

分类号:TB32

密 级:公开

学校代码:10363

学 号:2220210109



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 锌基氧化物复合材料的形貌
调控及其气敏性能研究

论 文 作 者 潘慧

指 导 教 师 任海波

学 科(专业) 材料科学与工程

研 究 方 向 功能材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在____年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

锌基氧化物复合材料的形貌调控及其气敏性能研究

摘 要

近年来，城市化进程加速演进，挥发性有机化合物（VOCs）、氮氧化物（NO_x）、二氧化硫（SO₂）等有害气体排放激增，严重威胁生态环境和人体健康。开发高灵敏度、低成本、易制备的气体传感器对实时监测污染源、推动环境治理具有重要意义。传统气体传感器常依赖贵金属进行气敏改性，存在成本高、资源稀缺及潜在环境风险。锌基氧化物主体材料具有优异的化学特性，符合绿色化学和可持续发展理念，满足绿色材料的替代需求。锌基材料制备工艺能耗低，且复合材料可通过结构优化减少器件功耗，契合低碳化气体传感器发展方向，有利于我国碳中和背景下的技术升级。因此，本文选择以锌基氧化物复合材料作为半导体金属氧化物（MOS）气体传感器的气敏材料，通过调节形貌结构、异质结效应、协同效应等提升复合材料的气敏潜力，旨在优化 MOS 气体传感器在灵敏度、选择性、稳定性、最低检测限和抗湿度性能等参数，同时兼顾低成本与环保需求，提升 MOS 气体传感器在复杂环境下的可靠性和适用性，从而提高气体传感器应用转化能力和社会经济价值。本文成功制备了 ZnO/Mn₂O₃、Zn₂SnO₄/SnO₂ 和 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 三种具有优异气敏性能的复合材料。研究内容如下：

（1）通过采用水热法、硫化法和煅烧技术制备了不同 Zn/Mn 比

的多孔 $\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料，这种二维多孔微米球复合材料由众多纳米粒子自组装而成。通过改变复合材料中的 Zn/Mn 比，探索了制备的复合材料传感器的传感性能。多孔 $\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器对三乙胺表现出优异的响应值和选择性。传感测试表明，多孔 $\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器对于 100 ppm 的三乙胺，在 160 °C 下的响应最高，为 239.6，约是纯 ZnO ($\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -0) 微米球传感器响应 (165.9) 的 1.4 倍。响应时间和恢复时间分别为 13.5 s 和 19.0 s，最低检测限低至 2.29 ppb。多孔 $\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在长期测试中显示出优异的响应值和电阻稳定性。界面处 p-n 异质结的形成、较高比例的活性位点和多孔球状结构赋予了多孔 $\text{ZnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器优越的传感性能。本研究为合成具有丰富异质结和活性位点的金属氧化物复合材料提供了潜在的参考。

(2) 通过水热法和煅烧法合成了由均匀纳米片自组装形成的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花。使用不同的表征技术研究了制备样品的组成和形态。在气敏测试中，与纯 SnO_2 微米花传感器相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对 100 ppm 甲醛的响应更高，为 278.3，约是纯 SnO_2 微米花传感器响应 (28.2) 的 9.7 倍。响应时间和恢复时间分别为 12 s 和 16 s，快于纯 SnO_2 微米花传感器的响应时间 (13 s) 和恢复时间 (18 s)。最低检测限为 19.95 ppb。此外，传感器在 37 天的测试周期内也表现出优异的稳定性。基于多孔微米花结构、更大的比表面积、n-n 异质结、丰富的氧化物种含

量的综合优势，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器表现出优异的传感性能。

(3) 通过使用简单的水热技术和煅烧方法合成了由纳米颗粒组装而成的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和纯 ZnO 多孔微米球结构。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器对甲醛气体表现出更高的传感性能，对于 100 ppm 甲醛气体，在 180 °C 下响应值为 40，高于纯 ZnO 微米球传感器的响应值（220 °C，29）。响应时间和恢复时间较短，分别为 13 s 和 12 s，远快于纯 ZnO 微米球传感器的响应时间（22 s）和恢复时间（15 s）。最低检测限为 37.07 ppb。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器对甲醛气体具有更高的响应值和优异的长期稳定性。此外，对多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在不同的相对湿度条件下进行了测试。优越的甲醛传感性能归因于丰富的 n-n 异质结、 ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 之间的协同催化作用以及丰富的活性点位。独特多孔微米球结构为气体扩散提供了充足的空间，为电子传输提供了通道。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在检测甲醛气体的实际应用中显示出巨大的前景。

关键词：气体传感器，锌基氧化物，气敏性能，复合材料

CONFORMATIONAL MODULATION AND GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF ZINC-BASED OXIDE COMPOSITES

ABSTRACT

In recent years, the accelerated evolution of urbanization has led to an upsurge in the emission of volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxide (SO_2) and other harmful gases, seriously threatening the ecological environment and human health. The development of high-sensitivity, low-cost, easy-to-prepare gas sensors is of great significance for real-time monitoring of pollution sources and promoting environmental governance. Traditional gas sensors often rely on precious metals for gas-sensitive modification, which involves high cost, scarce resources and potential environmental risks. The zinc-based oxide host material has excellent chemical properties, which is in line with the concept of green chemistry and sustainable development, and meets the demand for substitution of green materials. The zinc-based material preparation process has low energy consumption, and the composite material can reduce the power consumption of the device

through structural optimization, which fits the direction of the development of low-carbon gas sensors and is conducive to the technological upgrading in the context of carbon neutrality in China. Therefore, in this paper, zinc-based oxide composites are chosen as the gas-sensitive materials for semiconductor metal oxide (MOS) gas sensors, and the gas-sensitive potential of the composites is enhanced by adjusting the morphological structure, heterojunction effect, synergistic effect, etc. The aim is to optimize the MOS gas sensors in terms of the parameters such as the sensitivity, selectivity, stability, minimum detection limit, and resistance to moisture, and at the same time take into account the needs of low-cost and environmental protection, so as to enhance the sensitivity of MOS gas sensors in complex environments. MOS gas sensors in complex environments to improve the reliability and applicability of gas sensors, thereby increasing the conversion capacity and socio-economic value of gas sensor applications. In this paper, three composites with high gas-sensitive properties, ZnO/Mn₂O₃, Zn₂SnO₄/SnO₂ and ZnFe₂O₄/Fe₂O₃, were successfully prepared. The research contents are as follows:

(1) Porous ZnO/Mn₂O₃ microsphere composites with different Zn/Mn ratios were prepared by employing hydrothermal, vulcanization, and calcination techniques, and these two-dimensional porous microsphere composites were self-assembled from numerous nanoparticles. The sensing performance of the prepared composite

sensors was explored by varying the Zn/Mn ratio in the composites. The porous ZnO/Mn₂O₃-10 microsphere composite sensor exhibited excellent response values and selectivity to triethylamine. The sensing tests showed that the porous ZnO/Mn₂O₃-10 microsphere composite sensor had the highest response of 239.6 for 100 ppm triethylamine at 160 °C, which was about 1.4 times higher than the response (165.9) of the pure ZnO (ZnO/Mn₂O₃-0) microsphere sensor. The response and recovery times were 13.5 s and 19.0 s, respectively, and the lowest detection limit was as low as 2.29 ppb. The porous ZnO/Mn₂O₃ microsphere composite sensors showed excellent response values and resistive stability in long-term tests. The formation of p-n heterojunction at the interface, higher proportion of active sites and porous spherical structure endowed the porous ZnO/Mn₂O₃-10 micrometer sphere composite sensor with superior sensing performance. This study provides a potential reference for the synthesis of metal oxide composites with abundant heterojunctions and active sites.

(2) Porous Zn₂SnO₄/SnO₂ microflower composites formed by self-assembly of homogeneous nanosheets and pure SnO₂ microflower were synthesized by hydrothermal and calcination methods. The composition and morphology of the prepared samples were investigated using different characterization techniques. In the gas sensitivity test, the porous Zn₂SnO₄/SnO₂ microflower composite sensor showed a higher

response of 278.3 to 100 ppm formaldehyde compared to the pure SnO₂ microflower sensor, which was about 9.7 times higher than the response of the pure SnO₂ microflower sensor (28.2). The response time and recovery time were 12 s and 16 s, respectively, which were faster than the response time (13 s) and recovery time (18 s) of the pure SnO₂ microflower sensor. The lowest detection limit was 19.95 ppb. In addition, the sensor showed excellent stability over a 37-day test cycle. The porous Zn₂SnO₄/SnO₂ microflower composite sensors exhibited excellent sensing performance based on the combined advantages of porous microflower structure, larger specific surface area, n-n heterojunction, and abundant oxygen species content.

(3) ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ and pure ZnO porous microsphere structures assembled from nanoparticles were synthesized by using a simple hydrothermal technique and calcination method. The porous ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ microsphere composite sensors exhibited higher sensing performance for formaldehyde gas, with a response value of 40 at 180 °C for 100 ppm formaldehyde gas, which was higher than that of the pure ZnO microsphere sensor (220 °C, 29). The response time and recovery time were shorter at 13 s and 12 s, respectively, much faster than the response time (22 s) and recovery time (15 s) of the pure ZnO microsphere sensor. The lowest detection limit was 37.07 ppb. The porous ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ microsphere composite sensors showed higher

response values and excellent long-term stability for formaldehyde gas. In addition, the porous $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ microsphere composite sensors were tested under different relative humidity conditions. The superior formaldehyde sensing performance was attributed to the abundant n-n heterojunction, the synergistic catalytic effect between ZnFe_2O_4 and Fe_2O_3 , and the abundant active sites. The unique porous microsphere structure provides ample space for gas diffusion and channels for electron transport. The porous $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ microsphere composite sensors show great promise for practical applications in the detection of formaldehyde gas.

KEY WORDS: gas sensor, zinc-based oxide, gas sensing performance, composite material

目录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
锌基氧化物复合材料的形貌调控及其气敏性能研究	1
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 气体传感器的发展和分类	2
1.2.1 气体传感器的发展	2
1.2.2 气体传感器的分类	2
1.3 MOS 气体传感器概述	4
1.3.1 性能参数	4
1.3.2 气敏机理	5
1.3.3 提高 MOS 气体传感器性能的手段	7
1.4 本文的选题依据以及主要研究内容	11
1.4.1 本文选题依据	11
1.4.2 本文研究内容	11
第 2 章 多孔 ZnO/Mn ₂ O ₃ 微米球状复合材料用于三乙胺检测的研究	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分	14
2.2.1 ZnCO ₃ 微米球的合成	14
2.2.2 多孔 ZnO/Mn ₂ O ₃ 微米球复合材料的合成	15
2.2.3 材料表征仪器	15
2.2.4 传感器的组装和传感测试	15
2.3 结果与讨论	16
2.3.1 传感材料表征	16
2.3.2 传感性能测试	23
2.3.3 传感气敏机理	32
2.4 本章小结	34
第 3 章 多孔 Zn ₂ SnO ₄ /SnO ₂ 微米花状复合材料用于甲醛检测的研究	35
3.1 引言	35

3.2 实验部分	36
3.2.1 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的合成	36
3.2.2 纯 SnO_2 微米花的合成	36
3.2.3 材料表征仪器	37
3.2.4 传感器的组装和传感测试	37
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 传感材料表征	37
3.3.2 传感性能测试	42
3.3.3 传感气敏机理	49
3.4 本章小结	51
第 4 章 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球状复合材料用于甲醛检测的研究	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	53
4.2.1 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的合成	53
4.2.2 纯 ZnO 微米球的合成	53
4.2.3 材料表征仪器	53
4.2.4 传感器的组装和传感测试	53
4.3 结果与讨论	54
4.3.1 传感材料表征	54
4.3.2 传感性能测试	61
4.3.3 传感气敏机理	69
4.4 本章小结	71
第 5 章 结论与展望	73
5.1 结论	73
5.2 展望	74
参考文献	75
攻读硕士学位期间的科研成果	87
致谢	88

锌基氧化物复合材料的形貌调控及其气敏性能研究

第 1 章 绪论

1.1 引言

近年来，人类生存环境的空气质量正在随着全球城市化、工业化、智能化产业的快速推进而显著下降，大气环境中的污染物水平在逐年升高，这些污染物的产生主要来源于制造产业的生产过程、化工产业废气排放、煤矿开采、化石燃料燃烧，以及交通运输产生的汽车尾气等。由于新冠疫情的爆发，室内空气污染问题也逐渐加剧，有害的挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）和有毒气体，例如碳、氮、硫的氧化物以及易燃易爆的碳氢化合物的存在使得人体生命健康受到严峻挑战^[1]。与此同时，大气环境遭到破坏所引发的污染问题诸如酸雨、雾霾、光化学烟雾、臭氧层空洞以及温室效应等也不容忽视。目前已知长期接触 VOCs 的工作人员会引发头晕恶心，呼吸道、视力、肺部功能以及中枢神经系统受损等不良病症，甚至会导致癌症并威胁到生命^[2]。例如，职业安全与健康管理局（Occupational Safety and Health Administration, OSHA）建议工作环境中允许的三乙胺（Triethylamine, TEA）浓度在 10 ppm 以下，一旦超出这个浓度会严重刺激人类眼睛、皮肤和呼吸系统等^[3]；世界卫生组织（World Health Organization, WHO）制定了空气中的二氧化氮（NO₂）浓度应小于 82 ppb 的标准，超出这一浓度范围将会危害免疫系统健康，进而导致肺部感染和呼吸衰竭^[4]；处于 20 ppm 的硫化氢（H₂S）气体环境中会对人体眼睛产生极大的刺激并导致呼吸道感染^[5]。因此，为了保障人体健康，维护生态环境和践行可持续发展理念，除了对污染源头进行有计划的限制外，使用灵敏、高效、节能的气体监测仪器设备和分析技术对 VOCs 和众多有毒有害气体进行精准的识别和预警非常必要。目前研究人员已经研制出多种手段来监测有毒有害气体，比如气-液相色谱法、基于机器学习的人工智能传感器阵列等，但存在分析成本高、分析数据耗时等问题^[6]。经长久的研究工作证实，金属氧化物半导体（Metal oxide semiconductor, MOS）气体传感器是一种高效检测有毒有害气体的可行性方案，它具有制备工艺简单、

能耗低、成本效益转化优异等显著优点，因此被广泛应用于气体监测领域^[7]。但由于实验技术的限制和气敏材料探索的不完全，目前 MOS 气体传感器的气敏性能还有很大的提升空间。因此，设计出具有更优异气敏性能的材料薄膜是优化气体传感器的基础，同时也对于评估空气质量安全和维护人体健康具有重要意义。

1.2 气体传感器的发展和分类

1.2.1 气体传感器的发展

气体传感器的发展历程久远，早在 1962 年，Seiyama、Tetsuro^[8]等人在硼硅酸盐玻璃管上蒸发出氧化锌半导体薄膜，代替导热电池连接到闭合回路中，他们发现当二氧化碳、苯、乙醇等气体分子吸附到氧化锌薄膜表面时，电导率呈现上升趋势，当这些气体分子开始解吸附，电导率又会恢复到稳定值。他们通过通入少量气体来观察氧化锌薄膜的电导率变化，从而探索出分析半导体材料和气体相互作用的机理方法，对于此后的气体传感器研究提供了有力支持。1968 年 5 月，日本的田口尚义发明了利用简单回路制成的半导体式气体传感器，应用于低浓度的可燃性气体和还原性气体预警领域，并在市场进行推广，实现了气体传感器的规模化制备和销售。我国于二十世纪七十年代才开始进行气体传感器理论研究和制备，起步时间相对较迟，但研究的脚步却随着社会的发展的技术的进步不断加快。基于气体传感器在空气质量、公共安全、工业制造、食品卫生、医学、航空航天、军事应用等国民经济基础领域和新兴领域的广阔应用前景，我国科研人员积极探索研制具备精准识别能力、极低检测限、优异抗湿度性能、低成本高效益等参数的气体传感器。目前，随着人工智能、物联网工程的加速变革，气体传感器也向着智能化、高精度、互联化的趋势发展，不断满足人民对于美好生活的需要。

1.2.2 气体传感器的分类

为了满足日益增长的气体检测需要，研究人员开发出了多种类型的气体传感器。根据不同的检测原理，主要分为以下几种类型：

（1）MOS 气体传感器

MOS 气体传感器工艺简单、制备成本低、半导体材料薄膜种类繁多且制备技术手段多样，因此在气体传感器市场占据的份额最高。MOS 气体传感器从作用机理上可以细分为电阻型和非电阻型两种类型。电阻型气体传感器主要根据半

导体材料薄膜与待检测的气体分子接触后发生吸附与解吸附反应，薄膜表面的电子发生流动与交换，从而改变材料表面的电导率，此时通过闭合回路和特定仪器将化学信号转化为电信号，并测量其电信号的变化情况，实现对目标气体分子的浓度检测，常见的半导体材料薄膜有 SnO_2 ^[9]、 ZnO ^[10]、 CuO ^[11]等。非电阻型气体传感器主要利用发生吸附反应时产生的二极管电容或晶体管阈值电压的变化规律来工作，如场效应管式、MOS 二极管式等，此类气体传感器可检测的气体大多为氢气、硅烷等可燃性气体。

（2）光学式气体传感器

目前，已经开发出了多种类型光学式气体传感器，比如吸收光谱式、椭偏测量式、表面离子体共振式（SPR）等。其中，基于 SPR 技术的光学式气体传感器性能优异，具有快速响应、室温工作、制备简单等优点，基本原理是通过在贵金属表面涂上敏感层，当目标气体与敏感层的相互作用时导致敏感层的折射率发生变化，进而影响表面等离子体波在两相界面处的传播路径和色散速度^[12]，通过检测折射率的变化得到目标气体的浓度关系和选择性。

（3）催化燃烧式气体传感器

催化燃烧式气体传感器的工作原理是利用薄膜晶体管的热效应，目标气体会与传感器在特定的工作温度下相互作用释放热量，这个过程需要涂着催化剂的催化层对目标气体进行催化氧化^[13]。催化燃烧式气体传感器具有良好的抗湿度性能，可用于检测易燃易爆气体，但由于所使用的催化剂存在制备过程复杂、不稳定、易失活等问题，并且投入实际商业生产难度较高，限制了其应用场景。

（4）电化学式气体传感器

电化学式气体传感器主要由三电极元件（工作电极、参比电极、对电极）和电解质溶液组成，具有信号输出稳定、响应快、检测数据精确等特点，常用于检测低浓度的 VOCs 和有毒气体。但工作电极的构建常常需要搭载贵金属催化剂如铂、金等来增强反应动力学，这就导致构建成本变得高昂^[14]。

（5）固态电解质气体传感器

固态电解质气体传感器的工作原理是以固态电解质材料为核心，充当离子的“中转站”，从而使敏感电极-参比电极两相界面之间形成稳定的电势差，此时通过电化学工作站测量转化得到气体传感器的响应信号^[15]。但由于制备技术和工艺

的限制，这种类型的气体传感器在实际应用中常常面临工作温度过高、检测限较高等问题。

1.3 MOS 气体传感器概述

1.3.1 性能参数

MOS 气体传感器在工业化、智能化迅速发展的今天得到广泛研究和技术升级，研究人员通过特征参数评估 MOS 气体传感器的各项指标和综合性能，具体如下：

（1）响应值

响应值是利用电化学工作站和专用软件将半导体材料薄膜与待测气体的相互作用过程中的化学信号转化为实时电信号，通过分析电阻变化得到对不同浓度气体的响应结果^[16]，一般用符号“S”表示，也可以叫做灵敏度，反映了 MOS 气体传感器对于目标气体的敏感程度。对于不同半导体材料薄膜的 MOS 气体传感器，响应值的计算公式分别为式 1-1 和 1-2。

n 型半导体材料：

$$S = R_a/R_g \quad (1-1)$$

p 型半导体材料：

$$S = R_g/R_a \quad (1-2)$$

其中 R_a 和 R_g 分别为 MOS 气体传感器在空气中和待测气体中达到相对稳定时的阻抗值。一般来说，随着待测气体浓度的增加， R_g 的变化范围就越大，因此可以通过 S 的大小判断出待测气体的浓度。

（2）响应时间和恢复时间

响应时间和恢复时间为 MOS 气体传感器在通入/抽出特定浓度的目标气体后，到电信号达到基本平稳趋势，形成阻抗值差所用时间的 90 %。响应时间和恢复时间体现了传感器对于特定浓度的待测气体的吸附与解吸附能力。响应时间和恢复时间通常会受到工作温度、湿度等环境因素的影响，消耗时间越短，表明 MOS 气体传感器对目标气体的监测性能越高效。

（3）选择性

选择性又称交叉灵敏度^[17]，是指将气体传感器置于多种交叉气体环境中时，

对于某一种特定气体的响应值呈现突出的优势,而不会受到其他干扰气体的影响。选择性好的气体传感器的识别能力、抗干扰能力更强,在实际应用场景中识别某种特定气体往往会选用对于该种气体选择性高的气体传感器,因此选择性是 MOS 气体传感器能否在复杂场景中投入使用的重要评估因素。

(4) 最佳工作温度

工作温度决定了 MOS 气体传感器在目标气体的吸附过程中形成的氧种类。在最佳工作温度下工作的 MOS 气体传感器对于目标气体的响应值、响应时间和恢复时间等都是最优的。通过实际试验,发现最佳工作温度的温度-响应测定曲线常常呈现“火山”状走势,随着工作温度的升高,响应值先增加后减小,这是由于 MOS 气敏材料与工作温度存在反应动力学关系,当工作温度较低时,气敏材料未被“激活”,气敏反应不充分,此时的响应值表现较差;适当升高工作温度,响应值达到峰值,此时的工作温度被定义为最佳工作温度;继续升高工作温度,会使参与气敏反应的分子运动变得剧烈, MOS 气敏材料对目标气体的解吸附能力强于吸附能力,导致响应值下降^[18]。此外,过高的工作温度会导致高能耗,影响 MOS 气体传感器的寿命^[19]。

(5) 稳定性

稳定性可以在实际实验测试中分为可重复性和长期稳定性。可重复性是对 MOS 气体传感器在单次测试中进行多次特定浓度气体的循环响应,具体考察响应值、响应时间和恢复时间是否存在较大误差,在相同实验环境下电信号是否能重现;长期稳定性则是对 MOS 气体传感器进行长期的循环响应测试,一个测试周期长达一个月。稳定性是不仅能保证测试数据可重复,同时能很好的反映 MOS 气体传感器的实际应用性能。

(6) 最低检测限

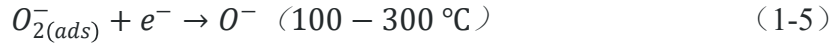
最低检测限是指 MOS 气体传感器所能检测到的目标气体的最低浓度阈值。由于大多数有毒有害气体在实际环境中的允许阈值达到 ppb 数量级,且基于健康应用中疾病检测的需求,因此最低检测限的精确化十分关键^[18]。

1.3.2 气敏机理

MOS 气体传感器的气敏机理主要从微观和宏观两种角度进行解释。从微观角度出发, MOS 材料内部的电学性质变化包括能带弯曲形成的费米能级控制理

论、晶界势垒变化影响的电子耗尽层理论以及相对应的空穴积累层理论^[20]。从宏观的角度出发，目前主流的传感机制有吸附/解吸模型，该模型的传感理论完整且易于分析和理解，主要基于 MOS 气敏材料与目标气体相互作用过程中发生的氧化还原反应。下面主要介绍氧吸附模型：

氧吸附模型是当前研究人员广泛认可并进行了深度研究的一种气敏机制，适用于研究绝大多数 MOS 气体传感器。MOS 气敏材料分为两种基本类型：n 型半导体材料和 p 型半导体材料。Srivastava^[21]等人制备的 SnO₂@ZnO 纳米球结构，这里 SnO₂ 和 ZnO 都是以电子作为多数载流子的 n 型半导体材料，如图 1-1 所示，在空气中时，构建的 n-n 型异质结构表面吸附氧分子，从导带中捕获自由电子形成化学吸附的氧离子物种，势垒增加，载流子浓度降低，在 SnO₂ 界面处形成电子耗尽层，在 ZnO 表面形成空穴积累层，导致能带弯曲，电阻增加。在空气中的氧气吸附化学方程式如式（1-3）~（1-6）所示。



在还原性的氨气环境中，和化学吸附的氧离子物种发生氧化还原反应，之前捕获的自由电子又重新落回到导带中，电子浓度增大，势垒降低，表面区域电流增加。此时的化学方程式如式 1-7 所示。

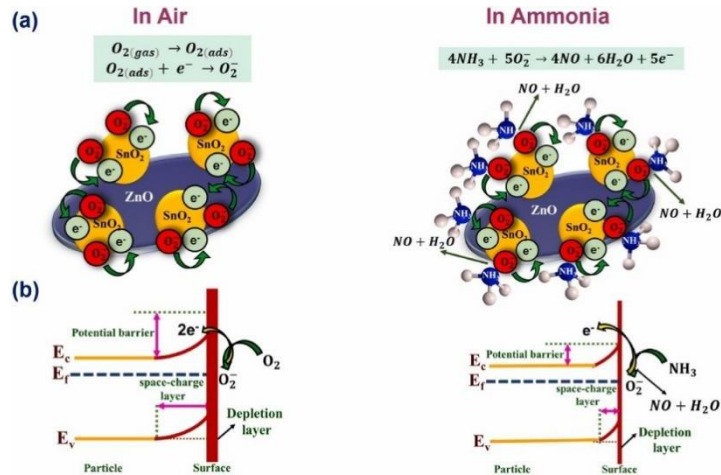
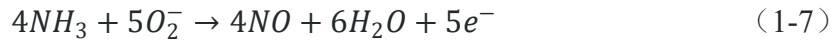


图 1-1 SnO₂@ZnO 传感机制和能带弯曲示意图^[21]

p 型半导体材料的多数载流子为空穴，与 n 型半导体材料相反，它形成的是空穴积累层。Frances^[22]等人开发出一种 Ag 修饰的 CuO 纳米颗粒的乙醇传感器，在空气中时，Ag/CuO 纳米颗粒表面吸附了一层氧分子，在一定工作温度下这些氧分子开始电离，形成氧离子物种（O₂⁻，O⁻，O²⁻），空穴浓度增加，形成空穴积累层，电阻减小。在乙醇中时，乙醇分子与吸附的氧离子结合发生反应，氧离子浓度降低，空穴浓度降低，电阻增大。

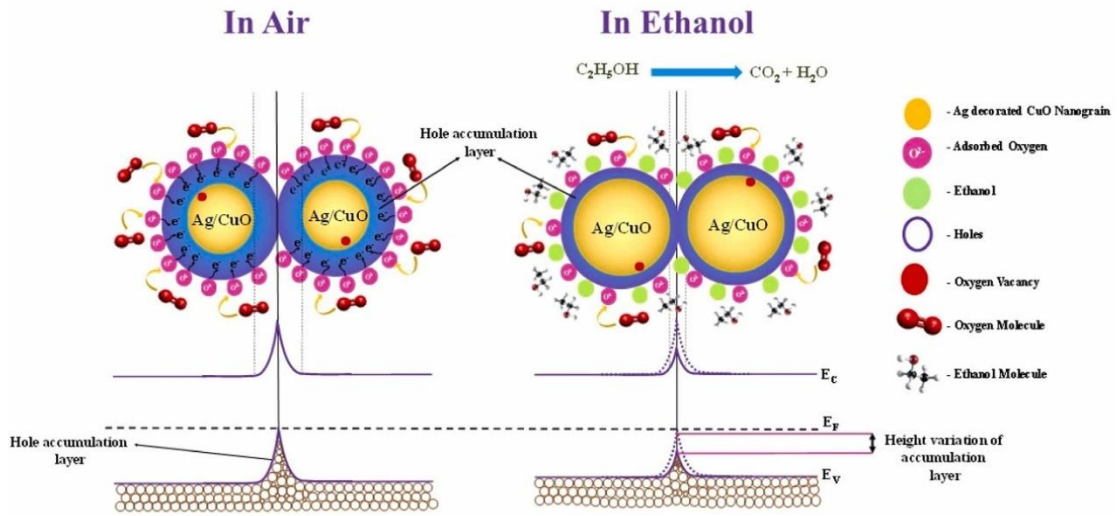


图 1-2 Ag/CuO 纳米颗粒在空气和乙醇中的传感机理示意图^[22]

1.3.3 提高 MOS 气体传感器性能的手段

MOS 气体传感器作为最广泛应用于气体检测领域的传感器，基于人们生产和生活的需要，当前科研工作者进行的研究和开发工作极大地推动了 MOS 气体传感器核心性能的进步和升级。一方面，性能会受到 MOS 材料薄膜的形貌结构以及化学组成成分的影响；另一方面，进行气敏测试过程中的操作温度以及环境湿度也会影响 MOS 气体传感器的性能表现^[23]。目前已知提高 MOS 气体传感器核心性能的改性手段主要通过内部调控，包括调控形貌结构、细化晶粒尺寸、构建异质结、负载贵金属颗粒等^[24-28]，从而使 MOS 气体传感器具备优异的传感特性和抗干扰能力。

（1）调控形貌结构

调控 MOS 材料薄膜的微观形貌和晶粒尺寸可以有效改性 MOS 气体传感器。从宏观上来看，构建不同维度材料会影响 MOS 气体传感器性能。零维材料极小的尺寸和独特的化学属性使气体的吸附效应更显著^[29]，如 Ayan^[30]等人组装的

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{B-MoS}_2$ 对 SO_2 表现出超高响应 (28998.3 %, 3 ppm) 和低于 10 ppb 的最低检测限; 一维材料 (如纳米棒、纳米纤维、纳米管) 独特的电子结构和化学反应活性有赖于小尺寸效应, 高比表面积给气体提供了更大的接触空间, 有利于纳米单元器件的小型化和集成化发展^[31]; 二维材料 (如纳米球^[32]) 在制备和合成中引入的空位缺陷为气体提供重要活性位点, 改善气体吸附性能^[33], 如 Lu^[34] 等人采用水热法制备的 SnO_2 纳米片对 500 ppb 低浓度甲醛展示出优异的选择性和线性响应, 响应值为 9.8, 这归因于 SnO_2 对氧物种的主动吸附; 三维材料 (如纳米花^[35]) 具有独特的组装结构, 为气体反应提供了较大的比表面积和活性位点, 有利于气体分子在气敏材料表面扩散与吸附, 从而提高气敏性能。

从微观上来看, 改变晶粒尺寸可以有效提升 MOS 传感器的响应值。通过对比晶粒尺寸 (D) 与德拜长度 (L_d) 的关系可以分析传感特性, 如图 1-3 所示, Yang^[36] 等人证实, Co_3O_4 纳米片 $D < 2L_d$, 空穴积累层重叠, 电性能主要由表面反应控制, 电荷转移速度加快, 大幅提升了传感器的灵敏度。

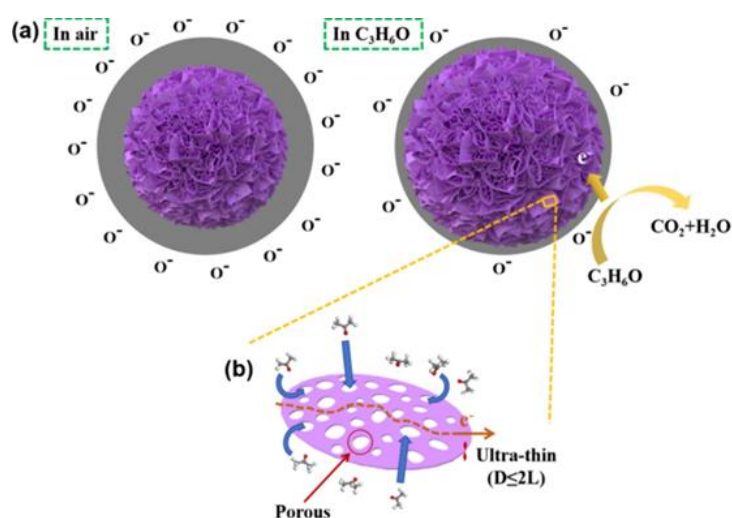


图 1-3 Co_3O_4 的空穴积累层变化示意图和局部放大的敏化原理示意图^[36]

(2) 构建异质结

异质结通常由两种及以上不同的金属氧化物形成, 根据其导电特性, 被分为 p-p 型异质结、p-n 型异质结、n-n 型异质结^[37]。构建异质结可以改变 MOS 气敏材料表面能、表面粗糙度等表面特征, 影响氧吸附过程、催化活性和载流子转移路径^[38], 与纯材料相比, 复合材料的异质结强化了不同组分之间的协同作用, 是一种高效提高 MOS 气体传感器性能的改性策略。当目标气体分子与 MOS 气敏材料接触时, 异质结内存在的内建电场影响电导率的变化范围, 有利于载流子的

传输和分离^[39]。Phan^[40]等人通过静电纺丝技术设计出 α -Fe₂O₃-CuFe₂O₄ 复合纳米纤维和 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 混合纳米纤维，如图 1-4 所示，在 350 °C 下，对这两种材料进行各种还原性和氧化性气体的气敏性能评估。结果表明，在 α -Fe₂O₃-CuFe₂O₄ 复合纳米纤维中建立内部异质结显示出比由 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 混合纳米纤维更高的气敏性能。这是由于 n-n 异质结的内部形成紧密的电接触，同时复合异质结表面上包含丰富的氧空位，从而显著影响气敏性能。

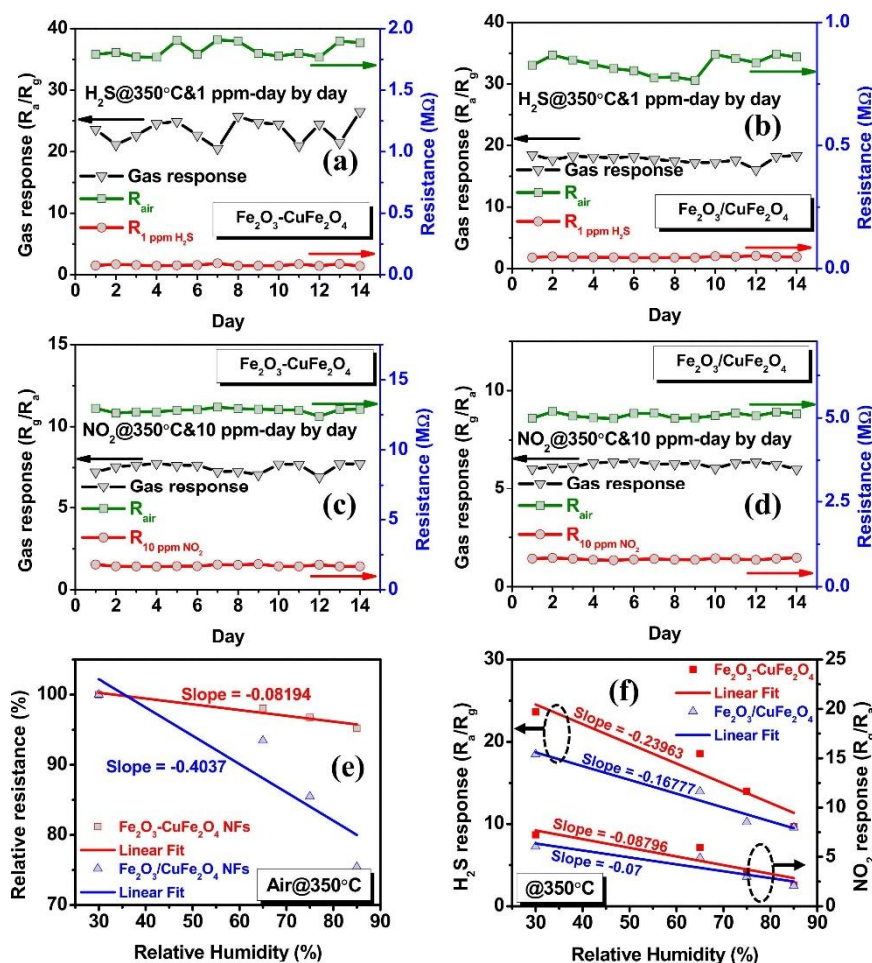


图 1-4 在 350 °C 下 α -Fe₂O₃-CuFe₂O₄ 复合纳米纤维和 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 混合纳米纤维的气敏特性^[40]

Ren^[41]等人采用一锅水热法制备了多孔纳米片组装成的 SnO₂@CuO 微米花复合材料，在 240 °C 下对 100 ppm 异丙醇的最大响应为 51.76，与纯 SnO₂ 微米花相比，SnO₂@CuO 复合材料表现出更高的响应，这是由于界面上存在丰富的 p-n 异质结，同时 p-n 异质结也提供了目标气体和氧物种的吸附位点，增强了吸附过程和随之发生的氧化还原反应。

