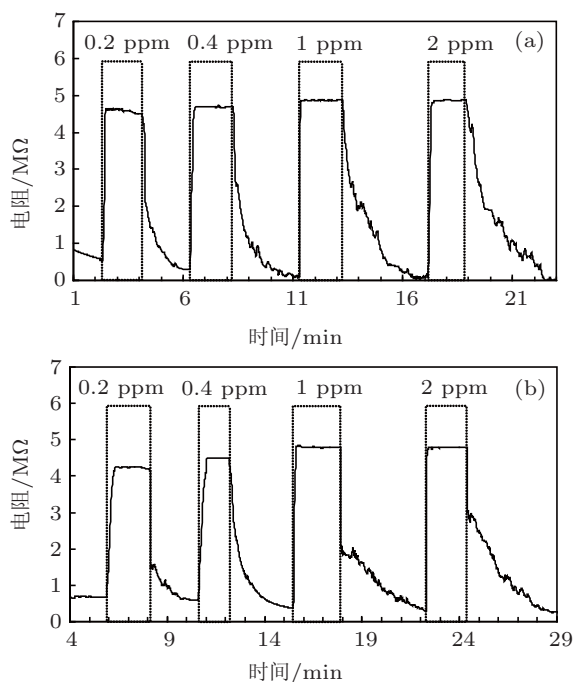


图 3 室温下基于氧化钨纳米线-SWNT 复合结构的气敏元件对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的动态响应曲线 (a) SWNT 掺入量为 0.2 wt%; (b) SWNT 掺入量为 1 wt%

表 1 给出了两种不同 SWNT 掺入量的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构元件在室温下对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的响应与恢复时间. 这里, 响应时间定义为传感器接触待测气体后, 元件电阻值变化到稳定值的 90% 所经历的时间; 而恢复时间定义为脱离检测气体后, 元件电阻值变化到稳定值的 10% 所经历的时间. 结合图 3 与表 1 中的数据可以看出, 复合气敏元件在室温下对 NO<sub>2</sub> 气体表现出了超

快的响应特性, 特别是掺入 0.2 wt% SWNT 的氧化钨纳米线薄膜对 NO<sub>2</sub> 的响应时间仅为几秒, 在测试的 NO<sub>2</sub> 浓度范围内 (0.2—2 ppm), 其响应时间约为 1—7 s. 1 wt% 掺入的元件响应速度稍慢, 约为 1—17 s. 两个复合结构样品具有相似的恢复特性, 对 0.2—2 ppm 浓度范围的 NO<sub>2</sub> 的恢复时间在 1—3 min 之间. 这些数据是令人满意的, 因为按照文献报道, 纯氧化钨纳米晶薄膜在工作温度为 150 °C 以上时, 其响应与恢复时间均达数分钟至数十分钟, 甚至根本无法完全恢复至电阻初值 [14,16].

表 1 室温下不同 SWNT 掺入量的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构元件对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的响应与恢复时间

NO <sub>2</sub> 气体浓度/ppm	响应时间/s		恢复时间/s	
	0.2wt%	1wt%	0.2wt%	1wt%
0.2	6	16	46	33
0.4	7	17	82	88
1	1	3	120	143
2	2	1	169	176

