DOI:10.19789/j.1004-9398.2023.04.006
文献引用:朱兴伟,耿会敏,顾修全.水热法合成$BiVO_4$微球的乙醇传感特性研究[J].首都师范大学学报(自然科学版),2023,44(4):30-35.
ZHU X W,GENG H M,GU X Q. Ethanol sensing performance of $BiVO_4$ microspheres synthesized by hydrothermal method[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2023,44(4):30-35.

水热法合成$BiVO_4$微球的乙醇传感特性研究*

朱兴伟[1],耿会敏[2],顾修全[2**]

(1.安徽医学高等专科学校公共基础学院,安徽 合肥 230601;2.中国矿业大学材料与物理学院,江苏 徐州 221116)

摘要:运用简单的一步水热法制备出一种钒酸铋($BiVO_4$)粉体材料,采用X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对材料的物相和形貌进行表征。重点研究了该材料对于氨水、甲醛、甲醇和乙醇4种气体的敏感特性。结果表明,实验所得的$BiVO_4$粉末为不规则微球,尺寸为800~900 nm。实验温度为460 ℃时,该气体传感器对于体积分数为500×10^{-6}的乙醇气体的响应值可达到5.50,对乙醇具有良好的敏感性和选择性。本实验具有操作简便、知识全面和主题新颖等优点,通过$BiVO_4$气敏元件的合成、表征及分析的综合性实验教学,进一步激发学生对于材料的科研兴趣,夯实科研基础,提升科学素质,增强创新实践能力。

关键词:$BiVO_4$;水热法;实验教学;气敏性能
中图分类号:TP212;TM213 **文献标识码**:A

Ethanol sensing performance of $BiVO_4$ microspheres synthesized by hydrothermal method*

ZHU Xingwei[1], GENG Huimin[2], GU Xiuquan[2**]

(1. School of General Courses, Anhui Medical College, Hefei Anhui 230601; 2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116)

Abstract: The bismuth vanadate ($BiVO_4$) powder material was successfully fabricated by a simple one-step hydrothermal method. The structure and morphology of $BiVO_4$ were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The gas-sensing properties of the obtained materials were analyzed for ammonia, formaldehyde, methanol and ethanol. It is shown that the $BiVO_4$ samples obtained in the experiment are anomalous microspheres with an average size of 800 to 900 nm. When the experimental temperature is 460 ℃, the response value of the gas sensor to 500×10^{-6} ethanol gas is about 5.50, and it shows good sensitivity and selectivity to ethanol. The experiment has the advantages of simple operation, comprehensive knowledge and novel themes. The synthesis, characterization and analysis of the gas-sensitive components of $BiVO_4$ through comprehensive experimental teaching could further stimulate the interest of students in scientific research on materials. Meanwhile, it will help consolidate the foundation of scientific research and

收稿日期:2022-11-02
* 2021年度安徽省教育厅高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2021261)
** 通信作者:xqgu@cumt.edu.cn

enhance the scientific literacy and innovation capabilities of students.

Keywords：$BiVO_4$；hydrothermal method；experimental teaching；gas-sensing properties

CLC：TP212；TM213　　**DC**：A

0　引　言

随着现代社会工业化进程加快，一些易燃、易爆和有毒等危险气体在日常生活和工业生产中的使用也日益增加。研究表明，当这些气体的浓度超过一定范围时会对人体和环境造成不同程度的危害，给社会造成巨大的损失。因此，研究人员越来越重视对危险气体快速响应、高选择性和低成本的气体传感器的开发，实现有害气体的实时监测，进一步保障人体和环境安全。现阶段，半导体气体传感器由于大小合适、成本较低、方便维护等优点成为生活、工业气体监测领域的优秀候选者[1]。

