

## 基于 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 的低温高灵敏 NO<sub>2</sub> 气体传感器

李羽涵<sup>1</sup>, 张腾飞<sup>1</sup>, 徐天骏<sup>1</sup>, 张虎林<sup>1,2</sup>, 嵇凯<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 电子信息工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 集成电路学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 近年来, 氧化钨(WO<sub>3</sub>)纳米材料在气体传感器领域备受关注, 但其工作温度高和灵敏度低等缺陷制约着氧化钨的应用。通过水热法合成了一系列 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料。其 NO<sub>2</sub> 气敏特性测试表明: 在 20 ~ 180 °C 的工作温度范围内, 其对 1ppm ~ 100ppm 浓度范围的 NO<sub>2</sub> 气体表现出优良的传感性能。MoS<sub>2</sub> 掺杂质量分数为 2% 的 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料在 140 °C 下对 20ppm NO<sub>2</sub> 的响应值高达 1123.19, 该响应值是纯 WO<sub>3</sub> 材料在最佳工作温度(80 °C)下的 7 倍。MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料表征和机理研究表明, MoS<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的复合形成了 p-n 异质结, 在界面处诱导形成了电荷耗尽层, 同时通过能带弯曲效应降低了气体分子的吸附能垒, 提升了气体分子的吸附能力, 增强了表面反应活性。为开发高性能、低温工作的 NO<sub>2</sub> 气体传感器提供了新的材料设计思路和技术方案。

**关键词:** 二硫化钼; 氧化钨; NO<sub>2</sub> 传感器; 水热法; 高灵敏度

**中图分类号:** TP212; TN304

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.14106/j.cnki.1001-2028.2025.0026

**引用格式:** 李羽涵, 张腾飞, 徐天骏, 等. 基于 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 的低温高灵敏 NO<sub>2</sub> 气体传感器 [J]. 电子元件与材料, 2025, 44(10): 1160-1168.

**Reference format:** LI Yuhan, ZHANG Tengfei, XU Tianjun, et al. Low-temperature high-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensor based on MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> [J]. Electronic Components and Materials, 2025, 44(10): 1160-1168.

### Low-temperature high-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensor based on MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

LI Yuhan<sup>1</sup>, ZHANG Tengfei<sup>1</sup>, XU Tianjun<sup>1</sup>, ZHANG Hulin<sup>1,2</sup>, ZHUO Kai<sup>1,2</sup>

(1. College of Electronic Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Integrated Circuits, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In recent years, tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) nanomaterials have garnered significant attention in the field of gas sensors. However, their practical applications are limited by drawbacks such as high operating temperatures and low sensitivity. A series of MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposites were synthesized via a hydrothermal method. Gas-sensing tests for nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) demonstrated that these composites exhibit excellent sensing performance over a working temperature range of 20-180 °C and an NO<sub>2</sub> concentration range of 1ppm-100ppm. Notably, the MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite with a 2% MoS<sub>2</sub> doping ratio achieved a remarkable response value of 1123.19 toward 20ppm NO<sub>2</sub> at 140 °C—seven times that of pure WO<sub>3</sub> at its optimal working temperature (80 °C). Characterization and mechanistic studies revealed that the combination of MoS<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> forms a p-n heterojunction, inducing a charge depletion layer at the interface. Additionally, the band bending effect reduces the energy barrier for gas molecule adsorption, thereby enhancing both the gas adsorption capacity and surface reaction activity of the composite. This study provides a novel material design strategy and technical approach for developing high-performance, low-temperature NO<sub>2</sub> gas sensors.

**Keywords:** molybdenum disulfide; tungsten oxide; NO<sub>2</sub> sensor; hydrothermal method; high sensitivity

收稿日期: 2025-01-14

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJXS2021C003)

通信作者: 嵇凯, 副教授, 博士, 主要从事电化学生物传感器的研究。E-mail: zhuokai@tyut.edu.cn

大气环境是由氮气(N<sub>2</sub>)、氧气(O<sub>2</sub>)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)及氨气(NH<sub>3</sub>)等多种气体构成的动态化学体系<sup>[1-2]</sup>。其中, 二氧化氮(NO<sub>2</sub>)作为典型的大气污染物, 其排放主要源于机动车尾气排放以及化石燃料在高温条件下的燃烧, 并且会在大气光化学反应中持续生成, 同时伴随着刺鼻异味在空气中扩散<sup>[3]</sup>。当人体暴露于含有 NO<sub>2</sub> 的环境中时, 该气体会对呼吸道上皮细胞产生破坏与腐蚀作用<sup>[4]</sup>。若 NO<sub>2</sub> 气体长期以较高浓度存在于空气中, 会对眼睛、喉咙等器官产生刺激作用, 进而可能引发头痛、肺水肿等一系列不适症状<sup>[5]</sup>。NO<sub>2</sub> 不仅是致命的有毒气体之一, 也是酸雨、光化学烟雾等许多环境灾害的主要来源<sup>[6]</sup>。随着工业化和机动车数量的快速增长, NO<sub>2</sub> 排放量显著上升。根据世界卫生组织的数据, 地球上超过 90% 的人口生活在空气污染超出可接受范围的地区<sup>[7]</sup>。因此, 为了保护大气和人类健康, 开发高灵敏而精确的气体传感器来监测 NO<sub>2</sub> 浓度变得至关重要。

在气体传感器敏感材料的研究领域中, 过渡金属氧化物(TMOs)凭借其高灵敏度、低成本等显著优势, 已成为学术界与工业界共同关注的研究热点<sup>[8]</sup>。具体而言, WO<sub>3</sub> 因其独特的物理与电化学特性、突出的成本效益, 以及对硫化氢(H<sub>2</sub>S)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)等多种有害气体展现出的超高灵敏度, 使其在气体传感器的研发与制造中占据重要地位<sup>[9]</sup>。例如, Gajanan 等采用水热法在低温条件下成功制备出纳米花结构 WO<sub>3</sub>, 在 200 °C 环境下, 对浓度为 100ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体可实现 225% 的响应度, 并且具备良好的稳定性<sup>[10]</sup>。