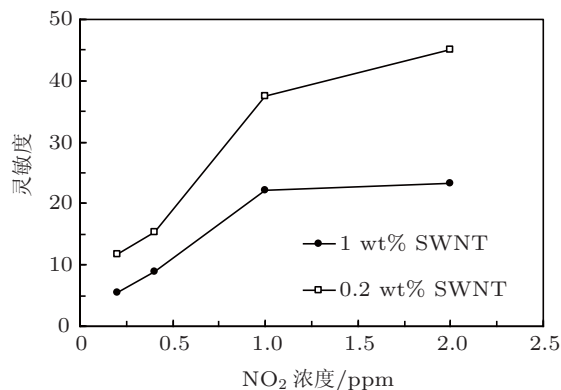


图 4 室温下不同 SWNT 掺入量的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的灵敏度曲线

室温下, SWNT 掺入量分别为 0.2 wt% 和 1 wt% 的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构元件对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的灵敏度示于图 4. 根据我们以前的研究, 氧化钨纳米线材料的最佳工作温度范围为 150 °C—200 °C [14]. 室温下, 由于室温噪声的影响, 纯氧化钨材料对低浓度的 NO<sub>2</sub> 气体几乎显示不出明显的气体响应. 而根据图 4, 掺入 0.2 wt% 和 1 wt% SWNT 的氧化钨纳米线-SWNT 复合气敏元件在室温下对 1 ppm NO<sub>2</sub> 的灵敏度可分别高达 37.6 和 21.4. 而且, 当 NO<sub>2</sub> 气体的浓度低至 200 ppm 时, 两种复合样品的灵敏度仍可

达 11.69 和 5.44, 这表明氧化钨纳米线-SWNT 复合气敏元件可实现稀薄 NO<sub>2</sub> 气体的室温探测.

另外, 由图 4 可见, 氧化钨纳米线-SWNT 复合结构元件的气体灵敏度随测试气体浓度的增加而增大, SWNT 掺入浓度明显影响元件的灵敏度. SWNT 掺入量为 1 wt% 的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构元件的 NO<sub>2</sub> 灵敏度明显低于 SWNT 掺入量为 0.2 wt% 的元件, 这可能是由于当 SWNT 含量较高时, SWNT 在复合气敏材料中难以达到均匀分散, 聚集的碳管不仅充当了电子流动通路, 而且使复合结构中 p-n 异质结的数量减少 [17,18].

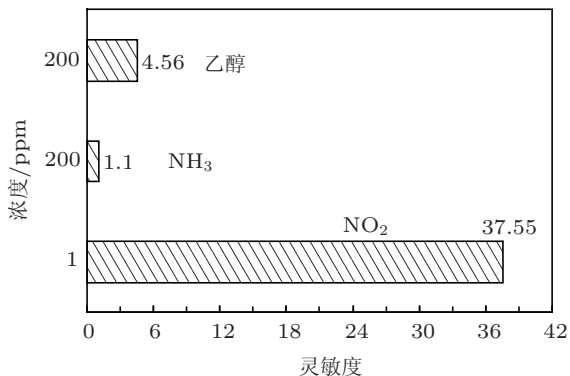


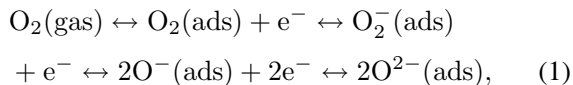
图 5 室温下 SWNT 掺入量为 0.2 wt% 的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件对 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 和乙醇的灵敏度比较

以往研究表明, 氧化钨半导体材料可以对 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S 以及乙醇蒸汽等多种气体产生敏感响应, 而气敏材料对特定气体的选择性是表征气敏元件敏感性能的重要参数之一. 为了考察氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件的室温选择性, 分别测试了 SWNT 掺入量为 0.2 wt% 的复合结构气敏元件在室温下对 1 ppm NO<sub>2</sub>, 200 ppm NH<sub>3</sub> 和 200 ppm 乙醇的灵敏度, 结果如图 5 所示. 这里, 对于还原性气体 NH<sub>3</sub> 和乙醇, 元件灵敏度定义为  $S = R_0/R_g$ . 由图可见, 室温下, 该复合结构气敏元件对 NH<sub>3</sub> 和乙醇的敏感性较差, 而对 NO<sub>2</sub> 气体则表现出了比其他两种气体高一个数量级的灵敏度, 从而显示出了在试验气体范围内对 NO<sub>2</sub> 较好的选择性.