金属氧化物半导体由于其响应快、易于制备以及便携性高等优点广泛应用于气体传感领域[2]。ZnO[3-4]、Co_3O_4[5-6]、SnO_2[7-8]、Fe_2O_3[9-10]和NiO[11-12]等简单金属氧化物的气敏性能被深入研究，但选择性较差和灵敏度不高等缺点使得其气体传感性能并不理想[13]。近年来，研究人员将研究重点转移到了具有更好结构特性和优异电化学性质的三元金属氧化物上。其中，n型半导体钒酸铋（$BiVO_4$）由于其优异的稳定性、无毒害和低成本等特性被广泛关注，关于$BiVO_4$气体传感的研究也逐渐增加[14-16]。Pei等[17]通过改变溶剂的pH，使用水热法成功制备了不同形态的$BiVO_4$样品，气敏测试结果表明，珊瑚状$BiVO_4$-6样品具有优异的气敏性能，在340 °C下对于100×10^{-6}（体积分数）乙二醇（EG）的响应值达到86.49，即使暴露在5×10^{-6} EG中，传感器也具有明显的响应（10.21）；Li等[18]采用溶液浸渍法合成了蜂窝状$BiVO_4$多孔薄膜，基于$BiVO_4$多孔薄膜的传感器对H_2S气体具有高选择性和低检测限的气敏特性，在低温（75 °C）下对25×10^{-6} H_2S气体的响应值为15.90，响应时间快至5 s。因此，$BiVO_4$作为一种综合性能较强的半导体材料在气敏传感领域具有极大的潜力和研究价值。

本文设计了一个关于$BiVO_4$粉末气敏性能研究的综合实验。实验中，首先通过水热法制备出$BiVO_4$粉末材料，采用X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）和扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）对其进行表征，再将合成产物组装成气体传感器，采用气敏工作站研究样品的气体传感性能。该实验以$BiVO_4$气敏元件为研究对象，通过材料的合成、表征、应用以及原理探究等系统性实验激发学生对于材料研发和实践技能的兴趣，加深学生对于材料物理化学性质和工业应用的理解。同时，该实验考察知识和技能点全面，创新性强，有利于学生巩固基本实验技能，增强实验结果分析能力，提升科研素质，培养科研创新意识。

1　实验部分

1.1　实验主要仪器与试剂

（1）化学试剂。偏钒酸铵（NH_4VO_3，纯度为99%），五水合硝酸铋（$BiNO_3\cdot5H_2O$，纯度为99%），浓硝酸（HNO_3，纯度为68%），甲醇（CH_3OH，分析纯），碘化汞钾（HgI_4K_2，分析纯），十二烷基苯磺酸钠（$C_{18}H_{29}NaO_3S$，95%），氢氧化钠（NaOH，96%），氢氧化钾（KOH，分析纯），硫酸钠（Na_2SO_4，分析纯）和氯金酸（$HAuCl_4$，分析纯）均购自国药化学试剂有限公司。

（2）仪器。磁力搅拌器（HJ6，常州白塔新宝仪器厂），精密pH计（PHSJ-4F，上海雷磁），精密电子天平（FA1004，上海舜宇恒平），烘箱（DHG-9076A，上海精宏），气敏工作站及台式气敏元件老化台（WS-30B，郑州纬盛），场发射扫描电子显微镜（S8220，日本日立集团）。

1.2　实验方法

1.2.1　$BiVO_4$粉体的制备

通过水热法，制备$BiVO_4$粉末。首先称取2.43 g $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$和0.25 g $C_{18}H_{29}NaO_3S$加入到10 mL HNO_3溶液（4 mol/L）中，搅拌30 min，记为溶液A；称取0.58 g NH_4VO_3和0.25 g $C_{18}H_{29}NaO_3S$加入到20 mL NaOH溶液（2 mol/L）中，同样搅拌30 min，记为溶液B。将溶液A缓慢逐滴加入溶液B中，搅拌30 min使二者充分反应，得到橘黄色悬浊液。向上述混合溶液中加入适量NaOH溶液，调节至pH 7，获得前驱体溶液。

将配制好的前驱体溶液转移到100 mL的聚四氟乙烯反应釜内衬中，放入不锈钢反应釜中密封。

然后,将反应釜放入烘箱中,加热至200 ℃反应24 h。待反应结束后,自然冷却至室温。反应生成物使用去离子水和99.9%酒精离心洗涤数次后,置于烘箱中100 ℃干燥4 h,最终得到亮黄色的$BiVO_4$粉体。