尽管 TMOs 在气体传感领域展现出显著优势, 但其较高的工作温度导致能耗增加, 限制了传感器的长时间稳定性<sup>[8]</sup>。针对这一技术瓶颈, 研究人员围绕 TMOs 展开了广泛而深入的研究。其中, 构建异质结复合结构以产生协同效应, 已成为在低温下提升传感器气敏响应活性的有效策略<sup>[11]</sup>。特别是 TMOs 与过渡金属二硫化物(TMD)复合形成的异质结材料, 如 WS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 等, 因兼具 TMOs 的高灵敏度与 TMD 的化学活性, 在低温气敏检测中展现出巨大应用潜力<sup>[2,12]</sup>。这类复合材料通过将 TMOs 的敏感特性与 TMD 的化学活性有机融合, 形成异质结结构, 进而赋予复合材料更为优异的气敏特性<sup>[13]</sup>。例如, Duan 等采用低温原位氧化法制备了 WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> 纳米花复合材料, 并将其应用于 NO<sub>2</sub> 气体的快速检测, 相较于纯 WS<sub>2</sub> 传感器, W-200 样品在 79 °C 的优化工作温度下, 对 32ppm NO<sub>2</sub> 的响应值( $R_a/R_g$ )达 2.3, 检测限

低至 100ppb, 同时表现出优异的选择性与循环稳定性<sup>[14]</sup>。然而, 当前将金属氧化物(如 WO<sub>3</sub>)与过渡金属二维硫化物相结合的方法, 在提升 WO<sub>3</sub> 气敏特性方面的效果尚不够显著。因此, 进一步探索增强 WO<sub>3</sub> 在低温下的气敏特性, 仍具有广阔的研究空间。

本文通过水热法制备了由 MoS<sub>2</sub> 纳米片修饰的 WO<sub>3</sub> 纳米颗粒复合材料, 并对其进行系统的性能测试。实验结果表明, 当 MoS<sub>2</sub> 的掺杂浓度为质量分数 2% 时, 该复合材料对 NO<sub>2</sub> 气体展现出最优的响应性能。同时, 本文还探讨了 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合传感器基于 p-n 异质结效应对 NO<sub>2</sub> 气体的传感作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本实验所用化学试剂: 二水钨酸钠(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ≥99.9%)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, ≥99.5%), 购自印度 Thomas Baker 公司; 盐酸和 MoS<sub>2</sub>(MoS<sub>2</sub>, AR, 99%) 购自上海阿拉丁化学试剂有限公司。实验所用化学试剂均为分析纯, 无需进一步提纯。

### 1.2 样品的合成

准确称取 1.95 g 二水钨酸钠, 置于 50 mL 烧杯中, 加入 30 mL 去离子水。将混合物置于磁力搅拌器中充分搅拌至完全溶解, 然后缓慢加入 1 g 柠檬酸直至完全溶解。搅拌 30 min 后, 加入 7 mL 浓度为 6 mol/L 的盐酸。将所得溶液转移到 50 mL 反应釜中, 在 180 °C 下反应 18 h 后自然冷却至室温, 取出混合溶液进行离心, 离心机转速设置为 7000 r/min。将离心后的下沉淀物分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 接着置于 60 °C 烘箱中干燥, 最后将干燥后的粉末放入马弗炉烧结, 控制升温速度为 2 °C/min, 在 350 °C 下保持 2 h, 烧结后得到黄绿色的 WO<sub>3</sub> 粉末。

在本研究中, 将 MoS<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 粉末按照不同质量比例混合于 25 mL 无水乙醇中, 其中 MoS<sub>2</sub> 的质量分数分别设定为 1%, 2% 和 4%。将混合溶液在室温下磁力搅拌 30 min 后, 随后进行 30 min 的超声处理以确保充分分散。所得样品分别标记为 MoS<sub>2</sub>-1%、MoS<sub>2</sub>-2% 和 MoS<sub>2</sub>-4%。图 1 展示了详细的制备流程示意图。

### 1.3 实验材料表征

借助扫描电子显微镜(SEM, 仪器型号: JEOL JSM-7500F, 工作电压 5 kV), 对样品的表面微观形貌进行了细致观察; 同时, 采用 Cu Kα<sub>1</sub> 辐射模式( $\lambda = 0.15406$  nm)对样品进行 X 射线衍射分析(XRD), 在

2θ角范围为10°~70°的测试条件下,对样品的组成与晶体结构进行了分析测定;此外,利用能量色散X射线能谱仪(EDS)对样品中的元素分布进行了定量分析;并采用配备了Al Kα源(光子能量 $h\nu = 1486.6\text{ eV}$ )的X射线光电子能谱仪(XPS,型号:ESCALAB210)对样品的表面化学性质进行测定,其中结合能标定以C1s核能级284.6 eV为基准进行校准。

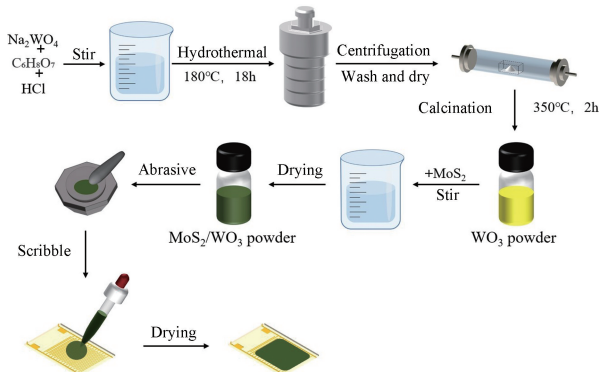


图1 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>纳米复合材料的合成及气敏测量示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the synthesis and gas-sensitive measurements of MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite nanomaterials

### 1.4 电极制备和气敏测量

将制备好的纳米材料在研钵中研磨,并加入乙醇使其形成均匀的糊状浆料。接着,将该浆料涂在预先沉积有间隔5 mm的银电极的石英衬底上。待涂覆完成后,将制备好的器件置于温度为70 °C的干燥机中,进行2 h的干燥处理。干燥后的器件将用于后续的性能测试。NO<sub>2</sub>样品的制备方法如下:通过向试验箱体内注入不同体积的NO<sub>2</sub>气体,从而获得浓度范围在1ppm~100ppm之间的NO<sub>2</sub>气体样品。气体响应定义为:

$$S = \frac{R_g}{R_a} \quad (1)$$

式中:R<sub>a</sub>和R<sub>g</sub>分别为气体传感器在空气和NO<sub>2</sub>中的电阻值。根据吸附和解吸所需的时间计算响应时间和恢复时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的表征

纯WO<sub>3</sub>和MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>复合材料在不同放大倍数下的形貌特征图如图2(a~h)所示。如图2(a)的SEM图

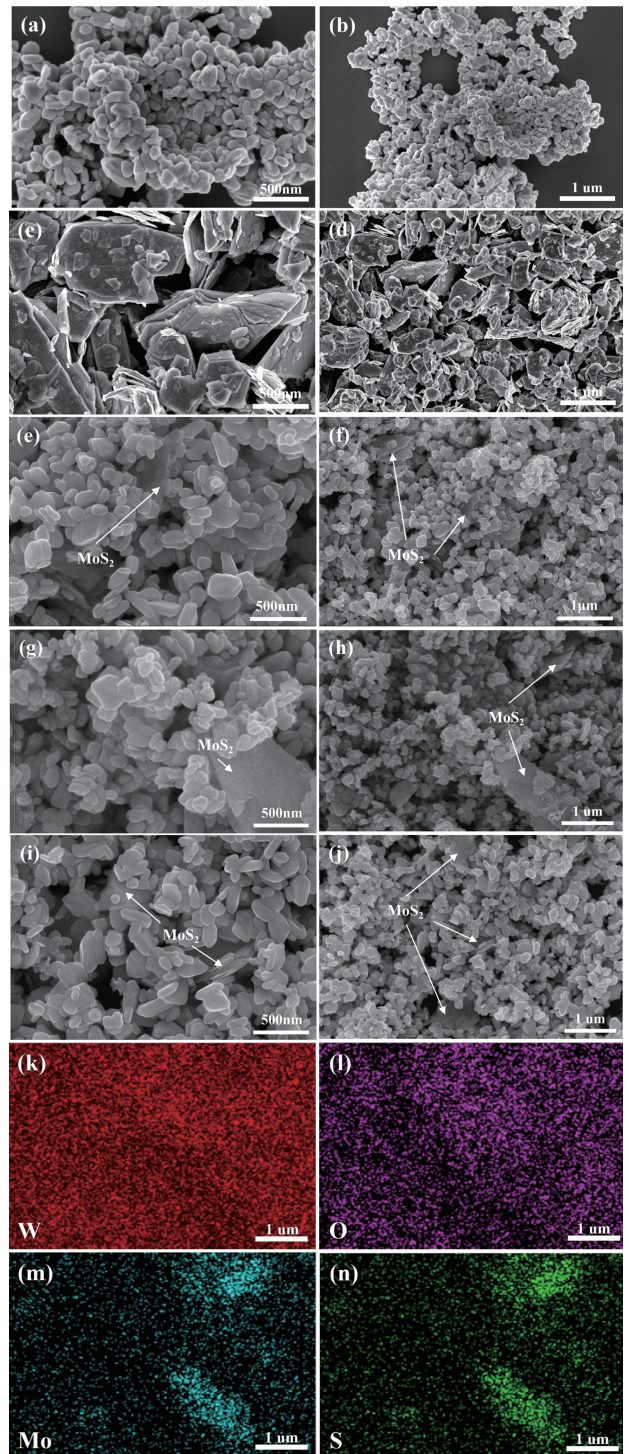


图2 (a~b) 纯WO<sub>3</sub>, (c~d) 纯MoS<sub>2</sub>, (e~f) MoS<sub>2</sub>-1%, (g~h) MoS<sub>2</sub>-2%, (i~j) MoS<sub>2</sub>-4%的SEM图像。MoS<sub>2</sub>-2%复合材料的EDS原子光谱。(k) W; (l) O; (m) Mo; (n) S  
Fig.2 SEM images of (a~b) pure WO<sub>3</sub>, (c~d) pure MoS<sub>2</sub>, (e~f) MoS<sub>2</sub>-1%, (g~h) MoS<sub>2</sub>-2%, (i~j) MoS<sub>2</sub>-4% EDS atomic spectra of MoS<sub>2</sub>-2% composites. (k) W; (l) O; (m) Mo; (n) S

像所示, 纯 WO<sub>3</sub> 呈颗粒状结构, 颗粒尺寸分布较为均匀, 平均直径在 100 nm 左右, 平均长度为 140 nm。而如图 2(c~d) 所示, MoS<sub>2</sub> 呈不规则片状形态, 部分堆叠在一起, 在 MoS<sub>2</sub>-1%、MoS<sub>2</sub>-2% 和 MoS<sub>2</sub>-4% 复合材料中, 观察到一些粒径约为 500 nm 的 MoS<sub>2</sub> 纳米片均匀沉积在 WO<sub>3</sub> 颗粒周围。在 MoS<sub>2</sub>-4% 的复合材料中, 存在少量 MoS<sub>2</sub> 纳米片的堆叠现象。此外, 本研究还分析了 MoS<sub>2</sub>-2% 样品的元素组成, 并通过能谱图分析确认了 W、O、Mo 和 S 的存在, 如图 2(k~n) 所示。

采用 XRD 测定了纯 WO<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的晶体结构。WO<sub>3</sub> 纳米颗粒、MoS<sub>2</sub>-1%、MoS<sub>2</sub>-2% 和 MoS<sub>2</sub>-4% 复合材料的 XRD 表征如图 3 所示。结果表明, WO<sub>3</sub> 纳米颗粒呈现出典型的单斜晶相结构, 其中  $2\theta = 23.12^\circ, 23.57^\circ, 24.38^\circ, 28.62^\circ, 33.27^\circ$  和  $34.16^\circ$  处的衍射峰分别属于 WO<sub>3</sub> 的 (002)、(020)、(200)、(112)、(022) 和 (220) 晶面, 其衍射峰形与标准卡 43-1035<sup>[15]</sup> 完全吻合。同时, 复合材料在  $14.38^\circ$  和  $35.87^\circ$  处的衍射峰归属于六方晶体结构 MoS<sub>2</sub> (JCPDS37-1492)<sup>[16]</sup> 的 (002) 和 (102) 晶面。在 MoS<sub>2</sub>-2% 和 MoS<sub>2</sub>-4% 复合材料中, MoS<sub>2</sub> 的衍射峰强度相对较弱, 但随着 MoS<sub>2</sub> 含量的增加, 其衍射峰强度呈现明显增加的趋势。图谱中没有发现其他杂质的特征峰。