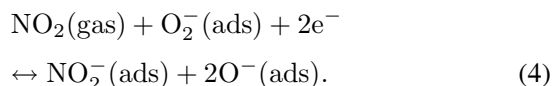
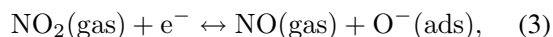
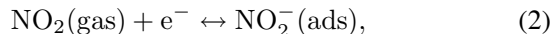
### 3.3 气敏机理分析

氧化钨是一种表面电阻控制型气敏材料, 对气体的敏感机理在于材料表面吸附气体后引起的氧化钨晶粒表面的电子耗尽层发生变化, 从而引起电阻的变化 [19,20]. 空气中的氧吸附在 n 型氧化钨表面后, 通过夺取氧化钨导带中的电子在氧化

钨表面形成负电荷的含氧吸附离子 (如 O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>) [21]:



这一过程在氧化钨纳米线表面创造了一层薄的电子耗尽层. 当氧化钨与氧化性气体 NO<sub>2</sub> 接触后, NO<sub>2</sub> 气体分子可通过夺取氧化钨导带中的电子而直接吸附在氧化钨表面, 也可能会与吸附在氧化钨表面的氧负离子发生相互作用, 可能的反应如下 [22,23]:



上述这些反应会进一步消耗氧化钨导带中的电子, 导致氧化钨表面的电子耗尽层厚度增加, 界面处 Schottky 势垒高度变大, 宏观上氧化钨气敏材料接触 NO<sub>2</sub> 气体后电阻变大. 当氧化钨材料与还原性气体如 NH<sub>3</sub> 和乙醇接触时, 还原性气体分子会与材料表面吸附的氧负离子发生反应, 释放电子进入导带从而使材料的电阻降低. 正是由于不同的氧化性或还原性气体分子在半导体表面的反应速率不同从而造成了氧化钨气体传感器对 NO<sub>2</sub> 气体具有良好的选择性, 而且低的工作温度对提高气敏元件的选择性有利 [21].

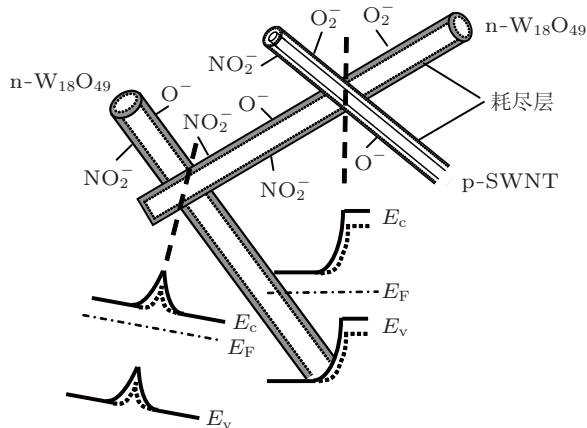


图 6 气体吸附前后氧化钨纳米线-SWNT 复合结构材料的电子能带变化示意图

3.2 节部分的实验结果显示, 通过掺入 SWNT 形成的氧化钨纳米线-SWNT 复合结构气敏元件在室温下对 NO<sub>2</sub> 气体具有良好的敏感性能, 特别是其室温灵敏度明显高于纯相的氧化钨材料. 分析

