

基于CuWO₄/WO₃复合材料异质结构的 气体传感器性能研究

袁吉宇

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年2月19日; 录用日期: 2024年3月22日; 发布日期: 2024年3月31日

摘要

本文采用水热法制备了CuWO₄/WO₃复合材料。通过调节CuWO₄纳米颗粒的负载量, 制备了不同比例的CuWO₄/WO₃复合材料, 并且在最佳工作温度下对不同比例的CuWO₄/WO₃复合材料进行了H₂S敏感特性的研究, 发现CuWO₄/WO₃(1:5)复合材料对H₂S显示出最佳的传感性能。通过复合材料形成具有协同作用的异质结构来调节选择性和灵敏度是一种简单有效的方法。这也会为敏感机理的研究提供有效参考。

关键词

CuWO₄/WO₃, H₂S, 异质结构, 气敏

Research on Gas Sensor Performance Based on CuWO₄/WO₃ Composite Heterostructure

Jiyu Yuan

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 19th, 2024; accepted: Mar. 22nd, 2024; published: Mar. 31st, 2024

Abstract

This article uses hydrothermal method to prepare CuWO₄/WO₃ composite materials. By adjusting the loading amount of CuWO₄ nanoparticles, CuWO₄/WO₃ composites with different ratios were prepared, and the H₂S sensitivity characteristics of CuWO₄/WO₃ composites with different ratios were studied at the optimal working temperature, discovered that CuWO₄/WO₃(1:5) composite material exhibits the best sensing performance for H₂S. Forming a synergistic heterostructure through composite materials to regulate selectivity and sensitivity is a simple and effective method. This will also provide effective references for the study of sensitive mechanisms.

Keywords

CuWO₄/WO₃, H₂S, Heterostructure, Gas Sensitivity

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

随着科学技术的发展,人们在不同的科学领域取得了显著的成就,但是同时也带来了一系列的问题。例如医药的发展带来了毒品,工业的发展带来了废气,而酿酒业和汽车制造业的发展带来了交通事故比率的上升等等。科学技术发展带来的问题只能靠研究新的科学技术来解决,因此科学家们研究了许多不同的方法来解决存在的问题,其中,针对各种有害气体给人类带来的危害,气敏传感器成为一项重要的科研课题。近年来,气体探测器、烟雾报警器、酒精浓度测试器等气敏传感器产品相继被开发,人们对于那些闻不到或者有毒有害的气体进行了有力的挑战[1] [2] [3] [4] [5]。

铜钨酸盐是一种 n 型双金属氧化物半导体材料,在闪烁体探测器、激光主机、光电阳极、光纤等领域都有技术应用, W-Cu 化合物结合了金属的性质,形成了一种相对较硬、耐热、高密度和自冷的材料。它在高温下还表现出优越的物理性能,具有高导热性、低热膨胀、高电弧性、良好的导电性、非常高的防渗电性、高轮廓锐度和良好的可加工性,过渡金属钨酸盐是一类具有显著性能的功能材料。在钨酸盐中,铜钨酸盐化合物由于其多功能特性,如光致发光、磁性和多铁特性而引起了广泛的关注。在过去, CuWO₄ 化合物主要作为光阳极应用于电化学器件,以及光催化剂。关于原始 CuWO₄ 化合物的研究很少。然而,大多数 CuWO₄ 产物是不规则的,具有多种物理性质,在各个领域具有重要而广泛的应用前景。三氧化钨,一种 n 型宽带隙半导体材料,具有实现高灵敏度传感器的潜力。其表面的特征是存在氧空位,作为供体水平,并有助于控制传感机制,氧化钨一直是一个研究热点,当三氧化钨被紫外线照射时,就会产生电子和空穴[6] [7] [8]。光生电子随后被 W⁶⁺ 离子捕获,导致 W⁵⁺ 离子的形成,从而产生 IVCT 现象。然而,光生电子-空穴对的快速重组及其固有的缺点阻碍了三氧化钨的广泛应用,包括光响应率慢、着色效率不足和不可逆的自漂白。为了优化三氧化钨的电荷转移,如结合半导体、掺杂过渡金属离子和非金属阴离子,近年来,基于金属氧化物半导体的气体传感器因其成本低、制备简单、操作方便而引起了人们的广泛关注[9] [10] [11]。