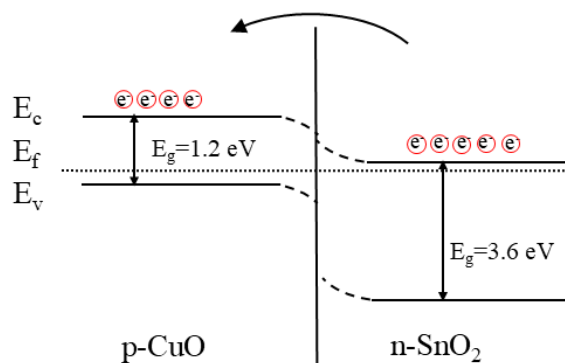


图 1-5 $\text{SnO}_2@\text{CuO}$ 的能带示意图^[41]

(3) 负载贵金属颗粒

在气敏材料上修饰贵金属如金、银、铂、钯等在 MOS 气体传感器领域被广泛应用，贵金属改性是一种简单、有效的策略。一方面，贵金属可以通过在金属-半导体界面处形成肖特基势垒对 MOS 气敏材料的表面改性，提高电子传输势垒，增大 R_a ，从而增强气敏性能。另一方面贵金属性质活泼，导电性好，具有高催化活性，可以作为催化剂，促进更多氧分子解离，降低氧物种吸附的活化能，加速与目标气体的氧化还原反应过程。需要注意的是，适量的贵金属修饰可以改变能带结构，过量的贵金属修饰也会对 MOS 气体传感器气敏性能起到抑制作用^[42]。Li^[43]等人采用水热法合成金或银纳米粒子修饰的 ZnO 复合材料，用于氨气检测，基于金或银纳米粒子修饰的 ZnO 气体传感器在室温下对 1000 ppm 的氨气响应值分别为 7321.07、9329.79，分别是 ZnO 气体传感器响应值的 22.48、28.65 倍。DFT 计算结果表明，金修饰的 ZnO 表面的能带结构发生变化，增强了 Au/ZnO 的化学活性，从而提升了对氨气的吸附性能。卓越的气敏性能归因于贵金属的电子敏化效应和溢出效应。

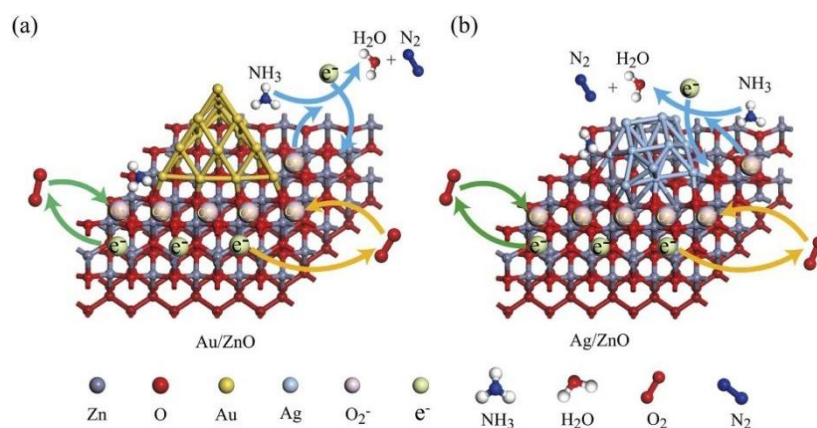


图 1-6 室温下 Au/ZnO 和 Ag/ZnO 对氨气的传感机理示意图^[43]

1.4 本文的选题依据以及主要研究内容

1.4.1 本文选题依据

近年来，环境问题已成为化工行业亟待解决的热点内容。长期以来，化工行业在制造建筑材料、室内装饰材料、功能材料和户外工业生产活动的过程中，不可避免地会引发挥发性有机化合物（VOCs）、氮氧化物（NO_x）、二氧化硫（SO₂）等污染。随着人们对生命健康问题的日益关注，公众对有毒有害气体污染的担忧也急剧增加。由于这些气体作为原料在我们现代生活中的广泛应用，它们普遍存在于生活环境中，就像侵犯人类健康的“无声无形的杀手”。研究表明，暴露在环境中一定浓度的有毒有害气体会对人体的重要系统造成不可估量的损害和严重的不利影响。此外，这些有毒有害气体还会造成大气污染、水污染和生态系统破坏。气体传感器作为一种高效、直观的监测设备，在有毒有害气体监测预警中发挥着不可替代的作用。其中，MOS 传感器因其灵敏度高、响应恢复时间短、稳定性好、成本低、易于操作等优点，越来越成为研究人员的重点研究目标。因此，研究高效的 MOS 气体传感器实现对环境有害有毒有害气体的定性识别和定量分析，为低功耗、高灵敏探测提供技术支持。

1.4.2 本文研究内容

本文具体研究内容如下：

（1）通过采用水热法、硫化和煅烧技术制备了不同 Zn/Mn 比的 ZnO/Mn₂O₃ 复合材料，由形状均匀的多孔微米球组成。通过改变复合材料中的 Zn/Mn 比，探索复合材料的形貌特征和传感性能。传感测试表明，多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器在 12 种 100 ppm 有毒有害气体的气敏测试中，对三乙胺表现出优异的高选择性。在最佳工作温度（160 °C）下，对 100 ppm 三乙胺的响应最高，为 239.6，是纯 ZnO（ZnO/Mn₂O₃-0）微米球传感器响应（165.9）的 1.4 倍。响应时间和恢复时间分别为 13.5 s 和 19.0 s，短于纯 ZnO（ZnO/Mn₂O₃-0）微米球传感器的响应时间（15.0 s）和恢复时间（22.0 s）。最低检测限低至 2.29 ppb，具有较大的实用潜力。多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器在长期测试中显示出稳定高响应和优异的电阻稳定性。此外，还研究了多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料传感器在不同湿度条件下的气敏响应和相应的电阻变化。优越的传感性能归因于界面处 p-n 异质结的形成、较高比例的活性位点和多孔微米球状结构。

(2) 通过水热法和煅烧法合成了由均匀纳米片自组装而成的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花。与纯 SnO_2 微米花传感器相比, 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器在最佳工作温度(140 °C)下对 100 ppm 甲醛的响应更高, 为 289, 对甲醛有优异的选择性, 响应值约是纯 SnO_2 微米花传感器响应(180 °C, 28.2)的 9.7 倍。响应时间和恢复时间分别为 12 s 和 16 s, 短于纯 SnO_2 微米花传感器响应时间(13 s)和恢复时间(18 s), 表明多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对甲醛气体的检测速度更快。最低检测限为 19.95 ppb。此外, 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器在 37 天的循环周期内也表现出优异的稳定性。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的比表面积为 $13.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 高于纯 SnO_2 微米花的比表面积($12.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器出色的传感性能归因于较大的比表面积、n-n 异质结的形成和多孔微米花状结构的综合作用。

(3) 通过简单的水热法和煅烧法合成了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球, 是由纳米颗粒通过自组装技术形成多孔微米球结构。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器对甲醛气体表现出更出色的传感性能。在最佳工作温度(180 °C)下, 对于 100 ppm 甲醛气体的响应值为 40, 高于纯 ZnO 微米球传感器的响应值(220 °C, 29)。响应时间和恢复时间分别为 13 s 和 12 s。最低检测限为 37.07 ppb。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器对甲醛气体具有更高响应值和长期稳定性。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的比表面积为 $9.039 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔隙率为 30.1 %, 高于纯 ZnO 微米球的比表面积($5.520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和孔隙率(9.7 %)。出色的甲醛传感性能归因于独特的多孔微米球结构、更大的比表面积、n-n 异质结的形成、 ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 之间的协同催化作用以及丰富的活性点位。

第 2 章 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球状复合材料用于三乙胺检测的研究

2.1 引言

如今，环境问题已成为亟待解决的热点问题。挥发性有机化合物（VOCs）在建筑材料、室内装饰材料和室外工业生产活动中不可避免地会产生^[44, 45]，是一种名副其实的“无声隐形杀手”，对人类健康构成巨大威胁。在 VOCs 中，三乙胺因其爆炸性、易燃性和毒性而具有极大的威胁人类健康的风险^[46, 47]，此外，三乙胺无色，无法预测其燃烧。如果空气中三乙胺的浓度高于 10 ppm，一个人可能会受到皮肤、神经系统和粘膜的损伤^[48]。半导体基金属氧化物（SbMO）气体传感器因其高灵敏度、良好的稳定性、低成本和易操作性，在监控检测三乙胺浓度方面发挥着不可替代的作用。因此，人们高度期待将 SbMO 气体传感器作为一种高效、直观的监测设备。

传统的 SbMO 传感薄膜（如 CuO^[49]、ZnO^[50]、In₂O₃^[51]、SnO₂^[52]、NiO^[53]）因其独特的微纳米结构和优异的电性能而得到了广泛的研究。其中，n 型半导体 ZnO 具有约 3.37 eV 的宽带隙。它因其无毒、高结合能（60 meV）、高丰度、高化学稳定性和优异的电子迁移率（400 cm²/V×s）而被广泛用作敏感材料^[54]。迄今为止，已经合成了不同尺寸（D）的 ZnO 微纳米结构，如纳米粒子（0D）、纳米线（1D）、纳米球（2D）、纳米花（3D）。特别是，由低维结构（0D/1D）组成的 3D 多孔微纳米结构具有 2D 和 0D/1D 结构单元的组合特征。此外，由纳米粒子组成表面粗糙的多孔微纳米结构有助于加速气体分子在整个结构中的扩散速率，提高自由电子在材料表面上的转移速度，从而获得出色的传感性能。然而，纯 ZnO 气敏传感器在实际测试应用中存在一些局限性，例如相对较低的灵敏度、较长的响应时间和恢复时间和较高的工作温度^[55]。目前，人们已经研究了具有独特结构的 ZnO 基复合材料，以提高气体传感器的气敏性能。纯 ZnO 传感材料可以通过掺杂稀土元素^[56, 57]、构建 p-n 异质结^[58-60]、调节形态和结构^[61]以及修饰贵金属纳米粒子^[62, 63]进行改性。在这些策略中，p-n 异质结的构建可以帮助提高载流子的迁移率，并促进自由电子的传输速率，这被认为是对纯 ZnO 的有效改性手段。例如，Xiao^[58]等人报道了使用水热法和煅烧技术制备具有中空纳米笼的

CuO/ZnO 复合材料。当用作气体传感器时，它在 115 °C 下对 10 ppm H₂S 的响应高达 3423，响应时间短至 10 s，对 H₂S 的最低检测限为 100 ppb。Wang^[59]等人报道了合成的模板辅助磁控溅射技术制备多孔球状 Co₃O₄@ZnO 复合材料。Co₃O₄@ZnO 气体传感器具有高选择性，在 275 °C 下对 100 ppm 正丁醇的灵敏度为 260。响应时间极短，为 1 s，恢复时间较长，为 92 s。对于 100 ppb 的正丁醇，实现了 5.8 的最低检测限。到目前为止，已经成功开发了各种合成具有丰富 p-n 异质结的各种传感复合材料的技术，如化学气相沉积（CVD）^[64]、射频（RF）^[65]、溶胶-凝胶^[66]、静电纺丝^[67]和水热法^[68]。在这些方法中，水热法与其他技术相比，因其操作过程简单、成本低、样品结晶度好而被研究人员广泛使用。

锰是一种过渡金属，具有多种氧化物态，如 Mn₂O₃、MnO₂、MnO、Mn₃O₄。这些锰氧化物具有丰富、良好的氧化还原能力和优异的活性等优点，涉及电池^[69]、传感器^[70]、光催化^[71]、超级电容器^[72]等许多实际应用。在锰的氧化物中，氧化锰（III）（Mn₂O₃）以空穴为载体，被认为是一种典型的 p 型 SbMO。它具有约 1.4 eV 的窄带隙^[70]。Mn₂O₃ 因其负导带位置而在界面处具有优异的电荷转移能^[73]。因此，具有 ZnO 和 Mn₂O₃ 组合特征的复合材料被高度期待显示优异的传感性能。然而，关于合成具有显著传感性能的多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的报道很少。

在本研究中，使用水热法、硫化法和煅烧技术合成了由纳米粒子组成的多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料。研究了复合材料中不同 Zn/Mn 比对 ZnO/Mn₂O₃ 传感器传感性能的影响。与纯 ZnO 相比，由多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料制成的传感器对三乙胺具有高选择性和灵敏度。最后，还讨论了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料气体传感器具备优越传感性能的内在机制。

2.2 实验部分

2.2.1 ZnCO₃ 微米球的合成

将不同含量（Mn: Zn=0 at %、5 at %、10 at %、15 at %）的 MnCl₂·4H₂O 分别溶解在 30 mL 去离子水中，然后加入 0.5 g Zn(NO₃)₂·6H₂O。搅拌两分钟后，将 15 mL 饱和 NH₄HCO₃ 溶液倒入上述混合溶液中。之后，混合溶液在 4 °C 下保持 24 小时，然后在室温下保持 2 天。最后，用去离子水洗涤三次并干燥后获得前驱体 ZnCO₃ 粉末。这些不同比例的样品分别以 MZnCO₃-0、MZnCO₃-5、

MZnCO₃-10 和 MZnCO₃-15 命名。

2.2.2 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的合成

首先, 将 0.1567 g 前驱体溶解在 20 mL 去离子水中, 并加入 0.1315 g 硫代乙酰胺。搅拌 3 分钟后, 将混合溶液在 180 °C 下保持 8 小时。之后, 用去离子水洗涤三次后收集粉末并干燥。最后, 通过在空气气氛 650 °C 下以 10 °C/min 的速率煅烧粉末 2 小时, 制备出多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料。最终将得到的不同比例样品分别命名为 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15。

2.2.3 材料表征仪器

使用 X 射线衍射 (XRD) (岛津 XRD-6000) 在 20°-80° (2 θ) 范围内以 5° min⁻¹ 的扫描速度在高强度 Cu K α 1 辐射 (λ =1.54178Å) 下鉴定所有样品的结构和结晶度。使用透射电子显微镜 (TEM) 检查制备样品的形态和结构, 并使用 JEOL-2010 在 200 kV 的加速电压下捕获高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 的图像。使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM Hitachi S-4800) 检查所有制备样品的微观形态和表面结构特征。使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积, 并在 Nova 2000E 上测量所有样品的 N₂ 吸附/解吸等温线。使用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250) 分析样品的表面化学状态和元素组成。使用 FESEM (Hitachi S-4800, 在 15 kV 下操作) 进行能量色散谱仪 (EDS) 分析。

2.2.4 传感器的组装和传感测试

传感器的组件由一个陶瓷管组成, 陶瓷管上有两对金电极, 金电极连接到一个有六个引脚的基座上。首先, 将溶解在 2 mL 乙醇中的 0.2 g 制备样品 (ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15) 分别形成均匀的浆料。然后, 将浆料均匀地涂覆在陶瓷管的表面上, 干燥涂覆的浆料后, 将镍铬加热线圈插入陶瓷管中, 然后用六个引脚焊接在基座上。为了提高传感器的长期稳定性, 在传感测试之前, 组装好的传感器在 300 °C 下保持 3 天。图 2-1 显示了组装好的传感器所用于的实验装置。CHI-660E 测试系统用于评估传感器的传感行为。图 2-2 a 和 b 分别展示了传感器照片和气敏测量系统测试原理图。工作温度由加热线圈提供, 并通过调节电流来确定。通过检测电流的变化, 可以评估传感行为。R_a 和 R_g 分别是指在空气中和在混合气体中的电阻值。气体传感

器的响应表示为 R_g/R_a 。传感器的响应时间和恢复时间分别表示达到检测到的气体和空气的最大或最小电阻值，形成这段阻值变化所需时间的 90 %。

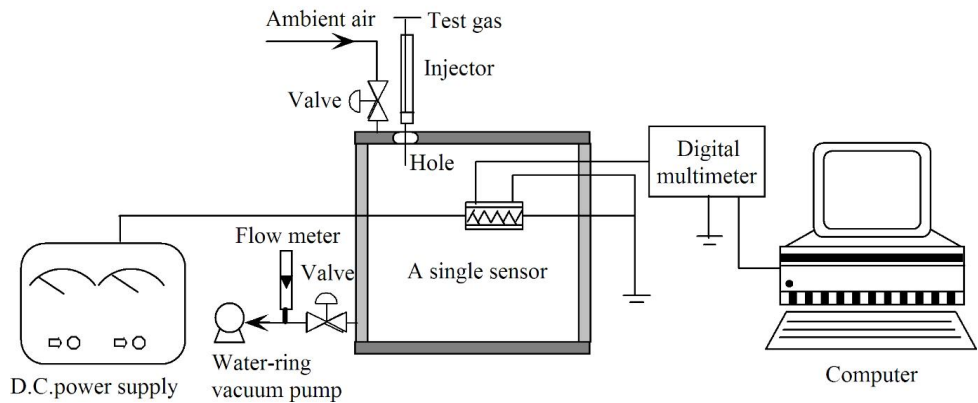


图2-1 实验装置

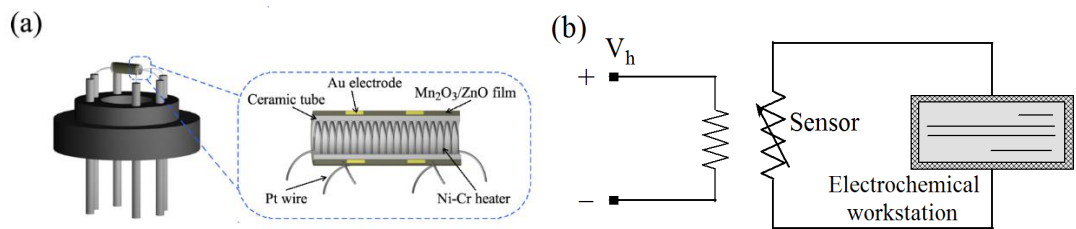


图2-2 (a) 传感器照片；(b) 气敏测量系统测试原理图 (V_h : 加热电压)

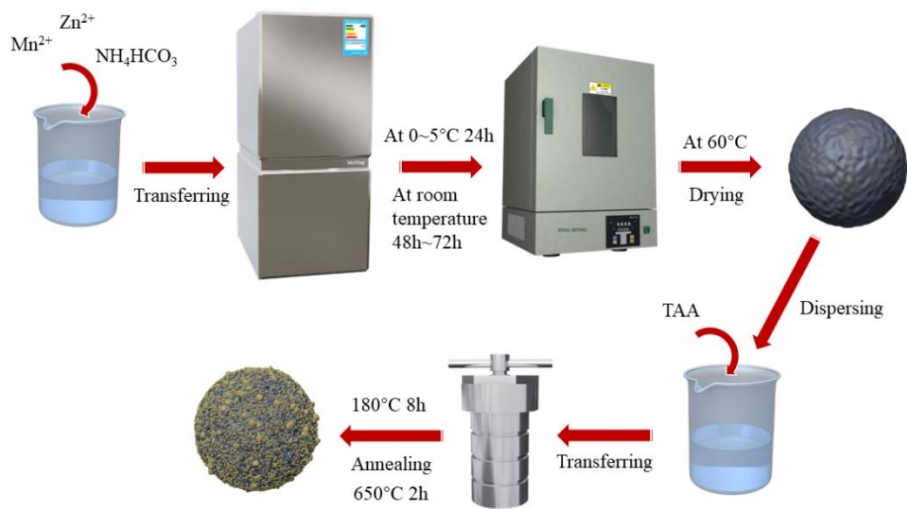


图 2-3 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料制备过程示意图

2.3 结果与讨论

2.3.1 传感材料表征

使用 X 射线衍射 (XRD) 鉴定所有样品的晶体结构和纯度。图 2-4 a 和 b 显示了煅烧后前驱体 ($ZnCO_3$) 和最终所有样品 (ZnO/Mn_2O_3 -0、 ZnO/Mn_2O_3 -5、

ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15) 的衍射峰。前驱体的 XRD 衍射峰与菱锌矿 ZnCO₃ (JCPDS no.08-0449) 一致。在图 2-4 b 中, 煅烧 MZnCO₃ 后, 得到的样品在 31.768°、34.421°、36.253°、47.538°、56.594°、62.856°、67.946°和 69.084° 处的 XRD 衍射峰分别对应于六方晶系 ZnO(JCPDS No.74-0534)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面。此外, 在 ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 的 XRD 图谱中观察到 32.920°处的额外弱峰, 这与方铁锰矿 Mn₂O₃ (JCPDS No.24-0508) 的 (222) 晶面一致。特征衍射峰的存在证实了多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的成功合成。此外, 锰化合物相关峰的缺失表明锰离子已被引入晶格, ZnO 晶体结构没有变化。使用 Scherer 公式 (式 2-1), 计算 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 的平均晶粒尺寸分别为约 18.8 nm、19.3 nm、21.2 nm 和 24.4 nm。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2-1)$$

在公式中, λ 、 θ 和 B 分别对应于 X 射线波长、衍射角和半峰宽度。

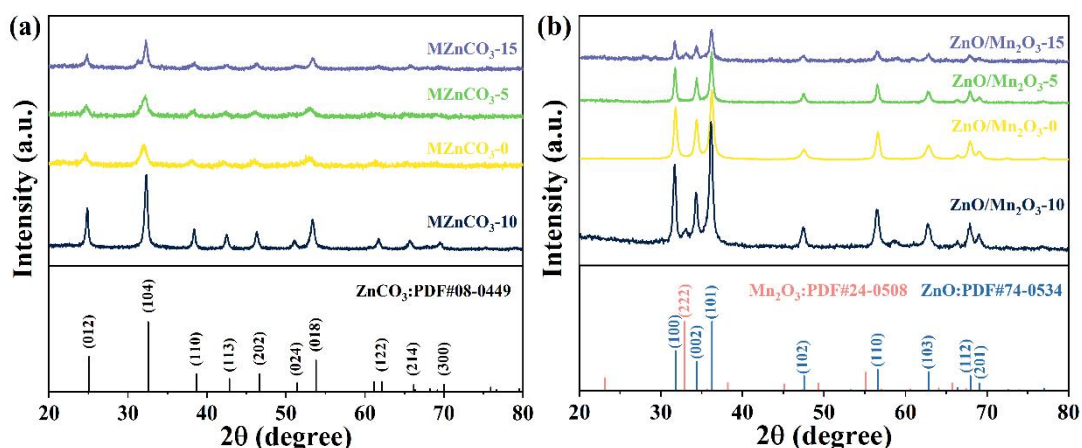


图 2-4 (a) MZnCO₃ 微米球前驱体的 XRD 图谱; (b) 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的 XRD 图谱

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察了前驱体和样品的微观形态和表面结构特征。如图 2-5 a1-d1 所示, 前驱体由形状均匀的微米球组成, 每个微米球的直径约为 2.5 μ m。此外, 随着 Mn³⁺掺杂量的增加, 微米球的体积增加, 形状变得更饱满, 更趋向于圆球形。在图 2-5 a2-c2 中, 可以看到许多不规则的纳米块在硫化 and 煅烧后附着在球体的外表面, 形成致密的纳米块表层结构。在图 2-5 a3-d3 中可以清楚地观察到硫化 and 煅烧后样品的局部放大 SEM 图像。微米球外表面上纳米块的直径在 50 nm 至 200 nm 之间。此外, 所有比例的微米球均是多孔

结构，具有致密的小孔，孔径会随着 Mn^{3+} 的加入而增加。

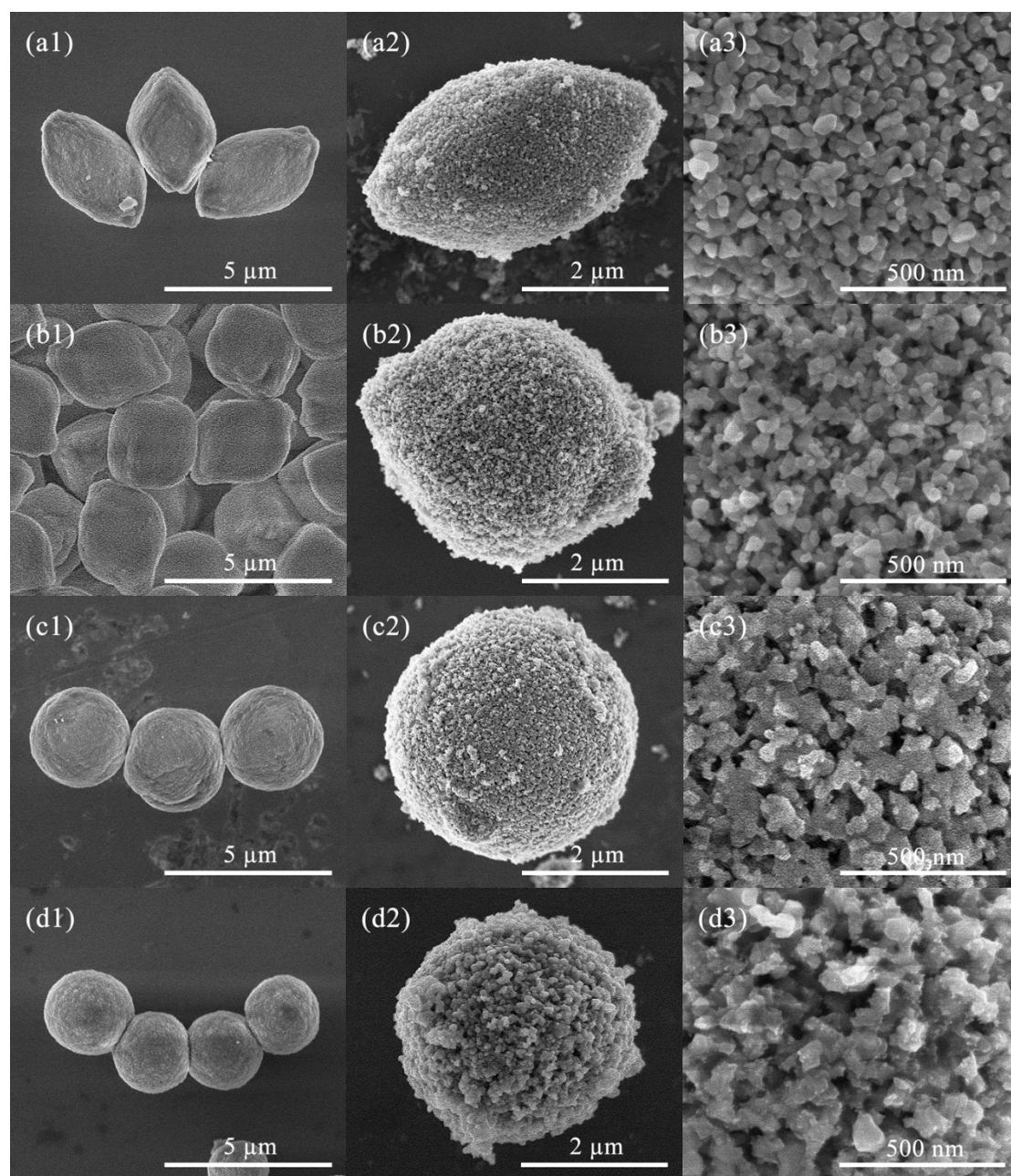


图 2-5 (a1-d1) $\text{MZnCO}_3\text{-0}$, $\text{MZnCO}_3\text{-5}$, $\text{MZnCO}_3\text{-10}$ 和 $\text{MZnCO}_3\text{-15}$ 前驱体的 SEM 图像；
(a2-a3) $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-0}$ 的 SEM 图像；(b2-b3) $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的 SEM 图像；(c2-c3) $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-10}$
的 SEM 图像；(d2-d3) $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-15}$ 的 SEM 图像

如图 2-6 a 和 b 所示,通过透射电子显微镜(TEM)获得了多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-10}$ 微米球复合材料结构的更多微观信息。两个微米球的直径分别为 $2.85\ \mu\text{m}$ 和 $1.99\ \mu\text{m}$, 与 SEM 图像非常一致。多孔球状微观结构由大量不规则的纳米粒子组成。图 2-6 c 显示了多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3\text{-10}$ 微米球复合材料的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像。 $0.281\ \text{nm}$ 、 $0.248\ \text{nm}$ 和 $0.191\ \text{nm}$ 处的晶格条纹分别对应于六

方晶系 ZnO^[74, 75] 的 (100)、(101) 和 (102) 晶面。此外, 0.28 nm 处的晶格条纹归因于方铁锰矿 Mn₂O₃ 的 (222) 晶面。青色圆圈区域表示 Mn₂O₃ 和 ZnO 的重叠晶格条纹, 证实了异质结的形成。在图 2-6 d 中, 选区电子衍射 (SAED) 图案显示出几个高亮衍射环。其中, 两个衍射环对应于六方晶系 ZnO 的 (101) 和 (110) 晶面。一个衍射环与方铁锰矿 Mn₂O₃ 的 (222) 晶面匹配^[76], 这证实了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料的多晶特性。此外, 在图 2-6 e 中显示了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料的元素分布映射图 (Mapping), Zn、Mn 和 O 三种元素均匀分布在样品上。

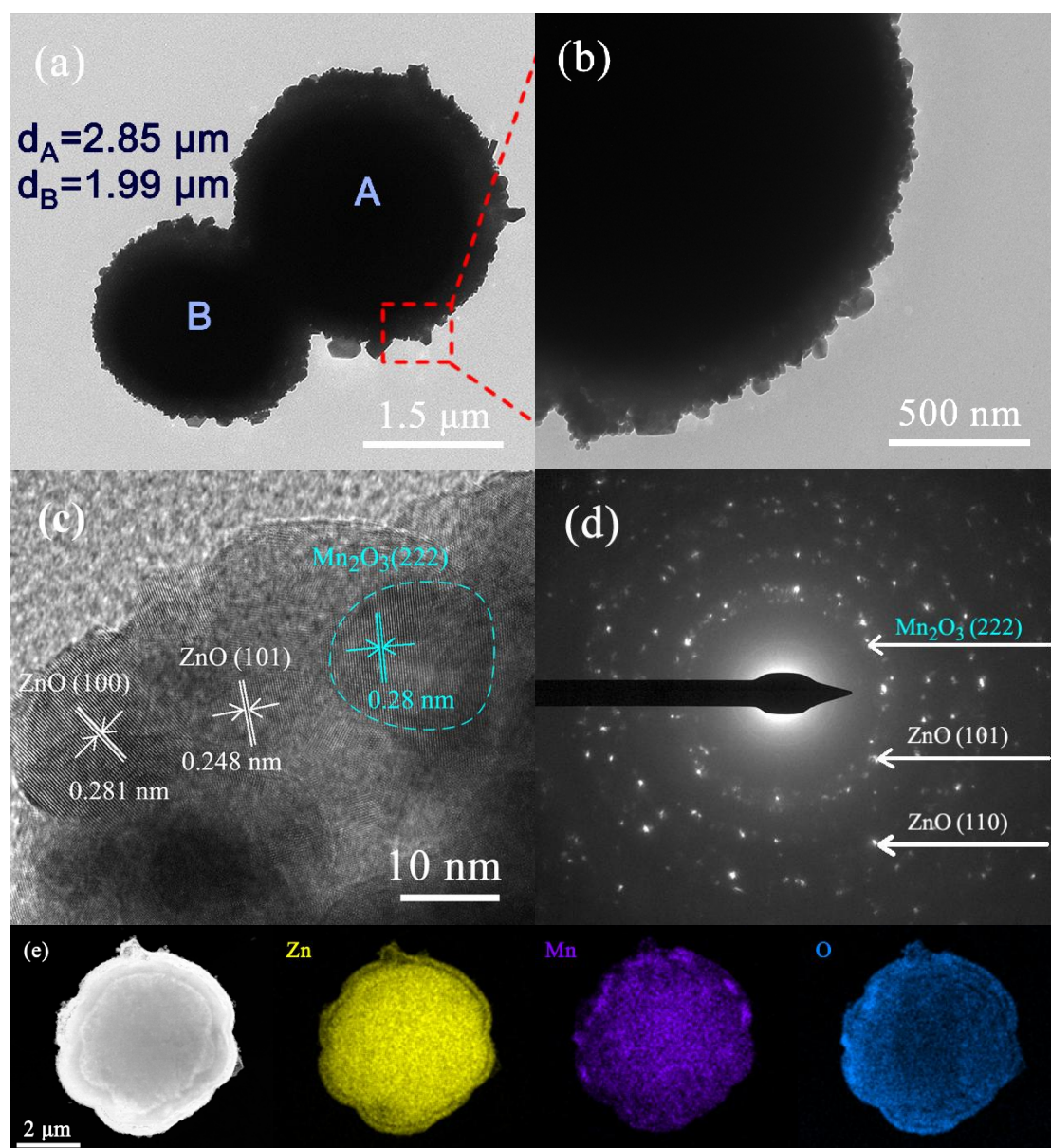


图 2-6 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料: (a, b) TEM 图像; (c) HRTEM 图像; (d) SAED 图像; (e) Mapping 图谱

X 射线光电子能谱（XPS）用于进一步检查多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料的化学成分和元素价态。XPS 扫描全光谱（图 2-7）显示了不同 Zn/Mn 比例样品（ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15）中的 Zn、Mn、O 和 C 四种元素。在 Zn 2p 光谱中（图 2-8 a），1021.8 eV 和 1044.8 eV 的结合能分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[77]。这表明多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料中存在 Zn²⁺。在 Mn 2p 光谱中（图 2-8 b），641.6 eV 和 655.9 eV 处的两个峰分别对应于多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料中 Mn³⁺的 Mn 2p_{3/2}和 Mn 2p_{1/2}^[70]。如图 2-8 c-f 所示，所有样品的 O1s 高分辨率光谱可以解卷积为三个不同的峰，代表不同种的氧物种：晶格氧（O_L）、空位氧（O_V）和化学吸附氧（O_C）。传感性能在很大程度上取决于 O_V 和 O_C 的含量。O_L 几乎不参与样品表面的氧化还原反应和吸附过程。高含量 O_V 和 O_C 可能会在传感材料表面产生更多的反应活性位点，参与更多的吸附过程和化学反应。表 2-1 总结了 O 1s 拟合结果中氧物种的比例。可以清楚地观察到，O_C 和 O_V 的比例随着 Mn 含量的增加而增加。与 ZnO/Mn₂O₃-0（47.41 %）、ZnO/Mn₂O₃-5（63.8 %）和 ZnO/Mn₂O₃-15（88.72 %）样品相比，多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料的 O_C 和 O_V 比例最高，为 97.72 %。较高比例的 O_V 和 O_C 可以有效地提高表面吸附效率，并在表面上引起更多的氧化还原反应，从而提高传感性能。

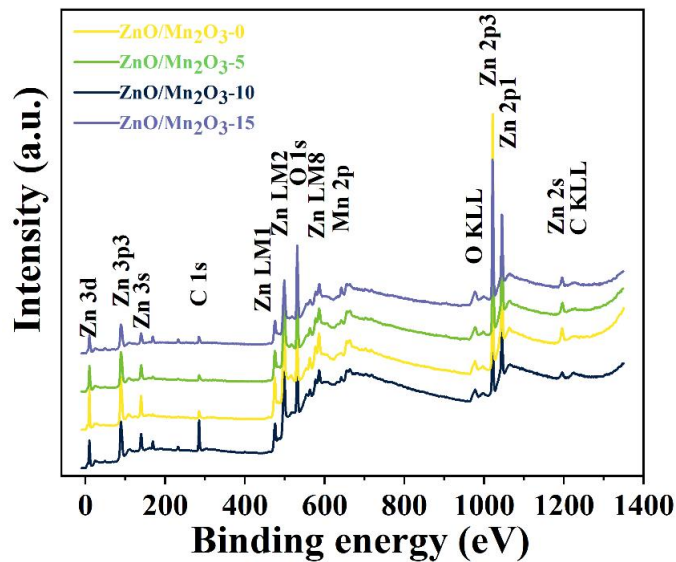


图 2-7 所有样品的 XPS 获得的全扫描光谱

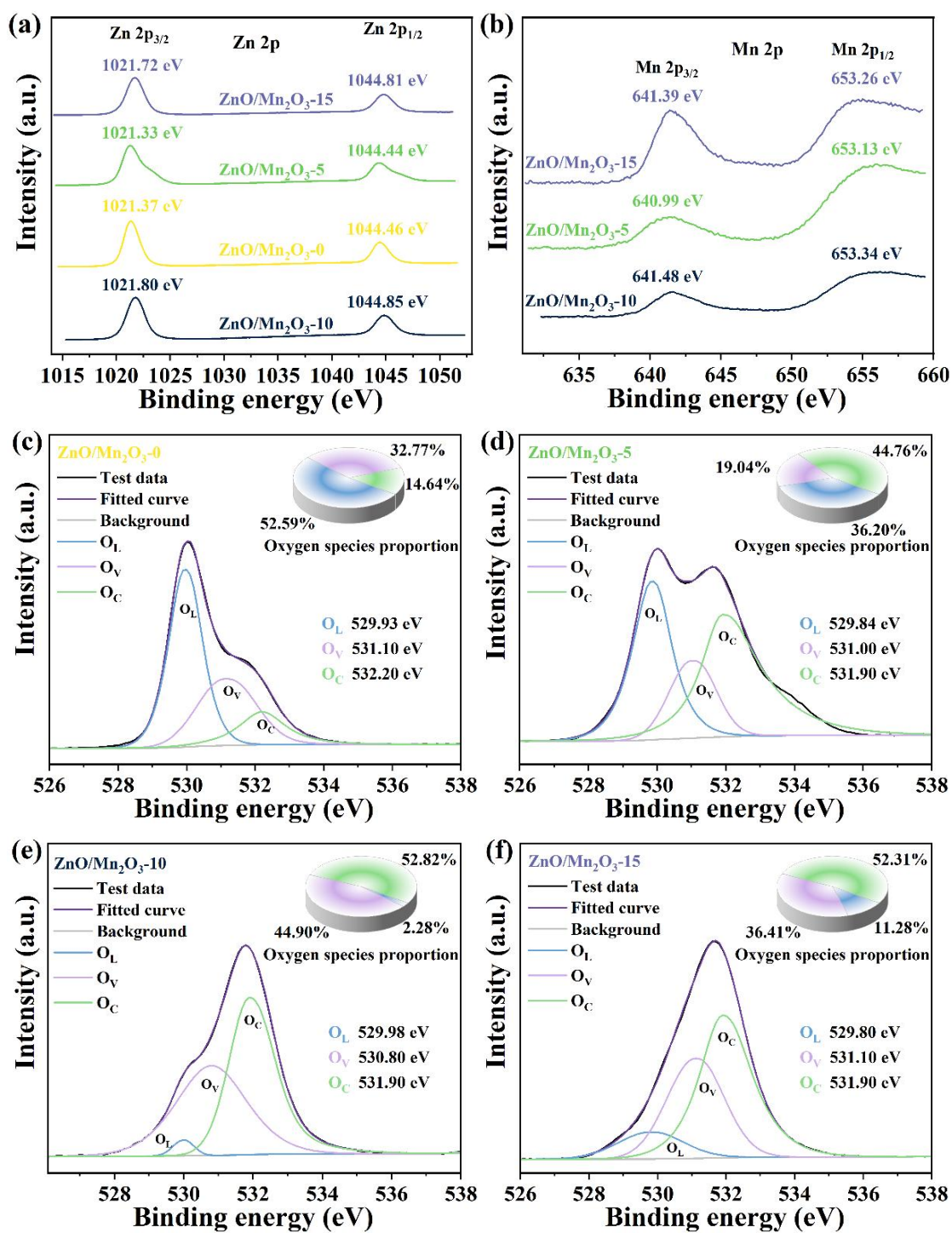


图 2-8 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的 XPS 光谱：(a) Zn 2p 光谱图；(b) Mn 2p 光谱图；(c-f) O 1s 光谱图