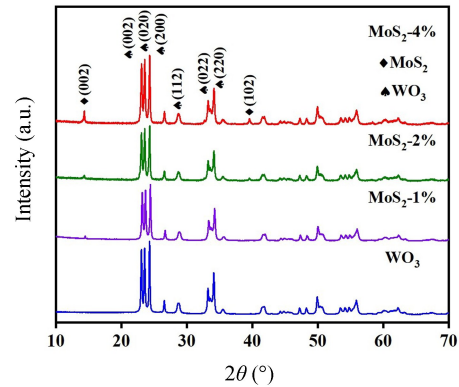


图 3 纯 WO<sub>3</sub> 以及 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图像

Fig. 3 XRD image of pure WO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>-1%, MoS<sub>2</sub>-2%, MoS<sub>2</sub>-4%

采用 XPS 测定了 MoS<sub>2</sub>-2% 的化学组成和氧化态, 所有的结合能均以 C 1s 峰 (284.6 eV) 为内标进行比对校正。如图 4(a) 所示, W 4f 的高分辨率光谱主要由 W 4f<sub>5/2</sub> - W 4f<sub>7/2</sub> 核能级分量组成, 可转换成双态对, 结合能分别为 35.25 eV 和 37.5 eV。这两处重峰对应于 W<sup>6+</sup> 氧化态, 这是 WO<sub>3</sub> 中的最高价态。除了 W<sup>6+</sup> 的这两个峰外, 还检测到一个结合能为 40.88 eV 的低强度峰, 证实了 W<sup>5+</sup> 在杂化材料中存在氧化态<sup>[17]</sup>。此外, 图 4(b) 展示了材料的 O1s 光谱, 其中结合能分别

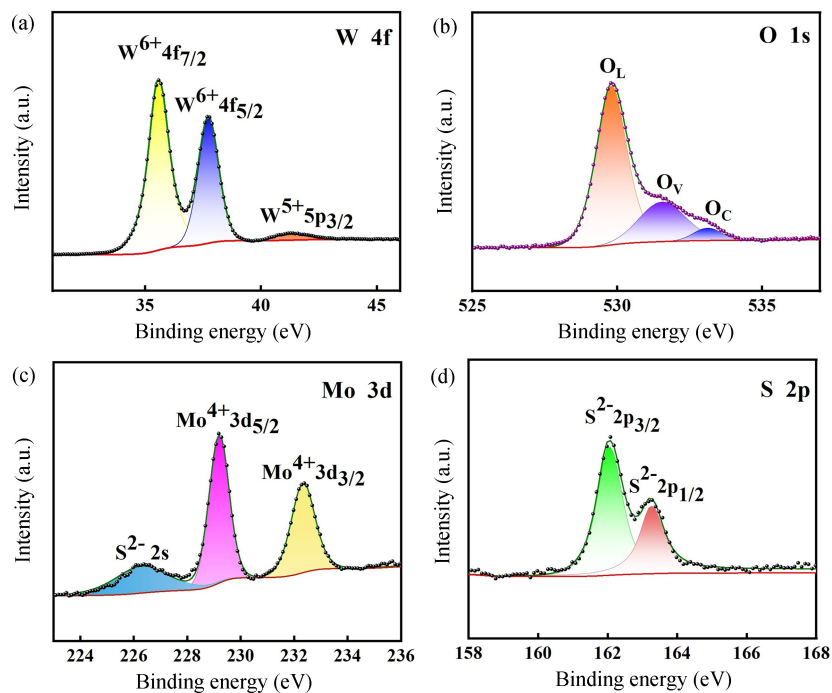


图 4 MoS<sub>2</sub>-2% 复合材料的 XPS 光谱。(a) W 4f; (b) O 1s; (c) Mo 3d; (d) S 2p

Fig. 4 XPS spectra of MoS<sub>2</sub>-2% composites. (a) W 4f; (b) O 1s; (c) Mo 3d; (d) S 2p

为 530.1, 531.56 和 533.11 eV 的三个峰, 分别对应晶格氧( $O_L$ )、表面空位氧( $O_V$ )和离子吸附氧( $O_C$ )。本文中  $WO_3$  材料主要以  $O_L$  形式存在。这些不同结合能的氧态特征峰有助于区分  $MoS_2$ -2% 中不同的氧态, 且与文献报道结果一致<sup>[10,18]</sup>。在图 4(c) 中, Mo 的 3d 光谱呈现两个主要峰, 分别位于 229.5 eV 和 232.7 eV, 分别对应于  $Mo^{4+}$  的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  能级。证实了 Mo 元素在复合材料中主要以 +4 氧化态存在, 而位于 226.28 eV 的弱峰归属于  $MoS_2$  中 S 2s 轨道的特征信号<sup>[19-20]</sup>。在图 4(d) 中, 由位于 162.2 eV 的  $S^{2-} 2p_{3/2}$  峰和 163.6 eV 的  $S^{2-} 2p_{1/2}$  峰组成。这表明纳米复合材料的成功合成以及  $MoS_2$  和  $WO_3$  之间存在电子相互作用。

### 2.2 气敏特性

制备了纯  $WO_3$  和  $MoS_2/WO_3$  纳米复合材料, 系统探究其在  $NO_2$  气体检测中的应用潜力。鉴于工作温度对传感材料的响应有显著影响, 为了选择最佳工作温度, 在 20, 60, 80, 100, 140 和 180  $^{\circ}C$  六个不同的温度梯度下, 测试了纯  $WO_3$  和  $MoS_2/WO_3$  复合材料对 20ppm  $NO_2$  的响应情况。结果表明, 所有传感器的响应曲线都呈现出相同的“上升-峰值-下降”趋势, 即

随着温度的升高, 所有传感器的响应先增大至最大值, 随后开始显著降低, 这种现象可以用“扩散理论”来解释<sup>[21]</sup>。具体来说, 当环境温度低于最佳温度时,  $NO_2$  分子在材料表面的吸附过程受到限制, 无法有效触发后续的气体反应; 随着温度的升高, 热能促进了气体的吸附和化学反应过程; 然而, 当环境温度高于最佳温度时, 由于  $NO_2$  分子的脱附过程逐渐占据主导地位, 导致表面反应不完全, 致使气体响应减弱<sup>[22]</sup>。如图 5 所示, 由于  $MoS_2$  的掺杂增加了气敏反应所需的能量阈值,  $MoS_2$  的掺杂提高了  $WO_3$  的最佳工作温度,  $MoS_2$ -2% 传感器在 140  $^{\circ}C$  时对 20ppm  $NO_2$  的响应达到峰值( $R_g/R_a = 1123.19$ ), 该数值约为纯  $WO_3$  在其最佳工作温度(80  $^{\circ}C$ )下响应值的 7 倍, 表明了  $MoS_2$  掺杂对提升  $WO_3$  气敏特性的显著作用。

由于纯  $WO_3$  纳米材料和  $MoS_2/WO_3$  纳米复合材料的最佳工作温度不同, 分别在 80, 100 和 140  $^{\circ}C$  下测试了四种传感器在不同  $NO_2$  浓度下的气敏响应。如图 5(b~d) 所示, 在上述温度条件下,  $MoS_2/WO_3$  纳米复合材料的气敏特性均优于纯  $WO_3$  纳米材料。实验表明, 在 100  $^{\circ}C$  和 140  $^{\circ}C$  温度环境下,  $MoS_2$ -2% 复合材

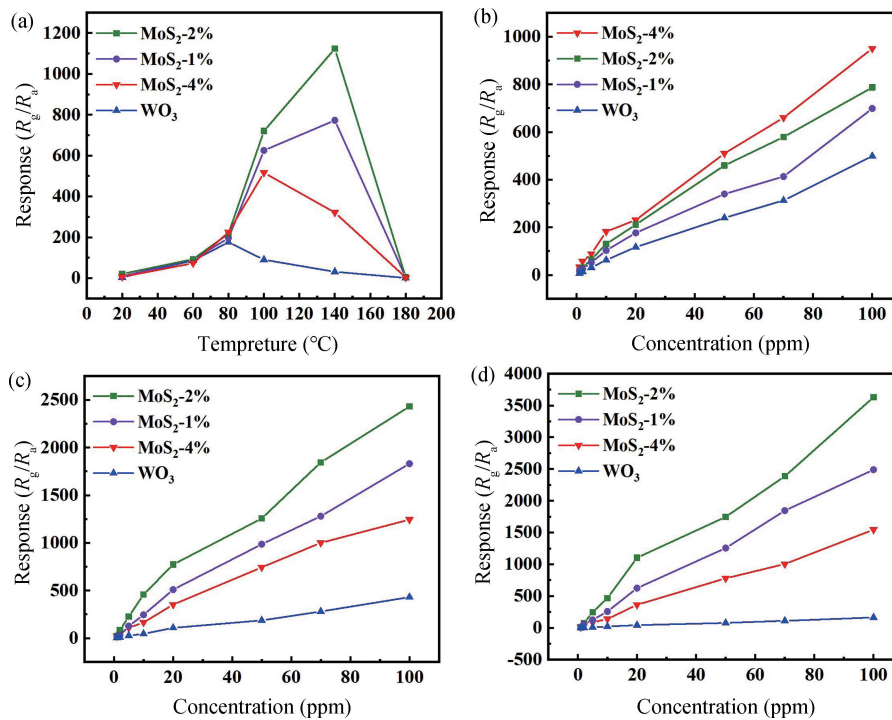


图 5 (a) 不同比例的材料对 20ppm 二氧化氮气体的温度响应图; 不同比例的材料对 1ppm~100ppm 二氧化氮气体在 (b) 80  $^{\circ}C$ 、(c) 100  $^{\circ}C$  和 (d) 140  $^{\circ}C$  下的气敏响应图

Fig. 5 (a) Temperature response plots of different proportions of materials to 20ppm  $NO_2$  gas; Gas-sensitive response plots of different ratios of materials to 1ppm-100ppm nitrogen dioxide gas at (b) 80  $^{\circ}C$ , (c) 100  $^{\circ}C$  and (d) 140  $^{\circ}C$

料的 NO<sub>2</sub> 气体响应值明显高于其他三种传感材料。而在 80 °C 时, MoS<sub>2</sub>-4% 复合材料的 NO<sub>2</sub> 气体响应值略占优势。因此, 可以得出结论, MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料在 80, 100, 140 °C 下均能有效提升 WO<sub>3</sub> 的传感性能, 其中 MoS<sub>2</sub>-2% 复合材料在 140 °C 下的传感性能有显著的增强。图 6(a~d) 展示了在最佳工作温度下, 纯 WO<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料对不同 NO<sub>2</sub> 浓度的响应曲线。结果表明, 所有传感器对 NO<sub>2</sub> 均表现出良好的响应-恢复特性, 显示出优异的可逆性。此外, 传感器的气敏响应强度与 NO<sub>2</sub> 浓度呈正相关关系。这一现象可能归因于 MoS<sub>2</sub> 的掺杂形成了异质结, 提高了 WO<sub>3</sub> 对 NO<sub>2</sub> 的响应性, 而过高的 MoS<sub>2</sub> 掺杂会导致团聚现象, 进而影响其表面催化活性。

测试了 MoS<sub>2</sub>-2% 传感器在 140 °C 下对不同浓度 NO<sub>2</sub> 的气敏响应特性。结果表明, 该复合材料对 100ppm, 50ppm, 20ppm 和 10ppm NO<sub>2</sub> 的响应分别为 3631.33, 1747.79, 1102.85 和 469.62。MoS<sub>2</sub>-2% 传感器在 140 °C 下对浓度范围在 1ppm~100ppm NO<sub>2</sub> 的响应数值的拟合曲线如图 6(e) 所示, 结果表明传感器响应强度随气体浓度呈现显著的线性增长趋势。拟合曲线的相关系数  $R^2$  为 0.983, 线性拟合斜率为 34.71。该

实验结果表明, MoS<sub>2</sub>-2% 传感器对 NO<sub>2</sub> 气体的响应特性与其浓度之间存在高度一致的线性关系。

为评估材料的气敏稳定性与可逆性, 测试了纯 WO<sub>3</sub> 纳米材料和 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料在各自的最佳工作温度下对 20ppm NO<sub>2</sub> 气体的 5 个可逆循环响应曲线, 如图 7(a~d) 所示。结果显示, 不同材料传感器的动态响应曲线均无明显衰减, 即在每个循环中响应变化幅度基本相同, 表明纯 WO<sub>3</sub> 纳米材料和 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料对 NO<sub>2</sub> 气体均具有良好的可逆性和稳定性。

气体传感器的选择性是衡量其实际应用价值的关键指标。为了分析 MoS<sub>2</sub>-2% 传感器的选择性, 本研究测试了 MoS<sub>2</sub>-2% 传感器在 140 °C 工作温度下, 对不同气体(包括 500ppm 硫化氢(H<sub>2</sub>S) 气体、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) 气体、三甲胺(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N) 气体, 200ppm 氨(NH<sub>3</sub>) 和 1000ppm N, N-二甲基甲酰胺(DMF)) 的响应特性, 结果如图 8(a) 所示。实验表明, MoS<sub>2</sub>-2% 传感器对 20ppm NO<sub>2</sub> 的响应( $R_g/R_a = 1012$ ) 远高于其他有害气体。因此, MoS<sub>2</sub>-2% 的传感器对 NO<sub>2</sub> 具有良好的选择性。

图 8(b) 进一步对比了 MoS<sub>2</sub>-2% 传感器和纯 WO<sub>3</sub> 纳米材料传感器在各自最佳工作温度下对 20ppm NO<sub>2</sub>

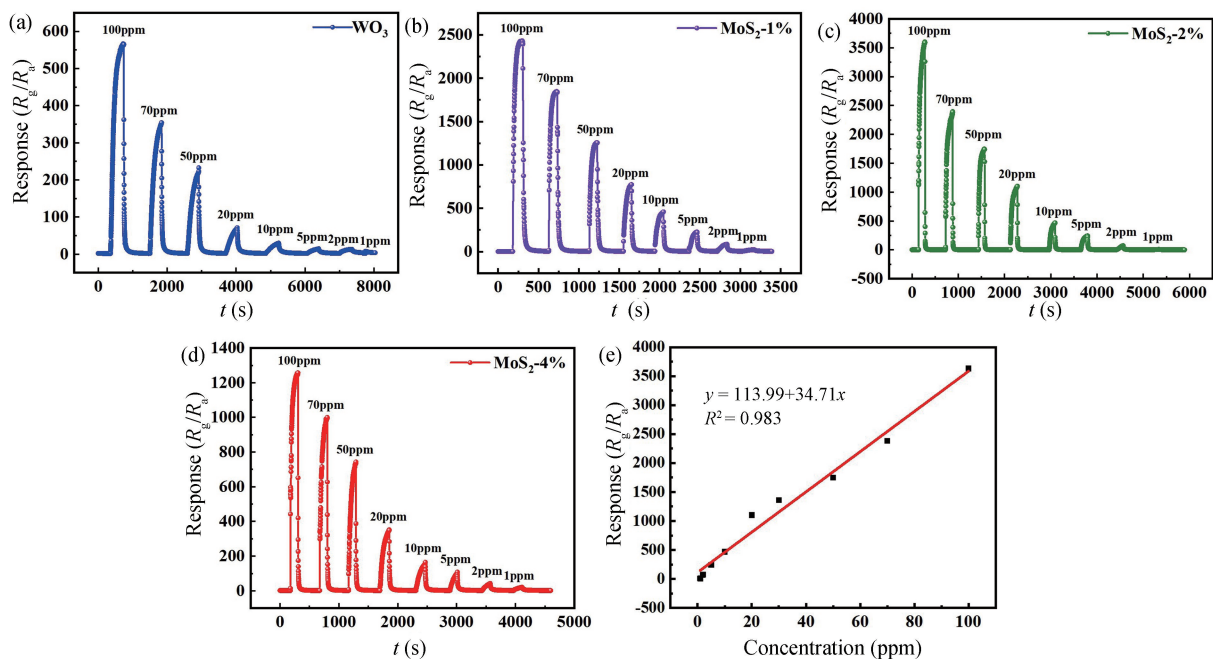


图 6 (a) 80 °C 时的纯 WO<sub>3</sub>, (b) 140 °C 时的 MoS<sub>2</sub>-1%, (c) 140 °C 时的 MoS<sub>2</sub>-2%, (d) 100 °C 时 MoS<sub>2</sub>-4% 对 1ppm~100ppm NO<sub>2</sub> 的气体响应。(e) 140 °C 时 MoS<sub>2</sub>-2% 对 1ppm~100ppm NO<sub>2</sub> 响应的线性拟合曲线

Fig. 6 (a) Pure WO<sub>3</sub> at 80 °C, (b) MoS<sub>2</sub>-1% at 140 °C, (c) MoS<sub>2</sub>-2% at 140 °C, (d) Gaseous response of MoS<sub>2</sub>-4% at 100 °C to 1ppm~100ppm NO<sub>2</sub>. (e) Linear fit curve of MoS<sub>2</sub>-2% at 140 °C to 1ppm~100ppm NO<sub>2</sub> response

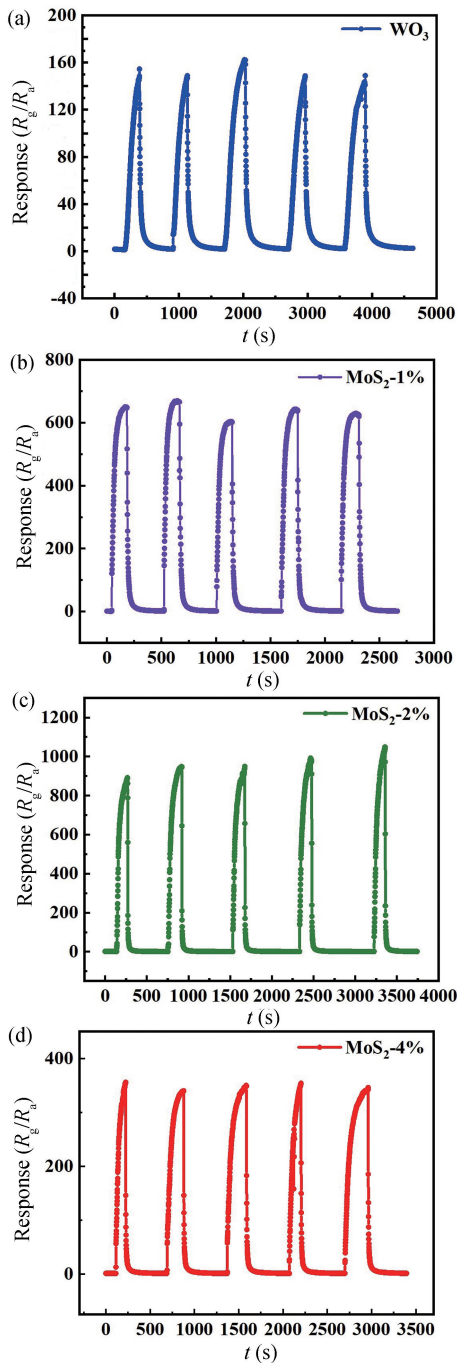


图7 (a)  $80^\circ C$  时纯  $WO_3$ , (b)  $140^\circ C$  时  $MoS_2-1\%$ , (c)  $140^\circ C$  时  $MoS_2-2\%$  和 (d)  $100^\circ C$  时  $MoS_2-4\%$  对 20ppm  $NO_2$  的气体响应的重复性