其可能的机理, 我们认为: SWNT 具有特殊的中空管状结构, 因而具有很大的比表面积. 氧化钨纳米线薄膜中 SWNT 的引入为气体在氧化钨薄膜内部的扩散增加贯通气孔, 从而增大了氧化钨与气体接触的活性表面, 使能够吸附气体的表面活性位增多, 这只是一方面的可能原因. 更重要的是在氧化钨纳米线-SWNT复合结构气敏薄膜中, SWNT 因其含量微小而被包埋在了氧化钨纳米线中间, 由于氧化钨为 n 型半导体, 而 SWNT 具有 p 型半导体的性质, 因此, 当 p 型的 SWNT 掺入到氧化钨纳米线粉体中后, 在碳纳米管与氧化钨纳米线的接触界面处形成了 p-n 异质结. 这样, 在氧化钨-SWNT中就存在着两种电子耗尽层: 一种位于氧化钨纳米线的表面, 另一种位于氧化钨-SWNT接触界面处. 当  $W_{18}O_{49}$ -SWNT复合气敏薄膜接触  $NO_2$  气体后, 薄膜表面的气体吸附不仅使氧化钨纳米线表面的耗尽层变宽, 使界面两侧的 Schottky 势垒升高, 而且气体吸附还会使 n- $W_{18}O_{49}$ /p-SWNT异质结处的耗尽层变宽. 图 6 示出了  $NO_2$  气体吸附前后 n- $W_{18}O_{49}$ -p-SWNT电子能带的变化, 其中虚线为气体吸附前能带, 实线为气体吸附后能带. 在氧化钨纳米线-SWNT薄膜中, 对于 n- $W_{18}O_{49}$ /p-SWNT/n- $W_{18}O_{49}$  结构, 其工作原理与 n-p-n 放大器类似, p-SWNT的作用类似于基极, 可以控制电子在 n (发射极) 与 n (集电极) 之间的转移, 从而结两

侧微小的势垒变化会引起 n- $W_{18}O_{49}$ (发射极) 与 n- $W_{18}O_{49}$  (集电极) 之间流过的载流子发生显著的变化. 正是由于 n- $W_{18}O_{49}$ /p-CNTs/n- $W_{18}O_{49}$  异质结的这种放大效应, 才导致了氧化钨纳米线-SWNT复合结构气敏元件在室温下对  $NO_2$  气体具有高的灵敏度.

## 4 结论

将 SWNT 掺入利用溶剂热法合成的一维的  $W_{18}O_{49}$  纳米线中获得了  $W_{18}O_{49}$  纳米线-SWNT复合结构气敏材料, 评价了基于该复合结构的气敏元件对  $NO_2$  气体的室温敏感性能. 结果表明, SWNT 掺入在复合结构气敏材料中引入大量 p-n 异质结构, 明显改善了氧化钨材料的室温敏感性能, 获得的氧化钨纳米线-SWNT复合结构气敏元件在室温下对  $NO_2$  气体表现出了高的灵敏度和快速的响应-恢复特性, 尤其是具有超快的响应特性; 含有 0.2 wt%SWNT 的复合结构元件在室温下对 1 ppm  $NO_2$  的灵敏度高达 37.6, 而响应时间短至 1 s. 较低 SWNT 掺入量的复合结构元件具有更好的气敏性能. 本文的研究结果表明了氧化钨纳米线-SWNT复合结构材料在稀薄  $NO_2$  气体的室温快速检测方面的应用潜力.