1.2.2　$BiVO_4$粉末气敏元件制备

将制备好的$BiVO_4$样品在玛瑙研钵中进行研磨,加入特制的胶水(由松油醇和乙基纤维素混合而成,质量比为10∶1)进行混合。充分混合后均匀涂抹至陶瓷管上,60 ℃干燥30 min。充分烘干后,再进行下一次涂抹,需反复涂抹3次,以保证陶瓷管上2个金电极之间的区域涂抹均匀,以免影响测试效果。将涂抹好样品的陶瓷管置于坩埚中,以1 ℃/min的升温速率升温至400 ℃进行煅烧。煅烧后随炉冷却至室温。随后,将Ni-Cr合金加热丝穿过陶瓷管,用电烙铁焊接至基座上。将焊接完成的元件进行老化,老化电压一般为5 V,老化时间为72 h。

1.2.3　气敏性能测试

进行气敏性能测试时,将测试元件置于如图1所示的测试分析系统上,首先将设备预热一段时间,使加热丝和陶瓷管达到所需的加热温度。之后,将待测气体溶液用微量进样器移至加热台,按压蒸发按钮使得液体挥发后即可进行测试。气体传感器的响应,即灵敏度(S)定义为

$$S = R_{air}/R_{gas}, \tag{1}$$

式中:R_{air}表示空气中的电阻值;R_{gas}表示待测气体中的电阻值。

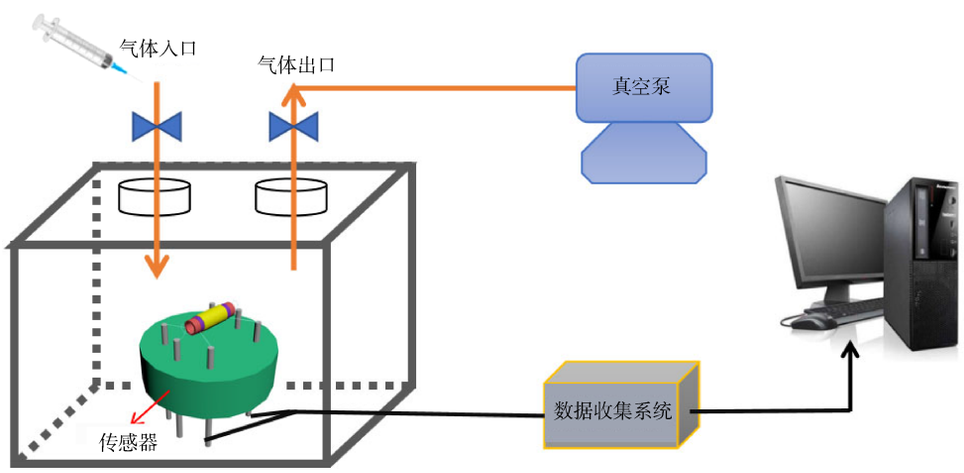


图1　气敏性能测试分析系统示意

用于气敏传感特性测试的器件实物如图2所示。陶瓷管被固定在圆盘上,测量时把$BiVO_4$粉末均匀涂覆在陶瓷管表面,利用6根金属引线中的2根对陶瓷管进行加热,再利用另外的4根引线评价涂覆材料的实际电阻率变化,进而得到材料的气敏传感性能。



图2　用于气敏传感特性测试的器件实物

2　结果与讨论

$BiVO_4$粉末样品的X射线衍射如图3所示。光谱中样品的所有峰都可以很好地与单斜$BiVO_4$的标准卡片(JCPDS 14-0688)逐一对应[19]。其位于18.7°、28.9°、30.5°、35.2°、39.5°、42.5°、47.3°和53.3°

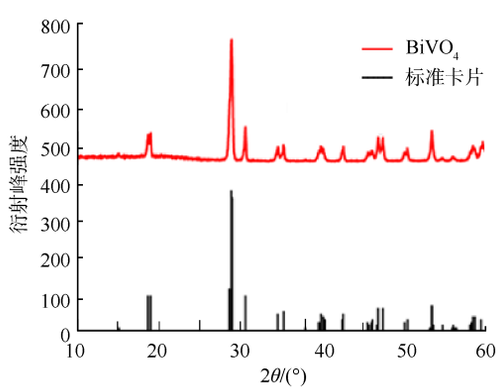


图3　$BiVO_4$粉末样品的X射线衍射

处的衍射峰分别对应于$BiVO_4$的(110)、(121)、(040)、(002)、(141)、(051)、(042)和(161)晶面。未检测到除单斜相$BiVO_4$晶体以外的其他衍射峰，表明制备的样品纯度较高。$BiVO_4$粉末微球样品在不同放大倍数下的扫描电子显微镜图像如图4所示。$BiVO_4$的典型形貌为不规则的块状颗粒，颗粒尺寸为800~900 nm，并且颗粒之间互相堆叠存在较明显的团聚。

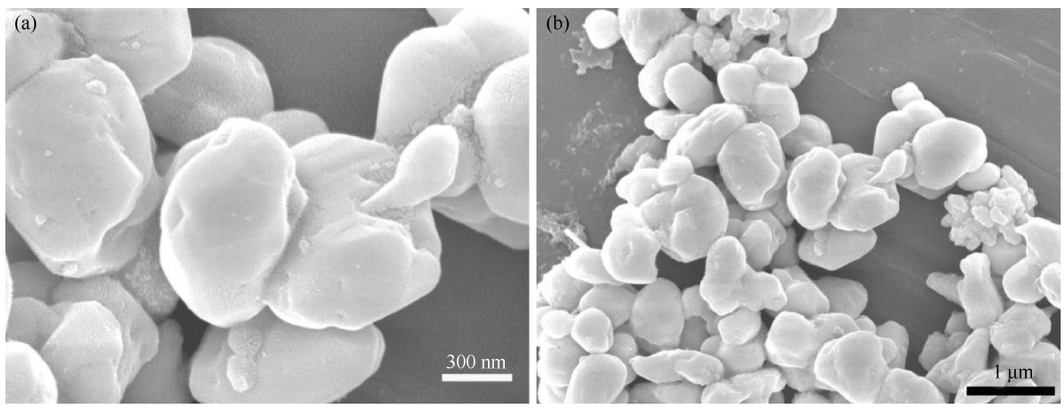


图4　$BiVO_4$粉末微球样品在不同放大倍数下的扫描电子显微镜图像

(a)×50 000；(b)×20 000

$BiVO_4$气敏元件在460 ℃时对体积分数500×10^{-6}不同气体类型的响应曲线如图5所示。该气体传感器对于4种不同的气体均有一定的响应。值得注意的是，在460 ℃的工作温度下，$BiVO_4$气体传感器对乙醇气体的响应值远高于其他气体，在500×10^{-6}时乙醇响应值可达到5.50。结果表明，所制备的$BiVO_4$粉末对乙醇呈现出较高的气体响应值和良好的选择性，是一种具有潜力的乙醇气体敏感材料。

$BiVO_4$微球460 ℃下对不同体积分数乙醇气体的灵敏度响应如图6所示。该传感器的灵敏度随乙醇体积分数的增加而增大，从100×10^{-6}的1.80增大至$1\,000\times10^{-6}$的8.20，其响应曲线近似遵循着线性关系，表明这种传感器可以用于乙醇气体体积分数的定量检测。