表 2-1 多孔 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 微米球复合材料的 XPS O 1s 光谱的拟合结果

Species	ZnO/ Mn ₂ O ₃ -0	ZnO/ Mn ₂ O ₃ -5	ZnO/ Mn ₂ O ₃ -10	ZnO/ Mn ₂ O ₃ -15	Peak (eV)
O _L	52.59 %	36.20 %	2.28 %	11.28 %	529.80–530.98
O _V	32.77 %	19.04 %	44.90 %	36.41 %	530.80–531.10
O _C	14.64 %	44.76 %	52.82 %	52.31 %	531.90–532.20

图 2-9 显示了通过 Brunauer-Emmet-Teller(BET)法测量的多孔 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 微米球复合材料的总结，包括 N₂ 吸附/解吸等温线、比表面积和孔径分布。如图 2-9 a1-d1 所示，根据 IUPAC 分类，所有样品的吸附/解吸等温线均属于 IV 型回滞等温线。多孔 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 微米球复合材料的比表面积分别为 12.390 m² g⁻¹, 21.791 m² g⁻¹, 10.367 m² g⁻¹ 和 8.807 m² g⁻¹。比表面积的差异对样品的传感性能产生影响。材料的可用面积 (TA) 由孔量 (PA) 和孔径 (PD) 共同决定，公式为 $TA = PA \times \pi(\frac{PD}{2})^2$ 。四种样品的孔径分布如图 2-9 a2-d2 所示。表明 Mn³⁺掺杂量的增加导致复合材料中孔径比的减小。多孔 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 微米球复合材料的平均孔径分别为 12.12 nm、9.22 nm、9.57 nm 和 9.66 nm。多孔 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 微米球复合材料的孔隙率分别为 46 %、15 %、25 % 和 43 %。对于多孔结构，具有大比表面积的传感材料可能提供更多的表面活性位点，并加速目标气体在结构内的扩散速率。此外，气体分子的扩散也受到多孔结构孔隙率的影响。

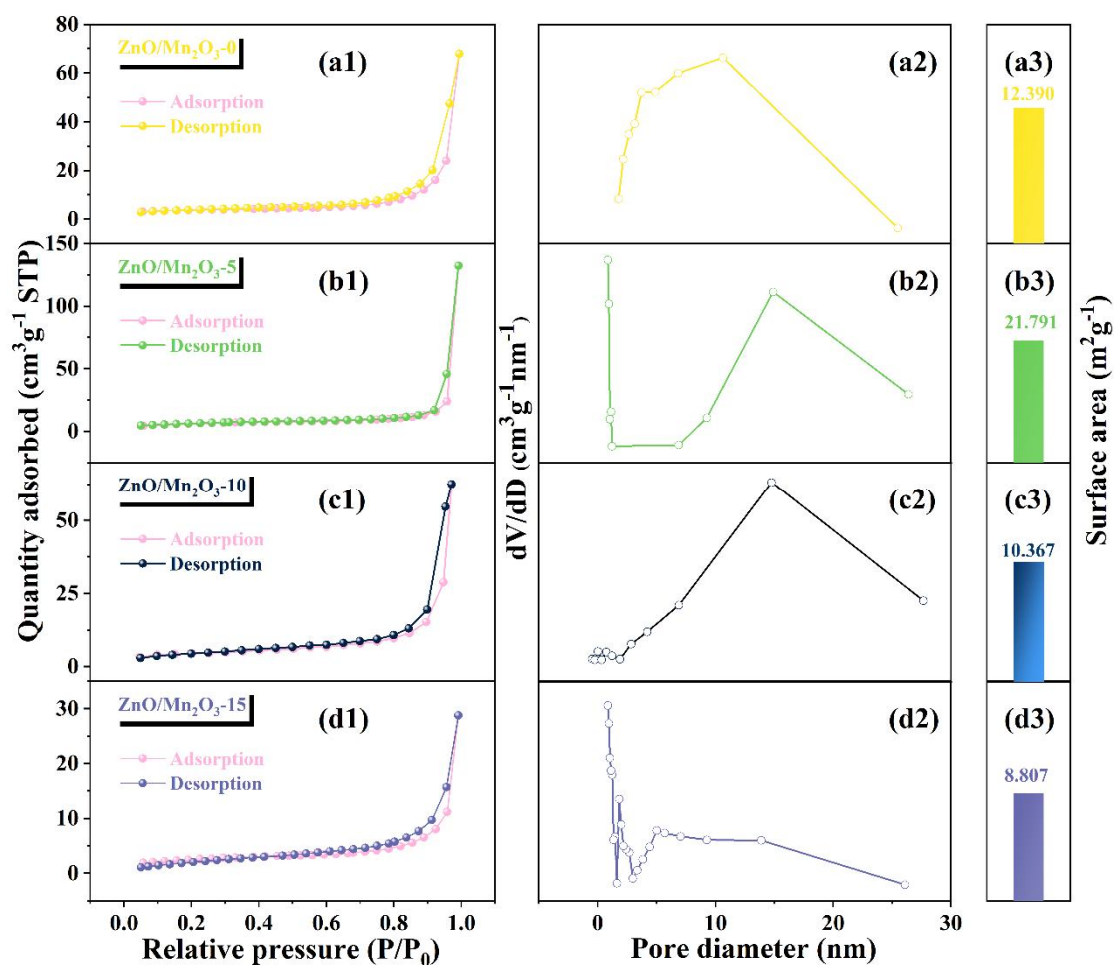


图 2-9 (a) ZnO/Mn₂O₃-0、(b) ZnO/Mn₂O₃-5、(c) ZnO/Mn₂O₃-10 和 (d) ZnO/Mn₂O₃-15 的 N₂ 吸附/解吸等温线、孔径分布和比表面积图

2.3.2 传感性能测试

图 2-10 a 显示了 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 传感器在 115 °C 至 205 °C 的工作温度下对 100 ppm 三乙胺的气体响应曲线。在初始温度范围 (115 °C~160 °C) 内, ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的响应曲线都随着工作温度的升高而呈上升趋势。当工作温度达到 160 °C 时, 响应达到最大值 (239.6)。然后, 当工作温度超过 160 °C 时, 传感器的响应逐渐降低。这种现象可能有一些原因。在相对较低的操作温度下, 表面化学反应会因能量不足而很少被激活。此外, 气体分子的表面吸附过程可能不足。然而, 过高的温度会加快样品表面气体分子的解吸速率, 从而导致响应降低。因此, 在适当的温度点 (160 °C), 气体分子吸附/解吸附的平衡状态可能达到最大值, 传感过程中涉及的表面反应量也达到峰值, 因此会产生最佳的传

感性能。与 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -5、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -15 传感器相比， $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -0 气体传感器的最佳工作温度更高，为 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 。简而言之，多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器在所有传感器中显示出最高的响应。图 2-10 b 显示了所有传感器在不同工作温度下的空气电阻 (R_a)。所有气体传感器的 R_a 随着工作温度的升高而逐渐降低。高工作温度将为电子从价带 (VB) 跃迁到导带 (CB) 提供足够的能量，从而提高样品的电导率。随着温度的升高，越来越多的氧分子通过从样品表面的 CB 中获取电子而转化为氧物种，这将导致样品的电导率降低。在上述两个过程中，VB 到 CB 的电子跃迁起着主导作用。与 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -0 相比， $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -5、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 和 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -15 的 R_a 在相同的操作温度下显示出更高的值。这是由于 p-n 异质结的形成延伸了电子耗尽层，从而增加了复合材料的电阻。此外，随着 Mn^{3+} 掺杂量从 5 at % 增加到 15 at %，样品的电阻呈下降趋势，这归因于晶体尺寸效应。晶体尺寸的增加将加宽载流子传输通道，导致气体传感器的电阻降低。图 2-10 c 显示了所有传感器在最佳工作温度下对 100 ppm 目标气体的选择性测试，包括二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、甲醛、氢气和一氧化碳。 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -0、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -5、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10、 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -15 传感器对 100 ppm 三乙胺都显示出优异的响应值，响应值分别为 165.9、163.4、239.6 和 150.3。这归因于三乙胺分子的低键能使其具有优异的传感性能。在三乙胺 (C-N)、异丙醇 (C-C)、氨 (N-H)、二氧化硫 (S-O)、乙醇/甲醇 (O-H)、苯 (C=C)、二氧化氮 (N=O)、甲苯/甲醛 (C-H) 和丙酮中，C-N 的键能最低，在相对较低的温度下很容易被分解。因此，即使在低操作温度下，更多的三乙胺分子也倾向于与氧物种反应。在图 2-10 d 中展示了用于可视化，可以直接显示传感器选择性的选择性系数，即三乙胺与其他气体的响应比。对于多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器，二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、甲醛、氢气和一氧化碳的三乙胺选择性系数分别为 2.49、4.03、14.57、14.87、2.05、1.77、1.53、11.82、20.50 和 20.18。这表明多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器对三乙胺具有良好的选择性和在抗干扰能力。

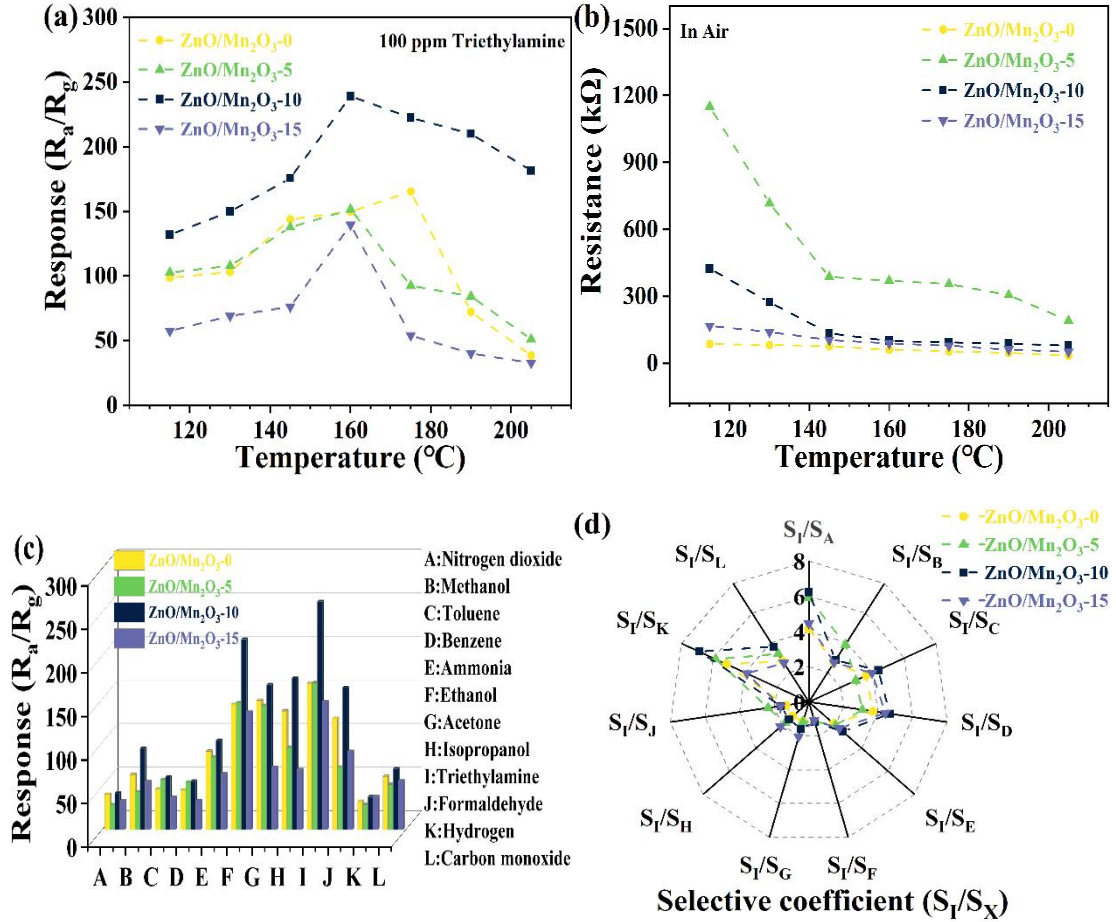


图 2-10 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10、ZnO/Mn₂O₃-15 传感器 (a) 在不同工作温度下对 100 ppm 三乙胺的响应；(b) R_a 在不同工作温度下的变化；(c) 对各种 100 ppm 挥发性有机物的响应值；(d) 选择性系数

图 2-11 a-d 分别显示了 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器在最佳工作温度下对不同浓度 (1-100 ppm) 三乙胺的实时响应曲线。所有传感器的响应都迅速增加, 并且随着三乙胺浓度的增加呈阶梯状增加。当暴露于低浓度 (1 ppm) 三乙胺时, ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的响应分别为 7.6、10.2、9.1 和 4.8。当浓度逐渐增加时, ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器对 100 ppm 三乙胺的响应分别为 165.9、163.4、239.6 和 150.3。因此, 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器对三乙胺的响应最高。此外, 插入的响应-浓度图显示, 所有气体传感器的响应都与三乙胺的浓度成正比, 表现出良好的线性关系。表 2-2 显示了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器的传感性能与已报道的三乙胺传感器的比较。

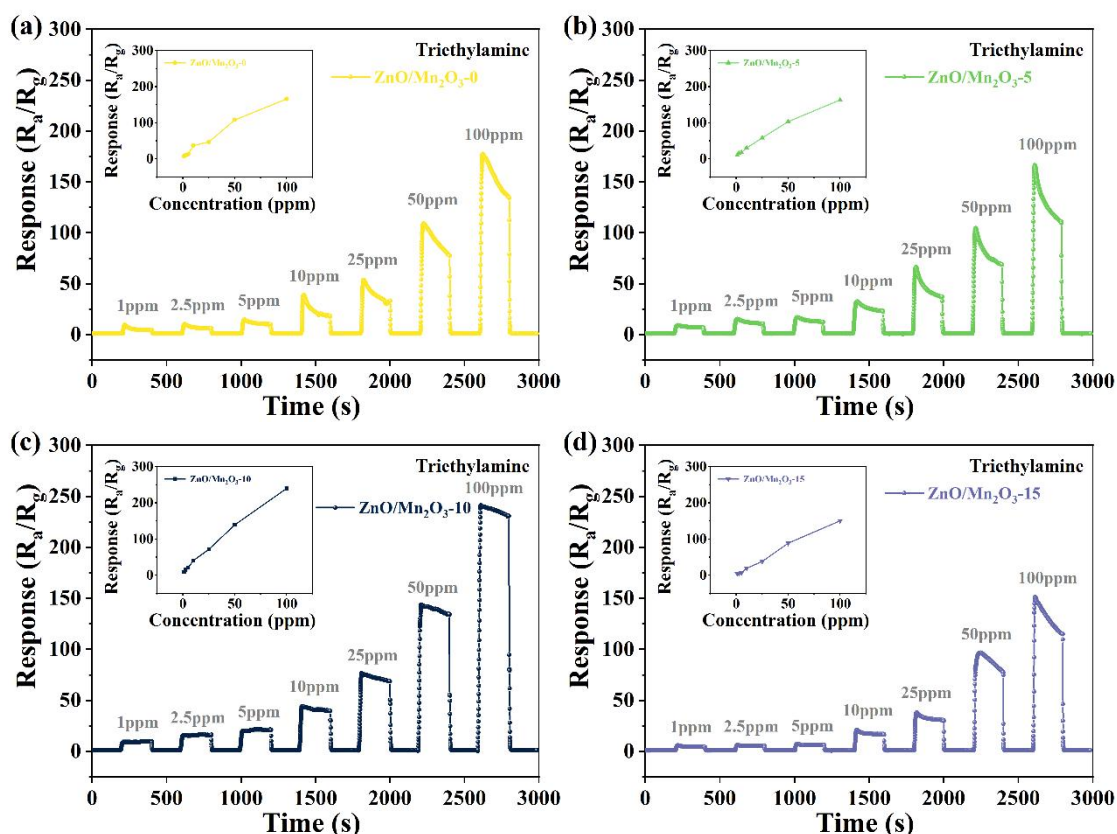


图 2-11 (a) ZnO/Mn₂O₃-0 传感器、(b) ZnO/Mn₂O₃-5 传感器、(c) ZnO/Mn₂O₃-10 传感器和 (d) ZnO/Mn₂O₃-15 传感器在各自最佳工作温度下对不同浓度 (1~100 ppm) 三乙胺的实时响应曲线 (插图为响应-浓度图)

表 2-2 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器的传感性能与已报道的三乙胺传感器的比较

Sensing Materials	Conc. (ppm)	Response	Operating Temp. (°C)	T _{res} /T _{rec} (s)	LOD (ppb)	Ref.
York-shell ZnO	100	133	370	20/5	42.4	[78]
Nd ₂ O ₃ -ZnO nanocages	100	360.09	157	1/628	150	[79]
ZnO/MoO ₃	100	519	180	9/16	10	[80]
Zn ₂ SnO ₄ -ZnO	100	175.5	200	13/189	400	[81]
Flower-like In ₂ O ₃ /ZnO	100	188.01	120	58/215	320	[82]
BiOBr/ZnO	100	20.57	200	4/198	112	[83]
ZnO-SnO ₂ nanobelts	100	9.9	220	1.8/18	1000	[84]
MoS ₂ /ZnO	100	23.57	200	103/134	N.M.	[85]
Core-shell Mn ₂ O ₃ @In ₂ O ₃	100	47	180	79/24	1690	[86]
In ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃	100	44.3	180	69/25	N.M.	[70]
ZnO/Mn ₂ O ₃ -10	100	239	160	13.5/19	2.29	This work

传感器响应和不同三乙胺浓度的拟合曲线如图 2-12 a 所示。ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的拟合相关系数 (R^2) 分别为 0.96、0.97、0.99 和 0.94。所有传感器的 R^2 值都接近 1，表明实验数据拟合良好，响应与不同浓度的三乙胺之间存在高度的线性相关性。多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器的 R^2 值最高，最接近 1，可能表明对三乙胺的检测更准确。此外，还研究了所有传感器在低浓度下对三乙胺的响应行为。ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 的线性拟合斜率（图 2-12 b）分别为 1.6304、1.5636、2.2459 和 1.5162。在图 2-12 c 中，实现了 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器随时间的五阶多项式拟合响应。表 2-3 显示了常规残差的分析结果，计算出 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的理论最低检测限（图 2-12 d）分别为 6.059 ppb、10.456 ppb、2.29 ppb 和 16.625 ppb。具有最低检测限的多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器具有较大的实用潜力。

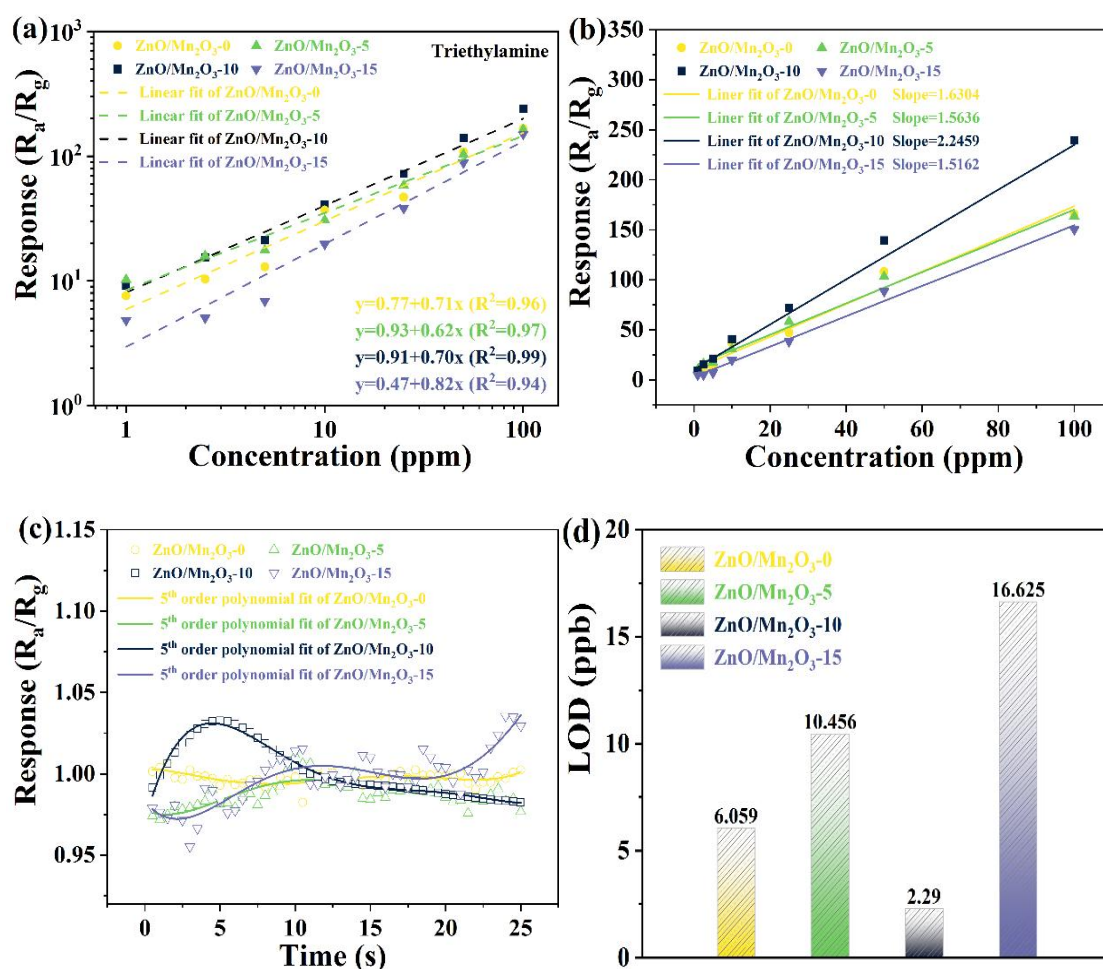


图 2-12 (a) 传感器响应和不同三乙胺浓度的拟合曲线；(b) 实验响应（点）和线性拟合响

应（线）与三乙胺浓度的关系；（c）在检测三乙胺之前，ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的 5 阶多项式拟合响应与基线时间的关系；（d）ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器的最低检测限

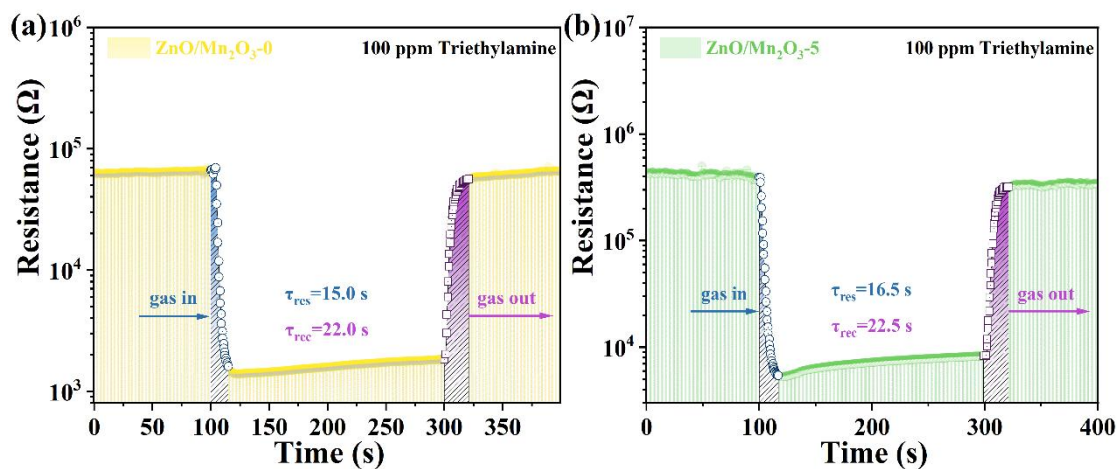
表 2-3 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 的响应的五阶多项式拟合具体残差值

Time(s)	ZnO/ Mn ₂ O ₃ -0			ZnO/ Mn ₂ O ₃ -5			ZnO/ Mn ₂ O ₃ -10			ZnO/ Mn ₂ O ₃ -15		
	N _i	N	(N _i -N) ²	N _i	N	(N _i -N) ²	N _i	N	(N _i -N) ²	N _i	N	(N _i -N) ²
0.5	1.00E+00	1.00282	1.96E-06	9.74E-01	0.97623	4.33E-06	9.92E-01	0.98641	2.66E-05	0.97886	0.97836	2.50E-07
1	1.00E+00	1.00246	1.74E-06	9.72E-01	0.97531	1.25E-05	9.99E-01	0.99888	5.97E-08	0.97642	0.97511	1.72E-06
1.5	1.01E+00	1.0019	2.22E-05	9.75E-01	0.97507	5.76E-08	1.01E+00	1.00884	6.04E-06	0.97276	0.97318	1.76E-07
2	9.98E-01	1.0012	1.27E-05	9.80E-01	0.97539	2.06E-05	1.01E+00	1.0166	1.23E-05	0.98069	0.97237	6.92E-05
2.5	9.97E-01	1.0004	1.38E-05	9.78E-01	0.97616	4.28E-06	1.02E+00	1.02242	1.15E-05	0.97154	0.97249	9.03E-07
3	1.00E+00	0.99955	7.90E-06	9.79E-01	0.97728	3.88E-06	1.02E+00	1.02655	6.47E-06	0.95528	0.97338	3.28E-04
3.5	9.99E-01	0.99868	1.00E-08	9.81E-01	0.97866	5.24E-06	1.03E+00	1.02924	1.76E-06	0.96646	0.97487	7.07E-05
4	9.99E-01	0.99783	5.63E-07	9.83E-01	0.98023	9.61E-06	1.03E+00	1.03069	4.86E-10	0.99106	0.97683	2.02E-04
4.5	9.97E-01	0.99702	2.25E-08	9.90E-01	0.98191	6.23E-05	1.03E+00	1.0311	1.34E-06	0.98984	0.97913	1.15E-04
5	9.93E-01	0.99628	1.13E-05	9.82E-01	0.98365	4.08E-06	1.03E+00	1.03065	4.30E-06	0.98333	0.98166	2.79E-06
5.5	9.97E-01	0.99562	1.14E-06	9.82E-01	0.98539	1.17E-05	1.03E+00	1.0295	6.98E-06	0.97602	0.98431	6.87E-05
6	9.93E-01	0.99506	2.79E-06	9.79E-01	0.98709	6.15E-05	1.03E+00	1.0278	8.07E-06	0.97744	0.987	9.14E-05
6.5	9.94E-01	0.9946	7.29E-08	9.86E-01	0.9887	8.94E-06	1.03E+00	1.02567	7.23E-06	0.98435	0.98965	2.81E-05
7	9.96E-01	0.99424	3.92E-06	9.88E-01	0.99019	5.90E-06	1.03E+00	1.02324	5.04E-06	0.99309	0.99219	8.10E-07
7.5	9.97E-01	0.994	7.24E-06	9.81E-01	0.99155	1.12E-04	1.02E+00	1.02061	2.51E-06	0.99553	0.99458	9.03E-07
8	9.92E-01	0.99387	3.61E-06	9.87E-01	0.99274	3.61E-05	1.02E+00	1.01786	6.34E-07	1.00244	0.99676	3.23E-05
8.5	9.91E-01	0.99384	7.90E-06	9.89E-01	0.99376	2.15E-05	1.02E+00	1.01507	7.48E-10	1.00711	0.9987	7.07E-05

							0					
9	9.98 E-01	0.99 39	1.77E-0 5	9.93 E-01	0.99 46	4.33E-0 6	1.01 E+0 0	1.01 231	6.44E-0 7	1.00 915	1.00 037	7.71E-0 5
9.5	9.96 E-01	0.99 406	2.86E-0 6	1.00 E+0 0	0.99 525	6.64E-0 5	1.01 E+0 0	1.00 963	2.12E-0 6	1.00 65	1.00 176	2.25E-0 5
10	9.98 E-01	0.99 43	1.45E-0 5	1.01 E+0 0	0.99 571	2.41E-0 4	1.01 E+0 0	1.00 707	3.76E-0 6	1.01 402	1.00 286	1.25E-0 4
10.5	9.83 E-01	0.99 46	1.46E-0 4	1.01 E+0 0	0.99 598	1.10E-0 4	1.00 E+0 0	1.00 467	4.92E-0 6	1.01 545	1.00 366	1.39E-0 4
11	9.96 E-01	0.99 496	6.24E-0 7	1.01 E+0 0	0.99 608	1.08E-0 4	1.00 E+0 0	1.00 246	5.21E-0 6	0.99 37	1.00 418	1.10E-0 4
11.5	1.00 E+0 0	0.99 536	1.74E-0 5	9.96 E-01	0.99 602	1.94E-0 7	9.98 E-01	1.00 044	4.59E-0 6	0.99 35	1.00 442	1.19E-0 4
12	1.00 E+0 0	0.99 578	4.33E-0 5	9.94 E-01	0.99 58	5.11E-0 6	9.97 E-01	0.99 864	3.33E-0 6	0.99 817	1.00 439	3.87E-0 5
12.5	1.00 E+0 0	0.99 622	1.81E-0 5	9.95 E-01	0.99 544	7.74E-0 7	9.96 E-01	0.99 705	1.89E-0 6	0.99 939	1.00 414	2.26E-0 5
13	9.94 E-01	0.99 665	7.78E-0 6	9.93 E-01	0.99 496	5.95E-0 6	9.95 E-01	0.99 567	7.00E-0 7	0.99 248	1.00 367	1.25E-0 4
13.5	9.95 E-01	0.99 707	3.20E-0 6	9.92 E-01	0.99 438	6.45E-0 6	9.94 E-01	0.99 448	7.21E-0 8	0.99 654	1.00 303	4.21E-0 5
14	9.97 E-01	0.99 746	8.41E-0 8	1.00 E+0 0	0.99 371	5.34E-0 5	9.94 E-01	0.99 349	7.75E-0 8	0.99 797	1.00 225	1.83E-0 5
14.5	9.93 E-01	0.99 78	2.38E-0 5	9.85 E-01	0.99 298	6.32E-0 5	9.93 E-01	0.99 267	5.72E-0 7	1.01 118	1.00 136	9.64E-0 5
15	9.94 E-01	0.99 809	1.79E-0 5	9.84 E-01	0.99 22	6.16E-0 5	9.93 E-01	0.99 2	1.27E-0 6	1.00 996	1.00 041	9.12E-0 5
15.5	9.95 E-01	0.99 832	1.23E-0 5	9.88 E-01	0.99 14	8.76E-0 6	9.93 E-01	0.99 146	1.87E-0 6	1.00 102	0.99 945	2.46E-0 6
16	9.96 E-01	0.99 848	5.11E-0 6	9.85 E-01	0.99 059	2.72E-0 5	9.92 E-01	0.99 103	2.14E-0 6	0.99 187	0.99 852	4.42E-0 5
16.5	1.00 E+0 0	0.99 856	2.07E-0 6	9.90 E-01	0.98 978	1.30E-0 7	9.92 E-01	0.99 067	2.01E-0 6	1	0.99 766	5.48E-0 6
17	1.00 E+0 0	0.99 857	8.12E-0 6	9.89 E-01	0.98 901	2.03E-0 7	9.92 E-01	0.99 037	1.54E-0 6	0.99 959	0.99 692	7.13E-0 6
17.5	9.98 E-01	0.99 85	7.40E-0 7	9.94 E-01	0.98 827	3.54E-0 5	9.91 E-01	0.99 01	9.14E-0 7	0.99 207	0.99 635	1.83E-0 5
18	1.00 E+0 0	0.99 835	1.61E-0 5	9.93 E-01	0.98 758	2.44E-0 5	9.90 E-01	0.98 984	3.60E-0 7	0.99 593	0.99 6	4.90E-0 9
18.5	9.99 E-01	0.99 814	8.46E-0 7	9.89 E-01	0.98 695	6.30E-0 6	9.90 E-01	0.98 956	4.38E-0 8	1.01 524	0.99 59	3.74E-0 4
19	9.99 E-01	0.99 788	1.39E-0 6	9.90 E-01	0.98 639	1.67E-0 5	9.89 E-01	0.98 925	3.14E-0 8	1.00 996	0.99 612	1.92E-0 4
19.5	9.99 E-01	0.99 758	1.00E-0 6	9.93 E-01	0.98 589	4.40E-0 5	9.88 E-01	0.98 889	2.73E-0 7	1.00 447	0.99 667	6.08E-0 5
20	9.99 E-01	0.99 726	1.74E-0 6	9.86 E-01	0.98 545	6.76E-0 8	9.88 E-01	0.98 846	6.31E-0 7	1.00 386	0.99 762	3.89E-0 5
20.5	1.00 E+0 0	0.99 694	9.36E-0 6	9.83 E-01	0.98 507	4.33E-0 6	9.87 E-01	0.98 796	9.38E-0 7	0.99 533	0.99 898	1.33E-0 5
21	1.00 E+0 0	0.99 666	1.12E-0 5	9.84 E-01	0.98 473	5.18E-0 7	9.86 E-01	0.98 74	1.06E-0 6	0.98 78	1.00 079	1.69E-0 4
21.5	9.94	0.99	4.54E-0	9.76	0.98	7.34E-0	9.86	0.98	9.56E-0	1.00	1.00	4.23E-0

	E-01	646	6	E-01	442	5	E-01	676	7	244	309	7
22	9.91 E-01	0.99 636	3.36E-0 5	9.84 E-01	0.98 411	5.76E-0 8	9.85 E-01	0.98 607	6.74E-0 7	0.99 776	1.00 589	6.61E-0 5
22.5	9.95 E-01	0.99 642	2.59E-0 6	9.83 E-01	0.98 377	1.94E-0 7	9.85 E-01	0.98 534	3.40E-0 7	1.00 102	1.00 92	6.69E-0 5
23	9.95 E-01	0.99 67	3.57E-0 6	9.87 E-01	0.98 337	1.63E-0 5	9.84 E-01	0.98 46	9.00E-0 8	1.01 606	1.01 305	9.06E-0 6
23.5	9.98 E-01	0.99 724	7.57E-0 7	9.91 E-01	0.98 287	6.32E-0 5	9.84 E-01	0.98 389	4.15E-1 0	1.02 398	1.01 744	4.28E-0 5
24	9.97 E-01	0.99 813	9.22E-0 7	9.83 E-01	0.98 22	1.28E-0 6	9.83 E-01	0.98 325	3.85E-0 8	1.03 537	1.02 236	1.69E-0 4
24.5	1.00 E+0 0	0.99 943	2.28E-0 6	9.85 E-01	0.98 133	1.13E-0 5	9.83 E-01	0.98 274	7.83E-0 8	1.03 496	1.02 78	5.13E-0 5
25	1.00 E+0 0	1.00 123	1.28E-0 6	9.77 E-01	0.98 016	1.08E-0 5	9.83 E-01	0.98 243	2.26E-0 8	1.02 947	1.03 376	1.84E-0 5

如图 2-13 a-d 所示, 研究了 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器对 100 ppm 三乙胺的响应恢复特性。在图 2-13 a 和 c 中, 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器的响应时间和恢复时间分别测量为 13.0 s 和 19.0 s, 远短于纯 ZnO (ZnO/Mn₂O₃-0) 传感器的响应时间 15.0 s 和恢复时间 22.0 s。适量的 Mn³⁺掺杂到 ZnO 中可以加速三乙胺分子分解和氧物种的吸附/解吸附过程。图 2-13 e 显示了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器在暴露于 100 ppm 三乙胺时的可重复性。在循环 7 次后, 传感器的响应和电阻值保持相对恒定, 表明可重复性很高。同时, 气体传感器的长期稳定性是传感性能的关键指标。图 2-13 f 显示了多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器在 30 天内检测 100 ppm 三乙胺的长期传感性能。在很长一段时间内, 气体传感器的稳定性主要通过监测其保持初始状态的能力来评估。经过 30 天的测试, 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器保持与初始相似的响应和电阻, 证明其优异的长期稳定性。



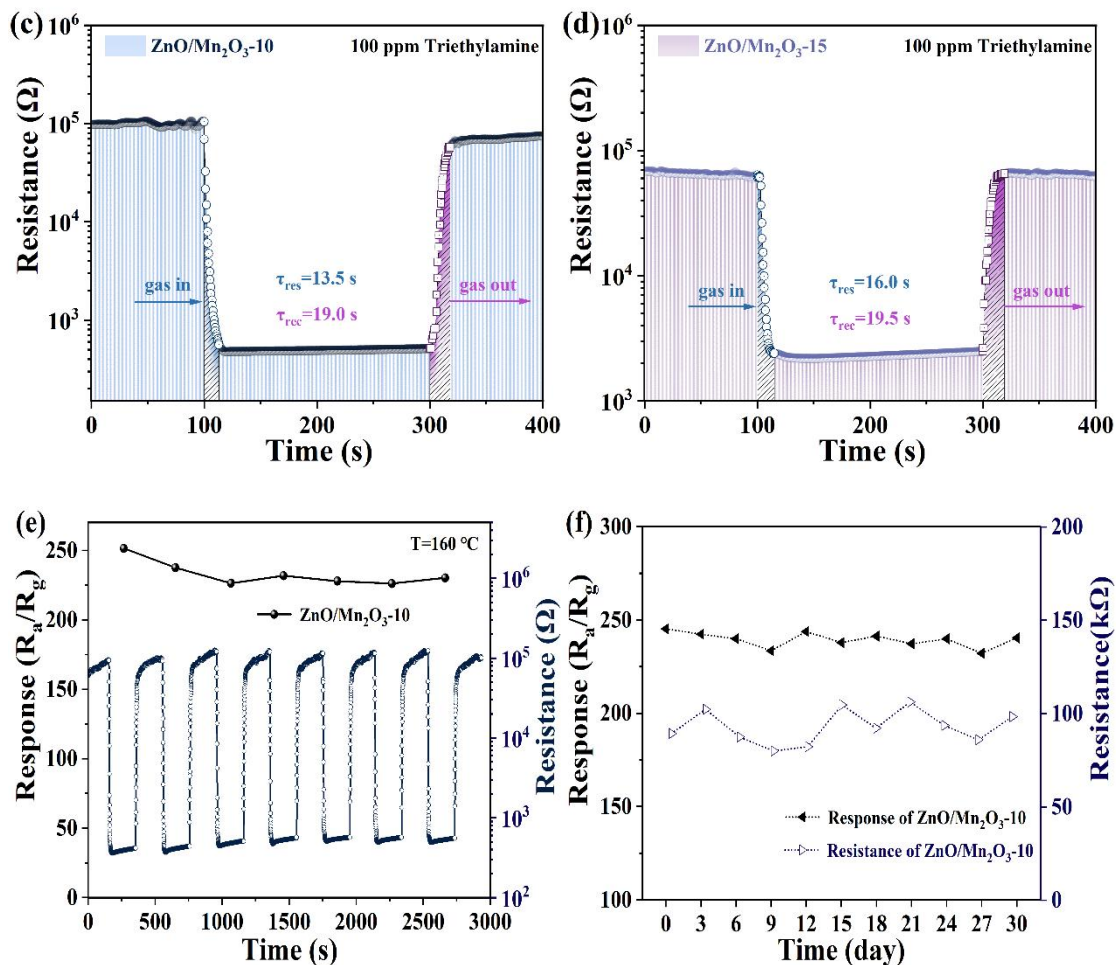


图 2-13 (a) ZnO/Mn₂O₃-0、(b) ZnO/Mn₂O₃-5、(c) ZnO/Mn₂O₃-10 和 (d) ZnO/Mn₂O₃-15 传感器对 100 ppm 三乙胺响应恢复曲线；多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器 (e)

在 7 个循环内对 100 ppm 三乙胺响应的可重复性测试；(f) 在 30 天的稳定性测试

图 2-14 研究了 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器在不同相对湿度 (RH = 45 %、60 %和 75 %) 下对不同浓度三乙胺的抗湿度性能和电阻变化情况。如图 2-14 a1-c1 所示，当相对湿度从 45 %变化到 75 % 时，所有传感器对三乙胺的响应都略有下降。越来越多的表面反应位点被传感材料表面的水蒸气分子占据。此外，如图 2-14 a2-c2 所示，所有传感器的电阻都随着三乙胺浓度的增加而降低。这可能是由于三乙胺分子的增加将与吸附在材料表面的氧化物相互作用，导致产生更多的 OH⁻并释放更多的电子到导带中。

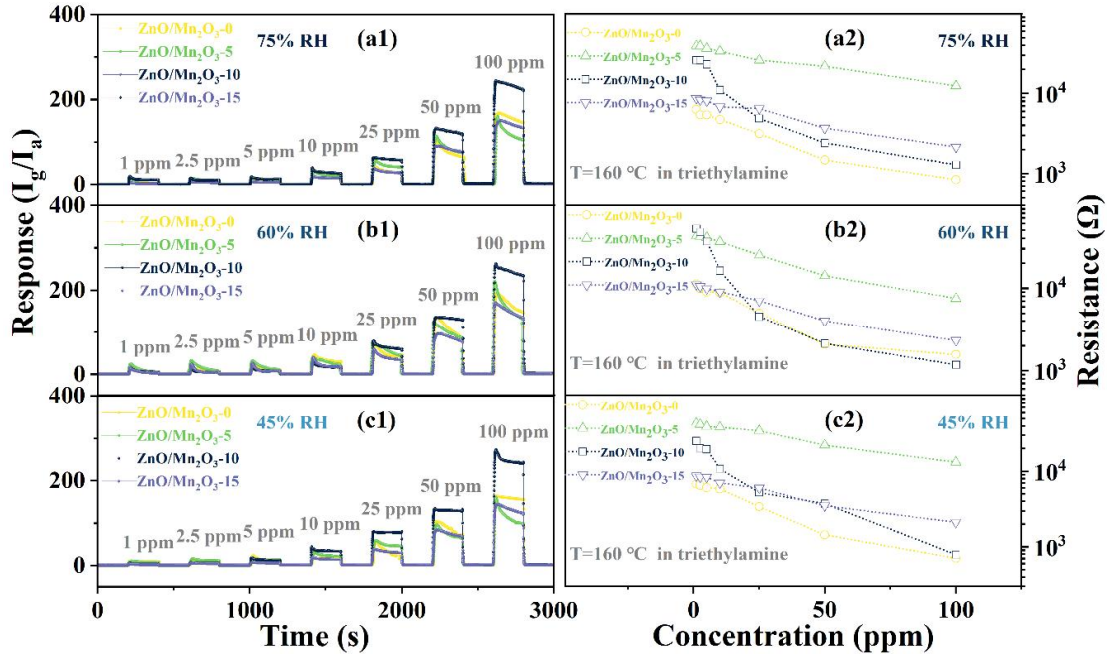
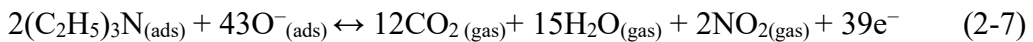
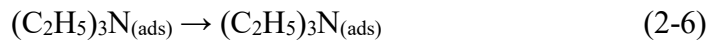
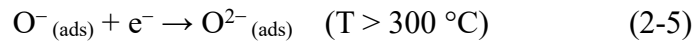
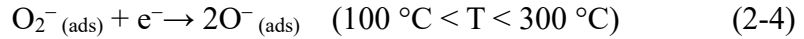
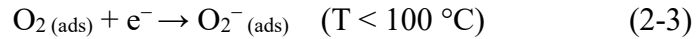


图 2-14 ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 传感器：(a1-c1) 在不同相对湿度下对不同浓度三乙胺的响应；(a2-c2) 相应电阻变化

2.3.3 传感气敏机理

ZnO 是一种典型的 n 型半导体，以电子为主要载流子。许多吸附的氧化物种迅速与材料表面的目标气体相互作用，导致传感器电阻的变化。图 2-15 a 显示了气体分子吸附、电子在空气和三乙胺中的转移示意图。当 ZnO 传感器暴露在空气中时，表面吸收的氧分子会从 ZnO 的导带捕获电子，然后转化为氧化程度很高的氧化物种。表面电子的减少会产生电子耗尽层，导致材料电阻的增加。当 ZnO 传感器与三乙胺接触时，还原气体将被 ZnO 表面上吸收的氧化物种快速氧化，使电子返回 ZnO 的导带。这直接导致传感器电阻的降低。上述化学过程可以概括为方程式 (2-2) ~ (2-7) [87, 88]。



多孔微米球有利于提高传感器的传感性能。具有更高比表面积的多孔球状结构为吸附更多的氧化物种提供了丰富的催化活性位点，并促进了气体分子快速转移

到 ZnO 表面或结构内部。传感材料的平均粒径也极大地影响了基于金属氧化物气体传感器的传感性能。在这项研究中, ZnO/Mn₂O₃-0、ZnO/Mn₂O₃-5、ZnO/Mn₂O₃-10 和 ZnO/Mn₂O₃-15 的平均晶粒尺寸(D)分别为约 18.8 nm、19.3 nm、21.2 nm 和 24.4 nm, 与德拜(L_d) 长度关系满足 $D < 2L_d$, 表明多孔锰掺杂的 ZnO 微米球复合材料几乎耗尽。此外, 富锌和锰原子会转化为活性表面原子, 积极参与表面化学反应。因此, 作为传感材料的多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料被高度期待表现出优异的传感性能。

与纯 ZnO 传感器相比, 掺锰 ZnO 传感器显示出优越的传感性能, 这归因于以下原因。首先, Mn³⁺的引入有效地促进了微米球的形成, 起到了稳定体系的作用, 获得了气体传感器的长期稳定性。根据 SEM 结果, 随着 Mn³⁺掺杂含量从 0 at %增加到 15at %, 材料的结构倾向于呈现出均匀球体的趋势。此外, 由于过渡金属具有多价特性^[70], 在气敏反应过程中, Mn³⁺和 Mn⁴⁺之间的氧化还原循环迅速实现, 这有利于产生更多的氧空位, 并促进气体分子的扩散, 从而吸附更多的氧分子以提高气体敏感性。其次, 如图 2-15 b 所示, 由于 ZnO 的费米能级(3.37 eV) 高于 Mn₂O₃(1.29 eV), Mn₂O₃ 的电子流入 ZnO, 界面处将形成 ZnO-Mn₂O₃ 异质结, 促进界面处的电荷转移运动, 并产生电子耗尽层, 直接导致传感器电阻的增加。Mn³⁺掺杂的 ZnO 显示出催化性能, 这导致更多的吸收氧物种与三乙胺分子反应, 将产生更厚的电子耗尽层, 并在传感器暴露于还原气体时增加传感材料的电阻, 势垒将在大范围内发生很大变化, 可能会导致更高的传感响应。从 XPS O 1s 光谱数据分析, 与 ZnO/Mn₂O₃-0 (47.41 %)、ZnO/Mn₂O₃-5 (63.8 %) 和 ZnO/Mn₂O₃-15 (88.72 %) 样品相比, 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料的 O_c 和 O_v 比例最高 (97.72 %)。因此, 结合上述优点, 多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的电阻显著增加, 在空气和三乙胺中分别进一步降低, 从而改善了气敏行为。此外, 由于过量 Mn 原子占据了更多可用的表面吸附位点^[89], 具有更高 Mn 掺杂浓度的复合材料的传感性能降低。

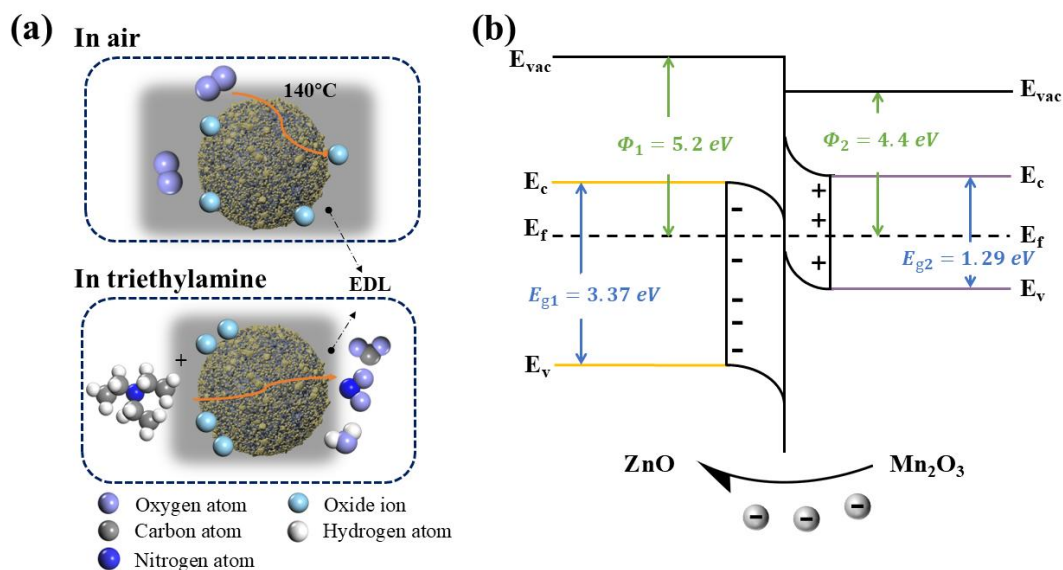


图 2-15 多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料：(a) 在空气和三乙胺中的传感机理图；(b) 能带结构示意图

2.4 本章小结

综上所述，通过水热法、硫化和煅烧技术制备了不同 Zn/Mn 比的多孔 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料，球状微观结构由大量不规则的纳米粒子聚集形成。传感测试表明，多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器对于 100 ppm 三乙胺的最高响应为 239.6，是纯 ZnO (ZnO/Mn₂O₃-0) 微米球传感器响应 (165.9) 的 1.4 倍。响应时间和恢复时间为 13.5 s 和 19.0 s，最佳工作温度为 160 °C。它对三乙胺的选择性最高，最低检测限低至 2.29 ppb。此外，多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料传感器通过监测其保持初始响应值和电阻值的一致性表现出优异的稳定性。与 ZnO/Mn₂O₃-0 (47.41 %)、ZnO/Mn₂O₃-5 (63.8 %) 和 ZnO/Mn₂O₃-15 (88.72 %) 样品相比，化学吸附氧 (O_c) 和空位氧 (O_v) 含量在多孔 ZnO/Mn₂O₃-10 微米球复合材料中的比例最高，为 97.72 %，这有效地提高表面吸附效率，并在表面上引起更多的氧化还原反应。改善的传感行为与界面处 p-n 异质结的形成、更高比例的活性位点和 ZnO/Mn₂O₃ 微米球复合材料的多孔球状结构有关。多孔微结构可以促进气体分子的扩散速率和整个传感材料中的电子转移。此外，界面处 p-n 异质结的形成成为气敏反应提供了更多的化学活性位点。

第3章 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花状复合材料用于甲醛检测的研究

3.1 引言

挥发性有机化合物（VOCs）通常表现出毒性、刺激性气味、挥发性和可燃性等特征^[90, 91]。长期 VOCs 会对人类健康构成严重威胁。甲醛是一种无色、刺激性和有毒的液体，在各种行业中用作溶剂和原料，在日常使用中需要注意安全问题^[92, 93]。2017 年，世界卫生组织（WHO）将甲醛列为 I 类致癌物^[93]。其低沸点（19 °C）使其即使在室温下也容易蒸发成蒸汽。当暴露于一定浓度时，吸入甲醛会导致呼吸道疾病、癌症和白血病^[94, 95]。根据《空气质量导则》（GB/T18883-2002）^[96]的规定，室内甲醛浓度不应超过 0.1 mg/m³。因此，迫切需要开发一种高灵敏度、低检测限的气体传感器来检测甲醛，以保护人体健康和环境质量安全。

用金属氧化物半导体（MOS）制造的气体传感器因其易于合成、价格实惠和便携性而受到广泛关注。各种 MOS 材料，如 ZnO ^[97]、 TiO_2 ^[98]、 SnO_2 ^[99]、 WO_3 ^[100]、 In_2O_3 ^[101]、 CuO ^[102]等，已被用于气体传感器。MOS 可分为两类：p 型和 n 型。其中， SnO_2 是一种带隙为 4.5 eV 的 n 型半导体，由于其出色的电性能、高电子迁移率和耐腐蚀性，被认为是气体传感器的一种有前景的选择^[99, 103]。然而，用单 MOS 材料制成的气体传感器往往无法满足灵敏度、响应时间和恢复时间和工作温度的要求，限制了它们在检测 VOCs 方面的更广泛应用。增强气体传感器传感性能的策略通常包括控制 SnO_2 的形态^[104]、创建异质结、形成多孔/中空/微纳米结构^[103, 105, 106]和改性贵金属^[107]。目前，具有丰富异质结和多孔/中空/微纳米结构的传感材料有望表现出优异的传感性能。传感材料中异质结的形成带来了三个优点^[105, 108]。首先，在接触表面形成额外的电子耗尽层，显著增加了气体传感器的电阻。其次，通过增强氧分子在材料表面上的吸附来促进更活跃的位点和氧物种的产生，从而可能提高传感器的传感性能。此外，不同 MOS 界面的异质结接触导致产生尺寸较小的晶粒。

锡酸锌（ Zn_2SnO_4 ）是一种带隙为 3.6 eV 的 n 型半导体。由于其高导电性、出色的催化效应、高电子迁移率（10~30 cm² V⁻¹ s⁻¹）和良好的热稳定性，在气

体传感器、锂电池、光催化剂和太阳能电池等不同领域都有应用，引起了人们的广泛关注^[109, 110]。多年来，已经开发了各种策略来合成具有不同形态和微纳米结构的 Zn_2SnO_4 ，包括水热法^[109, 111]、结合煅烧的水热法^[112]、化学浴沉积^[113]、固态反应^[114]、共沉淀^[115]。例如，Amani Ghadim^[112]等人通过水热法合成了具有半球形纳米结构的掺钹 Zn_2SnO_4 ，然后在 600 °C 下煅烧。Liu^[113]等人报道了通过化学浴沉积法生产可扩展的厚 Zn_2SnO_4 层。Zhang^[114]等人使用固态反应方法制备了立方体状微结构。到目前为止，水热法合成具有丰富 n-n 异质结的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的报道很少。

本研究采用简单的水热法和煅烧法合成了由均匀纳米片通过自组装成的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花。对多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器进行了有毒有害气体测试。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器具有更多的扩散/传输通道、丰富的活性位点和较大的比表面积等优点，从而产生优异的传感行为。研究了具有更好传感性能的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的传感机理。

3.2 实验部分

3.2.1 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的合成

首先，在 50 °C 搅拌下，将 1.58 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入 150 mL 去离子水中。然后将 1.52 g NaOH 和 28 mL 浓氨水溶液加入上述溶液中，记为溶液 A。将 1.3089 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 100 mL 去离子水中，记作溶液 B。随后，将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中，再搅拌一分钟，混合溶液在 50 °C 下保持 6 小时。然后，用去离子水洗涤三次后获得前驱体，并在 50 °C 下干燥。将 0.35 g 硫代乙酰胺和 0.1 g 前驱体加入 30 mL 乙二醇中。搅拌 15 分钟后，将混合溶液置于 210 °C 下 36 小时。之后，在洗涤后收集黄色粉末，并在 80 °C 下干燥 5 小时。最终产品多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料是通过在 800 °C 下以 10 °C/min 的加热速率煅烧黄色粉末 1 小时而获得的。

3.2.2 纯 SnO_2 微米花的合成

首先，将 0.3 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP）和 1.0 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入 30 mL 去离子水中，搅拌 40 分钟后形成均匀溶液。之后，向均匀溶液中加入 0.6 g NaOH 和 0.8 mL $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，然后在 150 °C 下保持 24 小时。洗涤和干燥后收集前驱体

粉末。最后，通过在 700 °C 下以 5 °C/min 的速率煅烧前驱体粉末 0.5 小时来获得纯 SnO₂ 微米花。

3.2.3 材料表征仪器

样品表征所使用到的仪器同上一章一致，在此不再赘述。

3.2.4 传感器的组装和传感测试

以多孔微米花状 Zn₂SnO₄/SnO₂ 复合材料和纯 SnO₂ 微米花作为气敏材料构建气体传感器。首先，将少量制备好的样品放入研钵中研磨 30 s。再将少量无水乙醇滴入研钵中，连续研磨至均匀的糊状。然后，将糊状物均匀地涂覆在陶瓷管的表面上。陶瓷管的两端绑着一对金线和四根铂线。之后，将镍铬丝作为加热元件焊接到传感器的另外两个电极上。为保证气体传感器良好的重复性和长期稳定性，将带有糊状薄层陶瓷管在 250 °C 保持 2 小时。传感器的工作温度通过电流密度的变化来调节。电化学工作站（CHI-660E）用于完成传感性能的测量。测试过程中传感器的气敏表达形式同上一章一致，在此不再赘述。

3.3 结果与讨论

3.3.1 传感材料表征

使用 X 射线衍射（XRD）对硫化后和煅烧后的所有前驱体样品的结构进行了表征。在图 3-1 a 中，前驱体的 XRD 衍射峰对应于 ZnSn(OH)₆ 的晶面（JCPDS No.16-0737）。前驱体硫化后，XRD 衍射峰可以分别与 SnS（JCPDS No.89-2755）和 Zn(NO₃)₂(OH)₈·2(H₂O)₂（JCPDS No.14-1460）的晶面相匹配。在 700 °C 下煅烧 0.5 小时后，最终产物显示出两组特征衍射峰，分别对应于 Zn₂SnO₄（JCPDS No.24-1470）和 SnO₂（JCPDS No.41-1445）的晶面。这表明最终产物由 Zn₂SnO₄ 和 SnO₂ 组成。在图 3-1 b 中，展示了纯 SnO₂ 微米花煅烧前后样品的 XRD 图谱。在煅烧之前，26.6°、33.9°和 51.8°处的衍射峰分别指向四方晶系 SnO₂（JCPDS No.41-1445）的（110）、（101）和（211）晶面。此外，10.8°、27.1°和 31.7°处的衍射峰分别对应于三斜晶系 Sn₃O₄（JCPDS No.16-0737）的（010）、（111）和（-210）晶面。纯 SnO₂ 微米花的前驱体由 SnO₂ 和 Sn₃O₄ 组成。煅烧后，所有衍射峰均为 SnO₂（JCPDS No.41-1445）的特征峰，没有其他峰的存在，表明前驱体完全转化为 SnO₂。根据 Scherrer 公式（式 3-1），多孔 Zn₂SnO₄/SnO₂ 微米花复合材料和纯 SnO₂ 微米花的平均晶粒尺寸分别为 7.3 nm 和 12.4 nm。粒径较小的传感材料往往

具有较大的比表面积，从而具有更好的传感性能。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3-1)$$

其中 λ 、 θ 和 B 分别表示 X 射线束的波长、衍射角和半峰宽度。

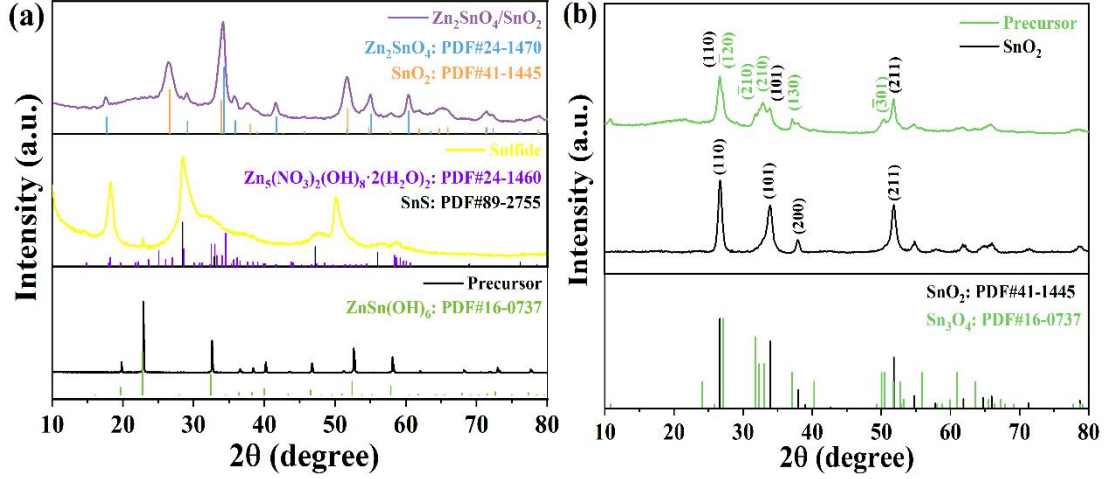
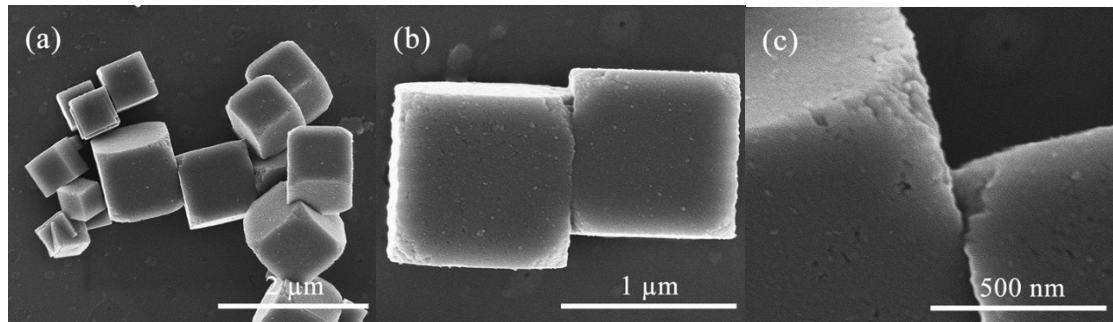


图 3-1 (a) $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱体和硫化后、煅烧后的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的 XRD 图谱；(b) 纯 SnO_2 微米花煅烧前后的 XRD 图谱

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 检查所有样品的微观形态和表面结构特征。图 3-2 a-c 是 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱体的 SEM 图像。低分辨率图像 (图 3-2 b) 显示了平均直径约为 $1 \mu\text{m}$ 的均匀实心立方体状微观结构。高分辨率图像 (图 3-2 c) 显示，微立方体表面粗糙，在微立方体表面能观察到丰富的孔隙。图 3-2 d-f 是硫化产物 SnS 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 SEM 图像，显示了平均直径约为 $2 \mu\text{m}$ 的均匀微米花。这些花状微观结构由许多表面光滑的纳米片组成。在 800°C 下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 1 小时后，结构大致保持了花朵的形状，但不如原始花朵那样光滑，如图 3-2 g-i 所示。纳米片表面存在大量可见的孔隙，形成了多孔结构。与由表面光滑的纳米片组成的微米花相比，由表面粗糙的纳米片组装而成的微米花结构可能具有更高的比表面积，这有利于在传感反应中提供更多的活性位点。



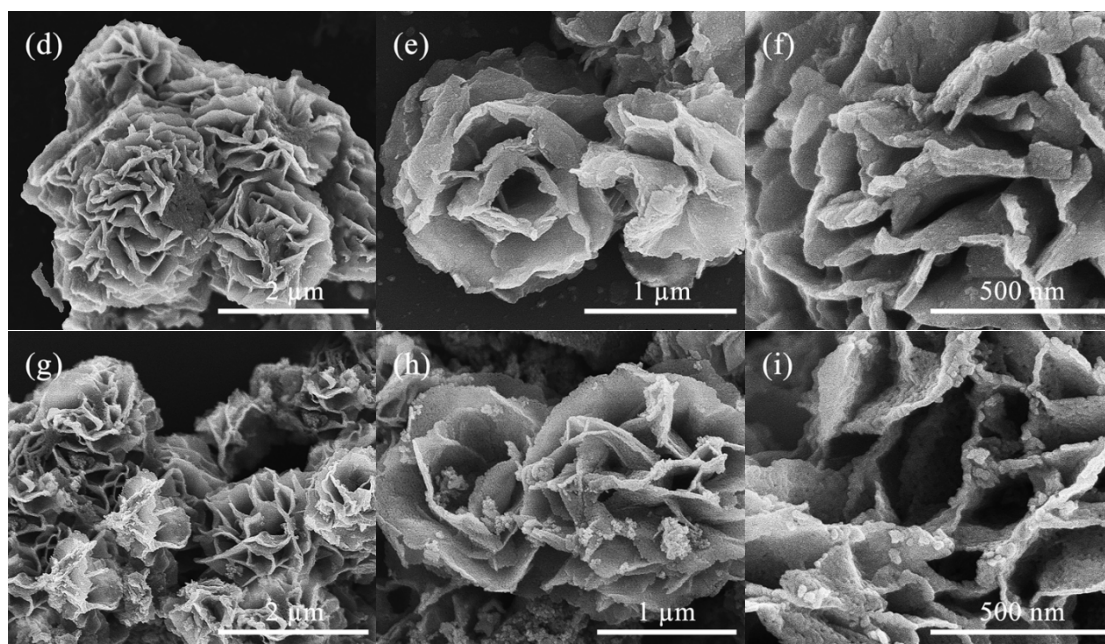


图 3-2 (a-c) ZnSn(OH)_6 前驱体的 SEM 图像；(d-f) 硫化后的 SEM 图像；(g-i) 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的 SEM 图像

图 3-3 a-c 显示了微米花状纯 SnO_2 煅烧前的 SEM 图像。可以观察到前驱体表现出均匀的花状结构，由许多超薄纳米片组成，花的直径平均为 $4\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 。具有光滑表面的纳米片的平均厚度约为 18 nm 。花状结构是由垂直向外生长的组装纳米片形成的。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 0.5 小时后， SnO_2 保持了表面粗糙的花状结构。纳米片的厚度约为 22 nm 。高倍 SEM 图像显示纳米片表面有一些孔。这些不同大小的丰富孔隙是由 Sn_3O_4 前驱体的氧化形成的，促进了气体分子的快速扩散，并导致气体分子在结构中的更深渗透。

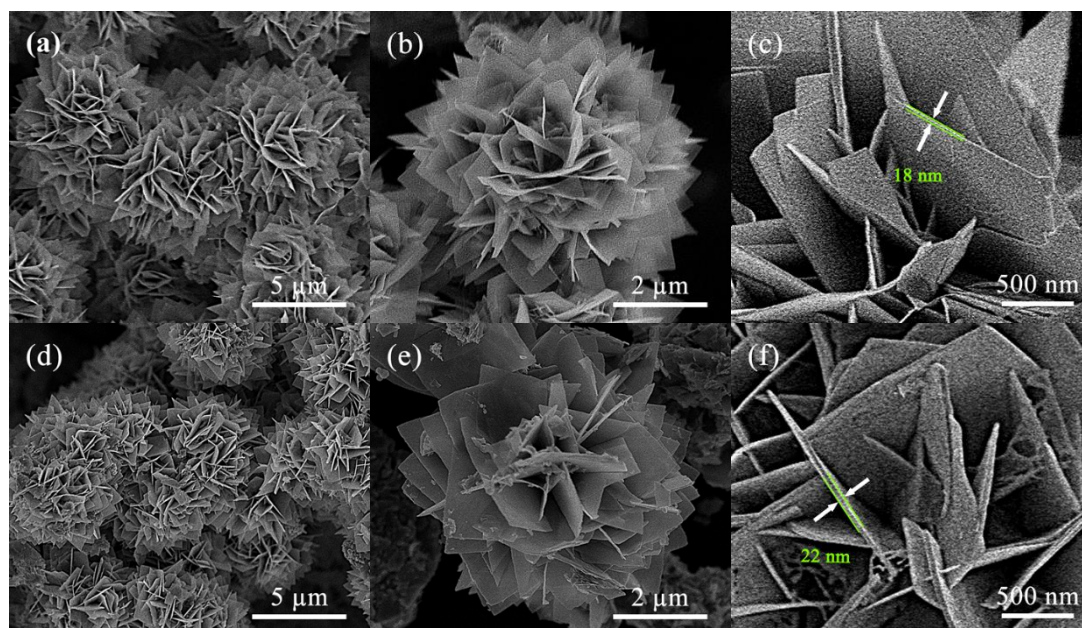


图 3-3 (a-c) 前驱体的 SEM 图像；(d-f) 纯 SnO_2 微米花的 SEM 图像

通过透射电子显微镜(TEM)分析了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的详细结构。图 3-4 a 显示了样品的 TEM 图像。研究发现，分层的花状结构由直径为约 $2\ \mu\text{m}$ 的微米花组成，这与 SEM 的观察结果非常一致。图 3-4 b-c 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)的图像，根据 $0.167\ \text{nm}$ 的晶格间距确认了 Zn_2SnO_4 的(511)晶面，根据 $0.231\ \text{nm}$ 的晶格间距确认了 SnO_2 的(111)晶面。图 3-4 d 中的选区电子衍射(SAED)图像展示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的多晶结构，衍射环与 Zn_2SnO_4 的(311)晶面和 SnO_2 的(110)晶面对应。图 3-4 e 为样品元素分布映射图谱(Mapping)，展示了 O、Zn 和 Sn 三种元素在样品上均匀分布。

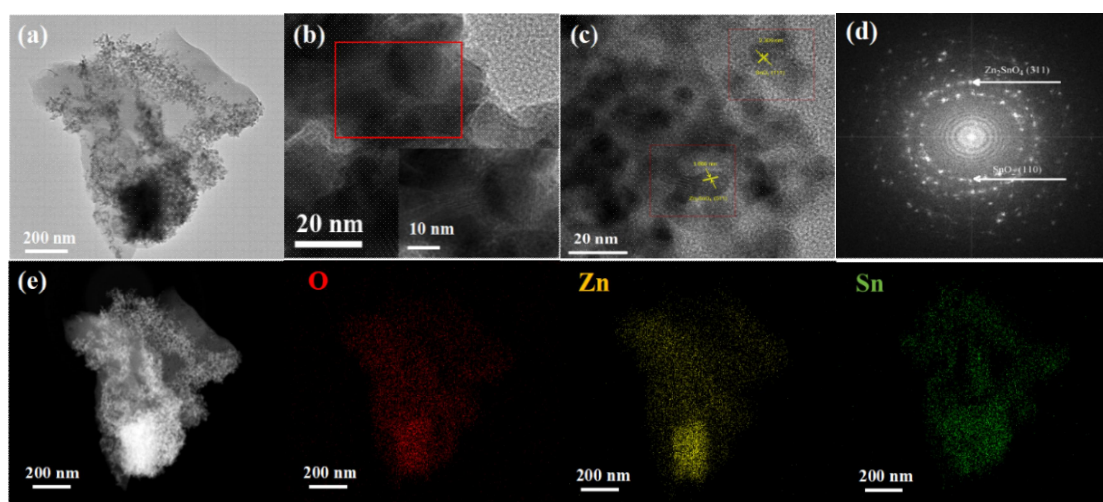


图 3-4 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料：(a) TEM 图像；(b, c) HRTEM 图像；(d) SAED 图谱；(e) Mapping 图谱

X 射线光电子能谱(XPS)用于进一步检查多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的化学成分和元素价态。在图 3-5 a 中，XPS 光谱显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料中 Sn、O 和 Zn 的峰值。图 3-5 b 是高分辨率 Sn 3d 光谱。其中，位于 $485.1\ \text{eV}$ 和 $493.5\ \text{eV}$ 的特征峰分别归因于 Sn $3d_{5/2}$ 和 Sn $3d_{3/2}$ 。这清楚地表明，元素 Sn 以 Sn^{4+} 阳离子的形式存在于复合材料中。在高分辨率 Zn 2p 光谱中(图 3-5 c)， $1020.5\ \text{eV}$ 和 $1043.6\ \text{eV}$ 处的峰分别归属于 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 。这表明样品中存在 Zn^{2+} 阳离子。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的 O 1s 光谱如图 3-5 d 所示。存在三种氧物种：晶格氧(O_L)、空位氧(O_V)和化学吸附氧(O_C)，分别对应于 $529.93\ \text{eV}$ 、 $530.73\ \text{eV}$ 和 $531.57\ \text{eV}$ 。表 3-1 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花中每种氧物种的相对百分比。对于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料， O_V 和 O_C 的总相对百分比为 55%，高于纯 SnO_2