Wang 等人制备的 SnO-SnO₂ 复合异质结构在 180°C 和 280°C 下对乙醇和丙酮分别展示出识别能力。选择性的改变是因为异质结构导致表面吸附氧离子种类不同,所以表现出独特的温度敏感效应[12]。Demir 采用化学沉积结合电沉积法的方法制备了 In₂O₃/ZIF-8 异质结构,通过控制 MOF 生长时间,进而调控从乙醇到丙酮的气体识别能力。识别能力的改变是通过改变核壳层的组成物质及其比例来控制异质结构的电导率和自由电荷载流子的浓度,从而实现选择性和灵敏度的调节[13]。Tingting 等人制备了 Bi₂S₃/SnS₂ 异质结构,实现了 NO₂ 和 H₂S 的双功能检测。Bi₂S₃/SnS₂ 复合材料在光照射下对 NO₂ 表现出优异的灵敏度和在室温避光下对 H₂S 的高选择性,这种独特的敏感行为主要归因于 Bi₂S₃/SnS₂ 对 NO₂ 和 H₂S 的选择吸附性受到光激发异质的影响。因此,利用复合材料的异质结构调节敏感材料的电导率、选择吸附性和催化活性是实现选择性调节的有效手段[14] [15] [16]。

利用复合异质结构调节气体选择性和灵敏度一直是气敏领域的研究热点,本文采用水热法制备了

CuWO₄ 纳米颗粒修饰的 WO₃ 纳米片复合材料 CuWO₄/WO₃。通过调节 CuWO₄ 纳米颗粒负载量, 调节 WO₃ 纳米片对 H₂S 的响应。

2. 实验部分

2.1. 化学品和材料

以下化学品从阿拉丁试剂有限公司采购: 二水钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O, 99.9%)、盐酸(HCl, 99.0%)、草酸(H₂C₂O₄, 99.9%)、二水硝酸铜(Cu(NO₃)₂·2H₂O, 99.9%), 以上药品未经进一步纯化。

2.2. 材料的制备

2.2.1. WO₃ 纳米片的合成

将 1.65 g 的 Na₂WO₄·2H₂O 溶解到 30 ml 的去离子水中, 并且加入 5 ml 的盐酸(38 wt%), 搅拌 1 小时, 在溶液中加入 0.45 g 的草酸, 再搅拌 1 个小时, 将溶液转移到高压釜中 120℃ 保持 12 个小时, 收集沉淀, 用去离子水和乙醇交替洗涤多次, 60℃ 下干燥 12 小时得到黄色纯 WO₃。

2.2.2. CuWO₄/WO₃ 复合材料制备

40 mg 的 WO₃ 和 42 mg 的 Cu(NO₃)₂·2H₂O 溶解到 20 ml 的去离子水里, 搅拌 30 分钟, 将溶液转移到高压釜中, 在 120℃ 下保持 90 分钟, 收集沉淀, 用去离子水和乙醇交替洗涤多次, 60℃ 下干燥, 400℃ 下煅烧 2 小时, 得到 CuWO₄/WO₃ 复合材料。流程图如图 1 所示。

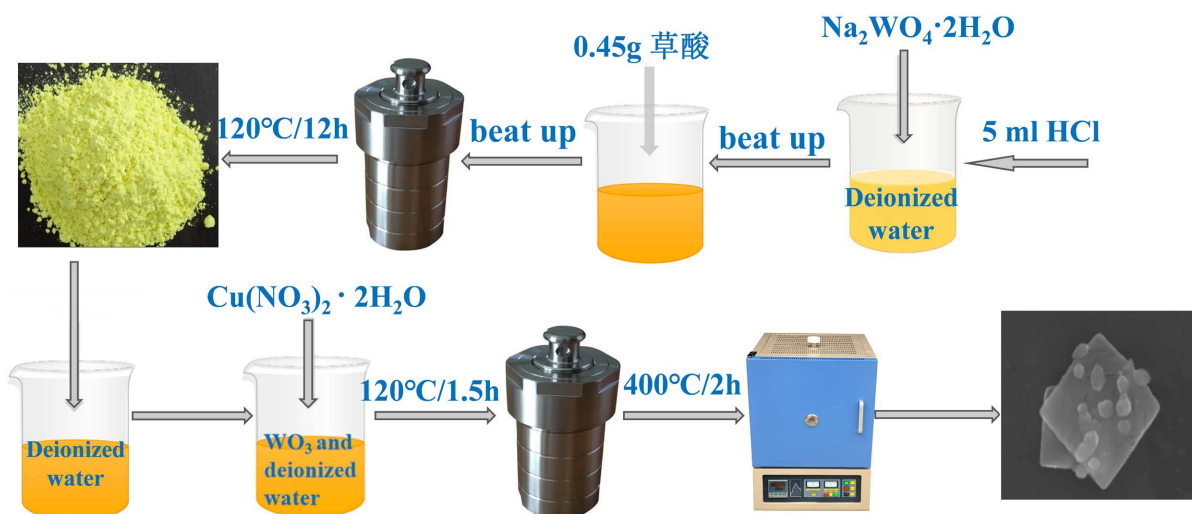


Figure 1. Schematic diagram of CuWO₄/WO₃ composite material synthesis

图 1. CuWO₄/WO₃ 复合材料合成示意图

2.3. 表征

针对样品的相纯度和晶体结构, 采用粉末 X 射线衍射(XRD)测量方法进行了表征。利用扫描电镜(日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜)对其形态和微观结构进行了表征。并且通过 X 射线光电子能谱测量, 对样品表面的化学性质和元素价进行了表征。

2.4. 气敏测试

如图 2 所示, 采用动态测试系统模拟背景气体(80% N₂ 和 20% O₂)中的空气, 并在模拟大气条件(25 ± 2℃

温度和 $25 \pm 5\%$ 相对湿度) 下进行传感器的气体敏感性能动态测试。传感器在目标气体中的电阻率用 R_g 标称, 在空气中的电阻率用 R_a 标称。如果存在氧化气体, 则气体灵敏度设置为 $S = R_a/R_g$; 如果存在还原气体, 则设置为 $S = R_g/R_a$ 。响应/恢复时间定义为总阻力变化 90% 所需的时间。对于每个传感器, 在相同的条件下, 每次测试重复三次, 最终结果平均。

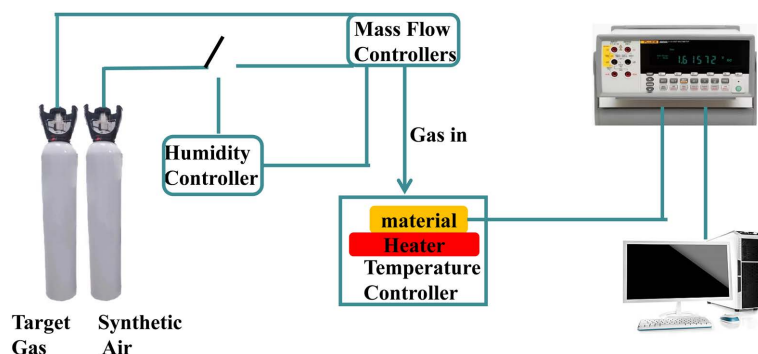


Figure 2. Image of device fabrication and test conditions

图 2. 器件的制作及测试条件图像

3. 讨论和结果

3.1. 结构和形态特征

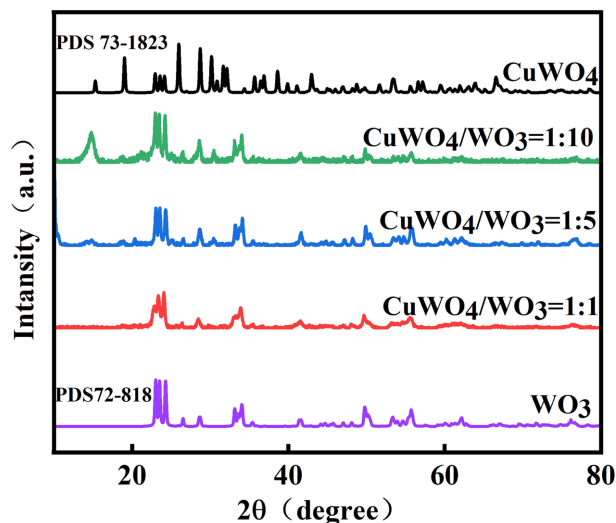


Figure 3. X-ray diffraction patterns of WO_3 nanosheets, $CuWO_4/WO_3$ composite materials and $CuWO_4$ nanoparticles

图 3. WO_3 纳米片、 $CuWO_4/WO_3$ 复合材料和 $CuWO_4$ 纳米颗粒的 X 射线衍射图谱

由图 3 可知, $CuWO_4$ 的衍射峰与 JCPDS 73-1823 相同, WO_3 纳米片衍射峰与 JCPDS 72-818 相同, 表明这两个样品具有良好的纯度和结晶度。当 X 射线通过晶体时, 晶体中的原子会散射 X 射线, 形成衍射现象, 样品含量越多, 衍射峰越强, 所以 $CuWO_4/WO_3$ 的复合材料随着 $CuWO_4$ 含量的增加, 在 $15.27^\circ(010)$ 晶面出现逐渐增强的 $CuWO_4$ 的衍射峰。由此可见, $CuWO_4/WO_3$ 的复合材料表现出混合晶体相, 这意味着成功制备了 $CuWO_4/WO_3$ 的复合材料。

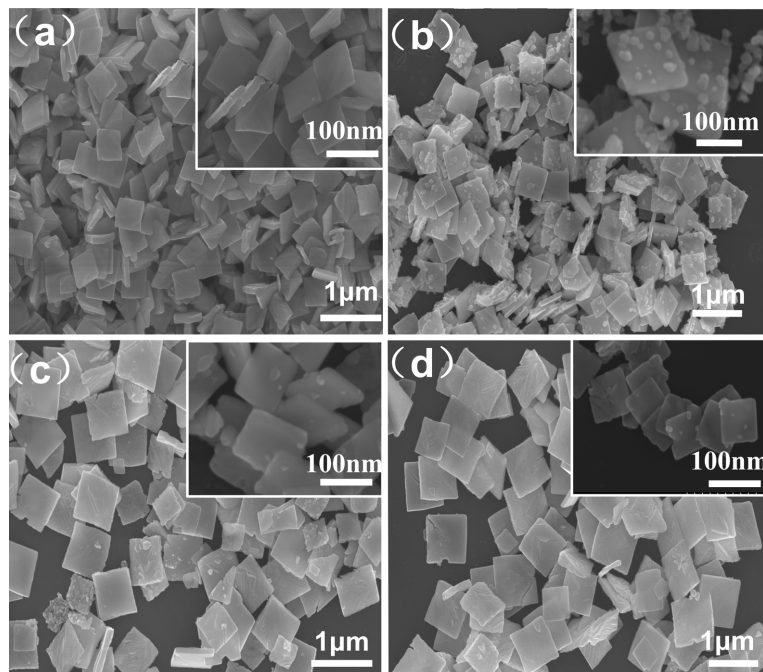


Figure 4. (a) SEM image of WO_3 nanosheets; (b) SEM images of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:10)$; (c) SEM images of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$; (d) SEM images of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:1)$

图 4. (a) WO_3 纳米片的 SEM 图像; (b) $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:10)$ 的 SEM 图像; (c) $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 的 SEM 图像; (d) $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:1)$ 的 SEM 图像

图 4(a)为 WO_3 纳米片的 SEM 图像, WO_3 纳米片表面光滑, 边长为 100 nm 左右的正方形纳米片。图 4(b)~(d)为不同比例的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的 SEM 图像。可以看出, CuWO_4 纳米颗粒均匀地分布在 WO_3 纳米片上, 并且随着 CuWO_4 纳米颗粒的增加, WO_3 表面装饰的纳米颗粒变得更紧密, 其中由图 4(b)可以清楚地看到 WO_3 纳米片的表面被 CuWO_4 纳米颗粒密集地包裹, 并且 CuWO_4 纳米颗粒出现了团聚现象。