- [1] Chaudhari G N, Bende A M, Bodade A B, Patil S S, Sapkal V S 2006 *Sens. Actuators B* **115** 297
- [2] Liu R L, Xiang Q, Pan Q Y, Cheng Z X, Shi L Y 2006 *J. Inorg. Mater.* **21** 793 (in Chinese) [刘荣利, 向群, 潘庆谊, 程知莹, 施利毅 2006 无机材料学报 **21** 793]
- [3] Timmer B, Olthuis W, Berg A 2005 *Sens. Actuators B* **107** 666
- [4] Korotcenkov G, Blinov I, Ivanov M, Stetter J R 2007 *Sens. Actuators B* **120** 679
- [5] Akiyama M, Tamaki J, Miura N, Yamanoe N 1991 *Chem. Lett.* **20** 1611
- [6] Akiyama M, Zhang Z, Tamaki J, Miura N, Yamanoe N 1993 *Sens. Actuators B* **14** 619
- [7] Ponzoni A, Comini E, Sberveglieri G, Zhou J, Deng S Z, Xu N S, Ding Y, Wang Z L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 203101
- [8] Rout C S, Hegde M, Rao C N R 2008 *Sens. Actuators B* **128** 488
- [9] Gerlitz R A, Benkstein K D, Lahr D L, Hertz J L, Montgomery C B, Bonevich J E, Semancik S, Tarlov M J 2009 *Sens. Actuators B* **136** 257
- [10] Xia H, Wang Y, Kong F, Wang S, Zhu B, Guo X, Zhang J, Wang Y, Wu S 2008 *Sens. Actuators B* **134** 133
- [11] Imawan C, Solzbacher F, Steffes H, Obermeier E 2000 *Sens. Actuators B* **64** 193
- [12] Qi P F, Vermesh O, Grecu M, Javey A, Wang O, Dai H J, Peng S, Cho K J 2003 *Nano Lett.* **3** 347
- [13] Liang J W, Hu H F, Wei J W, Peng P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) [梁君武, 胡慧芳, 韦建卫, 彭平 2006 物理学报 **54** 2877]
- [14] Qin Y, Hu M, Zhang J 2010 *Sens. Actuators B* **150** 339
- [15] Bittencourt C, Felten A, Espinosa E H, Ionescu R, Llobet E, Correig X, Pireaux J J 2006 *Sens. Actuators B* **115** 33
- [16] Liu Z, Yamazaki T, Shen Y, Kikuta T, Nakatani N 2007 *Sens. Actuators B* **128** 173
- [17] Duy N V, Hieu N V, Huy P T, Chien N D, Thamilselvan M, Yi J 2008 *Physica E* **41** 258
- [18] Zhou X H, Cao Q X, Huang H, Yang P, Hu Y 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **99** 44
- [19] Franke M E, Koplin T J, Simon U 2006 *Small* **2** 36
- [20] Rothschild A, Komem Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6374
- [21] Liu Y L, Yang H F, Yang Y, Liu Z M, Shen G L, Yu R Q 2006 *Thin Solid Films* **497** 355
- [22] Safonova O V, Delabouglise G, Chenevier B, Gaskov A M, Labeau M 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **21** 105
- [23] Sayago I, Gutiérrez J, Arés L, Robla J I, Horrillo M C, Getino J, Agapito J A 1995 *Sens. Actuators B* **25** 512

# Room temperature NO<sub>2</sub>-sensing properties and mechanism of the sensors based on tungsten oxide nanowires/single-wall carbon nanotubes composites\*

Qin Yu-Xiang<sup>†</sup> Wang Fei Shen Wan-Jiang Hu Ming

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 11 October 2010; revised manuscript received 7 July 2011)

## Abstract

One-dimensional tungsten oxide nanowires are synthesized by the solvothermal method. The sensors based on tungsten oxide nanowires/single-wall carbon nanotubes (SWNTs) composites are fabricated by introducing SWNT, and their NO<sub>2</sub> sensing properties are evaluated at room temperature. X-ray diffraction and field emission scanning electron microscope characterizations indicate that the as-synthesized nanowires are monoclinic W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, and SWNTs are embedded within the nanowire matrix in the prepared tungsten oxide nanowires/SWNT composites. The tungsten oxide nanowires/SWNT composites-based sensors show high sensitivity, good selectivity and super fast response to NO<sub>2</sub> gas at room temperature. The NO<sub>2</sub> sensing properties of the sensors increase with the decrease of SWNT content. The sensing mechanism of the composites-based sensor is discussed and it is thought that the introduction of SWNT induces the formation of a large number of p-n hetero junctions and cross-linked diffusion channels in the structure of the composites, which are responsible for the good NO<sub>2</sub> sensing properties at room temperature.

**Keywords:** tungsten oxide nanowires, carbon nanotubes, gas sensors, room temperature sensing properties

**PACS:** 73.21.Hb, 85.35.-p

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60801018), Tianjin Natural Science Foundation of China (Grant No. 09JCYBJC01100), and the New Teacher Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 200800561109).

<sup>†</sup> E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn