

分类号: TB32

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210220109

钼酸盐微纳米材料的制备及其气敏性能研究

Preparation and study of micro/nano-size molybdate gas-
sensing materials

学生姓名: 陶思琦

指导教师: 孙宇峰 任海波

校外导师: 吴平

专 业: 材料与化工

研究方向 (领域): 功能材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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。

学位论文作者签名：陶恩琦

日期：2024 年 6 月 4 日

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 ☒。

学位论文作者签名：陶恩琦

日期：2024 年 6 月 4 日

指导教师签名：孙宇峰

日期：2024 年 6 月 4 日

钼酸盐微纳米材料的制备及其气敏性能研究

摘 要

信息时代快速发展的同时,环境也遭受着严重污染,人体健康受到威胁,气体检测成为了不可或缺的一部分。在性能和成本的综合考虑下人们研发金属氧化物半导体气体传感器。三氧化钼(MoO_3)是一种带隙较宽($E_g = 3.02 \text{ eV}$)的半导体材料,在气敏、储氢、光催化、电池等方面有超多应用。但目前有研究表明,纯 MoO_3 材料性能已不能满足当今需求,还需要进一步对其进行改性,而多金属氧化物由于其成分多样、良好的电子相关性和协同作用等优点具有较好的性能,所以设计合成双金属钼酸盐氧化物半导体材料,是提高敏感材料性能的有效途径之一。因此,对钼酸盐氧化物半导体材料的制备和性质研究已成为当今热点课题之一。本文以 MoO_3 材料为基底合成出三种具备高气敏性能的钼酸盐材料,即钼酸锌($\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$)、钼酸铜($\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$)、钼酸镉(CdMoO_4),并对 CdMoO_4 进行 Ag 纳米颗粒修饰。研究内容如下:

(1) 采用简单水热法结合煅烧工艺合成出交联纳米片组装的多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花。使用一系列技术对样品的形态、结构、组成和比表面积进行了表征。以 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花为传感材料制备气体传感器。当暴露于 100 ppm 乙醇时,与纯 MoO_3 纳米棒传感器(21.1)相比, $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 220°C 下表现出更强的响应(58.3),响应/恢

复时间更短（10 s/14 s）。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器暴露在 100 ppm 乙醇中 10 个循环，证明了其优异的稳定性和可重复性。优异的乙醇气敏性能归因于交联纳米片组装的多孔微花、更高的孔隙率、较大的比表面积、较高的 O_C 和 O_V 相对百分比以及氧化催化活化。这为气体分子的吸附提供丰富的活性位点，加快更多乙醇分子的氧化。多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花在检测乙醇气体方面具有巨大的潜力。

（2）通过水热法成功合成纳米片结构的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 。样品的形貌、结构和比表面积通过多种技术进行表征。以 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片和 MoO_3 纳米棒为传感材料分别制备了气体传感器，对目标气体进行气敏测试。实验发现当传感器暴露于 100 ppm 丙酮时， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 210 °C 下表现出 145.4 的超高响应，约是 MoO_3 传感器响应（2.5）的 60 倍，响应/恢复时间为 29.7 s/21.2 s。利用暴露在 100 ppm 丙酮的 10 次循环测试，证明了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器具有优异的循环稳定性。其优异的丙酮气敏性能归因于本身的多孔纳米片结构以及铜和钼两种金属元素之间的协同作用。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 比表面积大能提供丰富的活性位点让气体分子吸附，促进气体之间的氧化还原反应，使反应进行的更加彻底。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片对丙酮有优异的气敏性能，说明在未来丙酮气体的实际检测中有很大的潜力。

（3）利用一步水热法成功制备出八面体 CdMoO_4 材料，再用 Ag 纳米颗粒对其进行修饰。气敏性能测试证实了 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 传感器具有优异的气敏性能。与其他检测到的气体相比，它在 260 °C 时对 100 ppm 三乙胺气体表现出 140.1 的高响应值，并且响应/恢复时间更

短 (15 s/8 s)。三乙胺气体的检测限为 10.6 ppb。此外, 传感器出色的稳定性也得以证明。Ag 纳米颗粒修饰的八面体结构、高催化活性和电子敏化效应提高了气敏性能。钼存在多种价态, 更容易促进氧化还原反应, 同时钼酸盐具有吸附效应和催化活性。Ag@CdMoO₄ 传感器在检测三乙胺气体的准确、快速和高传感响应等方面有很好的发展优势。

关键词: 气体传感器, 钼酸盐, 双金属氧化物, 气敏性能, 传感机理

PREPARATION AND STUDY OF MICRO/NANO-SIZE MOLYBDATE GAS-SENSING MATERIALS

ABSTRACT

The rapid development of the information age has been accompanied by serious environment pollution and threats to human health, making gas detection an indispensable part of the process. Metal oxide semiconductor gas sensors have been developed under the consideration of performance and cost. Molybdenum trioxide (MoO_3), a semiconductor material with a wide bandgap ($E_g = 3.02 \text{ eV}$), has superb applications in gas sensors, hydrogen storage, photocatalysis, and batteries. However, at present, it has been shown that the performance of pure MoO_3 materials can no longer meet today's demands and further modification for the pure materials is needed, while polymetallic oxides have better performance due to their diverse compositions, good electronic correlations and synergistic effects, so the design and synthesis of bimetallic molybdate oxide semiconductor materials is one of the effective ways to improve the performance of sensing materials. Therefore, the study for preparation and properties of

molybdate oxide semiconductor materials has become one of the hot topics today. In this paper, three molybdate materials with high gas sensing properties were synthesized using the MoO_3 materials as the substrate, namely zinc molybdate ($\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$), copper molybdate ($\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$) and cadmium molybdate (CdMoO_4), and CdMoO_4 was modified with Ag nanoparticles. The research contents are as follows:

(1) Porous $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ microflowers assembled with cross-linked nanosheets were synthesized using a facile hydrothermal method combined with calcination. Compared to pure MoO_3 nanorod sensor (21.1), the $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ sensor exhibited a stronger response of 58.3 toward 100 ppm ethanol at 220 °C, with a shorter response/recovery times (10 s/14 s). The excellent stability and repeatability of the $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ sensors were also demonstrated. The detected limit for the ethanol vapor was as low as 29 ppb. The superior ethanol sensing properties were attributed to favorable porous microflowers assembled by cross-linked nanosheets, higher porosity, large specific surface area, higher relative percentage of the O_C and O_V , and oxidative catalytic activation. This was advantageous for providing abundant surface active sites for the adsorption of gas molecules, as well as accelerating the oxidation of more ethanol molecules between oxygen species and ethanol gas. This study provides practical application for detecting alcohol gases.

(2) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ with nanosheet structure was successfully synthesized

by a hydrothermal method. The morphology, structure and specific surface area of the samples were characterized by various techniques. Gas sensors were prepared using $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanosheets and MoO_3 nanorods as sensing materials, respectively, and gas sensing tests were performed on the target gases. It was found that when the sensors were exposed to 100 ppm acetone, the $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ sensors exhibited an ultra-high response of 145.4 at 210 °C, which was about 60 times higher than the response (2.5) of the MoO_3 sensors, with a response/recovery time of 29.7 s/21.2 s. A 10-cycle test exposure to 100 ppm acetone was utilized, which demonstrated that the $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ sensors have an excellent cycling stability. The excellent acetone sensing performance was attributed to the porous nanosheet structure and the synergistic effect between copper and molybdenum, which can provide abundant active sites for gas molecules to adsorb and promote the redox reaction on the sensing material surface so that the redox reactions can be carried out more thoroughly. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanosheets have excellent gas-sensing properties for acetone, indicating that they have great potential for the future detection of acetone gas.

(3) CdMoO_4 nano-octahedrons modified with Ag nanoparticles were successfully synthesized by a one-pot hydrothermal method. The CdMoO_4 nanostructures were modified by Ag nanoparticles. The tests of sensing-performances confirmed superior sensing-properties of the $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ sensor. Compared to other detected gases, it exhibited a highest response

value of 140.1 at 260 °C, and a shorter response/recovery times (15 s/8 s) for 100 ppm TEA gas. The detection limit for TEA gas was 10.6 ppb. Moreover, the excellent stability of the sensor was also finished. The nano-octahedrons, high catalytic activity, and electron sensitization effect of Ag NPs improved the gas-sensing performance. Molybdenum has a variety of valence states, which is easier to promote redox reaction, and molybdate has adsorption effect and catalytic activity. The Ag-decorated nano-octahedrons sensors have great potential for the accurate, fast, and high sensing response detection of TEA gas.