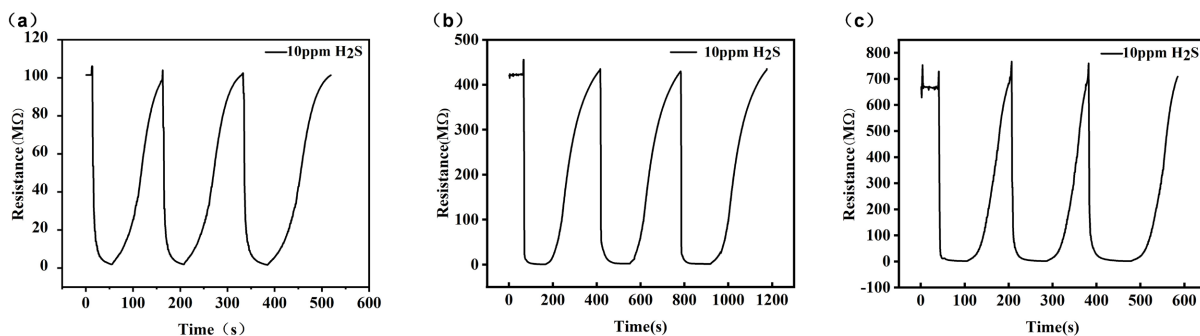


Figure 5. Schematic diagram of the response cycle of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ composite materials with different proportions to 10 ppm H_2S at the optimal working temperature of 180°C

图 5. 不同比例的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 10 ppm H_2S 的响应循环示意图

图 5(a)为 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:10)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 10 ppm H_2S 的响应为 50。图 5(b)为 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 10 ppm H_2S 的响应为 706。图 5(c)为 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:1)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 10 ppm H_2S 的响应为 435。

图 6(a)为 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 1 ppm H_2S 的响应为 8, 图 6(b)为

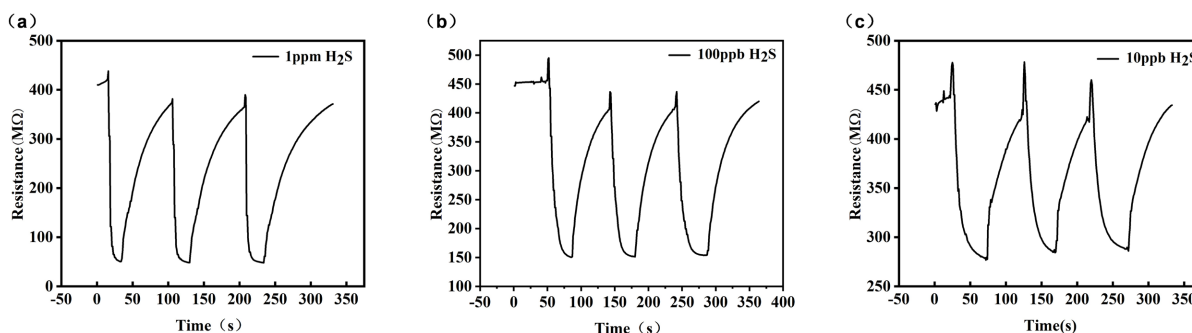


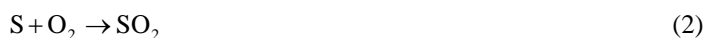
Figure 6. Schematic diagram of the response cycle of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ composite materials with optimal ratio to different concentrations of H_2S at the optimal working temperature of 180°C

图 6. 最佳比例的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对不同浓度的 H_2S 的响应循环示意图

$\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 $100 \text{ ppb H}_2\text{S}$ 的响应为 5, 图 6(c) 为 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料在最佳工作温度 180°C 下对 $10 \text{ ppb H}_2\text{S}$ 的响应为 1.5。

3.2. 气敏传感机理

$\text{CuWO}_4/\text{WO}_3(1:5)$ 复合材料对 H_2S 有较高响应和明显的选择性, 可能归因于以下两个方面。首先, CuWO_4 纳米颗粒对 H_2S 具有较强的选择吸附性, 但是恢复性较差, 可能原因是 H_2S 吸附在 CuWO_4 材料表面被氧化形成单质 S 不能脱附, 而形成硫中毒现象(反应方程(1))。当 CuWO_4 和 WO_3 形成异质结构后, CuWO_4 对 H_2S 选择吸附性和 WO_3 由于表面缺陷带来的大量吸附氧, 增强了材料表面 H_2S 氧化还原反应(反应方程(2)), 进而提升了响应和选择性[17] [18] [19]。



4. 结论

本文采用水热技术制备了 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合结构材料, 通过调控 CuWO_4 的复合比例, 实现了从 NO_2 向 H_2S 选择性的改变, 气敏性能的增强可能是 CuWO_4 和 WO_3 构成异质结, 形成了独特的能带结构, 为其选择性和高灵敏度提供了可能[20]。这种利用复合异质材料所形成的独特能带结构去调节气体的选择性, 可以为气敏选择性的研究及其他领域提供参考。

致谢

在这篇论文的完成之际, 感谢我的导师对我的指导和鼓励, 感谢学院提供良好的学习环境, 感谢同学对我的帮助。在学习这段时间里, 感谢导师对我在学业和生活方面的关怀和照顾, 导师严谨的治学态度, 一直是我学习的榜样, 她不仅教会了我如何做研究, 也教会了我如何做人。感谢同学和朋友对我的帮助, 大家一起在紧张的学习之余度过了许多愉快的时光。感谢亲人在我读研期间对我在物质和精神上的支持, 使我能顺利完成学业。最后对在这篇文章中引用到的文献作者表示感谢, 同时也感谢各位同学在论文的完成过程中对我的关照。

参考文献

- [1] Phuoc, P.H., Viet, N.N., Chien, N.V., et al. (2023) Comparative Study of $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ External and $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ Internal Heterojunctions: Do These Factors Always Enhance Gas-Sensing Performance? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 384, Article ID: 133620. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133620>

- [2] Sharma, B., Karuppasamy, K., Srivastava, A.K., Alfantazi, A. and Sharma, A. (2023) Highly Sensitive and Selective Nanoengineered PtO₂-BNNT Heterostructures for Ppb Level Ammonia Gas Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **400**, Article ID: 134818. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134818>
- [3] Huang, D.D., Li, H.R., Liu, W.N., Chen, Y.W., Wang, W.J., Tan, X., *et al.* (2023) Coupling Interface Design of Metal Oxide Heterostructures Derived from MXene@MOFs Hybrids for High-Sensitivity Acetone Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **383**, Article ID: 133594. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133594>
- [4] Li, G.D., Shen, Y.B., Zhao, S.K., Li, A., Zhao, T.T., Tang, C., *et al.* (2023) Detection of Ppm-Level H₂ via RGO-SnO₂-ZnO Nanocomposites: Considering Compositional Matching in Designing Heterostructured Gas-Sensing Materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **396**, Article ID: 134560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134560>
- [5] Zhao, H.Y., Sun, J.H., Liu, J.M., Zhang, H.W., He, H.G., *et al.* (2023) UV-Triggered Carrier Transport Regulation of Fibrous NiO/SnO₂ Heterostructures for Triethylamine Detection. *Chemical Engineering Journal*, **476**, Article ID: 146687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146687>
- [6] Liu, S.W., Wang, M.Y., Ge, C.X., Lei, S.Y., Hussain, S., Wang, M.S., Qiao, G.J. and Liu, G.W. (2022) Enhanced Room-Temperature NO₂ Sensing Performance of SnO₂/Ti₃C₂ Composite with Double Heterojunctions by Controlling Co-Exposed {221} and {110} Facets of SnO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **365**, Article ID: 131919. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131919>
- [7] Cheng, L.Y., Li, Y.W., Cao, G.H., Sun, G., Cao, J.L. and Wang, Y. (2022) Boosting TEA Sensing Performance of ZnO Porous Hollow Spheres via *in Situ* Construction of ZnS-ZnO Heterojunction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **364**, Article ID: 131883. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131883>
- [8] Guo, W.W., Huang, L.L., Zhao, B.Y., Gao, X., Fan, Z.H., Liu, X.Y., He, Y.Z. and Zhang, J. (2021) Synthesis of the ZnFe₂O₄/ZnSnO₃ Nanocomposite and Enhanced Gas Sensing Performance to Acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **346**, Article ID: 130524. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130524>
- [9] Sharma, B., Sharma, A. and Myung, J. (2021) Highly Selective Detection of Acetone by TiO₂-SnO₂ Heterostructures for Environmental Biomarkers of Diabetes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **349**, Article ID: 130733. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130733>
- [10] Yin, G.L., Sun, J.W., Zhang, F., Yu, W.W., Peng, F., Sun, Y., *et al.* (2019) Enhanced Gas Selectivity Induced by Surface Active Oxygen in SnO/SnO₂ Heterojunction Structures at Different Temperatures. *RSC Advances*, **9**, 1903-1908. <https://doi.org/10.1039/C8RA09965K>
- [11] Chen, K., Jiang, Y., Tao, W., Wang, T.S., Liu, F.M., Wang, C.G., Yan, X., Lu, G.Y. and Sun, P. (2023) MOF Structure Engineering to Synthesize Core-Shell Heterostructures with Controllable Shell Layer Thickness: Regulating Gas Selectivity and Sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **378**, Article ID: 133117. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133117>
- [12] Wang, T.T., Liu, J.Y., Zhang, Y.L., Liang, Q.H., Wu, R.Z., *et al.* (2022) Bifunctional Gas Sensor Based on Bi₂S₃/SnS₂ Heterostructures with Improved Selectivity through Visible Light Modulation. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 4306-4315. <https://doi.org/10.1039/D1TA10461F>
- [13] Demir, K.Ç. (2020) Corrosion Behavior of Electrodeposited WO₃ Thin Films. *Ceramics International*, **46**, 4358-4364. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.159>
- [14] Thongpan, W., Louloudakis, D., Pooseekheaw, P., *et al.* (2019) Porous CuWO₄/WO₃ Composite Films with Improved Electrochromic Properties Prepared by Sparking Method. *Materials Letters*, **257**, Article ID: 126747. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126747>
- [15] Wang, T., Fan, X.L., Gao, B., Jiang, C., Li, Y., Li, P., Zhang, S.T., Huang, X.L. and He, J.P. (2021) Self-Assembled Urchin-Like CuWO₄/WO₃ Heterojunction Nanoarrays as Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemElectroChem*, **8**, 125-134. <https://doi.org/10.1002/celec.202001154>
- [16] Zhang, N., Tan, F., Qi, L.J., An, J.R., Che, M.Q., Shi, Y.R., *et al.* (2023) Switchable Operating Modes Enable Low Power Consumption and Improved Gas Sensing Efficiency in MoS₂/BP Heterojunction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **396**, Article ID: 134620. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134620>
- [17] Yu, G.Y., Hu, J.W., Xiao, W., Zhu, Y.T. and Dai, Y. (2023) Fabrication of Black NiO/Sr₂FeTaO₆ Heterojunctions with Rapid Interface Charge Transfer for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Frontiers in Chemistry*, **10**, Article ID: 1118540. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1118540>
- [18] Alsalmeh, A., Al Fawaz, A., Glal, A.H., Abdel Messih, M.F., Soltan, A. and Ahmed, M.A. (2023) S-Scheme AgIO₄/CeO₂ Heterojunction Nanocomposite Photocatalyst for Degradation of Rhodamine B Dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **439**, Article ID: 114596. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114596>
- [19] Zhang, C., Wu, K.D., Liao, H.L. and Debliquy, M. (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>

- [20] Kannan, S., Balasubramanian, V., Mohanraj, K. and Sivakumar, G. (2021) Preparation of H-WO₃/CuWO₄ Microsphere and Single Crystalline CuWO₄ Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity. *Vacuum*, **191**, Article ID: 110381. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110381>