微米花样品的 49.62 %。 O_V 和 O_C 含量的增加表明复合材料中的活性氧浓度更高，有利于提供更多的表面活性位点。因此， O_V 和 O_C 含量提高的多孔 Zn_2SnO_4/SnO_2 微米花复合材料有利于促进与还原性气体的反应，从而提高传感测量过程中的性能^[116]。

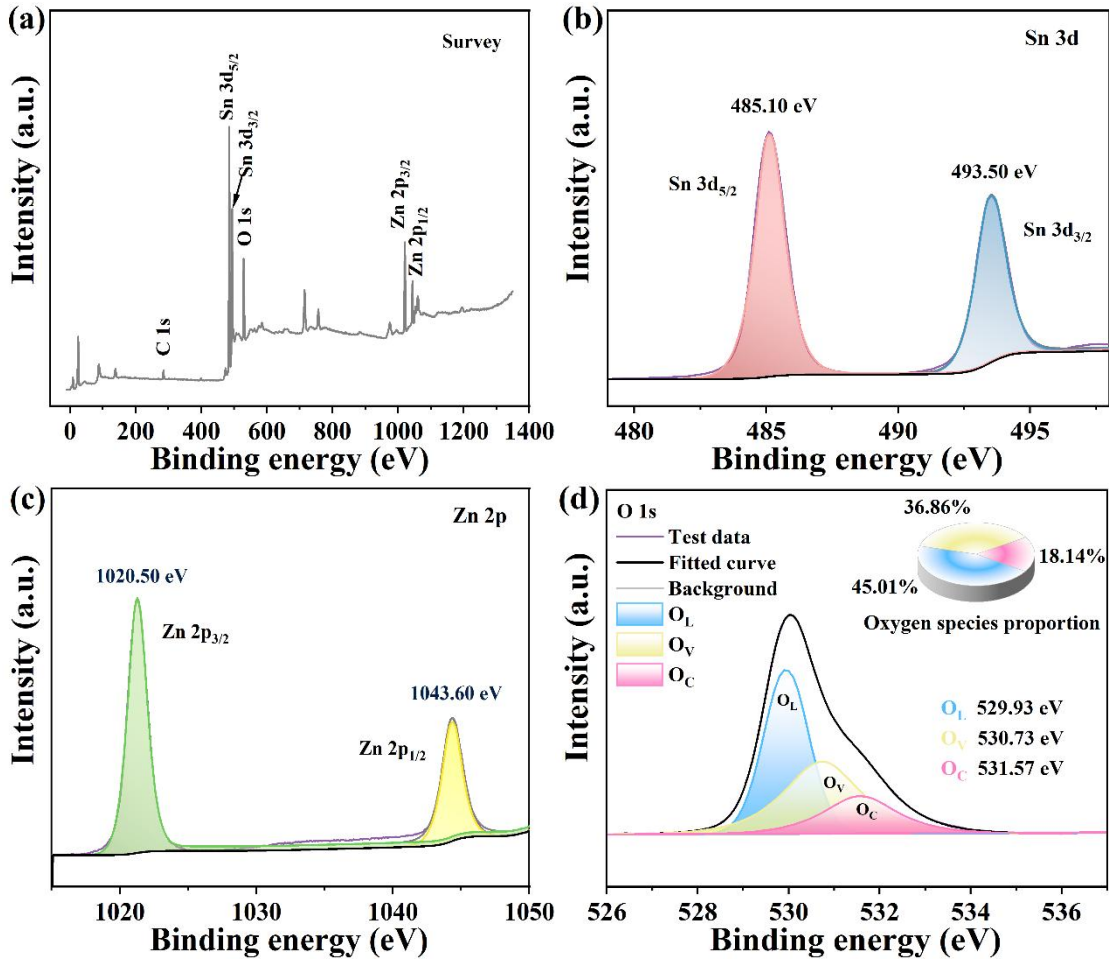


图 3-5 多孔 Zn_2SnO_4/SnO_2 微米花复合材料的 XPS 光谱：(a) 全谱；(b) Sn 2p；(c) Zn 2p；
(d) O 1s

表 3-1 多孔 Zn_2SnO_4/SnO_2 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花的 XPS O 1s 光谱的拟合结果

Species	Zn_2SnO_4/SnO_2	Pure SnO_2	Peak (eV)
O_L	45.01 %	50.38 %	529.93-530.38
O_V	36.86 %	43.73 %	530.73-531.08
O_C	18.14 %	6.90 %	531.57-532.28

使用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法计算比表面积，并测量 N_2 吸附/解吸等温线检查样品的比表面积和孔径分布状态。图 3-6 a 和 b 分别显示了多孔 Zn_2SnO_4/SnO_2 微米花复合材料和纯 SnO_2 样微米花样品的 N_2 吸附/解吸等温线和

相应的孔径分布图。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花样品的比表面积分别为 $13.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $12.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。两个样品的平均孔径分别为 9.7 nm 和 12.1 nm 。前驱体经硫化、氧化后，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料具有更高的比表面积，这有利于更多的表面活性位点，进而增强多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器的传感行为。

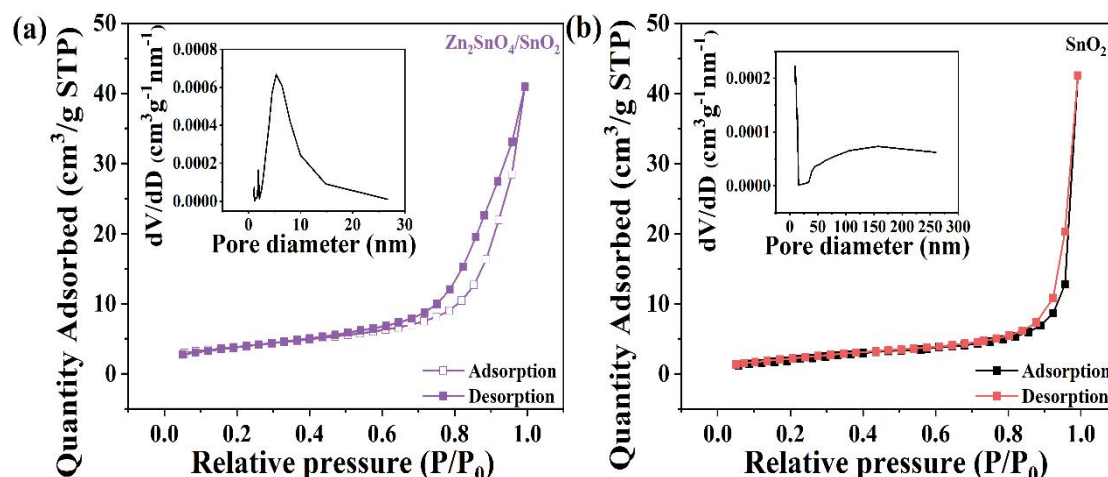


图 3-6 (a) 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和 (b) 纯 SnO_2 微米花的 N_2 吸附/解吸等温线和孔径分布图

3.3.2 传感性能测试

图 3-7 a 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器在空气中的电阻 (R_a) 与各种工作温度的关系。随着温度的升高，两个传感器的 R_a 都会降低。可以提供更多的活化能来激发价带 (VB) 中更多的自由电子跃迁到导带 (CB)，从而增加传感材料的电导率。相反，更多的吸附氧分子将转化为更强的氧化物种，这些氧化物种随后会捕获材料表面 CB 上的自由电子，从而降低传感材料的电导率。显然，导致电导率增加的过程占主导地位。与纯 SnO_2 微米花传感器相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器显示出更高的 R_a 值。复合材料中形成的大量 n-n 异质结有利于增加电子耗尽层的厚度，导致复合材料的电导率较小。对于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花材料，与工作温度相关的响应值变化曲线如图 3-7 b 所示。对于这两个气体传感器，响应随着工作温度的升高而增加。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器和纯 SnO_2 微米花传感器的响应在 140°C 和 180°C 时分别达到最大值 273.1 和 28.2，此后有所下降。因此， 140°C 和 180°C 分别被确定为是多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米

花复合材料传感器和纯 SnO_2 微米花传感器的最佳工作温度。具体来说，在低温范围（ $80\text{ }^\circ\text{C}\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ ）内，低工作温度无法提供足够的活化能来诱导材料表面的化学反应。此外，气体分子在传感材料表面的吸附能力也不足。此外，过高的工作温度直接导致大量气体分子从材料表面解吸，减少了表面化学反应的次数。与纯 SnO_2 微米花传感器相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器的工作温度较低。这与 n-n 异质结的形成和复合材料更大的比表面积有关。气体传感器的选择性被认为是实际应用的关键因素。图 3-7 c 显示了在各自的最佳工作温度下，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器和纯 SnO_2 微米花传感器对 100 ppm 甲醛和其他有毒有害气体的选择性测量。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器的响应明显高于纯 SnO_2 微米花传感器。此外，与其他检测气体相比，对甲醛的反应明显更高，达到了 278.3。具体而言，对于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器，对二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、甲醛、氢气、二氧化硫的响应分别为 32.1、78.2、21.6、25.2、20.0、221.6、46.5、193.7、76.4、278.3、24.6、30.7。而对于纯 SnO_2 微米花传感器，对二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、甲醛、氢气、二氧化硫的响应分别为 10.3、22.5、16.1、14.1、9.8、32.5、20.4、36.6、22.8、28.2、15.2、17.4。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对甲醛的更高响应可以归因于材料表面的吸附能力和气体分子的键离解能。甲醛分子因其较小的分子尺寸而显示出更强的吸附能力。此外，甲醛分子的键离解能较小，有助于化学吸附反应的更容易发生，在相对较低的工作温度下会发生更多的表面反应。如图 3-7 d 所示，选择系数（ $S_c=S_I/S_X$ ）定义为比值。 S_I 和 S_X 分别代表对 100 ppm 的甲醛和其他各种气体的响应。对于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器，二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、氢气、二氧化硫的 S_c 值分别为 8.7、3.6、12.9、11.1、13.9、1.3、6.0、1.4、3.7、9.1，表明多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器具有优异的抗干扰能力和选择性。

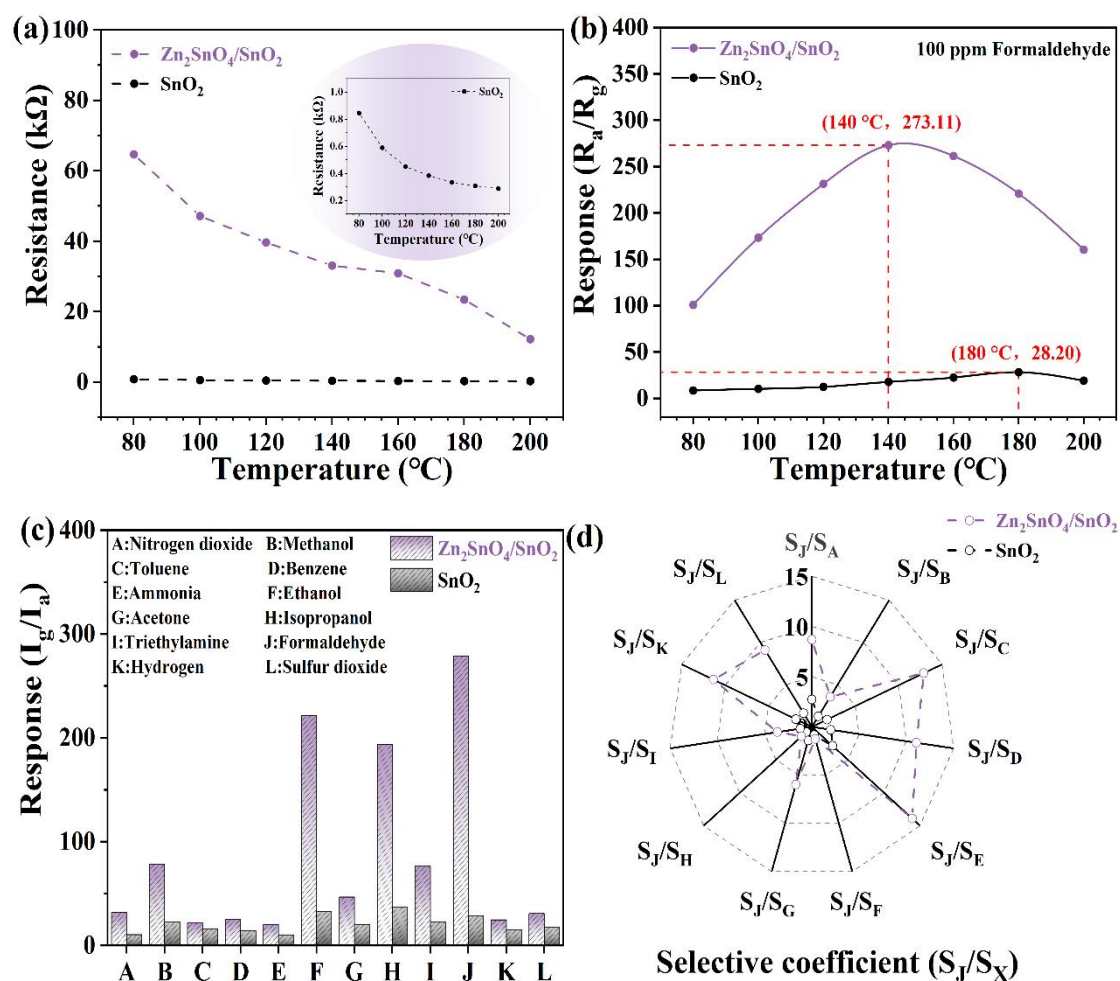


图 3-7 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器：(a) 在不同工作温度下对 100 ppm 甲醛的响应；(b) 在不同工作温度下的 R_a 变化曲线；(c) 对 12 种 100 ppm 有毒有害气体的响应；(d) 在最佳工作温度下的选择性系数

图 3-8 a 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器对不同浓度甲醛的动态响应曲线。随着甲醛浓度的增加，两个传感器的响应都在稳步增加。显然，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的传感器显示出比纯 SnO_2 微米花传感器高得多的响应。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对 100 ppm 甲醛浓度表现出 289 的显著响应，远高于纯 SnO_2 微米花传感器的响应值 (28.2)。当暴露于 1 ppm 的低浓度甲醛下，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器的响应值仍然达到 23.0。如插图所示，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对各种浓度 (1-400 ppm) 的响应值表现出良好线性连接。因此，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器可以被认为是检测各种浓度甲醛的有力设备。图 3-8 b 显示了响应值与各种甲醛浓度之间的拟合线性关系。如式 (3-2) 和

(3-3) 所示, 该公式可用于表示气体浓度 (C) 和灵敏度 (S) 之间的关系^[117], 其中 “a” 和 “b” 是常数。

$$S=a[C]^b+1 \quad (3-2)$$

$$\text{Log}(S-1)=\text{Log}(a)+b\text{Log}(C)$$

(3-3)

多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器的拟合方程分别为 $y=1.31+0.57x$ 和 $y=0.43+0.50x$ 。相关系数 (R^2) 分别为 0.99 和 0.98。因此, 更好的线性拟合能力和更高的 R^2 表明多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器在实际应用中检测甲醛气体具有巨大的潜力。两种气体传感器对 100 ppm 甲醛气体的瞬态特性如图 3-8 c 和 d 所示。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器的响应时间分别为 12 s 和 13 s, 恢复时间分别为 16 s 和 18 s。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料复合传感器的恢复时间更短, 表明甲醛气体的检测速度更快。

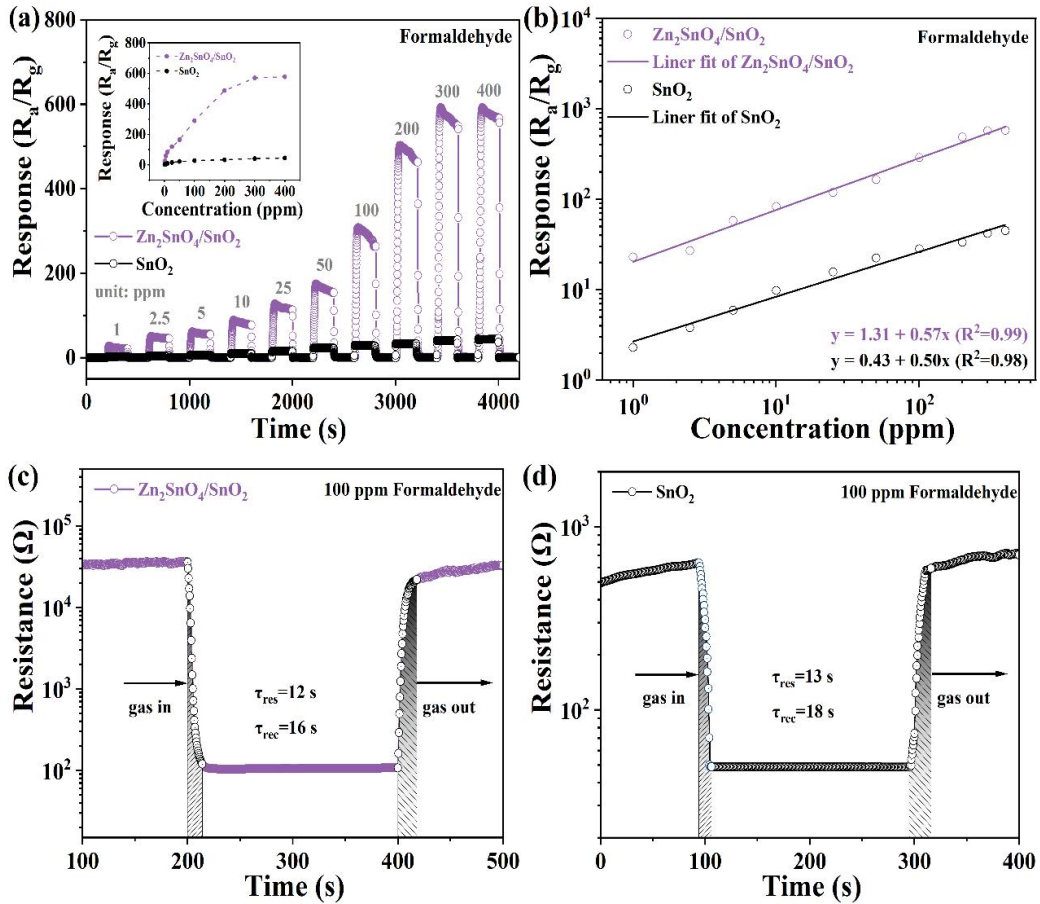


图 3-8 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器: (a) 在各自最佳工作温度下对不同浓度 (1~100 ppm) 甲醛的实时响应曲线, 插图为响应浓度拟合图; (b) 响应与

各种甲醛浓度之间的拟合线性关系；(c-d) 响应恢复曲线

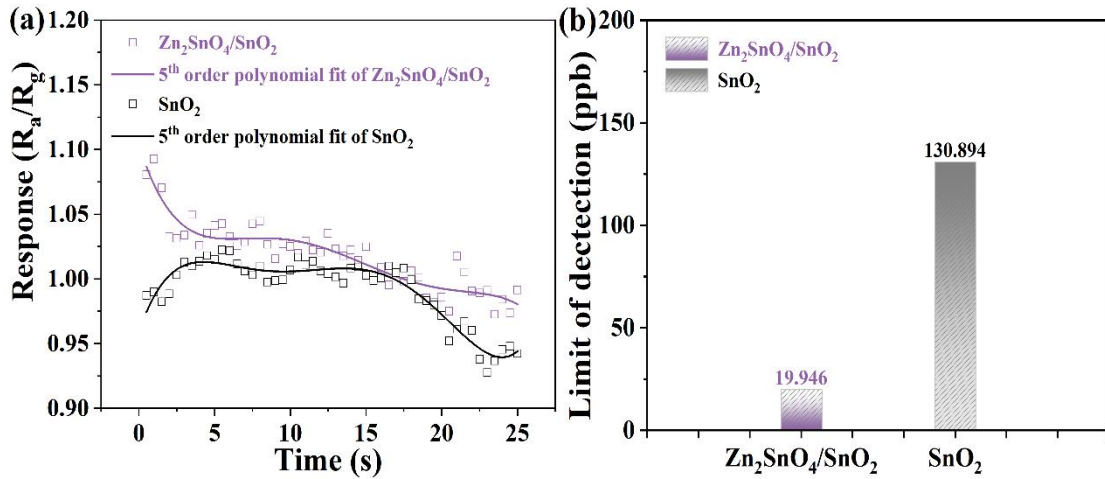
图 3-9 a 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花随时间变化的五阶多项式拟合响应。常规残差的结果如表 3-2 所示。根据之前的研究^[118, 119]，利用式 3-4 和 3-5 计算，得到多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器的理论最低检测限分别为 19.95 ppb 和 130.89 ppb，如图 3-9 b 所示。

$$\text{RMS} = \left[\sum \frac{(N_i - N)^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-4)$$

$$\text{LOD (ppm)} = 3 \times \text{RMS} / \text{Slope} \quad (3-5)$$

其中，RMS 是指均方根偏差。 N_i 、 N 和 i 分别表示真实响应、拟合响应和点数。

图 3-9 c 显示了两个气体传感器在工作温度下对 100 ppm 甲醛气体连续十个循环的动态响应。响应恢复过程的十个周期仍然保持非常相似的响应值，没有显著变化，表明两个气体传感器的可重复性都很好。还测试了传感器的长期稳定性。在图 3-9 d 中，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器保持相对稳定的响应，并在 37 天的测试期内显示出轻微的波动，证明了制备的传感器具有出色的长期稳定性。



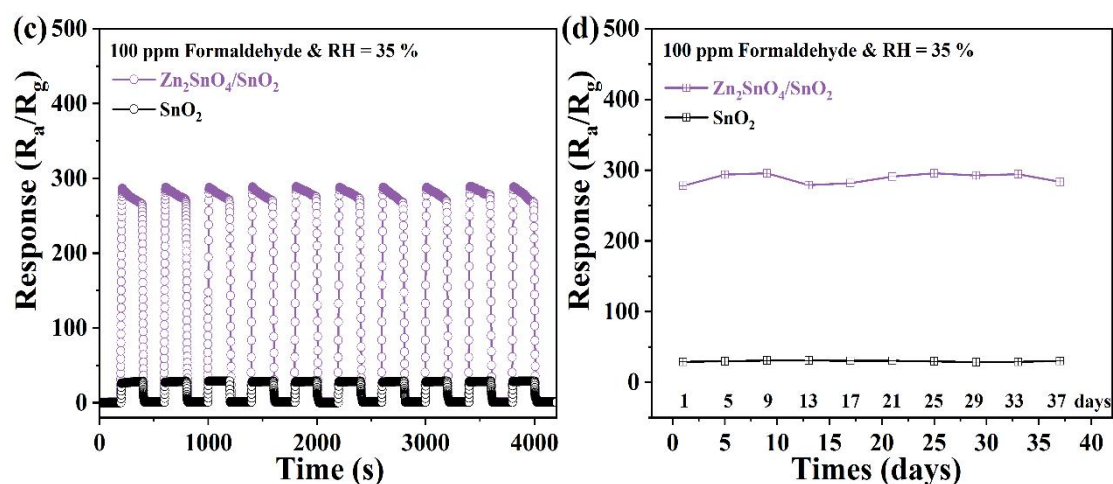


图 3-9 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器：(a) 在检测三乙胺之前的基线处的五阶多项式拟合响应与时间的关系；(b) 最低检测限；(c) 在最佳工作温度下对 100 ppm 甲醛 10 次循环的重复性试验；(d) 在 37 天内对 100 ppm 甲醛响应值的稳定性测试

表 3-2 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花传感器响应的五阶多项式拟合具
体残差值

Time (s)	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$			Pure SnO_2		
	N_i	N	$(N_i - N)^2$	N_i	N	$(N_i - N)^2$
0.5	1.08693	1.08063	3.97E-05	0.99891	0.9836	2.34E-04
1	1.07305	1.09276	3.88E-04	0.97968	0.98362	1.55E-05
1.5	1.06187	1.07032	7.14E-05	0.94142	0.98367	1.79E-03
2	1.05301	1.03274	4.11E-04	1.04263	0.98356	3.49E-03
2.5	1.04614	1.03152	2.14E-04	0.96895	0.98363	2.16E-04
3	1.04094	1.03395	4.89E-05	0.98879	0.98361	2.68E-05
3.5	1.03714	1.04971	1.58E-04	0.97198	0.98363	1.36E-04
4	1.03447	1.02607	7.06E-05	0.97866	0.98362	2.46E-05
4.5	1.03272	1.03516	5.95E-06	1.00417	0.98359	4.24E-04
5	1.03167	1.04153	9.72E-05	1.01045	0.98359	7.21E-04
5.5	1.03115	1.04274	1.34E-04	1.02178	0.98358	1.46E-03
6	1.03099	1.03274	3.06E-06	1.00943	0.98359	6.68E-04
6.5	1.03106	1.02546	3.14E-05	1.01085	0.98359	7.43E-04
7	1.03124	1.0288	5.95E-06	0.99506	0.9836	1.31E-04
7.5	1.03143	1.04244	1.21E-04	0.98514	0.98361	2.34E-06
8	1.03154	1.04456	1.70E-04	1.02158	0.98358	1.44E-03
8.5	1.03152	1.02667	2.35E-05	1.00599	0.98359	5.02E-04
9	1.03132	1.01546	2.52E-04	0.99344	0.98361	9.66E-05
9.5	1.03089	1.02698	1.53E-05	1.03636	0.98357	2.79E-03
10	1.03021	1.02516	2.55E-05	1.03028	0.98357	2.18E-03

10.5	1.02927	1.0197	9.16E-05	1.00417	0.98359	4.24E-04
11	1.02807	1.0294	1.77E-06	1.05579	0.98355	5.22E-03
11.5	1.02662	1.02243	1.76E-05	0.91498	0.98371	4.72E-03
12	1.02494	1.02061	1.87E-05	0.92996	0.98368	2.89E-03
12.5	1.02304	1.03516	1.47E-04	0.96417	0.98364	3.79E-04
13	1.02096	1.02334	5.66E-06	0.93704	0.98367	2.17E-03
13.5	1.01873	1.01788	7.23E-07	0.97186	0.98363	1.39E-04
14	1.01639	1.02243	3.65E-05	0.99251	0.98361	7.92E-05
14.5	1.01399	1.01455	3.14E-07	0.98846	0.98361	2.35E-05
15	1.01155	1.02486	1.77E-04	0.99271	0.98361	8.28E-05
15.5	1.00912	0.99879	1.07E-04	0.98198	0.98362	2.69E-06
16	1.00675	1.00879	4.16E-06	1.01093	0.98359	7.47E-04
16.5	1.00446	0.99545	8.12E-05	1.02247	0.98358	1.51E-03
17	1.0023	1.00455	5.06E-06	1.00445	0.98359	4.35E-04
17.5	1.00029	0.99818	4.45E-06	0.99737	0.9836	1.90E-04
18	0.99846	1.00637	6.26E-05	0.99089	0.98361	5.30E-05
18.5	0.99683	1.00121	1.92E-05	0.98057	0.98362	9.30E-06
19	0.9954	0.98515	1.05E-04	0.98522	0.98361	2.59E-06
19.5	0.99418	0.98212	1.45E-04	0.96802	0.98363	2.44E-04
20	0.99315	0.98606	5.03E-05	0.93947	0.98367	1.95E-03
20.5	0.99229	0.97514	2.94E-04	1.00466	0.98359	4.44E-04
21	0.99156	1.01758	6.77E-04	0.9996	0.9836	2.56E-04
21.5	0.99092	1.00515	2.02E-04	1.01356	0.98359	8.98E-04
22	0.99031	0.9906	8.41E-08	1.01255	0.98359	8.39E-04
22.5	0.98963	0.98909	2.92E-07	1.03583	0.98357	2.73E-03
23	0.9888	0.99121	5.81E-06	1.03745	0.98357	2.90E-03
23.5	0.9877	0.97272	2.24E-04	1.05344	0.96613	7.62E-03
24	0.98619	0.98424	3.80E-06	1.02287	0.96613	3.22E-03
24.5	0.98412	0.97393	1.04E-04	0.98887	0.96614	5.17E-04
25	0.9813	0.99151	1.04E-04	0.99352	0.96614	7.50E-04

图 3-10 a-c 显示了多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器在不同相对湿度 (25 °C 下 35 %、60 %和 85 %) 下对 100 ppm 甲醛的动态响应曲线。图 3-10 d 在各种相对湿度下显示了相应的电阻和响应变化, 随着相对湿度从 35 %增加到 85 %, 它们的值都会呈现下降趋势。较高的相对湿度直接导致产生更多的水分子, 这些水分子在传感表面占据更多的表面活性位点, 因此, 表面活性位点数量的减少也直接导致材料表面上的氧物种减少, 导致所制备的传感器的传感性能变差。此外, 由于更多的水分子和甲醛分子之间存在强烈的竞争关系, 氧物种将被进一步消耗^[120, 121]。

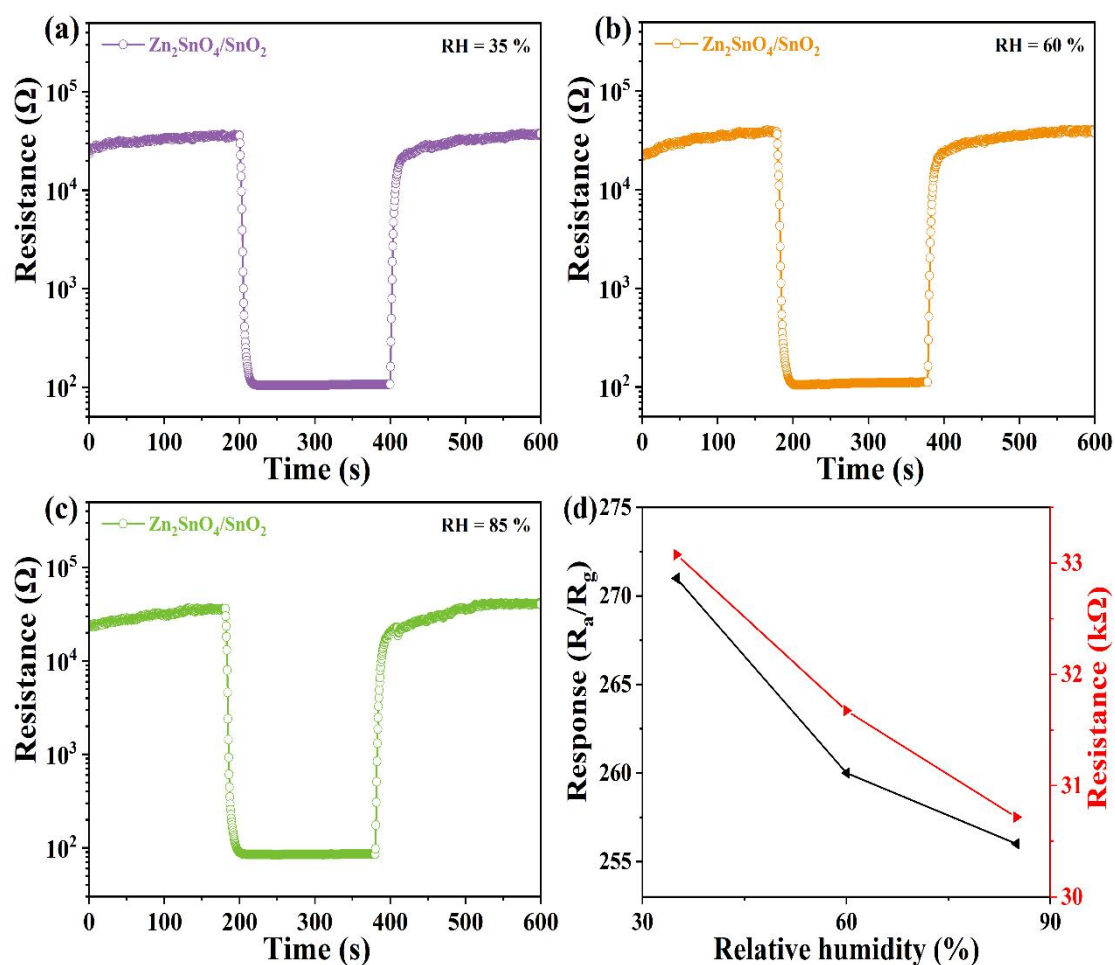
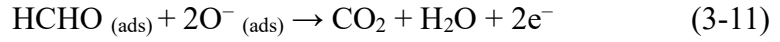
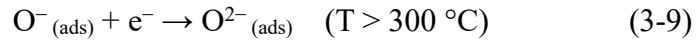
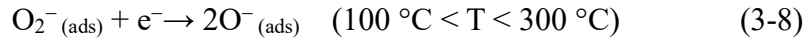
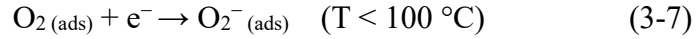


图 3-10 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器：(a–c) 在相对湿度 (25 °C 下 35 %、60 % 和 85 %) 下对 100 ppm 甲醛的动态响应曲线；(d) 各种相对湿度下的响应和相应电阻

3.3.3 传感气敏机理

对于半导体, 气体传感器的传感机制与表面状态、比表面积和电阻变化有关。气体分子在材料表面的吸附/解吸过程直接影响气体传感器的电阻。作为典型的 n 型半导体, SnO_2 采用电子作为主要载流子。传感反应主要涉及由空穴吸收的气体分子与材料表面上的电子供体之间的相互作用驱动的电子量的变化, 从而导致传感器的变化^[122]。如图 3-11 a 所示, 当 SnO_2 传感器在空气中时 (方程式 (3-6) ~ (3-9)), 吸收的氧分子从传感材料的 CB 中吸收电子, 然后在材料表面产生氧物种。这将导致电子耗尽层, 从而导致传感器电阻的增加。当引入甲醛气体时 (方程式 (3-10) ~ (3-11)), 这些氧物种与甲醛分子之间发生氧化还原反应, 大量电子返回材料的 CB。电子数量的增加使电子耗尽层变窄, 从而增加了气体传感器的电阻。





多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器显示出更好的传感性能，原因可以描述如下。首先，根据 Scherer 公式，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料和纯 SnO_2 微米花的平均晶粒尺寸分别为 21.2 nm 和 24.4 nm。小尺寸意味着大量的 Sn 原子变成了表面原子，促进了氧物种和被检测气体之间发生更多的表面反应。由两个粗糙表面的纳米片组装而成的独特多孔微米花更有利于促进气体分子在表面和结构内的转移速率。因此，更多的气体分子可以被吸收在多孔微米花的两侧，并且可以更好地接触到接受气体分子的表面。此外，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的比表面积更高，为 $13.7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ，为在表面或结构内接受更多的氧物种和目标气体提供了更多的活性位点。引入锌原子可以增加催化活性位点的含量，促进更多传感反应的发生。如图 3-11 b 所示，由于 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 之间的功函数不同， SnO_2 的功函数为 4.64 eV，高于 Zn_2SnO_4 的功函数（4.35 eV）。因此，电子从 Zn_2SnO_4 的 CB 流向 SnO_2 ，空穴沿相反方向转移。由于功函数的差异，将导致界面电荷分离，并在界面处形成丰富的 n-n 异质结，形成厚的电子耗尽层，并增加传感器的电阻^[123]。与纯 SnO_2 微米花相比，该过程还为 SnO_2 颗粒提供了更多的电子。具体而言，空间电荷层的宽度变大。因此，在材料表面产生了一个厚的电子耗尽层，并形成了势垒，导致多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的电阻显著增加。因此，传感性能将大大提高。此外，更多的检测到的气体分子和氧分子很容易吸附到存在丰富异质结的界面上。这将大大创造更多的反应活性位点，并诱导更多的表面氧化还原反应。最后，根据 XPS 结果，与纯 SnO_2 微米花（49.62 %）相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的化学吸附氧和空位氧的相对百分比（55.00 %）更高。因此，在多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料中将产生更多的传感反应和活性位点。

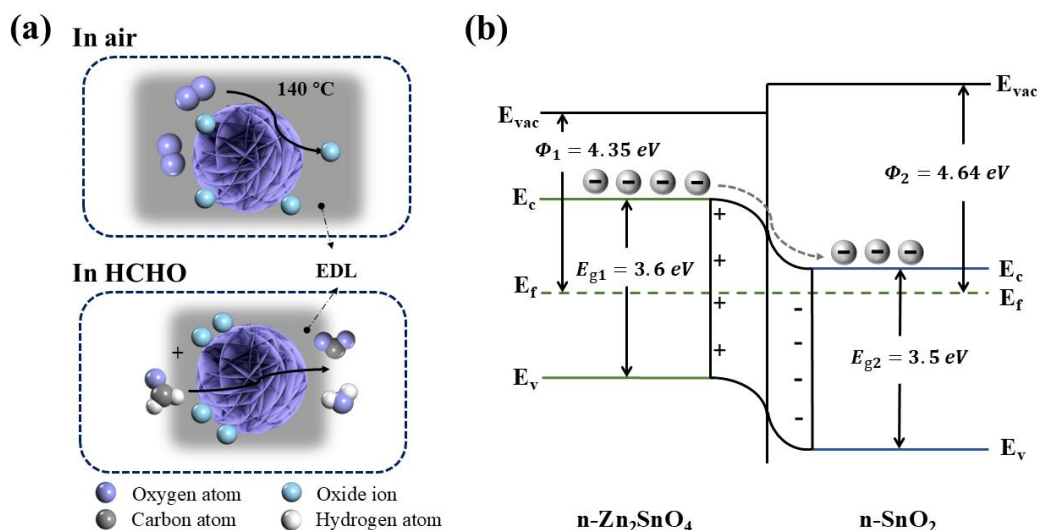


图 3-11 多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料：(a) 在空气和甲醛中的传感机理图；(b) 能带结构示意图

