

纳米片组装鸟巢状BiVO₄/Bi₂WO₆异质结构 气敏性能研究

陈莹*, 袁吉宇, 曹佳鑫, 李欣德

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年2月4日; 录用日期: 2024年3月15日; 发布日期: 2024年3月22日

摘要

Bi₂WO₆作为一种典型的层状结构, 由于其优异的电子转移能力和光吸收性能, 已被广泛应用于有机污染物的降解和可见光的催化, 而其在气体传感器领域的应用却少有报道。本文采用调控元素V与W的摩尔比例, 通过一步水热法构造了Bi₂WO₆与BiVO₄的异质结构, 实现了对H₂S气体的有效检测, 这得益于复合材料之间形成的n-n型异质结构, 为气体吸附提供更多可能。通过XRD、SEM、TEM等对复合材料进行了全面表征, 阐明了通过电子传输进行气体传感的潜在机理。

关键词

异质结, BiVO₄/Bi₂WO₆复合材料, 硫化氢, 气体传感

Research on Gas Sensing Performance of Bird's Nest Shaped BiVO₄/Bi₂WO₆ Heterostructure Assembled with Nanosheets

Ying Chen*, Jiyu Yuan, Jiaxin Cao, Xinhui Li

The Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 4th, 2024; accepted: Mar. 15th, 2024; published: Mar. 22nd, 2024

*通讯作者。

文章引用: 陈莹, 袁吉宇, 曹佳鑫, 李欣德. 纳米片组装鸟巢状 BiVO₄/Bi₂WO₆ 异质结构气敏性能研究[J]. 传感器技术与应用, 2024, 12(2): 204-211. DOI: 10.12677/jsta.2024.122023

Abstract

Bi_2WO_6 , as a typical layered structure, has been widely used in the degradation of organic pollutants and visible light catalysis due to its excellent electron transfer ability and light absorption performance. However, its application in the field of gas sensors has been rarely reported. This article constructs a heterostructure of Bi_2WO_6 and BiVO_4 through a one-step hydrothermal method by adjusting the ratio of V to W, achieving effective detection of H_2S gas. This is due to the n-n type heterostructure formed between the composite materials, providing more possibilities for gas adsorption. The composite materials were comprehensively characterized by XRD, SEM, TEM, etc., elucidating the potential mechanism of gas sensing through electron transfer.

Keywords

Heterojunction, $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Composite Material, Hydrogen Sulfide, Gas Sensing

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

随着人们健康和安全意识的逐步提升,对有毒有害气体的检测需求也日益提升。 H_2S 作为常见的有刺激性气味的有毒有害气体[1] [2],即使其浓度较低,也会对呼吸系统造成刺激和损害,较高浓度的 H_2S 气体会对人体生命安全构成极大的威胁,因此,开发可以对 H_2S 气体实现高效、精准检测的气体传感材料尤为必要。

金属氧化物半导体材料因其成本较低、灵敏度高和易于集成等优点,被作为气体传感材料进行了广泛地关注与研究。目前,针对 H_2S 气体的检测,已经有一系列的金属氧化物传感材料得到了应用。Peng 等人报道了一种氧化铜纳米颗粒气体传感器,在 150°C 时显示了对硫化氢的响应[3]。Wang 等人制备了用纳米片组装的氧化锌微球,相应的传感器在 70°C 下对 5~100 ppm 硫化氢有较高响应[4]。Mokoena 等人制备了一种基于一氧化镍的非化学计量学硫化氢传感器,该传感器在 75°C 的干燥空气中表现出良好的传感性能[5]。Liu 等通过模板辅助水热法成多层 Bi_2WO_6 微纳米层次结构,在 260°C 下对 ppm 水平硫化氢显示高响应和良好选择[6]。

Bi_2WO_6 作为典型的层状材料,已被广泛用作降解污染水和光催化剂[7] [8] [9] [10] [11],近年来,研究发现其在气体传感领域也有较好的应用前景。本研究正是在 Bi_2WO_6 的基础上,将其与 BiVO_4 进行复合,构造 n-n 异质结构,通过提升气体吸附,进一步提升其传感性能,实现了对 H_2S 气体的快速、精准检测。

2. 实验部分

2.1. 化学品和材料

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、二水合钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、乙二醇(EG)、氢氧化钠(NaOH)。以上化学药品均购买自阿拉丁试剂公司,使用时未经过进一步纯化。

2.2. BiVO₄/Bi₂WO₆复合材料的制备

首先, 将 6 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 20 ml 的乙二醇溶液中, 搅拌至透明溶液 A; 将不同摩尔比例(V 与 W 的摩尔比分别为 4:1、2:1 和 1:4)的 NH₄VO₃ 及 Na₂WO₄·2H₂O 依次加入到 20 ml 去离子水中, 搅拌 0.5 h, 形成均匀的混合溶液 B。然后将混合溶液 B 逐滴加入至透明溶液 A 中, 并用 5M. NaOH 溶液调节 AB 混合溶液至 pH = 5, 室温下搅拌 1 h, 形成黄色的均匀悬浮液, 之后将悬浮液转移至 50 ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 并在 180°C 下保存 24 h, 待高压釜自然降温冷却后, 分别用无水乙醇和去离子水对沉淀物进行离心洗涤, 在 80°C 干燥 3 h, 最后将干燥后的产物 450°C 煅烧 5 h, 得到不同复合比例的 BiVO₄/Bi₂WO₆ 复合材料, 将 V 与 W 的摩尔比为 4:1、2:1 和 1:4 的复合材料分别命名为 VW_{4:1}、VW_{2:1} 和 VW_{1:4}。为了便于比较, 通过相同实验方法制备了纯 BiVO₄ 和 Bi₂WO₆ 样品。

2.3. 表征

通过粉末 X 射线衍射仪(XRD)对所制备样品的晶体结构进行了表征; 利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)对样品的形态和微观结构进行了分析; 通过在 200 kV 下操作的 FEI Tecnai F20 透射电子显微镜获得 TEM 和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图像。

2.4. 器件制作及气敏测试

取适量所制备样品粉末, 向其中加入去离子水, 混合研磨至牙膏状并刷在接有电极的陶瓷管上, 用红外灯烤 1 h, 在 125 mA 电流下老化 0.5 h, 得到需要测试的气敏器件。

采用动态测试系统对制备样品的传感性能进行了研究。测试系统的温度保持在 25°C ± 2°C, 相对湿度保持在 20% ± 5%, 将模拟空气(80% N₂ 和 20% O₂)作为背景气体。传感器在目标气体中的电阻值用 R_g 来表示, 在空气中的电阻值用 R_a 来表示, 气体传感器的灵敏度 S 定义为器件在目标气体中的电阻值与在空气中的电阻值的比值: S = R_g/R_a (氧化性气体)或 R_a/R_g (还原性气体)。响应时间/恢复时间定义为电阻值变化 90%时所用的时间。同一器件在相同条件下重复测试三次, 取三次测试的平均值作为最终测试结果。

3. 结果和讨论

3.1. 结构和形态特征

如图 1 所示为 BiVO₄, VW_{4:1}, VW_{2:1}, VW_{1:4} 和 Bi₂WO₆ 的 XRD 图谱。BiVO₄ 样品的衍射峰在 2θ = 18.4°、24.4°、30.6° 和 34.7° 处与四方相 BiVO₄ (JCPDS 14-133)的(101)、(200)、(211)和(220)晶面相匹配; Bi₂WO₆ 样品的衍射峰在 2θ = 28.3°、32.9°、47.1° 和 56.0° 处与 JCPDS 73-1126 Bi₂WO₆ 的(113)、(200)、(220)和(313)晶面成功匹配; 对于 V 与 W 不同摩尔比例复合的样品, 均与 BiVO₄ 和 Bi₂WO₆ 的特征峰匹配良好, 未出现其他杂质峰, 证明复合样品的纯度较高。且随着 W 摩尔比例的增加, Bi₂WO₆ 的特征峰增强, BiVO₄ 的特征峰逐渐减弱, 这也证明了复合样品中 W 含量增加, 与实验预期结果一致。

图 2(a)~(e)分别为 BiVO₄, VW_{4:1}, VW_{2:1}, VW_{1:4} 和 Bi₂WO₆ 的扫描电镜图像, 从图 2(a) SEM 图像中可以看出, BiVO₄ 为大小约为 2 μm 的米粒状颗粒, 从插图可以看出其由纳米片组装而成; 图 2(b)为复合样品 VW_{4:1} 的图像, 形貌为大小约 3 μm 末端分叉的稻草堆状; 图 2(c)为复合样品 VW_{2:1} 的 SEM 图像, 其大小约为 2 μm, 由纳米片组装而成, 形貌呈现出中间凹陷的鸟巢状; 图 2(d)和图 2(e)展现出类似的形貌, 对应为 VW_{1:4} 和 Bi₂WO₆, 均为纳米片组装而成的球状, 大小约为 2 μm, 且 Bi₂WO₆ 团聚更为明显。由图 2(c)~(e)可以看出, 随着 W 含量的增加, 表面裸露的纳米片逐渐减少。图 2(f)~(j)为 VW_{2:1} 的 EDS 能谱和元素分布, 可以看出 V:W 的原子比约为 2:1, 且复合材料中存在 Bi、O、V 和 W 元素。

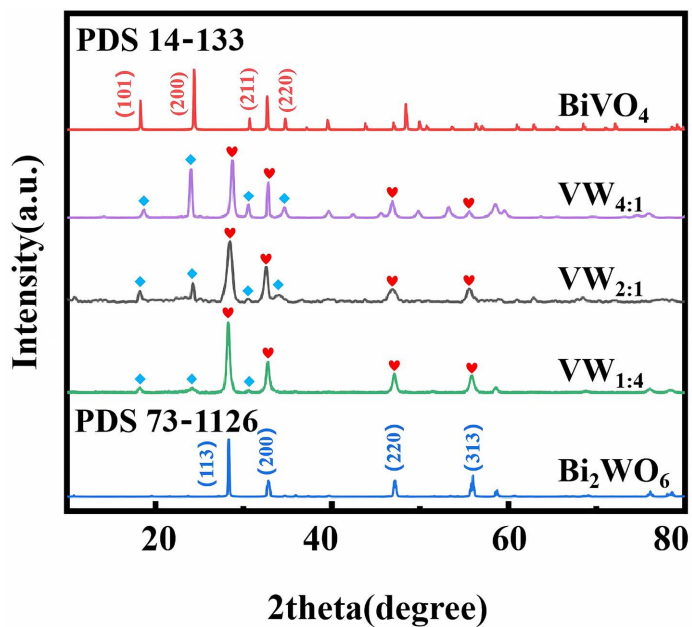


Figure 1. XRD patterns of BiVO_4 , $\text{VW}_{4:1}$, $\text{VW}_{2:1}$, $\text{VW}_{1:4}$ and Bi_2WO_6

图 1. BiVO_4 , $\text{VW}_{4:1}$, $\text{VW}_{2:1}$, $\text{VW}_{1:4}$ 和 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱

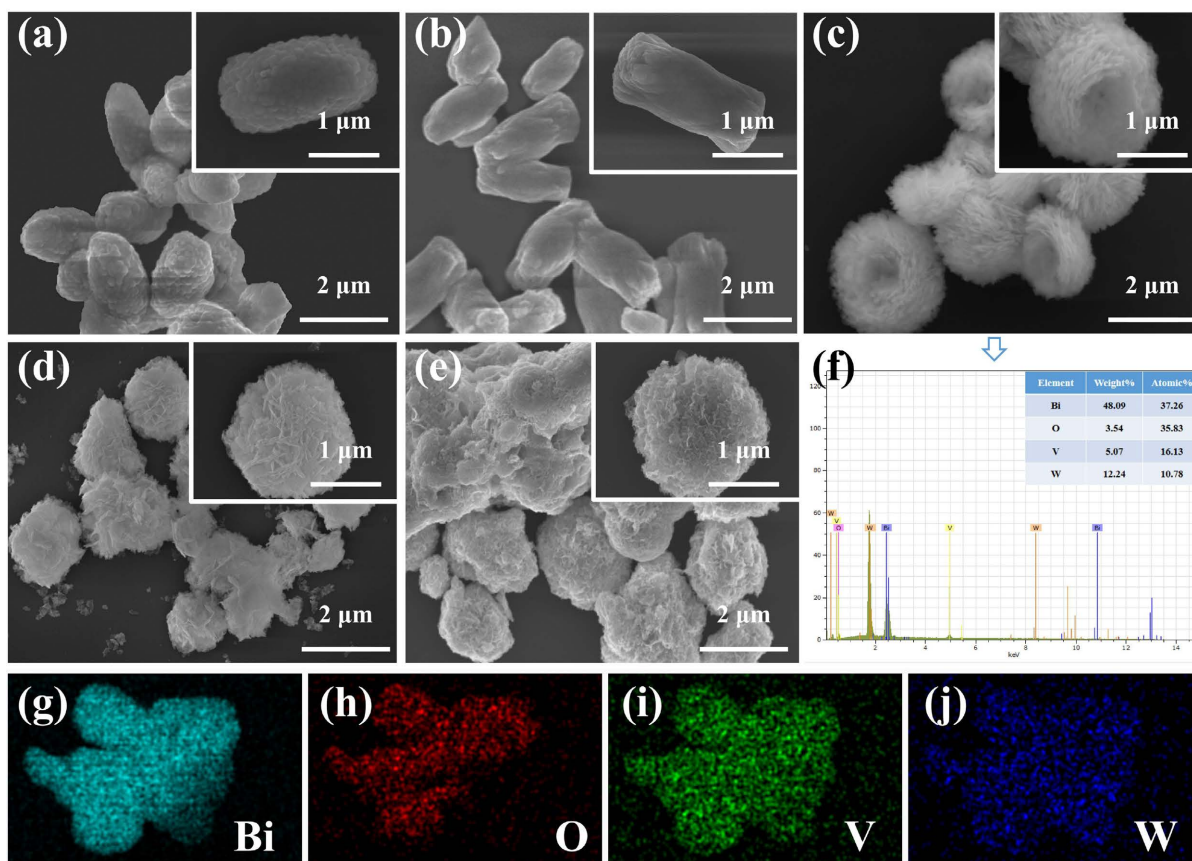


Figure 2. (a)~(e) SEM images of BiVO_4 , $\text{VW}_{4:1}$, $\text{VW}_{2:1}$, $\text{VW}_{1:4}$ and Bi_2WO_6 ; (f)~(j) EDS Energy spectrum and EDX elemental mapping of $\text{VW}_{2:1}$

图 2. (a)~(e) BiVO_4 , $\text{VW}_{4:1}$, $\text{VW}_{2:1}$, $\text{VW}_{1:4}$ 和 Bi_2WO_6 的 SEM 图像; (f)~(j) $\text{VW}_{2:1}$ 的 EDS 能谱和 EDX 元素分布图

采用透射电子显微镜对复合材料 $VW_{2:1}$ 的形貌和结构进行了进一步表征, 如图 3 所示。图 3(a)~(c) 为 $VW_{2:1}$ 的 TEM 图像, 可以看出鸟巢状的扁球形貌由薄纳米片构成; 在图 3(d) HRTEM 图像中, 观察到 0.364 nm 和 0.274 nm 的晶面间距, 可以分别对应 $BiVO_4$ 的(200)晶面和 Bi_2WO_6 的(006)晶面, 进一步表明材料复合成功。

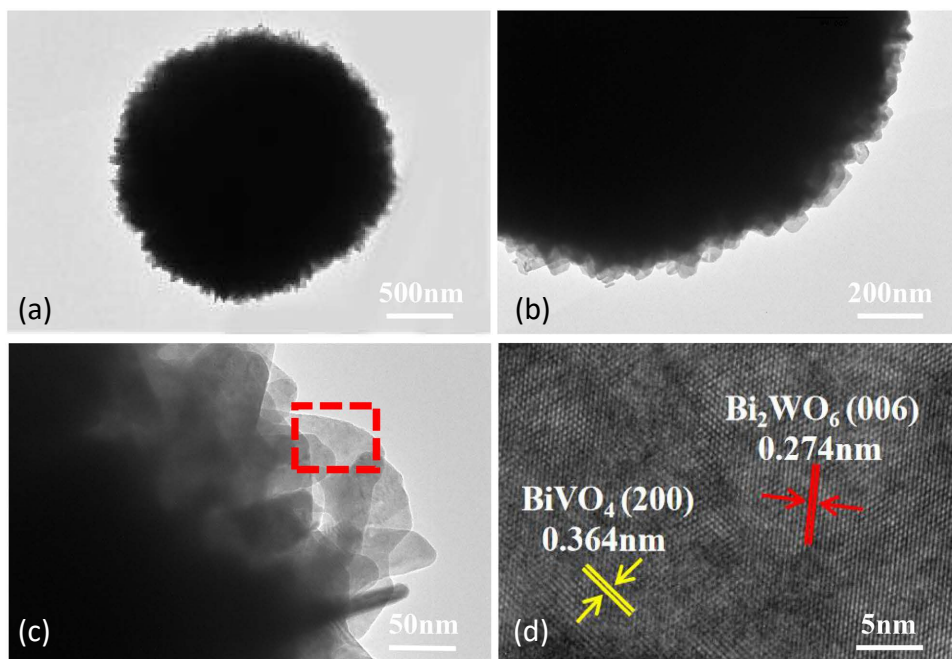


Figure 3. (a)~(c) TEM images of $VW_{2:1}$; HRTEM images of $VW_{2:1}$
图 3. (a)~(c) $VW_{2:1}$ 的 TEM 图像; (d) $VW_{2:1}$ 的 HRTEM 图像

3.2. 气体传感特性

对不同比例复合材料的器件在不同温度和不同气体中进行了气体传感测试, 测试结果表明在 400℃ 不同比例复合材料对 H_2S 有较高响应, 如图 4(a)所示, $BiVO_4$ 、 $VW_{4:1}$ 、 $VW_{2:1}$ 、 $VW_{1:4}$ 和 Bi_2WO_6 的相应响应值分别为 2、1.95、4.3、2.5 和 1.8, 可以看出 $VW_{2:1}$ 对 H_2S 响应值最高; 图 4(b)显示了 $VW_{2:1}$ 对 H_2S 的最佳工作温度为 400℃; 图 4(c)显示了各比例复合材料在 400℃ 对 100 ppm H_2S 的响应-恢复曲线, 其中 $VW_{2:1}$ 的响应时间最快为 11 s, 恢复时间与其他材料相比也较快为 46 s, 且随着 Bi_2WO_6 含量的增多, 复合材料电阻增加, 这可能与 Bi_2WO_6 的电子迁移率相对较低有关; 图 4(d)为各比例复合材料对其他干扰气体的选择性测试, 从图中可以看出对乙醇、甲苯、CO 和正丁醇等气体响应值很低, 几乎没有响应, 而对 H_2S 有明显的响应, 尤其 $VW_{2:1}$ 响应值最高, 为最优复合比例, 而当 $BiVO_4$ 比例较低时, 异质结的数量较小, 量子效率较低, 灵敏度随之较低; 此外, 当 $BiVO_4$ 比例过高时, 减少了与 H_2S 气体的非均匀界面接触的可能性。

3.3. 气体传感机理

半导体金属氧化物的传感机理取决于吸附氧在材料表面与测试气体反应所引起的电阻的变化。空气中的氧气吸附在材料表面并捕获 $VW_{2:1}$ 复合材料中的自由电子, 变为吸附氧离子 O_2^- , 当传感器器件被放到 H_2S 气体环境中, 吸附氧离子 O_2^- 会迅速与 H_2S 反应, 将其氧化为 SO_2 和 H_2O , 并释放电子(e^-), 使传感器电阻降低。具体反应过程如反应式(1)~(4)。

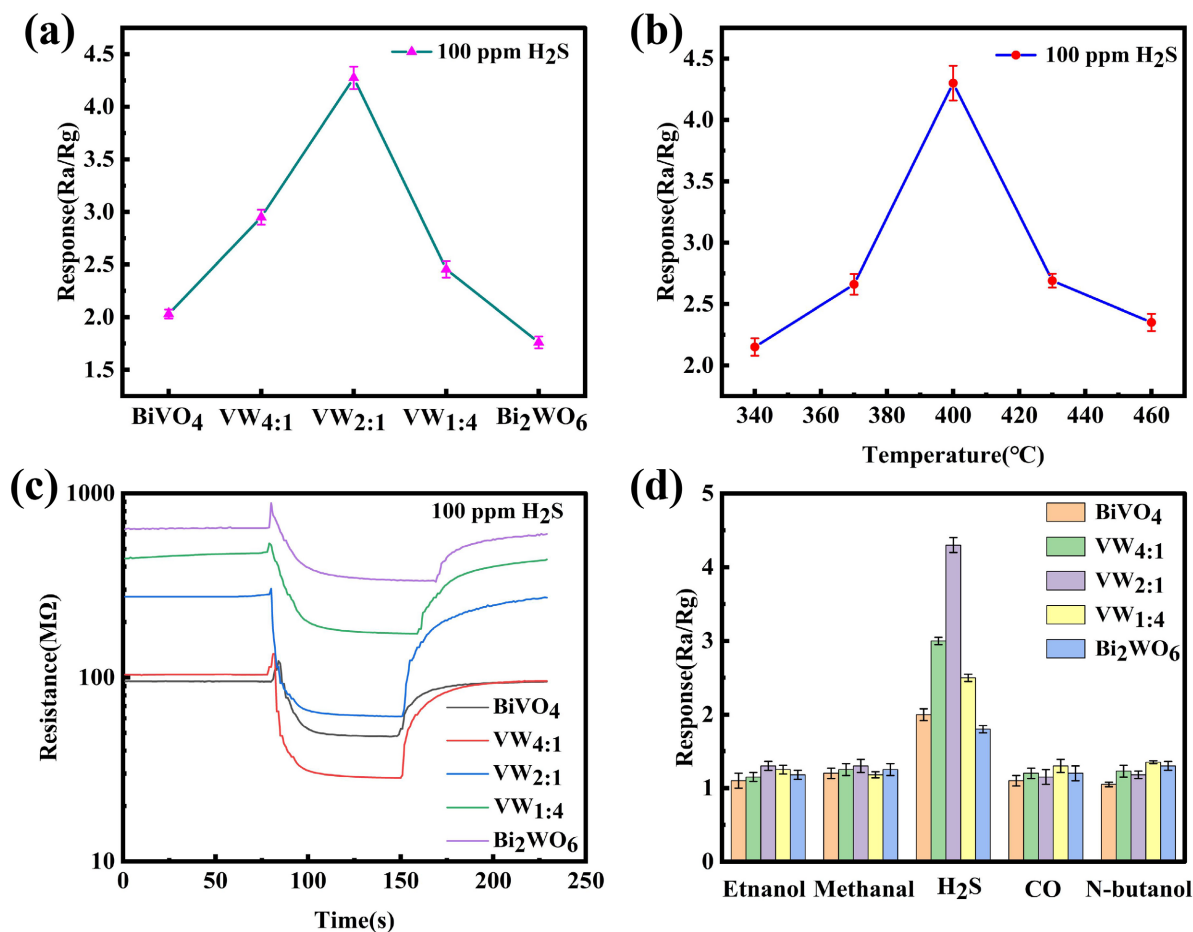
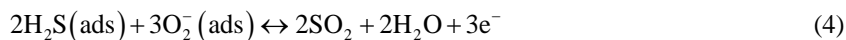


Figure 4. (a) Response of composite materials with different proportions to 100 ppm H₂S at 400°C; (b) Optimum working temperature curve of VW_{2:1} for 100 ppm H₂S; (c) Response recovery curves of composite materials with different proportions to 100 ppm H₂S at 400°C; (d) Selective test charts for composite materials with different proportions

图 4. (a) 400°C 下不同比例复合材料对 100 ppm H₂S 的响应; (b) VW_{2:1} 对 100 ppm H₂S 的最佳工作温度曲线; (c) 400°C 下不同比例复合材料对 100 ppm H₂S 的响应 - 恢复曲线; (d) 不同比例复合材料的选择性测试图



VW_{2:1} 复合材料对于 H₂S 有良好响应一方面归因于独特纳米片组成的层状结构, 为反应提供了较为丰富的活性位点并为硫化氢分子扩散到材料内部提供了足够的气体传输通道; 另一方面主要归因于 BiVO₄ 与 Bi₂WO₆ 之间形成了 n-n 型异质结。由于 BiVO₄ 的功函数低于 Bi₂WO₆ 的功函数, 所以 BiVO₄ 的费米能级高于 Bi₂WO₆ 的费米能级, BiVO₄ 和 Bi₂WO₆ 的禁带宽度分别为 2.40 eV 和 2.89 eV [12] [13]。如图 5 所示, 当二者在空气中相互接触时, 电子将从 BiVO₄ 流向 Bi₂WO₆, 直至二者的费米能级达到平衡, 这一过程会在异质结面积累电子, 进而产生更多的吸负氧离子(反应式(2))。当传感器被放到 H₂S 气体中后, 更多的吸附氧离子与 H₂S 反应, 传感器的电阻变化幅度加大, 响应值随之增大。对于其他比例的复合材料, 当 BiVO₄ 比例较多时, BiVO₄ 将 Bi₂WO₆ 包围, 限制了二者的接触, 减少了与 H₂S 气体非

均匀界面接触的可能性；而当 BiVO_4 添加量较少时，形成的 n-n 型异质结较少，也降低了传感器的响应值。

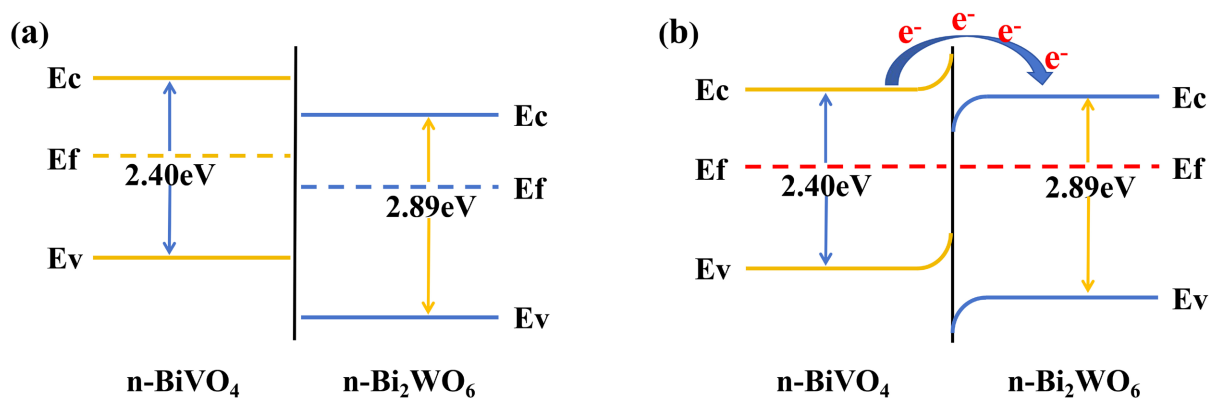


Figure 5. (a)~(b) Energy band diagram of n-n heterojunction before and after contact

图 5. (a)~(b) n-n 异质结接触前后能带图

4. 结论

采用一步水热法制备了 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料，通过调节 V 与 W 的比例，得到了不同复合比例的 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ，当 V:W = 2:1 时，呈现出由纳米片组装成的中间凹陷的鸟巢状结构，对 H_2S 气体有最佳响应，测试发现其对 100 ppm H_2S 气体在 400℃ 下的灵敏度为 4.3。较高的灵敏度一方面可能归因于材料独特的层状结构，为反应提供了足够的活性位点和气体传输通道；更为重要的一方面为 BiVO_4 与 Bi_2WO_6 之间形成了 n-n 异质结，为吸附氧提供更多的可能，进一步增强 H_2S 气体分子吸附，增强了响应。这种利用独特形貌的复合异质结构调节气体灵敏度的方式，可以为气敏领域的研究提供参考。

参考文献

- [1] Ghosh, S., Adak, D., Bhattacharyya, R., *et al.* (2017) ZnO/ γ - Fe_2O_3 Charge Transfer Interface toward Highly Selective H_2S Sensing at a Low Operating Temperature of 30°C. *ACS Sensors*, **2**, 1831-1838. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00636>
- [2] Zhang, F., Xu, Y., Zhang, X., *et al.* (2018) Highly Selective ppb-Level H_2S Sensor Based on the Walnut-Like Bi_2MoO_6 at Low Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **277**, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.151>
- [3] Peng, F., Sun, Y., Lu, Y., *et al.* (2020) Studies on Sensing Properties and Mechanism of CuO Nanoparticles to H_2S Gas. *Nanomaterials*, **10**, Article 774. <https://doi.org/10.3390/nano10040774>
- [4] Wang, M., Luo, Q., Hussain, S., *et al.* (2019) Sharply-Precipitated Spherical Assembly of ZnO Nanosheets for Low Temperature H_2S Gas Sensing Performances. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **100**, 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.020>
- [5] Mokoena, T.P., Tshabalala, Z.P., Hillie, K.T., *et al.* (2020) The Blue Luminescence of p-Type NiO Nanostructured Material Induced by Defects: H_2S Gas Sensing Characteristics at a Relatively Low Operating Temperature. *Applied Surface Science*, **525**, Article ID: 146002. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146002>
- [6] Liu, W., Qu, Y., Li, H., *et al.* (2019) Nanostructure Bi_2WO_6 : Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis for High Sensitive and Selective Sensing of H_2S . *Sensors and Actuators B: Chemical*, **294**, 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.042>
- [7] Yang, C., Zhang, Z., Wang, P., *et al.* (2023) Ultrathin g- C_3N_4 Composite Bi_2WO_6 Embedded in PVDF UF Membrane with Enhanced Permeability, Anti-Fouling Performance and Durability for Efficient Removal of Atrazine. *Journal of Hazardous Materials*, **451**, Article ID: 131154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131154>
- [8] Karbasi, M., Hashemifar, S.J., Karimzadeh, F., *et al.* (2022) Decrypting the Photocatalytic Bacterial Inactivation of Hierarchical Flower-Like Bi_2WO_6 Microspheres Induced by Surface Properties: Experimental Studies and *ab initio*

-
- Calculations. *Chemical Engineering Journal*, **427**, Article ID: 131768. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131768>
- [9] Jiang, X., Chen, S., Zhang, X., *et al.* (2023) Carbon-Doped Flower-Like Bi₂WO₆ Decorated Carbon Nanosphere Nanocomposites with Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **6**, Article No. 47. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00616-x>
- [10] Gao, W., Li, G., Wang, Q., *et al.* (2023) Ultrathin Porous Bi₂WO₆ with Rich Oxygen Vacancies for Promoted Adsorption-Photocatalytic Tetracycline Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **464**, Article ID: 142694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142694>
- [11] Ma, H., Yang, W., Gao, S., *et al.* (2023) Superior Photopiezocatalytic Performance by Enhancing Spontaneous Polarization through Post-Synthesis Structure Distortion in Ultrathin Bi₂WO₆ Nanosheet Polar Photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, **455**, Article ID: 140471. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140471>
- [12] Bai, S., Tian, K., Han, N., *et al.* (2020) A Novel rGO-Decorated ZnO/BiVO₄ Heterojunction for the Enhancement of NO₂ Sensing Properties. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **7**, 1026-1033. <https://doi.org/10.1039/C9QI01608B>
- [13] Zhang, C., Wu, K., Liao, H., *et al.* (2022) Room Temperature WO₃-Bi₂WO₆ Sensors Based on Hierarchical Microflowers for ppb-Level H₂S Detection. *Chemical Engineering Journal*, **430**, Article ID: 132813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132813>