Fig. 7 Repeatability of the gas response of (a) pure  $WO_3$  at  $80^\circ C$ , (b)  $MoS_2-1\%$  at  $140^\circ C$ , (c)  $MoS_2-2\%$  at  $140^\circ C$  and (d)  $MoS_2-4\%$  at  $100^\circ C$  to 20ppm  $NO_2$

为期 13 天的稳定性测试结果。结果显示,  $MoS_2-2\%$  传感器的响应波动始终处于合理区间, 且响应值显著高于纯  $WO_3$  纳米材料传感器, 表明了其具有优异的长期稳定性。

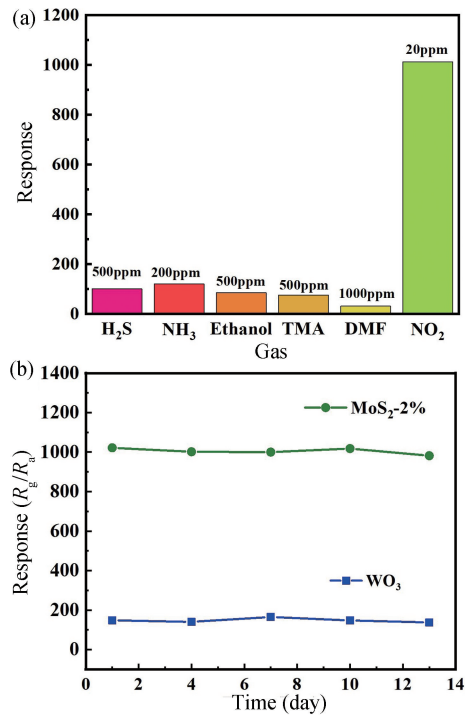


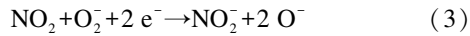
图8 (a) 材料的选择性; (b) 纯  $WO_3$  和  $MoS_2-2\%$  气体响应稳定性

Fig. 8 (a) Selectivity of  $MoS_2-2\%$  sensors; (b) Pure  $WO_3$  and  $MoS_2-2\%$  gas response stability

### 2.3 反应原理

在半导体材料体系中, n 型半导体以电子作为主要载流子, 而 p 型半导体则以空穴为主导。然而, 当这两种半导体材料之间建立接触时, 多数载流子(电子与空穴)发生相互扩散, 导致在接触界面处产生电荷耗尽层, 称为 n-p 异质结。该过程伴随着载流子在界面的定向迁移, 进而产生内建电场, 并建立了一个能量势垒<sup>[23]</sup>。

对于原材料, p 型  $MoS_2$  和 n 型  $WO_3$  的带隙分别为 1.51 eV 和 2.61 eV<sup>[10]</sup>。如图 9 所示,  $WO_3$  半导体的费米能级较高, 电子会自发地向  $MoS_2$  转移, 空穴则会向相反的方向迁移, 在两种材料界面之间形成电荷耗尽区, 该区域不仅加速了载流子的分离过程, 还显著提升了传感器的电导率响应。此外, 在  $MoS_2$  纳米片和  $WO_3$  纳米颗粒中存在的硫空位和氧空位, 可以增加  $MoS_2-2\%$  传感器表面的反应活性位点密度, 为氧分子的物理化学吸附提供有利条件<sup>[24]</sup>。当  $MoS_2-2\%$  传感器完全暴露于空气中时, 氧分子将被优先吸附在  $WO_3/MoS_2$  复合材料表面并捕获电子, 形成化学吸附氧( $O_c$ ), 此过程中  $O_2$  从  $WO_3$  表面获取电子形成  $O_2^-$ 。方程如下<sup>[25]</sup>:



最后, 当 MoS<sub>2</sub>-2% 传感器与 NO<sub>2</sub> 气体充分接触

时, NO<sub>2</sub> 持续捕获 WO<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 表面的电子, 进一步形成电荷积累层<sup>[26]</sup>。随着反应的进行, NO<sub>2</sub> 不断转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 直到反应达到平衡, 附着在传感器表面; 同时, NO<sub>2</sub> 分子也可能与被材料吸附的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 相互作用, 转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 反应过程如式(5)所示。由于 NO<sub>2</sub> 气体对电子的高亲和性<sup>[27]</sup>。在此反应过程中, 先前转移到 MoS<sub>2</sub> 的电子反向转移回 WO<sub>3</sub>, 从而引起 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 材料的电导率增加, 导致电子耗尽层的加宽, 并有效提升了 NO<sub>2</sub> 的传感性能。

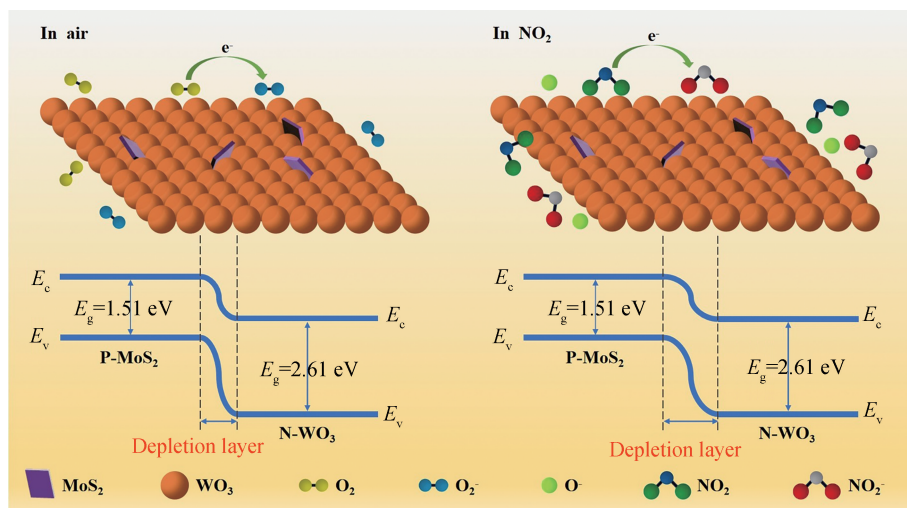


图9 MoS<sub>2</sub>-2% 纳米复合材料传感机理示意图

Fig. 9 Schematic representation of the nitrogen dioxide sensing mechanism of the MoS<sub>2</sub>-2% sensor