3.4 本章小结

通过水热法、硫化煅烧法合成了由纳米片组装而成的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料。相比之下，由纳米片组成的纯 SnO_2 微米花是通过简单的水热法结合煅烧制备的。在气敏测试中，与纯 SnO_2 微米花传感器相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器显示出更好的传感性能和选择性，它对 100 ppm 甲醛表现出 289 的超高响应，响应值约是纯 SnO_2 微米花传感器响应(180 °C, 28.2)的 9.7 倍。响应时间和恢复时间分别为 12 s 和 16 s，最低检测限为 19.95 ppb。此外，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对甲醛气体表现出优异的稳定性和可重复性。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料的比表面积为 $13.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，高于纯 SnO_2 微米花的比表面积($12.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。经 XPS 验证，对于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料，化学吸附氧 (O_c) 和空位氧 (O_v) 的总相对百分比为 55 %，高于纯 SnO_2 微米花的 O_c 和 O_v 含量 (49.62 %)，有利于促进与气体分子的反应。卓越的传感性能归功于由纳米片和丰富的 n-n 异质结组装而成的独特多孔微米花结构。具有丰富中孔的独特多孔微米花结构具有更大的比表面积，这有利于促进气体扩散速率，并为表面反应创造更多的反应位点。因此，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器有望成为检测甲醛气体的潜在候选者。

第 4 章 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球状复合材料用于甲醛检测的研究

4.1 引言

挥发性有机化合物 (VOCs) 存在于制造、建筑和医药领域^[124]。VOCs 作为气态毒素, 往往给人类带来严重的健康风险。甲醛是一种无色但有刺激性的气体, 具有毒性、易燃性和爆炸性。接触甲醛会带来许多健康风险, 如免疫系统疾病、呼吸道感染、神经系统破坏和眼部炎症^[125]。国际癌症研究机构将其列为“I 级致癌物”^[126]。因此, 及时准确地检测甲醛气体至关重要。此外, 中国国家职业安全与健康研究所 (NIOSH) 将甲醛的最大允许接触限值设定为 1 ppm^[127]。因此, 对监测甲醛气体的气体传感器提出了更高的要求。

双金属氧化物半导体已被广泛应用于许多领域, 如气体传感器、储能和超级电容器^[128, 129]。已经合成了各种具有优异传感性能的双金属氧化物, 包括 NiMoO_4 ^[130]、 NiCo_2O_4 ^[131]、 Zn_2SnO_4 ^[112]和 ZnCo_2O_4 ^[132]。双金属氧化物半导体具有制备简单、成本低、导电性高、活性位点丰富等特点^[129, 133]。此外, 可以促进金属和氧化物之间的协同效应。例如, Munusami^[134]等人通过简单的水热法合成了用石墨烯改性的 ZnGa_2O_4 纳米纤维。 ZnGa_2O_4 /石墨烯纳米板传感器在室温下对 1000 ppm NO_2 的响应为 52, 响应时间为 41 s, 恢复时间为 52 s。优异的传感性能得益于丰富的氧空位、良好的纳米纤维状结构和高活性位点。Kim^[131]等人使用简单的水热法报道了 Pd 改性的 NiCo_2O_4 纳米针阵列。这个 $\text{Pd}@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 300 °C 下, 传感器对 300 ppm H_2 的响应约为 0.53。该过程分别持续了 26 s 和 23 s。此外, Li^[132]等人使用溶剂热技术和退火方法合成了由纳米片复合材料组装的多孔 ZnCo_2O_4 微米花。在 200 °C 下, ZnCo_2O_4 传感器对 100 ppm 丙酮的响应为 32.32。传感器的响应和恢复过程分别持续了 2.6 s 和 8.8 s。

ZnFe_2O_4 是一种典型的尖晶石型铁氧体, 由 Zn^{2+} 占据四面体位、 Fe^{3+} 占据八面体位构成, 具有稳定的立方晶体结构^[135]。作为窄带隙 n 型半导体 (1.9 eV), 其无毒环保、成本低、高效的载流子迁移率、化学稳定性、独特的光电性质使其在光催化、能源存储、生物医学等领域备受关注^[136-139]。近年来, 通过对 ZnFe_2O_4 进行纳米结构设计和复合改性策略, 如引入缺陷工作或构建异质结构^[140], 已取

得显著进展。 ZnFe_2O_4 在结构内部或表面会形成氧空位等缺陷, 具有更高的吸附氧分子的能力, 从而有利于气敏反应过程中的吸附/解吸附过程^[129]。然而, 迄今为止, 由许多纳米颗粒组成的多孔微米球状 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料传感器很少有报道。

在这项研究中, 使用简单的水热技术和煅烧方法合成了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料。对多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料制造的传感器的气敏传感性能进行了广泛的研究。基于多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料气体传感器对甲醛表现出更好的气敏行为, 具有很强的响应、很短的响应时间和恢复时间和优异的稳定性。通过检测一系列有毒有害气体, 研究了对甲醛气体的选择性。此外, 还深入研究了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感特性背后的气敏机理。

4.2 实验部分

4.2.1 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的合成

首先, 将 0.07 g ZnCl_2 和 0.40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 70 mL 去离子水中, 搅拌 20 分钟使其完全溶解。然后向混合溶液中依次加入 0.56 g 氢化铵 (NH_4H)、0.60 g 脲素和 0.20 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 并不断搅拌混合均匀。将混合好的溶液置于烘箱 150 °C 条件下反应 15 小时, 待反应结束冷却到室温后洗涤、干燥、收集粉末样品。之后, 将样品在 500 °C 马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率煅烧 2 小时获得最终产物多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料。

4.2.2 纯 ZnO 微米球的合成

首先, 将 0.7896 g 硒粉和 1.8348 g $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 加入到 30 mL NaOH 中, 搅拌 1 小时后加入 1.753 g 乙二胺四乙酸 (EDTA) 和 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 倒入 20 mL 乙二醇, 继续搅拌 1 小时。然后, 将搅拌得到的混合溶液在 180 °C 烘箱中反应 5 小时后用去离子水洗涤、干燥、收集粉末样品。之后, 将样品在 700 °C 以 10 °C/min 的升温速率煅烧 1 小时获得最终产物纯 ZnO 微米球。

4.2.3 材料表征仪器

样品表征所使用到的仪器同上一章一致, 在此不再赘述。

4.2.4 传感器的组装和传感测试

首先, 将 0.3 g $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样品溶解在 2 mL 乙醇溶液中, 并超声处理 3 分钟。然后, 将少量悬浮液涂覆在与金电极连接的氧化铝管的表面上。在室温下

干燥后，形成气敏薄膜。接着将气体传感器置于 300 °C 下保持 72 小时，进行持续高温的老化以确保长期稳定性。基于 CHI-660E 测试系统，采用稳态气体分配方法进行了传感测试。在室温下用注射器将待检测气体（顶部空间蒸汽）注入体积为 1000 mL 的气敏测试腔体中。所有传感测试均在最佳工作温度下进行。测试过程中传感器的气敏表达形式同上一章一致，在此不再赘述。

4.3 结果与讨论

4.3.1 传感材料表征

使用 X 射线衍射（XRD）对前驱体、硫化后和煅烧后的所有样品的结构进行了表征。在图 4-1 a 中，前驱体的 XRD 衍射峰对应于 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶面（JCPDS No.20-1346）和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的晶面（JCPDS No.34-1366）。如图 4-1 b 所示，前驱体煅烧后，最终产物显示出两组特征衍射峰，可以分别与 ZnFe_2O_4 （JCPDS No.82-1049）和 Fe_2O_3 （JCPDS No.72-0469）的晶面相匹配。在 29.8°、35.1°、56.5°和 62.1°处的衍射峰分别指向 ZnFe_2O_4 （JCPDS No.82-1049）的（220）、（311）、（333）和（440）晶面。此外，在 33.1°处微弱的衍射峰对应于 Fe_2O_3 （JCPDS No.72-0469）的（104）晶面。这表明最终产物由 ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 组成。图 4-1 c 为前驱体 ZnSe 和 ZnO 样品的 XRD 图谱。在前驱体中，27.2°、45.2°和 53.5°处的衍射峰分别指向 ZnSe （JCPDS No.37-1463）的（111）、（200）和（311）晶面。前驱体煅烧后，在 31.7°、34.4°、36.2°和 56.5°处的衍射峰分别指向 ZnO （JCPDS No.36-1451）的（100）、（002）、（101）和（110）晶面，没有观察到其他杂质峰，表明样品的纯度较好。图 4-1 d 中的能量色散谱仪（EDS）图证实了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料样品中 Zn 和 Fe 元素的存在。根据 Scherrer 公式（式 4-1），多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的平均晶粒尺寸分别为 24.1 nm 和 41.4 nm。粒径较小的传感材料往往具有较大的比表面积，从而具有更好的传感性能。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4-1)$$

其中 λ 、 θ 和 B 分别表示 X 射线束的波长、衍射角和半峰宽度。

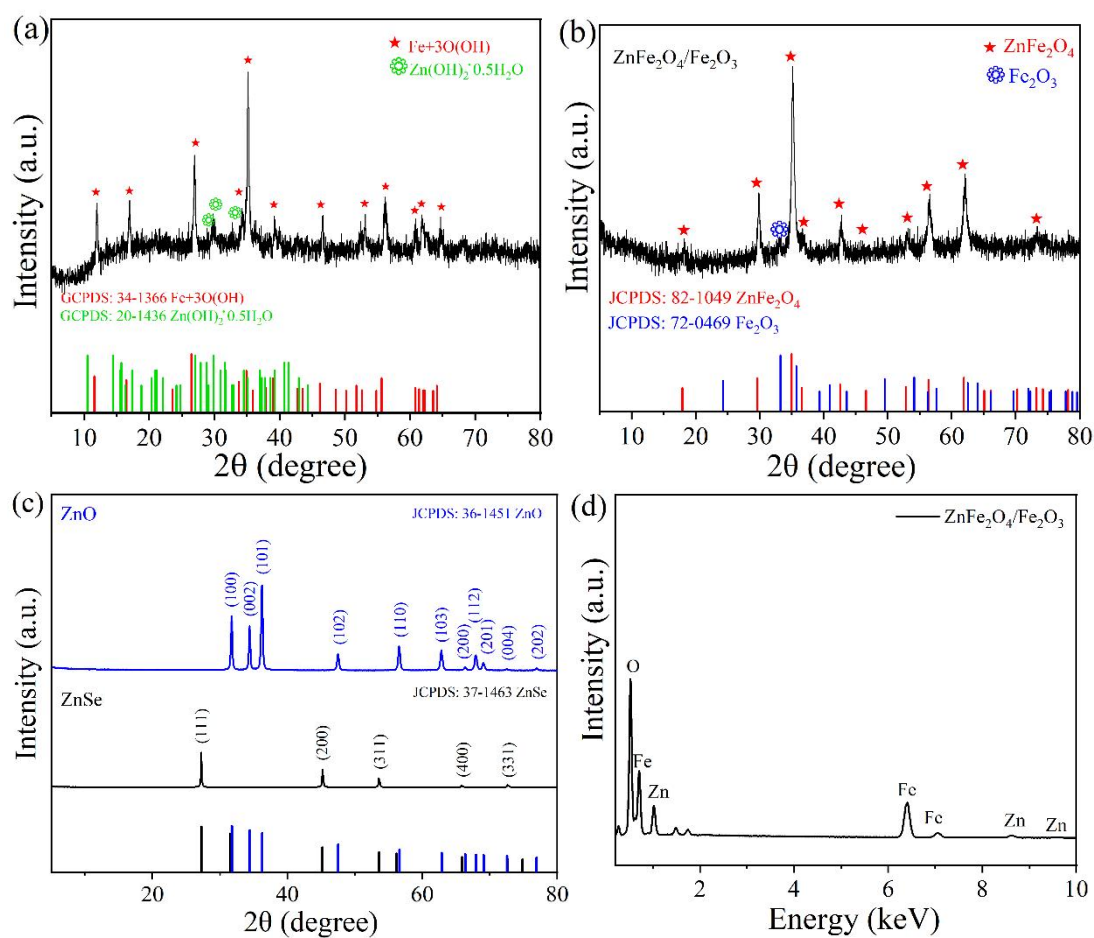


图 4-1 (a) 前驱体的 XRD 图谱; (b) 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的 XRD 图谱; (c) ZnO 的 XRD 图谱; (d) 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的 EDS 图谱

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察制备样品的微观形态和表面结构特征。图 4-2 a-c 是 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}+3\text{O}(\text{OH})$ 前驱体的 SEM 图像。低分辨率图像 (图 4-2 a-b) 显示了平均直径约为 $3\ \mu\text{m}$ 的均匀实心圆球状微观结构。高分辨率图像 (图 4-2 c) 显示, 微米球表面粗糙, 在微米球表面能观察到丰富的孔。这些圆球状微观结构由许多表面粗糙的纳米颗粒组成。在 $500\ ^\circ\text{C}$ 下以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 2 小时后, 结构大致保持了圆球的形状, 但纳米颗粒不如原始圆球那样均匀, 如图 4-2 d-f 所示。微米球表面存在大量可见的孔隙, 形成了多孔结构。与由均匀的纳米颗粒组成的微米球相比, 由不均匀的纳米颗粒组装而成的微米球结构可能具有更高的比表面积, 这有利于在传感反应中提供更多的活性位点。

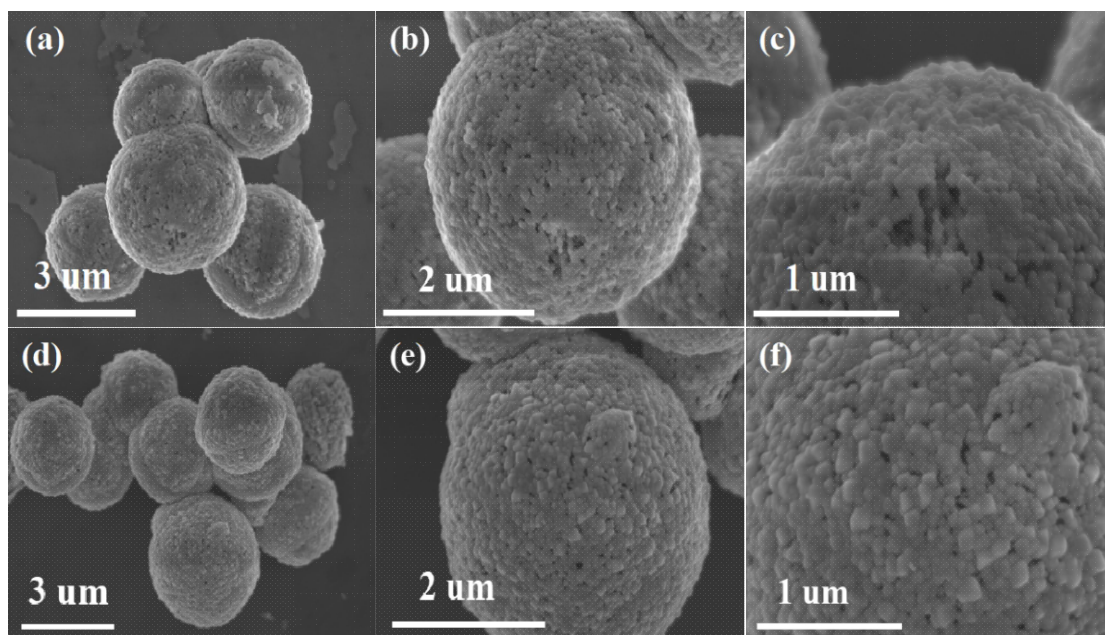


图 4-2 (a-c) 前驱体的 SEM 图像；(d-f) 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的 SEM 图像

图 4-3 a-b 显示了前驱体微米球状 ZnSe 的 SEM 图像。可以观察到 ZnSe 微米球由形状均匀的微米球组成，每个微米球的直径约为 $6\sim 10\ \mu\text{m}$ 。高分辨率图像（图 4-3 b）显示， ZnSe 微米球表面粗糙，表面的纳米片呈现不规则取向。在 $700\ ^\circ\text{C}$ 下以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 1 小时后，结构大致保持了圆球的形状，但表面的不规则纳米片转化为致密的多孔表面，如图 4-2 d-f 所示。

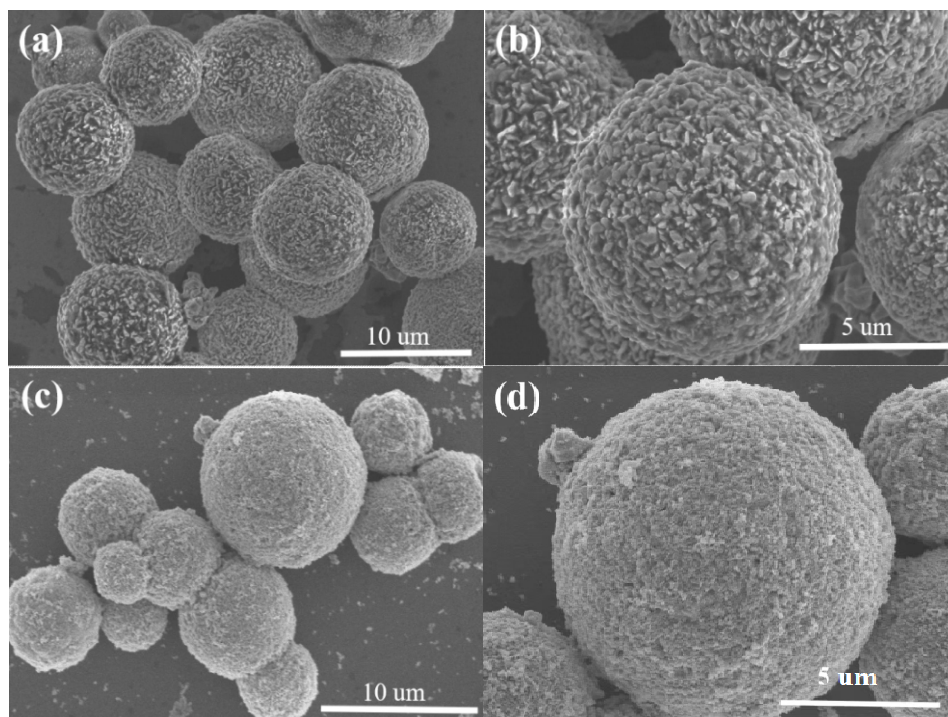


图 4-3 (a-b) 前驱体 ZnSe 微米球的 SEM 图像；(c-d) 纯 ZnO 微米球的 SEM 图像

通过透射电子显微镜（TEM）分析了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的详细结构。图 4-4 a-b 分别显示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的低/高倍

TEM 图像。研究发现，球状结构直径为 $3\ \mu\text{m}$ 左右，这与 SEM 的观察结果非常一致。如图 4-4 b 高倍 TEM 所示，微米球上存在大量孔隙，进一步证明 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的多孔结构。图 4-4 c 显示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）图像，根据 $0.299\ \text{nm}$ 的晶格间距确认了 ZnFe_2O_4 的（220）晶面，分别根据 $0.368\ \text{nm}$ 和 $0.270\ \text{nm}$ 的晶格间距确认了 Fe_2O_3 的（110）和（121）晶面。图 4-4 d 中的选区电子衍射（SAED）图像中，衍射环与 ZnFe_2O_4 的（222）晶面和 Fe_2O_3 的（130）晶面对应，展示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的多晶结构。

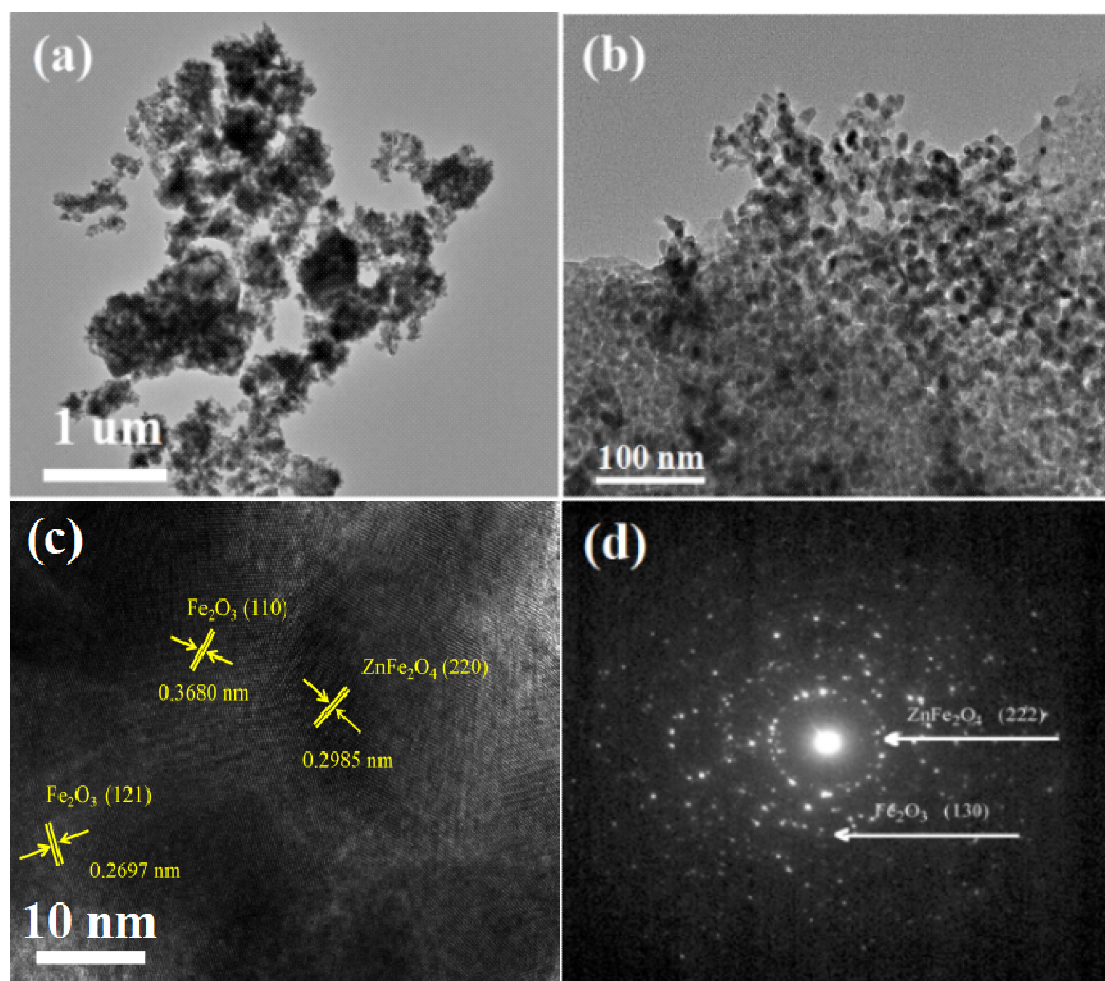
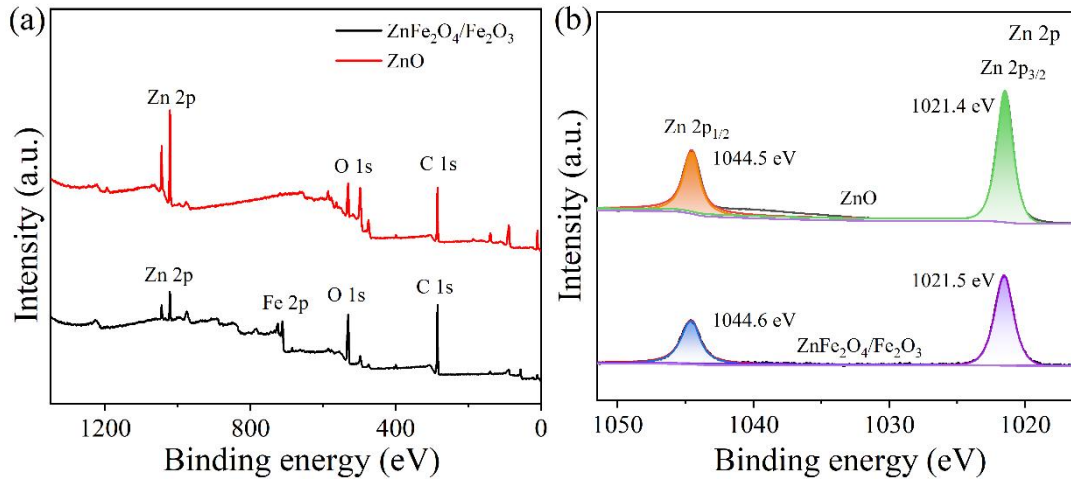


图 4-4 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料：（a，b）TEM 图像；（c）HRTEM 图像；（d）SAED 图谱

通过 X 射线光电子能谱（XPS）研究了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球样品的化学价态和元素组成。图 4-5 a 显示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料全光谱的分析结果，三个峰对应于 $\text{Zn } 2\text{p}$ 、 $\text{Fe } 2\text{p}$ 和 $\text{O } 1\text{s}$ ，表明样品中 Zn 、 Fe 和 O 三种元素共同存在。纯 ZnO 微米球的全光谱图中存在 Zn 和

O 两种元素。C 的存在可能是由于添加了碳基添加物。如图 4-5 b 中的 Zn 2p 光谱所示，对于多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料，位于 1044.6 eV 和 1021.5 eV 附近的特征峰分别归因于 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}，自旋轨道分裂能约为 23.1 eV，证实了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球样品中 Zn²⁺ 的存在^[141]。与纯 ZnO 微米球样品相比，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的 Zn 2p 态显示出更高的结合能，表明 ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 之间存在较强的电子相互作用^[142]。此外，在图 4-5 c 中，Fe 2p 光谱显示了四个特征峰，在 725.1 eV 和 711.4 eV 附近有两个特征峰，在 733.4 eV 和 719.4 eV 处有两个卫星峰，分别归因于 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2}^[143]，两个主峰结合能之间的差值（13.7 eV）证实了样品中 Fe 元素的存在形式为 Fe³⁺^[144]。图 4-5 d 为多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球样品的 O 1s 光谱，531.9 eV 的峰值归因于样品的 Fe-O 键^[143]。O_L、O_V 和 O_C 分别代表晶格氧、空位氧和表面吸附的氧物种。通过拟合得到样品中三种氧物种所占的相对百分比，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的 O_L、O_V 和 O_C 相对百分比分别为 49.73 %、30.36 %、19.91 %。纯 ZnO 微米球的 O_L、O_V 和 O_C 相对百分比分别为 51.54 %、31.05 %、17.42 %。其中，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料中 O_C 和 O_V 的高百分比有利于为气体分子的表面吸附和氧化还原反应提供更多的反应位点^[145]，从而提升传感性能。



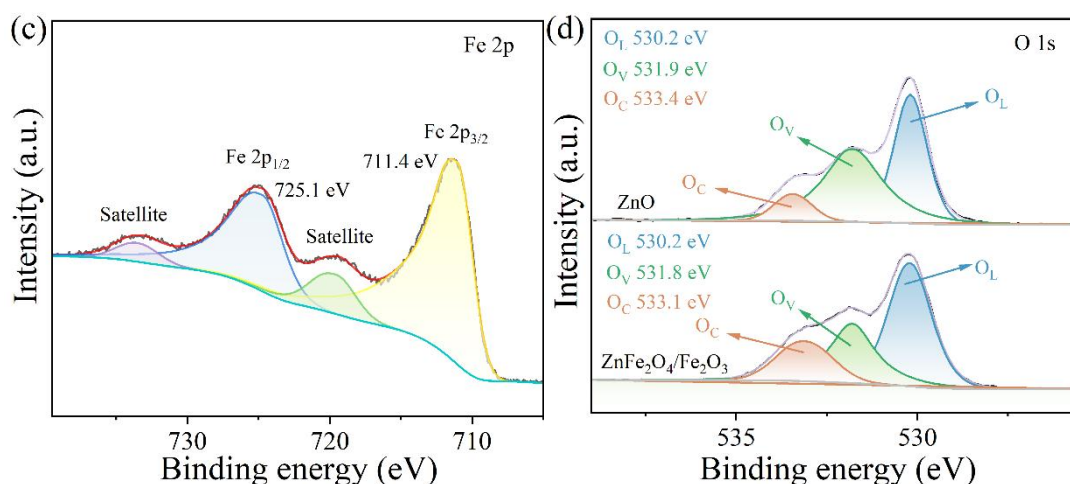


图 4-5 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的 XPS 光谱: (a) 全谱; (b) $\text{Zn } 2p$; (c) $\text{Fe } 2p$; (d) $\text{O } 1s$ 光谱

表 4-1 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的 XPS $\text{O } 1s$ 光谱的拟合结果

Species	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	ZnO	Peak (eV)
O_L	49.73 %	51.54 %	530.2
O_V	30.36 %	31.05 %	531.8-531.9
O_C	19.91 %	17.42 %	533.1-533.4

用紫外-可见光谱法研究了纳米颗粒组装的多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的光学性能和带隙宽度。如图 4-6 a 所示, 波长在 200 nm-800 nm 的范围内多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的吸光率均远远强于 ZnO , 这表明多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料更容易被电子激发^[129]。利用公式 4-2 的 Tauc 方程来计算出多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的禁带宽度 (E_g) 分别为 1.72 eV 和 3.12 eV。如图 4-6 b 所示, 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的能带间隙小于 ZnO , 因此多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料价带中的电子更容易被激发到导带上, 具有更高电子跃迁能力的多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在多种有毒有害气体检测中表现出更优异的综合气敏性能^[146]。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4-2)$$

其中, α 为吸附常数, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 表示能带间隙。

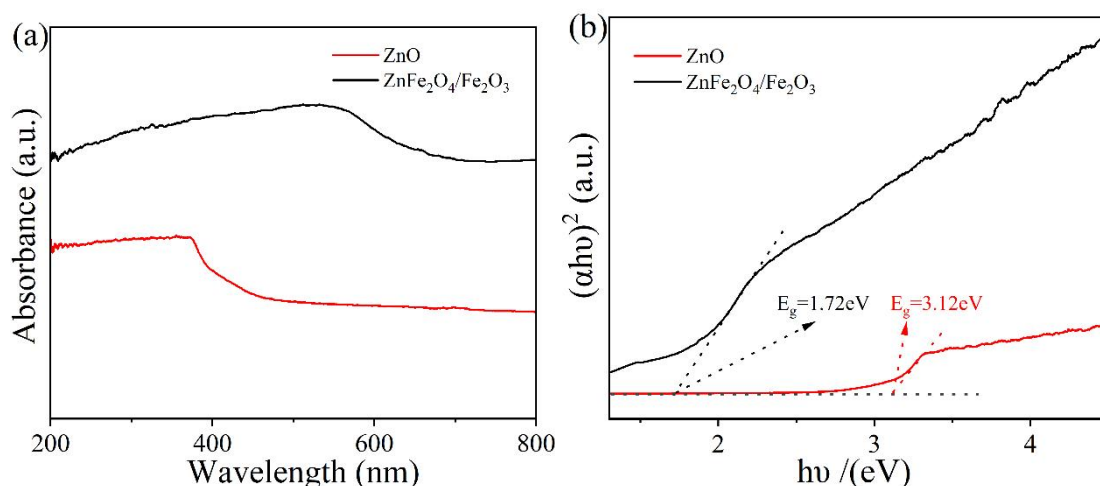


图 4-6 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和 纯 ZnO 微米球：(a) 紫外-可见吸收光谱；(b)

Tauc 方程半导体禁带宽图

为了评估样品的比表面积和孔特征，对多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球进行了研究。图 4-7 为两个样品的 N_2 吸附/解吸曲线，插入图为各自的孔径分布图。磁滞回线的存在表明两个样品均具有多孔结构。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的比表面积分别为 $9.039 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $5.520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。更大的比表面积和多孔结构有利于提供更多可用的活性位点，以保持更多的表面化学反应并促进气体扩散速率。在插入图中，可以观察到多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的孔径分别分布在 3.4 nm - 55.6 nm 之间和 3.0 nm - 56.9 nm 之间，平均孔径分别为 9.3 nm 和 5.1 nm 。经计算，得到多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的孔隙率分别为 30.1% 和 9.7% 。孔隙率的增加增强了气体分子向内部结构的渗透速率。此外，材料的可用面积 (TA) 取决于孔量 (PA) 和孔径 (PD) 的综合作用^[147]。简而言之，当用作传感材料时，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料具有更大的比表面积、平均孔径和孔隙率，有利于其表现出优异的传感性能。

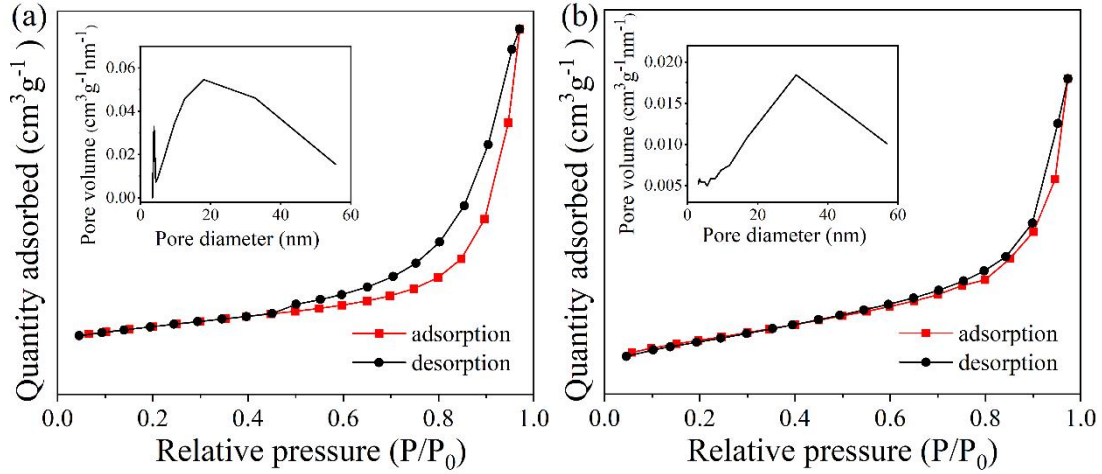


图 4-7 (a) 多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和 (b) 纯 ZnO 微米球的 N₂ 吸附/解吸等温线和孔径分布图

多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的电流-电压(I-V)曲线如图 4-8 所示, 室温下的电压范围为-1 V ~ +1V, 显示了多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球微米球复合材料是非线性 I-V 曲线, 表明在 ZnO 和 Fe₂O₃ 的界面处形成了异质结^[148]。对于纯 ZnO 微米球, I-V 曲线在 V 和 I 之间呈现出良好的线性行为, 并具有欧姆特征^[149]。

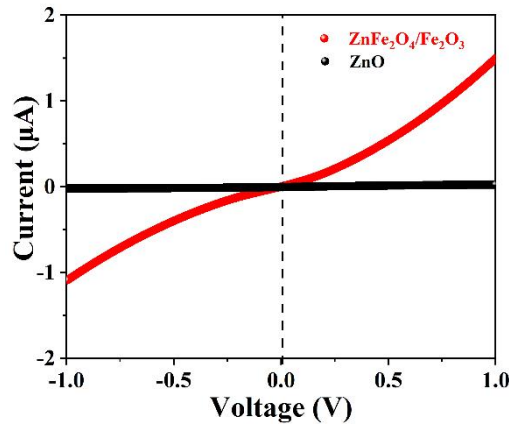


图 4-8 多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球的 I-V 曲线

4.3.2 传感性能测试

图 4-9 a 显示了工作温度相对于 R_a 的变化曲线图。对于所有基于多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器, R_a 值随着工作温度的升高而降低。在高温条件下, 通过将 VB 的更多电子激发到 CB 中, 提高了传感材料的导电性。同时, 吸附在材料表面的氧分子也参与了从 CB 捕获电子, 导致电导率降低。这些接受电子的氧分子具有很强的氧化性, 然后转化为氧离子。总体