Tao Siqi (Materials Science and Engineering)

Supervised by Sun Yufeng and Ren Haibo

KEY WORDS: gas sensors, molybdate, bimetallic oxides, gas sensitivity, sensing mechanisms

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 气体传感器的分类.....	1
1.3 金属氧化物半导体气体传感器概述.....	4
1.3.1 性能参数.....	4
1.3.2 气敏机理.....	5
1.3.3 影响因素.....	7
1.4 钼酸盐在气体传感器领域的应用.....	10
1.4.1 MoO ₃ 材料介绍	10
1.4.2 钼酸盐气体传感器的应用.....	10
1.5 本文的选题依据以及主要研究内容.....	12
1.5.1 本文选题依据.....	12
1.5.2 本文研究内容.....	12
第 2 章 多孔 Zn ₃ Mo ₂ O ₉ 微米花对乙醇气体传感器的研究.....	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验部分.....	15
2.2.1 MoO ₃ 纳米棒的制备	15
2.2.2 多孔纳米片组装 Zn ₃ Mo ₂ O ₉ 微米花的合成.....	15
2.2.3 传感器的制备与气体测试.....	16
2.2.4 材料表征仪器.....	16
2.3 结果与讨论.....	17
2.3.1 传感材料表征.....	17
2.3.2 气敏性能测试.....	22
2.3.3 传感机理.....	29
2.4 本章小结.....	31
第 3 章 多孔 Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 纳米片对丙酮气体传感器的研究.....	32
3.1 引言.....	32
3.2 实验部分.....	33
3.2.1 实验试剂.....	33

3.2.2 MoO ₃ 纳米棒的制备	33
3.2.3 Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 纳米片的制备	33
3.2.4 传感器的制作与测试.....	34
3.3 结果与讨论.....	34
3.3.1 传感材料表征.....	34
3.3.2 气敏性能测试.....	39
3.3.3 传感机理.....	43
3.4 本章小结.....	44
第 4 章 八面体 Ag@CdMoO ₄ 对三乙胺气体传感器的研究	46
4.1 引言.....	46
4.2 实验.....	47
4.2.1 MoO ₃ 纳米棒的制备	47
4.2.2 八面体 CdMoO ₄ 的合成	47
4.2.3 八面体 Ag@CdMoO ₄ 的合成.....	47
4.2.4 传感器的制备与气体测试.....	47
4.3 结果与讨论.....	48
4.3.1 传感材料表征.....	48
4.3.2 气敏性能测试.....	53
4.3.3 传感机理.....	60
4.4 本章小结.....	62
第 5 章 结论与展望.....	63
5.1 结论.....	63
5.2 展望.....	64
参考文献.....	65
攻读硕士学位期间的科研成果.....	81
致谢.....	82

第 1 章 绪论

1.1 引言

在工业发展及人们生活水平上升的同时,大气环境受到了严重污染,而有效检测有害气体来预防危害的产生仍是一道难题。工业废气、天然气释放的氮氧化物、农业焚烧以及汽车尾气等一系列有害气体的排放都给环境和人体健康带来巨大危害^[1]。例如人们长期接触 1 ppm 以上浓度的 NO_2 就会引发呼吸道感染、肺部损伤、荨麻疹等^[2],若长时接触超过 3 ppm 的 NO_2 便会对人体带来无法逆转的伤害^[3]。此外,世界卫生组织(WHO)定 0.08 ppm 为甲醛浓度标准值^[4],国家职业安全与健康研究所(NIOSH)确定的最大允许暴露限值为 1 ppm,而长期接触浓度大于标准值的甲醛也会影响人体健康^[5]。另外,一些挥发性气体还可作为疾病的检测标志,及时检测到可在初期给予诊断,大大减少时间成本^[6]。因此,挥发性气体的快速检测在环境监测、排放控制、军事和公共安全、医疗诊断和室内空气质量控制等领域有着极其重要的应用^[7, 8]。基于环境保护和人体健康的需求提高,对挥发性气体检测的要求也随之升高。研究人员们利用气-液相色谱、傅里叶红外光谱、离子色谱等^[9, 10]多种手段来检测有毒有害气体。然而,这些方法都有共同的缺点:价格昂贵、检测周期长、样品处理复杂,这大大降低了在实际生活中的使用率。而金属氧化物半导体(MOS)气体传感器对气体有较好的检测性能,且此类传感器成本低,制作简易,实时监测、轻便易携带^[11, 12]。但目前气体传感器的性能还有待提升,这促使人们进一步研发性能更优异的传感器。因此,研发一种对挥发性气体具有低检测限、高灵敏度的气体传感器检测装置对改善空气质量有重大意义。

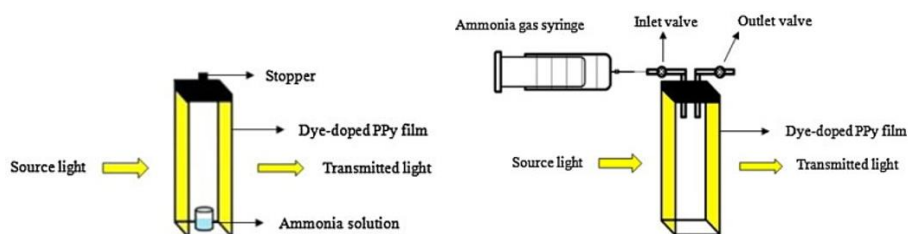
1.2 气体传感器的分类

为了监测环境污染和监督疾病发展情况,研究人员们开发了多种气体传感器,可根据其工作原理及气敏机理归类。如图 1-1 所示,主要可分为光学式、金属半导体式、催化燃烧式、固体电解质式、电化学式、声表面波式及其他类型^[13]。

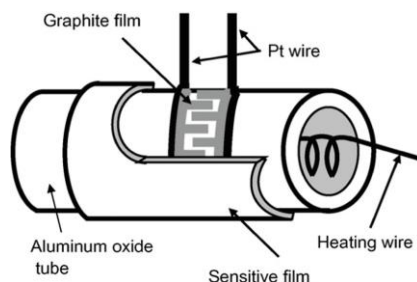


图 1-1 气体传感器的分类

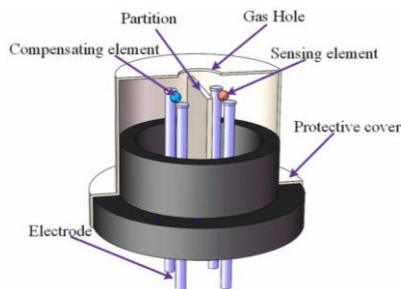
关于气体传感器展开介绍以下几种类型。光学式气体传感器^[14]通过气体分子的差异性吸收和不同气体分子光谱吸收谱线，来区分和鉴别气体的属性和含量，从而达到具体的检测目的。类型包括光干涉式、吸收光谱式、光电比色式、离子电流式等。其中，技术比较成熟，应用也相对较广的是吸收光谱式气体传感器，其技术基于比尔-朗伯吸收定律^[15]，气体分子是在红外光与红外辐射相互作用时引起振动的。气体分子所吸收的红外光波长不同，使得每个气体分子都有专属的红外吸收标志纹路。图 1-2 展示了光学元件及气体注入过程。目前光学式气体传感器测试精度已达到较高水平，但产业化较难完成。

图 1-2 光学氨气传感测量池示意图^[16]

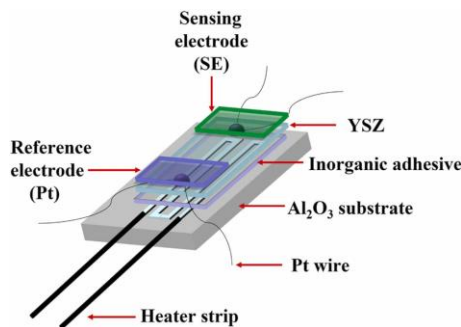
MOS 气体传感器^[17]检测原理是基于传感器材料表面对检测气体吸附/解吸的过程，由化学信号转变为电信号，引起阻值变化，从而确定响应值。另外，工作温度和环境湿度也会通过改变化学反应速率来影响传感器的灵敏度特性。图 1-3 展示了 MOS 气体传感器结构示意图，MOS 材料被涂覆在传感器外侧作为气敏材料，常见 MOS 材料有 TiO_2 、 MoO_3 、 SnO_2 、 CdSnO_3 、 ZnFe_2O_4 等，同时传感材料对传感器的气敏性能也起着决定性作用。由于它制作简易，灵敏度高，检测周期短等优点被应用在广大领域中。

图 1-3 MOS 气体传感器结构示意图^[18]