### 3 结论

本研究通过水热合成法制备 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 纳米复合材料并将其应用于 NO<sub>2</sub> 气体检测, 并利用 XRD、SEM 和 XPS 等对材料进行多维度表征。气敏特性测试表明, 与纯 WO<sub>3</sub> 相比, MoS<sub>2</sub>-2% 材料传感器在 140 °C 下对 20ppm NO<sub>2</sub> 展现出显著的气敏响应, 响应值高达 1123.19 ( $R_g/R_a$ )。研究机制表明, MoS<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 在复合材料内部构建出异质结以及材料内部丰富的氧空位所形成的协同效应使 MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料对 NO<sub>2</sub> 传感性能显著提高。本研究开发了一种用于 NO<sub>2</sub> 气体高灵敏度检测的新型传感材料, 为气体传感技术的发展提供了新思路。

#### 参考文献:

[1] Agrawal A V, Kumar N, Kumar M, et al. Strategy and future prospects to develop room temperature-recoverable NO<sub>2</sub> gas sensor based on two-dimensional molybdenum disulfide [J]. Nano-Micro

Letters, 2021, 13(38): 305-362.  
 [2] Liu, L, Fei, T, Guan, X, et al. Highly sensitive and chemically stable NH<sub>3</sub> sensors based on an organic acid-sensitized cross-linked hydrogel for exhaled breath analysis [J]. Biosens and Bioelectron, 2021, 191: 113459.  
 [3] Mitri F, De Iacovo A, De Luca M, et al. Lead sulphide colloidal quantum dots for room temperature NO<sub>2</sub> gas sensors [J]. Scinetific Reports, 2020, 10: 12556.  
 [4] Mathankumar G, Harish S, Mohan M K, et al. Enhanced selectivity and ultra-fast detection of NO<sub>2</sub> gas sensor via Ag modified WO<sub>3</sub> nanostructures for gas sensing applications [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 1: 0925-4005.  
 [5] Pasupuleti K S, Reddeppa M, Chougule S S, et al. High performance langasite based SAW NO<sub>2</sub> gas sensor using 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 128174.  
 [6] Liu W, Gu D, Li X. Ultrasensitive NO<sub>2</sub> detection utilizing mesoporous ZnSe/ZnO heterojunction-based chemiresistive-type sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 29029-29040.

- [7] Jaiswal J, Singh P, Chandra R, Low-temperature highly selective and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors using CdTe-functionalized ZnO filled porous Si hybrid hierarchical nanostructured thin films [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 327: 128862.
- [8] Wang Q, Li R X, Wang P Z, et al. Au-decorated WO<sub>3</sub>-based sensor for chemiresistive detection of NO<sub>2</sub> at 80 °C [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 390: 133985.
- [9] Paleczek A, Grochala D, Staszek K, et al. An NO<sub>2</sub> sensor based on WO<sub>3</sub> thin films for automotive applications in the microwave frequency range [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 376: 132964.
- [10] Hingangavkar G M, Navale Y H, et al. Hydrothermally engineered WO<sub>3</sub> nanoflowers: A selective detection towards toxic NO<sub>2</sub> gas [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 371: 132584.
- [11] Barbosa M S, Barbosa D N O, da Silva R A, et al. NO<sub>2</sub>-sensing properties of WS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructures obtained by hydrothermal treatment of tungsten oxide seed materials [J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 812: 140269.
- [12] Chen Y, Yin H S, Li F, et al. Polydopamine-sensitized WS<sub>2</sub>/black-TiO<sub>2</sub> heterojunction for histone acetyltransferase detection with enhanced visible-light-driven photoelectrochemical activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124707.
- [13] Lee E J, Yoon Y S, Kim D J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides and metal oxide hybrids for gas sensing [J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(10): 2045-2060.
- [14] Duan X Y, Xu D, Jia W J, et al. WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> nanoflowers fabricated by low-temperature in-situ oxidation for rapid detection of nitrogen dioxide [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2024, 365: 114854.
- [15] Zhao C, Yang Y N, Zhang Z Y. Photocatalytic treatment of microcystin-LR-containing wastewater using Pt/WO<sub>3</sub> nanoparticles under simulated solar light [J]. *Open Journal of Applied Sciences*, 2012, 2: 86-92.
- [16] Cheng T, Xu J, Tan Z Q, et al. A spray-freezing approach to reduced graphene oxide/MoS<sub>2</sub> hybrids for superior energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 282-290.
- [17] Hu J, Xiong X Q, Guan W W, et al. Self-templated flower-like WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres for conductometric acetone sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 361: 131705.
- [18] Du W, Si W, Wang F, et al. Creating oxygen vacancies on porous indium oxide nanospheres via metallic aluminum reduction for enhanced nitrogen dioxide detection at low temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127221.
- [19] Ikram M, Liu L, Liu Y, et al. Fabrication and characterization of a high-surface area MoS<sub>2</sub>@WS<sub>2</sub> heterojunction for the ultra-sensitive NO<sub>2</sub> detection at room temperature [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 14602-14612.
- [20] Singh S, Deb J, Sarkar U, et al. MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanosheets for detection of ammonia [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4: 2594-2605.
- [21] Sun L, Wang B, Wang Y. High-temperature gas sensor based on novel Pt single atoms@SnO<sub>2</sub> nanorods @ SiC nanosheets multi-heterojunctions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 21808-21817.
- [22] Wang H, Luo Y, Li K, et al. Porous α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor with instantaneous attenuated response toward triethylamine and its reaction kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131631.
- [23] Deb J, Sarkar U, Sharma S. MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanosheets for Detection of Ammonia, Sukhwinder Singh [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4: 2594-2605.
- [24] Singh S, Sharma S. Temperature-based selective detection of hydrogen sulfide and ethanol with MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite [J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 6075-6085.
- [25] Zhang C, Wu K, Liao H, et al. Room temperature WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sensors based on hierarchical microflowers for ppb-level H<sub>2</sub>S detection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132813.
- [26] Hu Y Q, Li T T, Zhang J H, et al. High-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on p-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-WO<sub>3</sub> heterojunctions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 352: 130912.
- [27] Park H, Kim D H, Ma B S, et al. High-performance, flexible NO<sub>2</sub> chemiresistors achieved by design of imine-incorporated n-type conjugated polymers [J]. *Advanced Science*, 2022, 9: e2200270.