而言，传感器的 R_a 值取决于上述两种相反的效应。从测试分析来看，温度（120 °C~240 °C）在很大程度上影响了气敏材料的电子跃迁。与纯 ZnO 微米球传感器相比，在相同的工作温度下，多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器的 R_a 明显更高。这是由于 ZnFe₂O₄ 和 Fe₂O₃ 之间异质结的形成，使得复合材料在空气中的电阻比纯 ZnO 进一步增大。从传感器的实际应用角度来看，应考虑工作温度。因此，通过调节工作电压，研究了基于多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器在不同工作温度下对 100 ppm 甲醛的响应之间的关系。如图 4-9 b 所示，随着工作温度的升高，响应最初增加，然后减少。当工作温度较低时，氧气和甲醛分子的吸附不足。此外，被检测气体分子和传感材料之间的可用反应较少是由能量不足引起的。当多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器在 180 °C 这一特定温度下工作时，气体分子的吸附/解吸附达到最大平衡状态。继续提高工作温度一方面导致更多氧分子被激活，从而产生丰富的具有强氧化能力的氧物种（如 O²⁻和 O⁻）。另一方面，过高的温度会导致许多气体分子（如氧气和甲醛）的解吸，从而导致反应明显降低。多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器在 180 °C 下对 100 ppm 甲醛获得了 40.51 的响应值。在 220 °C 的最佳工作温度下，纯 ZnO 微米球传感器的最响应为 28.8，最佳工作温度远高于多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器。由于 Fe₂O₃ 和 ZnFe₂O₄ 表面之间的电子穿梭效应，加速了电子迁移的效率，因而多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器具有更加卓越的气敏行为。因此，180 °C 和 220 °C 被认为是多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器以及纯 ZnO 微米球传感器的最佳工作温度。图 4-9 c 显示了基于 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 和 ZnO 传感器对 100 ppm 不同气体（二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、甲醛、氢气、二氧化硫）的响应值，分别为 15、12、28、14、17、39、19、31、14、40、9、12，分别比纯 ZnO 微米球传感器（分别为 10、11、10、8、7、19、22、21、5、29、7 和 9）高 5、1、18、6、10、20、3、10、9、11、2 和 3。与纯 ZnO 微米球传感器相比，多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器对这 12 种 100 ppm 气体的响应都更强。如图 4-9 d 所示，可以进一步研究多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器，其表示为选择性系数 (S_F/S_X)，其中 S_F 和 S_X 分别表示对甲醛的响应值和其他气体的响应值。多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传

传感器对于二氧化氮、甲醇、甲苯、苯、氨、乙醇、丙酮、异丙醇、三乙胺、氢气、二氧化硫的 S_F/S_X 值分别为 2.67、3.33、1.43、2.86、2.35、1.03、2.11、1.29、2.86、4.44 和 3.33。更高的 S_F/S_X 值意味着更好的选择性。多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器产生了更多的化学吸附氧，与更多的甲醛分子反应。多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器检测甲醛的最佳气敏性能表现与甲醛分子的较低键能有关^[150]。即使在低工作温度下，甲醛分子也会发生解离，参与更多的气敏反应。

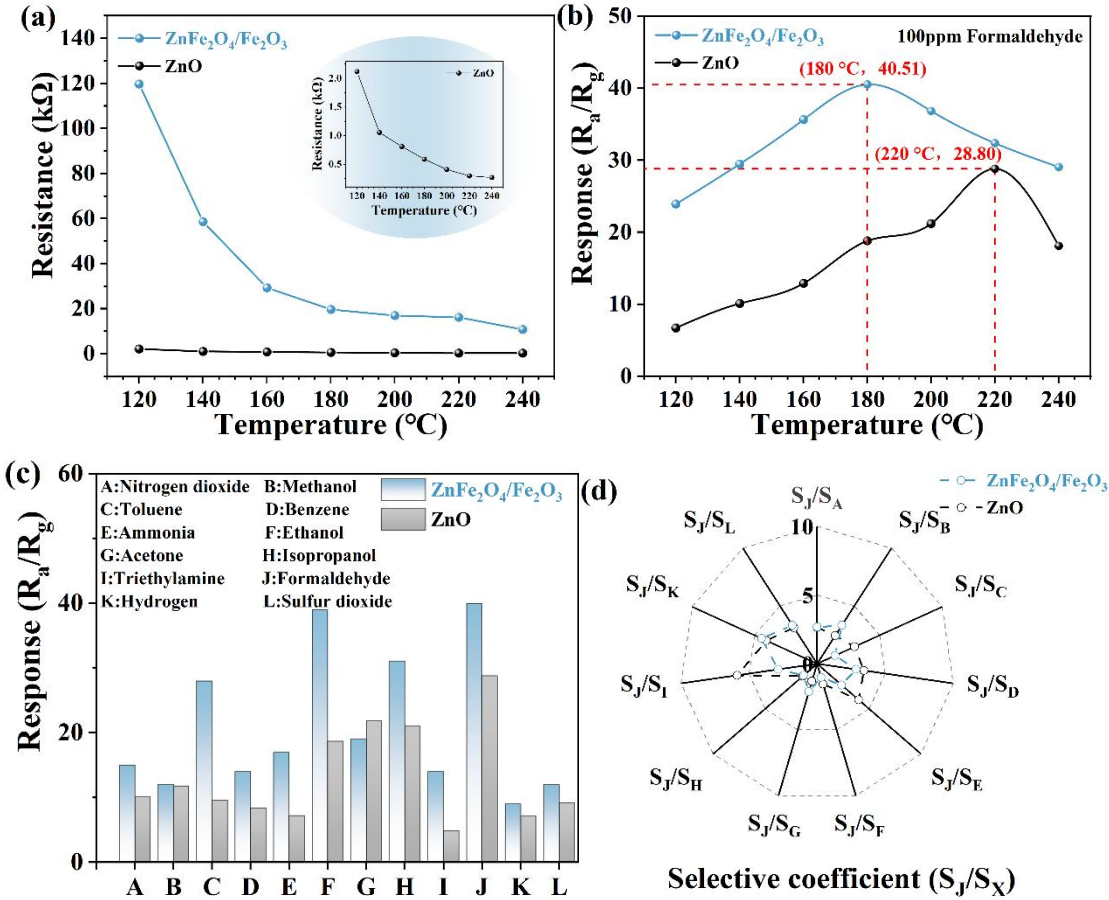


图 4-9 多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器：(a) 在不同工作温度下的 R_a 变化曲线；(b) 在不同工作温度下对 100 ppm 甲醛的检测；(c) 在最佳工作温度 180 °C 下对各种 100 ppm 的挥发性有机化合物的响应；(d) 选择性系数

图 4-10 a-d 显示了多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器在不同浓度下（1-400 ppm），对于甲醛、乙醇的动态响应变化曲线，多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器在 100 ppm 时对甲醛、乙醇的响应值分别为 43.0 和 39.8。相比之下，纯 ZnO 微米球传感器的响应分别为 28.9 和 28.5。此

外，当甲醛浓度低于 100 ppm 时，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的响应随着浓度的增加而迅速上升；在 100 ppm 以上，响应以缓慢的趋势增加，这可归因于过量扩散在材料表面或结构内的甲醛分子的饱和。

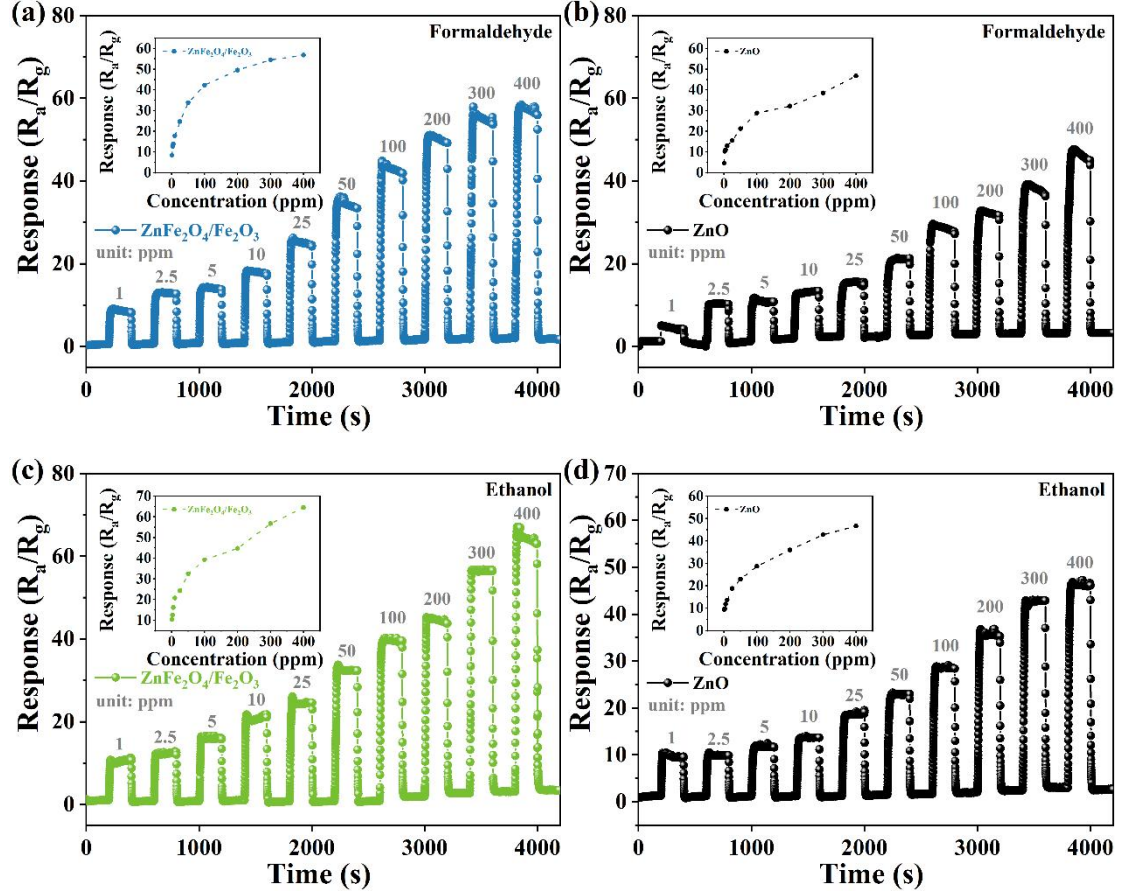


图 4-10 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器在最佳工作温度下暴露于不同浓度：(a-b) 甲醛、(c-d) 乙醇的动态响应曲线，插图显示了传感器响应和浓度之间的关系

如图 4-11 a 所示，展示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器在甲醛暴露前基线时间的五阶多项式拟合响应图。图 4-11 b 显示了响应与不同浓度甲醛的关系。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器的线性拟合斜率分别为 0.1167 和 0.0924。根据方程式 4-3 和 4-4^[151, 152]，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器的甲醛浓度最低检测限计算分别为 37.07 ppb 和 134.18 ppb，这表明该传感器在实际应用中具有巨大的潜力。常规残差的结果如表 4-2 所示。

$$\text{RMS} = \left[\sum \frac{(N_i - N)^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-3)$$

$$\text{LOD (ppm)} = 3 \times \text{RMS} / \text{Slope} \quad (4-4)$$

其中，RMS 是指均方根偏差。N_i、N 和 i 分别表示真实响应、拟合响应和点数。

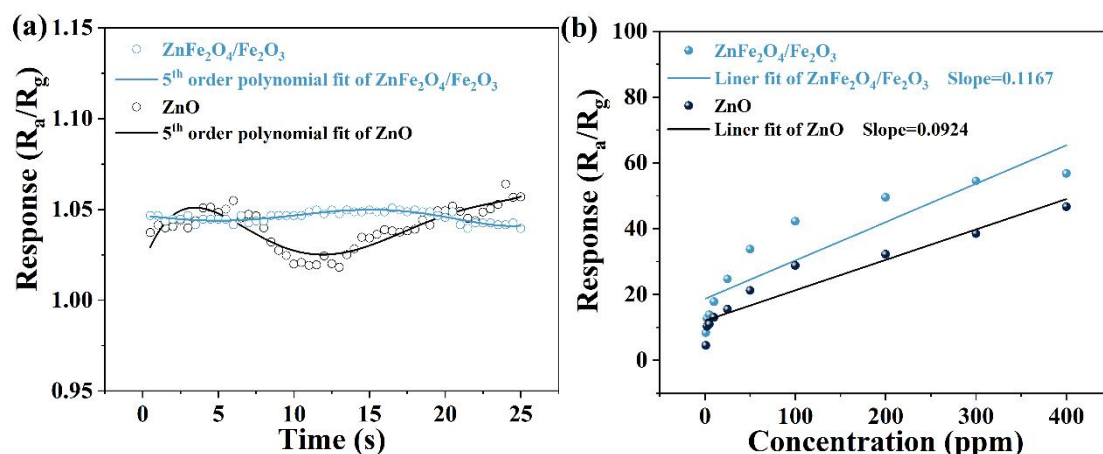


图 4-11 多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器：(a) 在甲醛暴露前基线时间的五阶多项式拟合响应；(b) 实验获得的响应（点）和线性拟合响应（线）与甲醛浓度的关系。

表 4-2 多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器响应的五阶多项式拟合具
体残差值

Time (s)	ZnFe ₂ O ₄ /Fe ₂ O ₃			ZnO		
	N _i	N	(N _i -N) ²	N _i	N	(N _i -N) ²
0.5	1.04666	1.04627	1.52E-07	1.03726	1.02928	6.37E-05
1	1.04666	1.04583	6.89E-07	1.04139	1.03696	1.96E-05
1.5	1.0436	1.04541	3.28E-06	1.03987	1.04268	7.90E-06
2	1.04462	1.04502	1.60E-07	1.04052	1.04671	3.83E-05
2.5	1.04462	1.04467	2.50E-09	1.04378	1.04929	3.04E-05
3	1.04666	1.04436	5.29E-06	1.03987	1.05066	1.16E-04
3.5	1.04157	1.04412	6.50E-06	1.04378	1.05101	5.23E-05
4	1.04462	1.04395	4.49E-07	1.05074	1.05053	4.41E-08
4.5	1.04462	1.04384	6.08E-07	1.05118	1.0494	3.17E-06
5	1.04462	1.04381	6.56E-07	1.04835	1.04776	3.48E-07
5.5	1.04462	1.04385	5.93E-07	1.05009	1.04576	1.87E-05
6	1.04157	1.04396	5.71E-06	1.05488	1.04353	1.29E-04
6.5	1.04666	1.04413	6.40E-06	1.04531	1.04116	1.72E-05
7	1.04259	1.04437	3.17E-06	1.04726	1.03875	7.24E-05
7.5	1.0436	1.04466	1.12E-06	1.04639	1.03639	1.00E-04
8	1.0436	1.045	1.96E-06	1.03987	1.03414	3.28E-05
8.5	1.04666	1.04539	1.61E-06	1.03204	1.03206	4.00E-10
9	1.04666	1.04581	7.23E-07	1.02747	1.0302	7.45E-06

9.5	1.04666	1.04625	1.68E-07	1.02464	1.02859	1.56E-05
10	1.04666	1.0467	1.60E-09	1.01986	1.02727	5.49E-05
10.5	1.04666	1.04716	2.50E-07	1.02073	1.02624	3.04E-05
11	1.0487	1.04762	1.17E-06	1.01921	1.02552	3.98E-05
11.5	1.04971	1.04805	2.76E-06	1.01942	1.02512	3.25E-05
12	1.04768	1.04846	6.08E-07	1.02443	1.02502	3.48E-07
12.5	1.04971	1.04883	7.74E-07	1.02008	1.02521	2.63E-05
13	1.04768	1.04916	2.19E-06	1.01812	1.02569	5.73E-05
13.5	1.04971	1.04943	7.84E-08	1.02508	1.02642	1.80E-06
14	1.0487	1.04964	8.84E-07	1.02834	1.0274	8.84E-07
14.5	1.0487	1.04978	1.17E-06	1.03465	1.02858	3.68E-05
15	1.04971	1.04984	1.69E-08	1.03421	1.02993	1.83E-05
15.5	1.0487	1.04982	1.25E-06	1.03617	1.03144	2.24E-05
16	1.0487	1.04971	1.02E-06	1.03878	1.03306	3.27E-05
16.5	1.05073	1.04952	1.46E-06	1.03813	1.03476	1.14E-05
17	1.04971	1.04924	2.21E-07	1.03748	1.0365	9.60E-07
17.5	1.0487	1.04887	2.89E-08	1.03813	1.03827	1.96E-08
18	1.04971	1.04842	1.66E-06	1.039	1.04002	1.04E-06
18.5	1.0487	1.04789	6.56E-07	1.04422	1.04173	6.20E-06
19	1.0487	1.04729	1.99E-06	1.04139	1.04337	3.92E-06
19.5	1.04666	1.04663	9.00E-10	1.04922	1.04493	1.84E-05
20	1.04564	1.04592	7.84E-08	1.04922	1.04638	8.07E-06
20.5	1.0487	1.04517	1.25E-05	1.05183	1.04773	1.68E-05
21	1.04157	1.04442	8.12E-06	1.049	1.04895	2.50E-09
21.5	1.03953	1.04367	1.71E-05	1.04509	1.05006	2.47E-05
22	1.04259	1.04294	1.23E-07	1.04378	1.05107	5.31E-05
22.5	1.04259	1.04228	9.61E-08	1.04857	1.05199	1.17E-05
23	1.04259	1.04171	7.74E-07	1.05031	1.05284	6.40E-06
23.5	1.04157	1.04126	9.61E-08	1.0527	1.05367	9.41E-07
24	1.04157	1.04097	3.60E-07	1.06401	1.05452	9.01E-05
24.5	1.04259	1.04088	2.92E-06	1.05662	1.05545	1.37E-06
25	1.03953	1.04105	2.31E-06	1.05683	1.05653	9.00E-08

图 4-12 a 和 b 显示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器响应和检测气体浓度之间作为函数的线性拟合。对于甲醛，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器的相关系数 (R^2) 分别为 0.99 和 0.96，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的 R^2 值接近 1，表明对用于检测有毒有害气体的多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器进行了更准确的定量分析。此外，存在一个与目标气体浓度和响应值相关的公式 ($S=1+a[C]^b$)。在公式中，“a”和“b”是常数。吸收的氧气类型由 b 值决定^[153]。接近 0.5 或 1 的 b

值在很大程度上决定了主要的氧物种 ($O^-_{(ads)}$ 或 $O^{2-}_{(ads)}$)。对于甲醛的检测, 多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料纯 ZnO 微米球传感器的 b 值分别为 0.32 和 0.34, 表明在传感反应过程中, 主要的吸收氧物种表现均为 $O^-_{(ads)}$ 。图 4-12 c 和 d 显示了 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 和纯 ZnO 微米球传感器的响应时间和恢复时间曲线。多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器的响应时间和恢复时间分别为 13 s 和 12 s。纯 ZnO 微米球传感器的响应时间和恢复时间分别为 22 s 和 15 s。显然, 与纯 ZnO 微米球传感器相比, 多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器由于 $n-n$ 异质结的存在, 具有高效的电子转移速率, 传感器的化学吸附与解吸过程更快。多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料传感器由于可用表面积更大、孔径更大、孔隙率高, 气敏材料对被检测气体分子的可用表面和表面活性位点更多。这导致气体分子的扩散速率更快, 并接受更多的氧气和气体分子。此外, O_c 和 O_v 的相对百分比越高, 有助于为气体分子表面吸附提供更多的反应活性位点, 气体分子和氧物种之间发生更多的氧化还原反应, 并加速对有毒有害气体的响应过程。

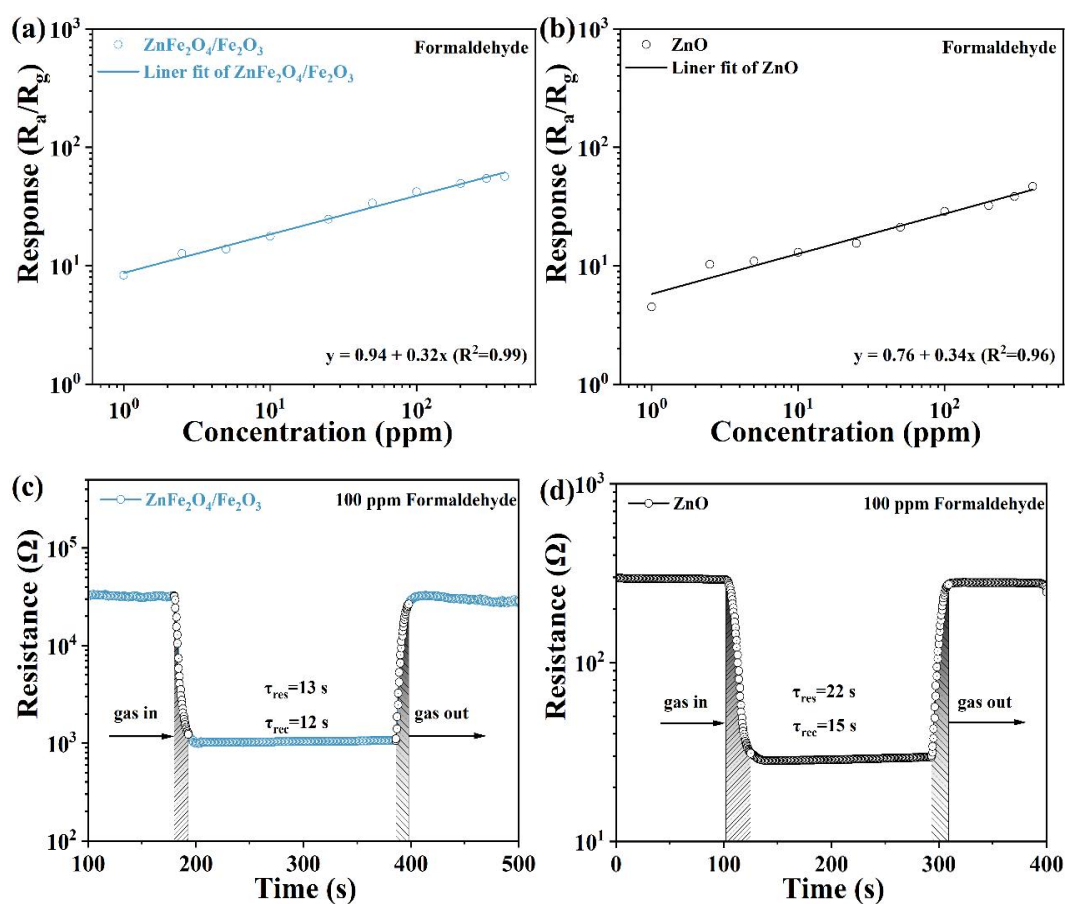


图 4-12 多孔 $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器: (a-b) 响应与甲醛浓度之间的线性拟合; (c-d) 用于 100 ppm 甲醛的动态响应恢复曲线

传感器的良好可重复性对于实际应用至关重要。图 4-13 a 显示了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器在各自的最佳工作温度下，对 100 ppm 甲醛进行的 7 次可逆解吸附循环测试。对于多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器，在检测到甲醛气体后，电流都显著增加。然后，一旦检测到的气体被关闭，瞬态电流可以很快恢复。第七次测试的电流与第一次测试基本一致，表明多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器对某些挥发性有机化合物都表现出可重复性。气体传感器的长期稳定性对其实际应用至关重要。通过在 37 天内每隔 4 天通入 100 ppm 甲醛来测试多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器的稳定性。如图 4-13 b 所示，制备的传感器的响应保持稳定，连续测试后没有观察到响应明显下降。这有力地证明了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器和纯 ZnO 微米球传感器具有良好的长期稳定性。

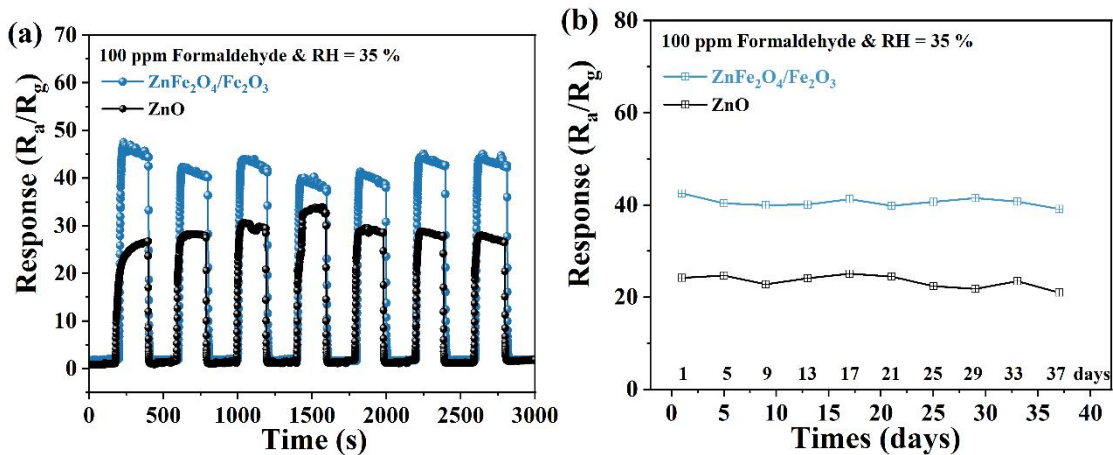


图 4-13 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球传感器：(a) 在最佳工作温度下对 100 ppm 甲醛的重复性试验；(b) 在 37 天内对 100 ppm 甲醛响应值的稳定性测试

众所周知，相对湿度（RH）在气体传感器的实际应用中起着至关重要的作用。在不同相对湿度（35 %、60 %、和 85 %）下，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的传感行为如图 4-14 a-c 所示，进行了 100 ppm 甲醛的动态响应曲线测试。从 4-14 d 可以清楚地看到，相对湿度的增加导致传感器的响应和电阻降低。这归因于更多的水分子占据了许多反应活性位点。随着相对湿度的增加，会产生更多的水分子，并在材料表面或结构内占据更多的反应活性位点，导致反应活性位点和吸收的氧气数量减少。因此，随着相对湿度的增加，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的传感性能变差。

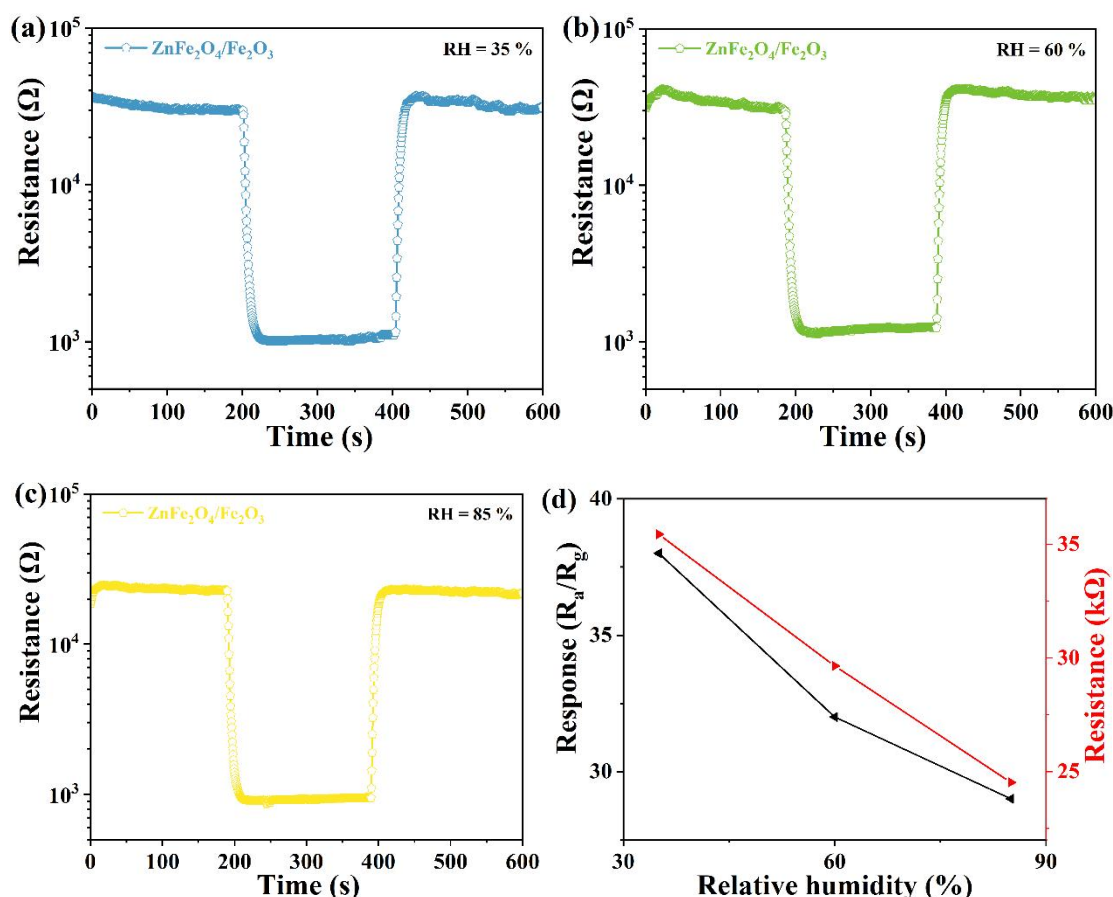
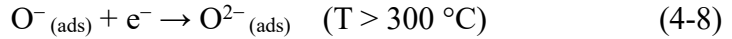
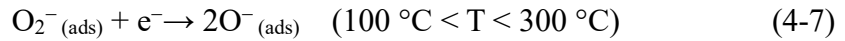
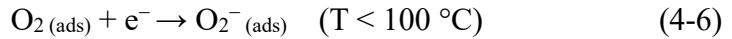


图 4-14 (a-c) 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在不同相对湿度下 (35 %、60 % 和 85 %) 的动态响应曲线; (d) 三种不同相对湿度下的响应值和相应电阻变化曲线

4.3.3 传感气敏机理

气敏性能通常可分为三个阶段：气体分子的吸附/解吸附、气体分子与气敏材料的氧化还原反应和电子转移。图 4-15 a 显示了传感机制的示意图和在空气气氛和甲醛气氛中的多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器。吸附分子的量主要取决于多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的可用比表面积。氧化还原反应的效率与材料的能量结构有关。此外，气敏材料的微观结构会影响电子转移效率。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器表现出比纯 ZnO 微米球传感器更好的气体传感性能，例如，对有毒有害气体的响应更强，响应恢复时间更短，工作温度更低。在第一阶段，如方程式 (4-5) ~ (4-8) 所示，由于大量吸附的氧分子从多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料的导带捕获电子，形成了许多吸附态氧物种 (O^{2-} 和 O^-)。该过程将大大减少多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料中的自由电子数量 (增加电子耗尽层的厚度)，并提高多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的电阻。在第二阶段，当传感器遇到还原气体 (如甲醛) 时，这些氧物种

迅速从甲醛分子中吸收电子并将其释放到多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料的 CB 中，导致材料中的电子迅速增加（电子耗尽层的厚度减小），多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器电阻迅速降低。甲醛分子最终转化为 CO₂ 和气态 H₂O，如方程式（4-9）~（4-10）所示。多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料的功函数降低，然后势垒的形成增加，这有利于提高基于多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器的气敏性能。



多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器的增强传感行为可以归因于以下因素。由于不同材料具有不同的能带带隙和功函数，ZnFe₂O₄ 和 Fe₂O₃ 之间会形成 n-n 异质结。在图 4-15 b 中，一旦 ZnFe₂O₄ 和 Fe₂O₃ 结合，由于多数载流子（电子）的扩散，两种材料的费米能级最终达到均衡。ZnFe₂O₄ 的功函数为 4.44 eV，而 Fe₂O₃ 的功函数则为 5.90 eV^[154]。因此，电子将从功函数更低的 Fe₂O₃ 一侧流向功函数较高的 ZnFe₂O₄ 一侧，空穴沿相反方向转移。在平衡态（费米能级）形成后，在界面处产生能带弯曲。同时，由于功函数的差异，在界面处形成了丰富的 n-n 异质结，并在 ZnFe₂O₄ 的表面形成了电子耗尽层，提高了多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料的电阻。此外，吸附氧数量的增加也导致电子耗尽层的厚度增加，甲醛分子和氧分子很容易附着在材料表面和 n-n 异质结区域^[155]，从而改善了多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器的气敏响应。此外，根据 Scherer 公式，多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料平均晶粒尺寸仅为 24.1 nm。小尺寸意味着大量原子变成了表面原子，增加了氧化物和被检测气体之间发生表面反应的可能性。此外，基于势垒变化的多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器深受传感材料表面吸附氧的量和类型的影响。XPS O 1s 光谱表明多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器的 O_c 和 O_v 相对百分比含量高于纯 ZnO 微米球传感器，氧分子的快速分解速率导致多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料表面氧空位浓度的增加，

从而加速了氧物种与甲醛分子之间的反应速率，提高了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器内阻的转化率。此外， ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 之间的电子相互作用的协同效应也有利于提高传感性能。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料由表面粗糙的纳米颗粒组装而成的多孔球状微观结构更有利于促进气体分子在表面和结构内的转移速率，显示出更高的可用吸附面积、丰富的孔隙率和更大的孔径，这可以诱导更多可用的反应活性位点，这些位点可以接受更多的氧分子，促进气体分子的快速扩散，并允许气体分子在多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料表面甚至内部结构上更深入地渗透。因此，改善了用于接受气体分子的微观结构表面。此外，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料具有更大的比表面积 ($9.039 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和更高的孔隙率 (30.1 %)，为在表面或结构内容纳额外的氧物种和目标气体提供了更多的活性位点。总体而言，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器具有定性定量检测甲醛气体的优异表现。

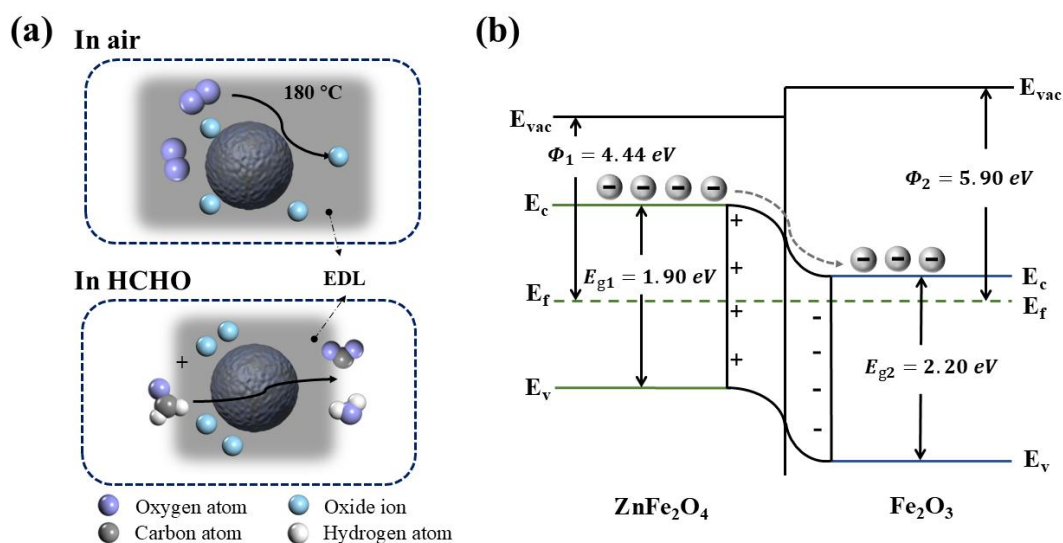


图 4-15 多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料：(a) 在空气和甲醛中的传感机理图；(b) 能带结构示意图

4.4 本章小结

通过简单的水热法和煅烧法处理，成功合成了多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球，球状微观结构由均匀纳米颗粒组成。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器能在较低的最佳工作温度 (180 °C) 下检测甲醛气体，远远低于纯 ZnO 微米球传感器的最佳工作温度 (220 °C)。传感测试显示，多孔

ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器对 100 ppm 甲醛气体的响应值更高(43.0), 高于纯 ZnO 微米球传感器的响应值 (29)。与纯 ZnO 微米球传感器相比, 响应时间和恢复时间极大缩短, 分别为 13 s 和 12 s。最低检测限为 37.04 ppb。由纳米颗粒组成的多孔球状微观结构具有更大的比表面积 (9.039 m² g⁻¹) 和更大的孔隙率 (30.1 %), 为气体扩散和电子传输提供了充足的空间。在界面处创建 n-n 异质结有助于减少势垒, 从而提高传感性能。独特的 n-n 异质结、多孔微米球状结构以及 ZnFe₂O₄ 和 Fe₂O₃ 之间的协同催化作用使多孔 ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ 微米球复合材料传感器具有更加出色的甲醛传感性能。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文选择以锌基氧化物复合材料作为 MOS 气体传感器的气敏材料, 针对纯金属氧化物半导体气体传感器工作温度高、灵敏度低和选择性不高的问题, 制备具有特殊形貌的锌基氧化物复合材料。通过简单的水热法、硫化法以及煅烧法分别合成 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三种复合材料。利用多种表征仪器如 XRD、XPS、SEM、BET、TEM 等进行材料表征, 并通过气敏测试系统完成了对所制备的气体传感器的参数测定。主要结论如下:

(1) 通过水热法、硫化法和煅烧法制备了不同 Zn/Mn 比的多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料。对多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器进行了气敏测试, 得到多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器对 100 ppm 三乙胺的最高响应为 239.6, 约为纯 ZnO ($\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -0) 微米球传感器 (165.9) 的 1.44 倍。响应时间和恢复时间分别为 13.5 s 和 19 s, 最佳工作温度为 160 °C。在 12 种 100 ppm 的不同气体测试中, 多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器对三乙胺的选择性最高, 并且最低检测限低至 2.29 ppb。此外, 多孔 $\text{ZnO/Mn}_2\text{O}_3$ -10 微米球复合材料传感器在循环和长期测试中表现出优异的响应可重现性和电阻稳定性。优异的传感行为与界面处 p-n 异质结的形成、更高比例的化学吸附氧和空位氧相对百分比、更大的比表面积以及多孔球状结构有关。多孔微结构可以促进气体分子的扩散速率和整个传感材料中的电子转移。此外, 界面处 p-n 异质结的形成为气敏反应提供了更多的化学活性位点。

(2) 通过水热法、硫化法和煅烧法合成了由均匀纳米片自组装形成的多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料。同时利用水热法和煅烧法制备了纯 SnO_2 微米花。多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器在最佳工作温度 (140 °C) 下对 100 ppm 甲醛的响应为 289, 响应值是纯 SnO_2 微米花气体传感器 (28) 的 9.7 倍。响应时间和恢复时间分别为 12 s 和 16 s, 短于纯 SnO_2 微米花传感器响应时间 (13 s) 和恢复时间 (18 s), 表明多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器对甲醛气体的检测速度更快。对甲醛的最低检测限为 19.95 ppb。此外, 传感器在 37 天的周

期内也表现出优异的可重复性和稳定性。与纯 SnO_2 微米花传感器相比，多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料具有丰富的异质结、更大的比表面积 ($13.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 的综合优势，这有助于多孔 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 微米花复合材料传感器具有优异的传感性能。

(3) 通过水热法和煅烧法合成了由纳米颗粒组装而成的多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料和纯 ZnO 微米球。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在对 12 种不同浓度有毒有害气体的气敏测试中，对甲醛表现出更高的传感性能。在最佳工作温度 (180°C) 下，其响应值较高，为 43.8，高于纯 ZnO 微米球传感器的响应值 (220°C , 29)。相比于纯 ZnO 微米球传感器的响应时间 (22 s) 和恢复时间 (15 s)，多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器的响应时间和恢复时间极大缩短，分别为 13 s 和 12 s。同时，对甲醛气体的最低检测限为 37.07 ppb。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器在 7 次循环测试和长达 37 天的测试中表现出优异的可重复性和稳定性。此外，在不同的相对湿度条件下对多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器进行了测试。多孔 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微米球复合材料传感器气敏性能的改善归因于丰富的 n-n 异质结、 ZnFe_2O_4 和 Fe_2O_3 之间的协同催化作用以及丰富的活性点位。

5.2 展望

作为环境监测、工业安全和医疗诊断等领域的重要传感元件，气体传感器领域成为市场不可分割的一部分。锌基氧化物复合材料气体传感器凭借其高灵敏度、低成本、高稳定性等特点，近年来备受研究人员的关注。然而，现有研究在选择性、低温响应及复杂环境适应性等方面仍面临挑战。未来，本研究有望通过纳米结构调控、掺杂与复合功能化、缺陷工程、低功耗与智能化集成及多学科交叉创新等方向实现突破，不断进行锌基氧化物复合材料的设计与性能优化，采用绿色合成工艺减少制备过程中的能源消耗与环境污染，推动传感器技术的生态友好化转型。通过材料科学、微电子技术与人工智能的深度融合，实现高精度、低功耗、智能化的新一代气体传感系统，为环境污染防控、工业过程监控及健康管理提供强有力的技术支撑。然而，如何平衡性能提升与规模化生产成本，仍是产学研协同攻关的关键课题。这一领域的持续突破，不仅将推动传感技术的革新，更将为构建智慧化、可持续的社会生态系统注入新动能。

参考文献

- [1] Ding J B, Qiao J L, Zheng Z C, et al. Assembling MOF on CNTs into 0D-1D heterostructures for enhanced volatile organic compounds detection [J]. *Talanta*, 2025, 285: 12744.
- [2] Zhang H P, Zhao Z H, Chen C, et al. PtRu nanoalloys decorated In_2O_3 nanoparticles: Gas sensing performance, mechanism study and machine learning-assisted discrimination of multiple volatile organic compounds [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2025, 425: 136973.
- [3] Wang T Z, Guan N C, Jiao L W, et al. UV-promoted carrier transfer regulation of PbS quantum dots modified ZnO for ultra-high response detection of ppb-level triethylamine [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 684: 161947.
- [4] Guo Y Y, Zheng X H, Bo L B, et al. UV-activated gas sensor based on ordered mesoporous ZnO-TiO₂ heterogeneous composites for trace NO₂ detection at room temperature [J]. *Talanta*, 2025, 285: 127415.
- [5] Fu Q T, Yu H X, Yang M R, et al. In situ growth of Ag-loaded hierarchical NiO microspheres for enhanced H₂S-sensing performance and the sensing mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 685: 162033.
- [6] Singh S, Sajana S, Varma P, et al. Metal oxide-based gas sensor array for VOCs determination in complex mixtures using machine learning [J]. *Microchimica Acta*, 2024, 191: 194.
- [7] Zhang S M, Zhang H, Yao H Y, et al. Recent advances in metal oxide semiconductor heterojunctions for the detection of volatile organic compounds [J]. *Chemosensors*, 2024, 12(12) : 244.
- [8] Seiyama T, Kato A, Fujiishi K, et al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films [J]. *Analytical Chemistry*, 1962, 34(11): 1502-1503.
- [9] Bolli E, Bellucci A, Mastellone M, et al. Engineered SnO₂-based thin films for efficient CO₂ gas sensing at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 683(Part A): 161795.
- [10] Zhang D X, Wood G S, Tsiamis A, et al. Integration of ZnO nanowires with coupled resonators for ammonia gas detection [J]. *Ieee Sensors Journal*, 2025, 25(1): 333-342.
- [11] Chen X X, Huang S Y, Zhang Z Y, et al. In-situ growth of CuO nanorods on sensing electrodes and their gas sensing properties of VOCs [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(23): 49915-49922.
- [12] Paliwal A, Sharma A, Tomar M, et al. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 250: 679-685.
- [13] Yurchenko O, Diehle P, Altmann F, et al. Co₃O₄-based materials as potential catalysts for methane detection in catalytic gas sensors [J]. *Sensors*, 2024, 24(8): 2599.
- [14] Gao F Z, Liang J X, Fan F Y, et al. Low-cost and high-stable C-SiO₂-PTFE

- gas diffusion membrane for ultrafast electrochemical NO₂ sensor [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2025, 425: 136997.
- [15] Miura N, Sato T, Anggraini S A, etc. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors [J]. *Ionics*, 2014, 20: 901-925.
- [16] Alam M W, Sharma A, Sharma A, et al. VOC detection with zinc oxide gas sensors: A review of fabrication, performance, and emerging applications [J]. *Electroanalysis*, 2024(1): e202400246.
- [17] Turlybekuly A, Shynybekov Y, Soltabayev B, et al. The cross-sensitivity of chemiresistive gas sensors: Nature, methods, and peculiarities: A systematic review [J]. *Acs Sensors*, 2024, 9(12): 6358-6371.
- [18] Er I K, Uysal S, Ates A, et al. ZnO/SnO₂ based composite heterostructure for NO₂ gas sensing properties [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(1): 623-635.
- [19] Verissimo M I S. A critical review of the analytical performance of the most recent MOS-based gas sensors for indoor air quality monitoring of WHO priority pollutants [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 178: 117813.
- [20] Li J Y, Na E T, Liang X D, et al. Surface oxygen chemistry of metal oxide semiconductors for gas-sensing applications [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(24): 8602-8626.
- [21] Srivastava S, Pandey N K, Verma V, et al. Development of highly sensitive SnO₂@ZnO based chemiresistor for Ammonia sensing [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 313: 128775.
- [22] Frances B R, Prasanna H S, Balamurugan D, et al. Ag functionalized CuO nanograins for highly selective and sensitive ethanol detection [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1013: 178536.
- [23] Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, et al. Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles [J]. *Nano letters*, 2005, 5(4): 667-673.
- [24] Jadhav S A, Lokhande S D, Umadevi G, et al. Synthesis of Mg doped ZnO cauli-flower nanostructures using chemical spray and its investigation for ammonia gas sensing at room temperature [J]. *Talanta*, 2025, 285: 127403.
- [25] Liu N, Bu W Y, Zhou Y, et al. Hetero-interface Enabled highly responsive acetone Gas sensor based on MOF-derived Co₃O₄/In₂O₃ composite [J]. *Vacuum*, 2025, 233: 113974.
- [26] Zhang Z W, Ma J W, Hou W X, et al. Amorphous metal-organic frameworks-derived In₂O₃ microstructures with abundant oxygen vacancies for superior chlorine gas sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2025, 426: 137072.
- [27] Fang J, Wang W, Fan Y Z, et al. Tin oxide nanoparticles anchored on ordered mesoporous carbon for efficient acetone sensing [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2025, 425: 136957.
- [28] Ren H B, Pan H, Song G, et al. Facile synthesis of porous Au-decorated SnO₂ microflowers with abundant oxygen vacancies for trace VOCs detection [J]. *Micro and Nanostructures*, 2024, 193: 207921.

- [29] Li C, Tao R, Hou J Q, et al. High-performance ammonia QCM sensor based on SnO₂ quantum dots/Ti₃C₂T_x MXene composites at room temperature [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(22): 1835.
- [30] Pal A, Sharma D, Tripathi P, et al. Ti₃C₂T_x MXene functionalized via boron doped MoS₂ quantum dots: A synergy of heterojunctions and doping effect enabling ultrasensitive SO₂ detection at room temperature [J]. *Small*, 2024, 21(5): 2409025.
- [31] Pu M, Peng R J, Yuan J H, et al. One-dimensional Mo₆S₆ nanowire for potential application in gas sensing [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2025, 188: 109239.
- [32] Zhou L J, Niu C, Wang T, et al. TiO₂ nanosphere/MoSe₂ nanosheet-based heterojunction gas sensor for high-sensitivity sulfur dioxide detection [J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(1): 25.
- [33] Xie Y, Zhang Z, Meng F Y, et al. Strategies and challenges for improving the performance of two-dimensional materials-based gas sensors [J]. *Advances in Physics-X*, 2024, 9(1): 2288353.
- [34] Lu J, Zhu J J, Wang Y J, et al. SnO₂ nanosheet with N-doped graphene layer coating as a highly sensitive material to formaldehyde gas at ppb level [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2025, 36(1): 13.
- [35] Bi Y B, Cui Z C, Zhao Y, et al. Ultrafast ppb-level triethylamine detection sensor based on self-assembled hierarchical structures of Ag/WO₃ nanoflowers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1013: 178540.
- [36] Liu Y, Ji H Y, Yuan Z Y, et al. Hierarchical ultra-thin porous Co₃O₄ nanosheets derived from mixed phase α - and β -Co(OH)₂ for high sensitivity and ppb-level acetone sensing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155358.
- [37] Kong D L, Hong B, Xu J C, et al. P-n heterojunction construction and interfacial interaction mechanism: NiO/In₂O₃ formaldehyde gas sensors with excellent sensitivity and selectivity [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 688: 162442.
- [38] Meng D, Ma L, Zhang L, et al. Oxygen vacancy and interface effect dual modulation of SnS₂/SnO₂ heterojunction for boosting formaldehyde detection at low temperature [J]. *Talanta*, 2025, 286: 127586.
- [39] Sun S P, Li X L, Sun Y H, et al. Fabrication of TeNT/TeO₂ heterojunction based sensor for ultrasensitive detection of NO₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 487: 137229.
- [40] Phuoc P H, Viet N N, Chien N V, et al. Nature of gas-sensing n-n heterojunctions designed in α -Fe₂O₃-CuFe₂O₄ composite nanofibers: A key role of oxygen vacancies [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2025, 427: 137213.
- [41] Ren H B, Wan J, Pan H, et al. Facile synthesis of porous SnO₂@CuO nanosheets with highly sensitive performance of VOCs [J]. *Materials Research Bulletin*, 2025, 185: 113313.
- [42] Meng F L, Li M W, Zhang R Z, et al. Room temperature n-butanol detection by Ag-modified In₂O₃ gas sensor with UV excitation [J]. *Ceramics*

- International, 2025, 51(2): 1764-1773.
- [43] Li X D, Zhang H Y, Chen C, et al. Preparation and mechanism study of ZnO ammonia gas sensor based on precious metal nanoparticles (AuNPs, AgNPs) modification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177613.
 - [44] Wang W, Han J, Liu C X, et al. An isopropanol sensor based on MOF-derived NiO/NiCo_xFe_{2-x}O₄ porous nanocube with improved response and selectivity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 933: 167734.
 - [45] Lin W T, Tsai R Y, Chen H L, et al. Probabilistic prediction models and influence factors of indoor formaldehyde and VOC levels in newly renovated houses [J]. Atmosphere, 2022, 13(5) : 675.
 - [46] Li S, Zhang Y C, Han L, et al. Hierarchical kiwifruit-like ZnO/ZnFe₂O₄ heterostructure for high-sensitive triethylamine gaseous sensor [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2021, 344: 130251.
 - [47] Ponnusamy K M, Ghuge R S, Raveendran N, et al. Vertical MoS₂ nanosheets via space-confined CVD for room temperature photo-enhanced highly selective triethylamine sensing [J]. Acs Applied Nano Materials, 2024, 7(6): 6691-6703.
 - [48] Li F, Zeng Z Q, Wu M Y, et al. Room-temperature triethylamine sensing of a chemiresistive sensor based on Sm-doped SnS₂/ZnS hierarchical microspheres [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(32): 15701-15711.
 - [49] Wang F, Zhong H R, Chen Z L, et al. Porous 2D CuO nanosheets for efficient triethylamine detection at low temperature [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(2) : 107392.
 - [50] Li C, Song B Y, Lv M S, et al. Highly sensitive and selective nitric oxide sensor based on biomorphic ZnO microtubes with dual-defects assistance at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446(Part 1): 136846.
 - [51] Cao E S, Wu L J, Zhang Y J, et al. Hydrothermal synthesis of cubic-rhombohedral-In₂O₃ microspheres with superior acetone sensing performance [J]. Applied Surface Science, 2023, 613: 156045.
 - [52] Li C Y, Choi P G, Masuda Y. Large-lateral-area SnO₂ nanosheets with a loose structure for high-performance acetone sensor at the ppt level [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 455: 131592.
 - [53] Ananthi S, Kavitha M, Balamurugan A, et al. Synthesis, analysis and characterization of camellia sinensis mediated synthesis of NiO nanoparticles for ethanol gas sensor applications [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2023, 387: 133742.
 - [54] Cheng L Y, Li Y W, Sun G, et al. Modification of Bi₂O₃ on ZnO porous nanosheets-assembled architecture for ultrafast detection of TEA with high sensitivity [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2023, 376(Part B): 132986.
 - [55] Marikutsa A, Novikova A, Rumyantseva M, et al. Comparison of Au-functionalized semiconductor metal oxides in sensitivity to VOC [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2021, 326: 128980.
 - [56] Ajjaq A, Bulut F, Ozturk O, et al. Advanced NH₃ detection by 1D

- nanostructured La:ZnO sensors with novel intrinsic p-n shifting and ultrahigh baseline stability [J]. *Acs Sensors*, 2024, 9(2): 895-911.
- [57] Abdelkarem K, Saad R, El Sayed A M, et al. Design of high-sensitivity La-doped ZnO sensors for CO₂ gas detection at room temperature [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1) : 18398.
- [58] Xiao D K, Wang Y, Zhang D X, et al. CuO/ZnO hollow nanocages derived from metal-organic frameworks for ultra-high and rapid response H₂S gas sensor [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9): 15767-15779.
- [59] Wang G D, Chen T Y, Guo L L, et al. Chemiresistive n-butanol gas sensors based on Co₃O₄@ZnO hollow-sphere-array thin films prepared by template-assisted magnetron sputtering [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2024, 413: 135862.
- [60] Kim J Y, Mirzaei A, Kim J H. Effect of ZnO thickness on gas sensing behavior of WS₂-ZnO p-n heterojunction nanosheets towards reducing gases [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 984: 173967.
- [61] Wang T, Ma H L, Jiang W K, et al. Type discrimination and concentration prediction towards ethanol using a machine learning-enhanced gas sensor array with different morphology-tuning characteristics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(41): 23933-23944.
- [62] Chen K, Zhou Y, Wang B Y, et al. Pt nanoparticles stabilized within MOF derivative on inverse opal ZnO for acetone prediction [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 396: 134570.
- [63] Dong H D, Zhao J P, Peng M X, et al. Pd promoted oxygen species activation of ZnO nanosheets for enhanced hydrogen sensing performance and its DFT investigation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 177: 112881.
- [64] Bai M J, Chen M, Li X, et al. One-step CVD growth of ZnO nanorod/SnO₂ film heterojunction for NO₂ gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 373: 132738.
- [65] Soltabayev B, Ajjaq A, Yergaliuly G, et al. Ultrasensitive nitric oxide gas sensors based on Ti-doped ZnO nanofilms prepared by RF magnetron sputtering system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 953: 170125.
- [66] Huang T H, Li P Y, Yang J B, et al. Vertical channel metal-oxide clusters as sensitive NO₂ sensor with modulated response at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 354: 131222.
- [67] Wang L, Ma S Y, Li J P, et al. Mo-doped SnO₂ nanotubes sensor with abundant oxygen vacancies for ethanol detection [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2021, 347: 130642.
- [68] Zhang J L, Ma S Y, Wang B J, et al. Hydrothermal synthesis of SnO₂-CuO composite nanoparticles as a fast-response ethanol gas sensor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161299.
- [69] Karbak M, Baazizi M, Sayah S, et al. Unraveling high-performance oxygen-deficient amorphous manganese oxide as the cathode for advanced zinc ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 2634-2640.

- [70] Wu R, Liu T, Chen X T, et al. Shape-controlled multi-dimensional $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ p-n heterojunction for triethylamine detection [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170527.
- [71] Cestaro R, Philippe L, Serrà A, et al. Electrodeposited manganese oxides as efficient photocatalyst for the degradation of tetracycline antibiotics pollutant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142202.
- [72] Liu S F, Luo C, Ye L T, et al. Oxygen vacancy engineering of porous single-crystalline manganese oxides for boosting pseudocapacitance [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84(Part A): 110863.
- [73] Li J, Zhang Q P, Yuan H, et al. Chemically synthesized (Ag, Mn_2O_3)-coddecorated ZnO nanoparticles for achieving superior visible light-induced photodegradation and enhanced gas sensing activity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(25): 13797-13807.
- [74] Wu G D, Jiang Y W, Niu Y M, et al. Atmosphere-dependent strong metal-support interactions in Au/ZnO catalysts and their overlayer permeability [J]. *Acs Catalysis*, 2024, 14(11): 8767-8775.
- [75] Suo R B, Xie L J, Liao J S, et al. Enhanced charge separation in a PAN/ZnO nanocomposite for promoted photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2024, 7(14): 5668-5678.
- [76] Pan T T, Bai S J, Zhang X S, et al. In-depth understanding of the oxidative compatibility of volatile organic compounds with Mn_2O_3 and Pt-loaded catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(21): 9381-9392.
- [77] Jiang B, Zhou T T, Zhang L, et al. Separated detection of ethanol and acetone based on SnO_2 -ZnO gas sensor with improved humidity tolerance [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 393: 134257.
- [78] Sun Y, Fan H, Zhu S, et al. Nitrogen-doped ZnO microspheres with a yolk-shell structure for high sensing response of triethylamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 389: 133882.
- [79] Wang W, Wang Q, Fan Y, et al. MOF-derived ZnO nanocage decorated with Nd_2O_3 nanorods for high-performance triethylamine sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 389: 133877.
- [80] Zhang S, Song P, Wang Q, et al. Ultra-sensitive triethylamine gas sensor based on ZnO/ MoO_3 heterostructures with ppb level detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 379: 133239.
- [81] Liu F, Chen X, Wang X, et al. Fabrication of 1D Zn_2SnO_4 nanowire and 2D ZnO nanosheet hybrid hierarchical structures for use in triethylamine gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 291: 155-163.
- [82] Ma Q, Chu S, Li H, et al. Flower-like $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterostructure with accelerated multi-orientation electron transport mechanism for superior triethylamine detection [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 151074.
- [83] Xu X, Wang X, Liu W, et al. Triethylamine gas sensors based on BiOBr microflowers decorated with ZnO nanocrystals [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(10): 15837-15846.
- [84] Yang T, Gu K, Zhu M, et al. ZnO- SnO_2 heterojunction nanobelts: Synthesis

- and ultraviolet light irradiation to improve the triethylamine sensing properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 279: 410-417.
- [85] Xu X, Wang S, Liu W, et al. An excellent triethylamine (TEA) sensor based on unique hierarchical MoS₂/ZnO composites composed of porous microspheres and nanosheets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129616.
- [86] Zhang Z, Wu R, Chen X, et al. Enhancement of TEA gas-sensitive properties by Mn₂O₃@In₂O₃ core-shell structured p-n heterojunction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173340.
- [87] Yue Q, Liu T, Mu Y, et al. Highly responsive and swift recovery triethylamine gas sensor based on NiCo₂O₄-ZnO p-n heterojunction [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2024, 410: 135666.
- [88] Dong J Y, Liu H Y, Sun C X, et al. Low-temperature and high-efficient detection of triethylamine based on Pt/PtO₂ loaded WO₃ gas sensors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966: 171642.
- [89] Hai H V, Cuong N D, Mai H D, et al. Superior detection and classification of ethanol and acetone using 3D ultra-porous γ -Fe₂O₃ nanocubes-based sensor [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 362: 131737.
- [90] Lim Y M, Swamy V, Ramakrishnan N, et al. Volatile organic compounds (VOCs) in wastewater: Recent advances in detection and quantification [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 195: 109537.
- [91] Rezaie N, Pallozzi E, Ciccioli P, et al. Temperature dependence of emission of volatile organic compounds (VOC) from litters collected in two Mediterranean ecosystems determined before the flaming phase of biomass burning [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 338: 122703.
- [92] Chao J, Zhang K, Meng D, et al. Au modified SnO₂ submicron flowers sensor for efficient detection of formaldehyde and its application in detection of green vegetables [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 168: 112481.
- [93] Zhu X, Zhang X, Chang X, et al. Metal-organic framework-derived porous SnO₂ nanosheets with grain sizes comparable to Debye length for formaldehyde detection with high response and low detection limit [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 347: 130599.
- [94] Teng D, Zheng W, Wu L, et al. Smart manufacturing of ZIF-8 photonic crystals: Catalytic formaldehyde degradation and colorful eco-friendly coatings [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153527.
- [95] Kangarlou M B, Fatemi F, Dehdashti A, et al. Occupational health risk assessment of airborne formaldehyde in medical laboratories [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(17): 50392-50401.
- [96] Lou C, Lei G, Liu X, et al. Design and optimization strategies of metal oxide semiconductor nanostructures for advanced formaldehyde sensors [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 452: 214280.
- [97] Gao Y, Wang X, Zhang Z, et al. Synthesis of ZnO nanosheets @In₂O₃ hollow micro-rods heterostructures for enhanced ethanol gas sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 404: 135271.
- [98] Kalaivani T, Anilkumar P, Jasmin J, et al. A study on microstructural, optical,

- vibrational, and morphological features of TiO_2 nanoparticles for ethanol sensor application [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 161: 112061.
- [99] Zhang Y, Xie Q, Lyu L, et al. Nanostructured SnO_2 thin films based on a convenient chemical deposition for sensitive detection of ethanol [J]. *Acs Omega*, 2024, 9(14): 16055-16062.
 - [100] Chiu Y C, Deb M, Liu P T, et al. Sputtered ultrathin WO_3 for realizing room-temperature high-sensitive NO_2 gas sensors [J]. *Acs Applied Electronic Materials*, 2023, 5(11): 5831-5840.
 - [101] Bu W, Zhou Y, Huang D, et al. Ppb-level unsymmetrical dimethylhydrazine detection based on In_2O_3 hollow microspheres with Nd doping [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 472: 134508.
 - [102] Zhang M, Lv X, Wang T, et al. CuO-based gas sensor decorated by polyoxometalates electron acceptors: From constructing heterostructure to improved sensitivity and fast response for ethanol detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 415: 136016.
 - [103] Wang T, Xing Q, Zhai R X, et al. Defect engineering for SnO_2 improves NO_2 gas sensitivity by plasma spraying [J]. *Acs Sensors*, 2024, 9(6): 3178-3186.
 - [104] Zong S F, Zhang Y, Cao J L, et al. Hydrothermal synthesis of SnO_2 with different morphologies as sensing materials for HCHO detection [J]. *Langmuir*, 2024, 40(20): 10814-10824.
 - [105] Lee J, Kim Y J, Lee W. Synergetic crystal phases of SnO_2/NiO heterostructure in an interconnected morphology for chemiresistive formaldehyde sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 404: 135257.
 - [106] Yan Z R, Zhang Y F, Pan Y W, et al. Preparation of gas sensors by hollow SnO_2 electrospun nanofibers [J]. *Ieee Sensors Journal*, 2023, 23(9): 9103-9109.
 - [107] Cai H J, Luo N, Hu Q M, et al. Multishell SnO_2 hollow microspheres loaded with bimetal PdPt nanoparticles for ultrasensitive and rapid formaldehyde MEMS sensors [J]. *Acs Sensors*, 2022, 7(5): 1484-1494.
 - [108] Zhu X, Li J, Chang X, et al. Room temperature gas sensors for NH_3 detection based on SnO_2 films and lamellar-structured $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene heterojunction nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 660: 159976.
 - [109] Mohapatra L, Kushwaha A K. Effect of the seed layer on the growth and charge transfer behavior of Zn_2SnO_4 nanorods in photoelectrochemical water splitting [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(8): 2279-2286.
 - [110] Gao Y, Zhang Q, Mao R, et al. Superior ethanol sensing performance by in-situ construction of porous $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CdSnO}_3$ nanocubes n-n heterostructure [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 419: 136397.
 - [111] Yuan Z, Sui Y, Guo F, et al. Smooth-surface octahedral Zn_2SnO_4 sensitized by carbon quantum dot for enhanced triethylamine detection [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(10): 17372-17379.
 - [112] Amani-Ghadim A R, Arefi-Oskoui S, Karimi A, et al. Fabrication of visible-light-driven photocatalysts based on Nd-doped Zn_2SnO_4

- semiconductor and carbonous nanomaterials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 934: 167837.
- [113] Liu X H, Zhang Y, Chen M, et al. Area-Scalable Zn_2SnO_4 electron transport layer for highly efficient and stable perovskite solar modules [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23297-23306.
 - [114] Zhang Y, Liu Y, Wang L, et al. A mixed-potential type NH_3 sensors based on spinel Zn_2SnO_4 sensing electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132154.
 - [115] Li Y D, Yuan Z Y, Meng F L, et al. Gas Sensor Based on $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ Nanocubes for Rapid N-Propanol Detection [J]. *Ieee transactions on instrumentation and measurement*, 2022, 71: 9512108.
 - [116] Dupin J-C, Gonbeau D, Vinatier P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(6): 1319-1324.
 - [117] Liu J J, Zhang L Y, Fan J J, et al. Triethylamine gas sensor based on Pt-functionalized hierarchical ZnO microspheres [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2021, 331: 129425.
 - [118] Huang J Y, Liang H, Ye J X, et al. Ultrasensitive formaldehyde gas sensor based on Au-loaded ZnO nanorod arrays at low temperature [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2021, 346: 130568.
 - [119] Choi M S, Kim M Y, Mirzaei A, et al. Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150910.
 - [120] Sun C X, Liu H Y, Shao J K, et al. Au-loaded $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ nanosheets for fast response and highly sensitive TEA gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 376(Part A): 132951.
 - [121] Wang X, Han W J, Yang J Q, et al. Conductometric ppb-level triethylamine sensor based on macroporous $\text{WO}_3\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$ heterostructures functionalized with carbon layers and PdO nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 361: 131707.
 - [122] Liu F, Chu X, Dong Y, et al. Acetone gas sensors based on graphene- ZnFe_2O_4 composite prepared by solvothermal method [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 469-474.
 - [123] Lu J, Xie Y M, Luo F L, et al. Heterostructures of mesoporous hollow $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ microboxes for high-performance acetone sensors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 155788.
 - [124] Wicaksono W P, Fadilla N I, Zamar A A, et al. Formaldehyde electrochemical sensor using graphite paste-modified green synthesized zinc oxide nanoparticles [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 143: 109729.
 - [125] Huang J, Liang H, Ye J, et al. Ultrasensitive formaldehyde gas sensor based on Au-loaded ZnO nanorod arrays at low temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130568.
 - [126] Li Y S, Tseng W L, Lu C Y. Determination of formaldehyde in the daily living environment using membrane-enhanced water plug coupled extraction

- following peptide-based greener reaction derivatization [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 186: 108357.
- [127] Xiang C, Chen T, Zhao Y, et al. Facile hydrothermal synthesis of SnO_2 nanoflowers for low-concentration formaldehyde detection [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(13): 2133.
- [128] Liu H W, Dong Y, Liu L L. A facile polymer-pyrolysis preparation of submicrometer CoMoO_4 as an electrode of lithium ion batteries and supercapacitors [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 11840-11847.
- [129] Wen Z, Ren H, Li D, et al. A highly efficient acetone gas sensor based on 2D porous ZnFe_2O_4 nanosheets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 379: 133287.
- [130] Sharma B, Karuppasamy K, Vikraman D, et al. Porous, 3D-hierarchical $\alpha\text{-NiMoO}_4$ rectangular nanosheets for selective conductometric ethanol gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 347: 130615.
- [131] Kim S H, Yun K S. Room-temperature hydrogen gas sensor composed of palladium thin film deposited on NiCo_2O_4 nanoneedle forest [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 376: 132958.
- [132] Li X, Zhang Y, Cheng Y, et al. MOF-derived porous hierarchical ZnCo_2O_4 microflowers for enhanced performance gas sensor [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7, Part A): 9214-9224.
- [133] Wang D, Xiao P, Gu K, et al. MOF-derived polyhedral $\text{NiMoO}_4@\text{NiO}$ p-p heterostructure as an effective bridge for regulating carriers enhanced sensitivity and selectivity to trimethylamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 343: 130115.
- [134] Munusami V, Arutselvan K, Vadivel S. Development of high sensitivity LPG and NO_2 gas sensor based ZnGa_2O_4 /graphene nanoplates hybrid structure - A novel approach [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 111: 108167.
- [135] Guo W, Huang L, Zhao B, et al. Synthesis of the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnSnO}_3$ nanocomposite and enhanced gas sensing performance to acetone [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130524.
- [136] Nemufulwi M I, Swart H C, Mdallalose W B, et al. Size-tunable ferromagnetic ZnFe_2O_4 nanoparticles and their ethanol detection capabilities [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144863.
- [137] Yadav R S, Kuřitka I, Vilcakova J, et al. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 87-99.
- [138] Venkataramaiah S, Venkatappa M M, Rangappa R, et al. Green fabricated bimetallic zinc ferrite nanoparticles mitigate oxidative stress-induced pathogenesis [J]. *Analytical Biochemistry*, 2025, 700: 115767.
- [139] Fu Y X, Qiu W, Huang H S, et al. Bimetal-organic framework-templated Zn-Fe-based transition metal oxide composites through heterostructure optimization to boost lithium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface*

- Science, 2025, 683: 507-520.
- [140] Liu C, Wang B, Wang T, et al. Enhanced gas sensing characteristics of the flower-like $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ microstructures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 902-909.
 - [141] Wang S C, Wang X H, Qiao G Q, et al. Core-double shell $\text{ZnO}@\text{In}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ hollow microspheres for superior ethanol gas sensing [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2021, 341: 130002.
 - [142] Xu Y, Zheng L, Yang C, et al. Chemiresistive sensors based on core-shell $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ nanorods designed by atomic layer deposition for n-butanol detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 310: 127846.
 - [143] Panda S S S, Gandhi S, Parne S R, et al. Facile hydrothermal synthesis of bio-inspired $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterostructure: Effect of microwave absorption properties [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 42: 103490.
 - [144] Li Y, Chen C, Sun Y, et al. Synthesis of $\text{ZnO}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ microflowers with enhanced performance in volatile organic compound detection [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2024, 377: 115690.
 - [145] Zhang Q Q, Ma S Y, Liu W W, et al. Significant butanol gas sensor based on unique Bi_2MoO_6 porous microspheres and ZnO nanosheets composite nanomaterials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 164877.
 - [146] Kong D L, Niu J Y, Hong B, et al. Ag-nanoparticles-anchored mesoporous In_2O_3 nanowires for ultrahigh sensitive formaldehyde gas sensors [J]. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2023, 291: 116394.
 - [147] Liu L, Liu C, Li S, et al. Honeycombed SnO_2 with ultra sensitive properties to H_2 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 893-897.
 - [148] Xia H, Zhang D, Sun Y, et al. Ultrasensitive H_2S Gas Sensor Based on SnO_2 Nanoparticles Modified WO_3 Nanocubes Heterojunction [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(22): 27031-27037.
 - [149] Ren H, Weng H, Huang J, et al. Synthesis of Au nanoparticle-modified porous TiO_2 nanospheres for detection of toxic volatile organic vapors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 919: 165843.
 - [150] Deng Z M, Zhang Y M, Xu D, et al. Ultrasensitive formaldehyde sensor based on SnO_2 with rich adsorbed oxygen derived from a metal organic framework [J]. *Acs Sensors*, 2022, 7(9): 2577-2588.
 - [151] Zhou Y, Wang J, Li X. Flexible room-temperature gas sensor based on poly (para-phenylene terephthalamide) fibers substrate coupled with composite $\text{NiO}@\text{CuO}$ sensing materials for ammonia detection [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13827-13834.
 - [152] Su P, Li W, Zhang J, et al. Chemiresistive gas sensor based on electrospun hollow SnO_2 nanotubes for detecting NO at the ppb level [J]. *Vacuum*, 2022, 199: 110961.
 - [153] Zhang J, Lu H, Yan C, et al. Fabrication of conductive graphene oxide- WO_3 composite nanofibers by electrospinning and their enhanced acetone gas sensing properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264:

128-138.

- [154] Sun L, Mo Q, Jia S, et al. rGO modified α -Fe₂O₃–ZnFe₂O₄ heterojunction for improving sensing performance of α -Fe₂O₃ to triethylamine [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(15): 26839-26848.
- [155] Mariammal R N, Ramachandran K, Renganathan B, et al. On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO₂ nanoparticles using fiber-optic sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 199-207.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文

- [1] N-doped carbon-coated TiN nanotube as a sulfur host for Li-S battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968, 172188. （导师第一作者，学生第二作者）
- [2] Facile synthesis of porous Au-decorated SnO₂ microflowers with abundant oxygen vacancies for trace VOCs detection. *Micro and Nanostructures*, 2024, 193, 207921. （导师第一作者，学生第二作者）
- [3] Porous nanosheets-assembled NiMoO₄-NiO microflowers for high-selectivity to NO₂. *Micro and Nanostructures*, 2025, 199, 208079. （导师第一作者，学生第二作者）
- [4] Template preparation of porous Pt-modified SnO₂ microflowers for high-response detection of VOCs. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170, 112601. （导师第一作者，学生第三作者）
- [5] Facile synthesis of porous SnO₂@CuO nanosheets with highly sensitive performance of VOCs. *Materials Research Bulletin*, 2025, 185, 113313. （导师第一作者，学生第三作者）
- [6] One-pot synthesis of hollow SnO₂/Zn₂SnO₄ microcubes assembled by nanosheets for enhanced formaldehyde sensing performance. *Ceramics International*, 2025, 51, 16343-16353. （导师第一作者，学生第三作者）

发明专利

- [1] 一种多孔微米球状 Mn₂O₃/ZnO 的 p-n 型异质结复合气敏材料及其制备方法和应用，发明专利，专利号：202410377993.8（实审中）

致谢

时光荏苒，转眼间我的硕士生涯已接近尾声。回首这段求学之路，我满怀感激之情。

首先，我要衷心感谢我的导师任海波。您的奋斗历程时常鼓舞着我，让我可以在这三年面对困难和悲伤的情绪时保持乐观和持续学习的状态。在您的悉心指导下，我得以在气体传感器领域不断探索，并最终完成了这篇论文。您渊博的学识、严谨的治学态度和精益求精的科研精神，将永远指引着我。

感谢实验室的师兄师姐、师弟师妹，感谢你们在科研道路上给予我的帮助和支持。感谢张梦雪同学，与你的讨论和交流让我受益匪浅，也让我在求学之路上感受到温暖。

感谢我的爸爸妈妈和姐姐，你们一直以来的关心和默默支持让我得以在压力难以排解时“柳暗花明又一村”，更是我前进的动力。

最后，我要感谢这个时代。2025 年，人工智能、元宇宙等新技术蓬勃发展，为我的研究提供了新的视角和工具。未来，我将继续努力，不断学习，加强自身知识素养，学习新技能，实现自己的小梦想，并为科技进步和社会发展贡献自己的力量。