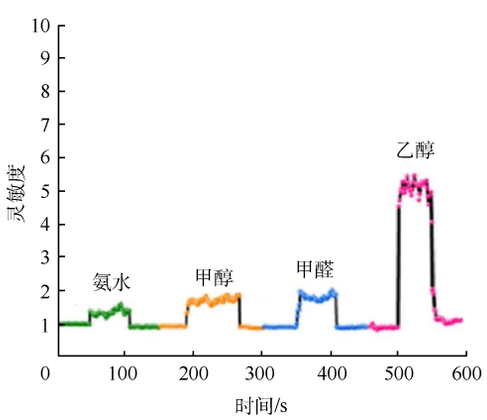
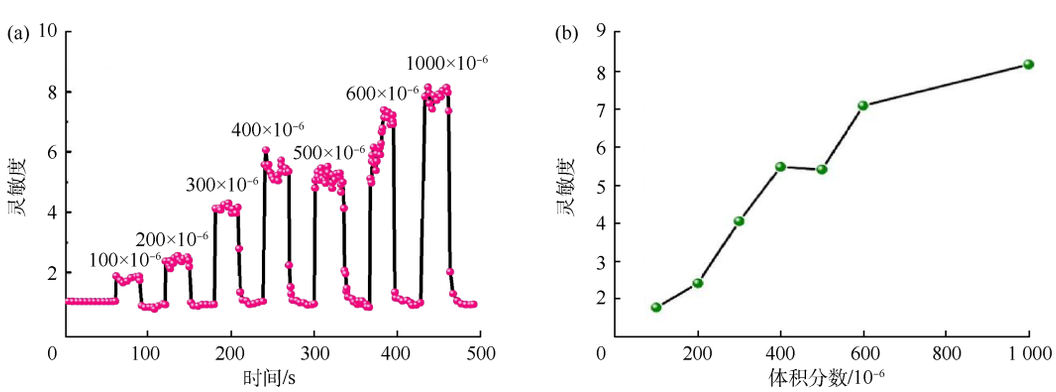


图5　$BiVO_4$气敏元件对不同气体类型的响应曲线



注：100×10^{-6}~$1\,000\times10^{-6}$表示乙醇气体的体积分数。

图6　$BiVO_4$微球对不同体积分数乙醇气体的灵敏度响应

(a)恢复曲线；(b)响应曲线

通常使用空间电荷模型来解释$BiVO_4$对乙醇响应的气敏传感机制[20]。$BiVO_4$作为一种典型的n型半导体材料,其表面活跃的自由电子是气敏反应中不可或缺的一部分。当制备的气体传感器暴露在空气中时,氧分子会自发地吸附在$BiVO_4$表面并与材料表面的自由电子发生反应,$BiVO_4$微球的气敏传感作用反应过程表示为:

$$O_2(gas) \rightarrow O_2(ads), \quad (2)$$

$$O_2(ads) + e^- \rightarrow O_2^-(ads), \quad (3)$$

$$O_2^-(ads) + e^- \rightarrow 2O^-(ads), \quad (4)$$

$$O^-(ads) + e^- \rightarrow O^{2-}(ads), \quad (5)$$

式中:gas表示气体,ads表示吸附态的氧分子或离子。

这些活性物质形成了较厚的空间电荷层,使得材料表面的电阻升高,电子传输势垒增加。而当$BiVO_4$传感器与乙醇接触时,表面吸附氧就会与乙醇发生反应,使得电子重新回到$BiVO_4$的导带中,反应过程为:

$$C_2H_5OH(gas) \rightarrow C_2H_5OH(ads), \quad (6)$$

$$C_2H_5OH(ads) + 6O^-(ads) \rightarrow 2CO_2(gas) + 3H_2O(gas) + 6e^-, \quad (7)$$

$$C_2H_5OH(ads) + 6O^{2-}(ads) \rightarrow 2CO_2(gas) + 3H_2O(gas) + 12e^-。 \quad (8)$$

因此,材料表面的自由电子含量增加,空间电荷层变薄,材料的电阻降低,从而出现相应的气体灵敏度变化。

3 结 论

实验采用简单水热法成功合成$BiVO_4$微球。XRD和SEM结果表明$BiVO_4$微球的形貌呈现出不规则球形。气敏传感测试结果表明$BiVO_4$微球对乙醇有着较高的气体响应和选择性,在460 ℃、体积分数为500×10^{-6}的灵敏度可达5.50。本文还简单讨论$BiVO_4$微球对于乙醇响应的气敏传感机制是基于材料表面捕获和释放自由电子所导致的电阻变化。本实验以$BiVO_4$为研究对象,通过材料合成、物相表征、器件组装和性能分析4个阶段,激发学生对于材料研究的兴趣,加深了对材料理化性质和实际应用的理解。在完成这一系列实验任务后,其实践动手能力和科研素质也将得到大幅提升,为今后的科研与工作夯实基础。

参 考 文 献

[1] 谢晓铮,夏炎.电子鼻的核心:气体传感器的研究与应用[J].大学化学,2021,36(9):141-148.

[2] 郑雁公,刘丽,陈义猛.基于硬币的简易气体传感实验装置设计[J].化学教育,2017,38(20):35-38.

[3] 康艳丽,李迎春,张洁,等.气体传感材料的制备、元件组装及VOCs检测的综合实验设计[J].实验科学与技术,2022,20(1):101-106.

[4] 钱国超,彭庆军,邹阅培,等.氧化锌复合硫化钼基氢气气体传感器的检测特性研究[J].电工技术,2021(23):146-151.

[5] 胡明哲.p型Co_3O_4、NiO纳米材料的制备及其气敏性能的研究[D].武汉:华中师范大学,2020.

[6] ZHANG X C, WANG J, XUAN L C, et al. Novel Co_3O_4 nanocrystalline chain material as a high performance gas sensor at room temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 190-197.

[7] VALLEJOS S, SELINA S, ANNANOUCH F E, et al. Aerosol assisted chemical vapour deposition of gas sensitive SnO_2 and Au-functionalised SnO_2 nanorods via a non-catalysed vapour solid (VS) mechanism[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-12.

[8] JIANG L L, TU S H, XUE K, et al. Preparation and gas-sensing performance of GO/SnO_2/NiO gas-sensitive composite materials[J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 7528-7538.

[9] YU X J, CHENG C D, FENG S P, et al. Porous α-Fe_2O_3 nanorods@graphite nanocomposites with improved high temperature gas sensitive properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 1261-1269.

[10] NAKATANI Y, SAKAI M, MATSUOKA M. Enhancement of gas sensitivity by controlling microstructure of α-Fe_2O_3 ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1983, 22(6R): 912- 916.

[11] 李昕,刘彩霞,周敬然,等.基于分等级结构NiO/Zn_2SnO_4纳米花的乙醇传感器研究[J].分析化学,2022,50(4):564-573.

[12] 陶体岳,张欢欢,魏伟,等.基于取向生长NiO纳米片的室温响应ppb级NO_2气体传感器[J].功能材料与器件学报,2022,28(1):84-92.

[13] QIAO X K, XU Y X, YANG K, et al. Laser-generated $BiVO_4$ colloidal particles with tailoring size and native oxygen defect for highly efficient gas sensing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122471.

[14] LUO J, FU P, QU Y, et al. The n-butanol gas-sensing properties of monoclinic scheelite $BiVO_4$ nanoplates

[J]. Physica E (Low-dimensional Systems and Nanostructures), 2018, 103: 71-75.

[15] SUN Y F, XIE Y, WU C Z, et al. Aqueous synthesis of mesostructured $BiVO_4$ quantum tubes with excellent dual response to visible light and temperature[J]. Nano Research, 2010, 3(9): 620-631.

[16] ZHANG Q, WANG T Q, SUN Z X, et al. Performance improvement of photoelectrochemical NO_2 gas sensing at room temperature by $BiVO_4$-polyoxometalate nanocomposite photoanode [J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2018, 272: 289-295.

[17] PEI S T, MA S Y, XU X L, et al. Exploring gas-sensing characteristics of $(CH_2OH)_2$ with controlling the morphology of $BiVO_4$ by adjusting pH of solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859: 158400.

[18] LI C, QIAO X K, JIAN J, et al. Ordered porous $BiVO_4$ based gas sensors with high selectivity and fast-response towards H_2S[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121924.

[19] GUO W W, SHUAI Y T, LIU X C, et al. A n-butanol gas sensor with enhanced gas sensing performance based on Co-doped $BiVO_4$ polyhedrons[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2022, 354: 131221.

[20] LIN T T, LV X, HU Z N, et al. Semiconductor metal oxides as chemoresistive sensors for detecting volatile organic compounds[J]. Sensors, 2019, 19(2): 233.

（责任编辑：兰丽丽）