催化燃烧式气体传感器^[19]根据气体分子在催化剂表面氧化时产生的热量来检测气体分子。它由含有催化剂的检测元件和惰性的补偿原件构成,为了提高气敏性能需要加入合适的催化剂。传感器结构的示意图如图 1-4 所示,该传感系统采用催化燃烧气体传感器,因其售价低、体积小而在市场上占据领先地位。它之所以能精确测量较多有害气体,是因为这些气体在燃烧时会释放一定热量。传感器为了保证实时检测输出可燃气体浓度的准确性,需定期对传感器进行调整,但易受到环境影响。

图 1-4 催化燃烧气体传感器结构示意图^[20]

电化学气体传感器^[21]通过在电极上对目标气体进行氧化还原反应并测量产生的电流确定目标气体的浓度。电化学气体传感器通常比其他传感器具有更高的选择性^[22]。图 1-5 为电化学气体传感器的示意图,其元件组成包括疏水膜、电解质、三电极和过滤器,活性材料为气体。

图 1-5 电化学气体传感器的示意图^[22]

声表面波 (SAW) 传感器^[23, 24]可称为智能传感器,它处理和传输数据是通过

电子采集或无线信号。其示意图如 1-6 所示，测试过程分为产生、转换和检测电波，以测量电信号的频率、相移和插入损耗等类似的化学、生物或物理变化。医疗护理点诊断测试的便携式紧凑型设备首选 SAW 传感器是因其具有大规模生产和与传统半导体技术兼容的优势。

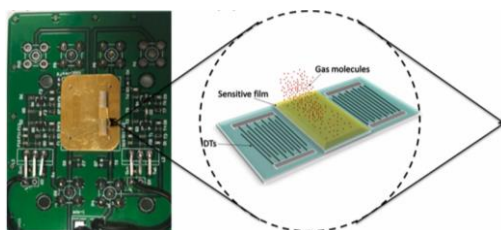


图 1-6 SAW 气体传感器硬件设备图^[25]

1.3 金属氧化物半导体气体传感器概述

1.3.1 性能参数

为便于人们评估及改进 MOS 气体传感器气敏性能，如图 1-7 所示，主要从响应、最佳工作温度、选择性、响应/恢复时间、检测限、重复稳定性等参数进行分析^[26]。



图 1-7 MOS 气体传感器性能参数

(1) 响应

传感器处于目标气体中会改变材料的电学特性，传感器响应^[27]是衡量传感器对目标气体的反应程度。传感器电阻的输出变化与测量的输入变化的比值为响应值。空气中电阻设为 R_a ，在目标气体分子中电阻设为 R_g ，在还原气体中响应计算为 R_a/R_g ，在氧化气体中响应计算为 R_g/R_a 。

(2) 最佳工作温度

工作温度^[28]关乎到气敏性能，它会影响目标气体的扩散和反应。一般来说，MOS 气体传感器工作温度决定气体吸附测试过程中的形成氧物种的种类。若传

感器工作温度过低, 气体分子转移不积极, 且化学反应速率较低。但工作温度过高, 气体分子从材料表面解离速率加快, 反应受到限制。当气体分子吸附和解吸速率达到平衡, 响应达到最高值, 此时的工作温度为最佳工作温度。最佳工作温度越低, 传感器工作条件要求越低。

(3) 选择性

选择性^[26]也可以被称为交叉灵敏度。当传感器暴露于不同的气体中时, 会对特定的气体产生最大响应。该响应将与特定气体浓度引起的传感器响应相同。在多种干扰气体中追踪特定气体这一特性是判断传感器是否适用于实际生活的重要评估依据, 若其具有可靠的选择性能够降低测试的重复性和成本。

(4) 响应/恢复时间

响应和恢复时间^[29]分别是注入和抽出气体后, 传感器的响应达到平衡所用时间的 90 %。传感器响应/恢复所用的时间越短表示对气体检测越灵敏。

(5) 检测限

传感器可以检测到的目标气体的最低浓度的值称为其检测限^[30]。检测限的高低决定了传感器能否更早检测到目标气体的存在, 目前, 检测限已经从 ppm 级精确到 ppb 级, 为及时发现气体泄漏等危害提供了一定安全保障。

(6) 重复稳定性

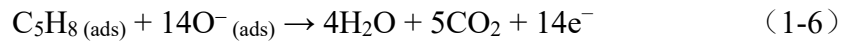
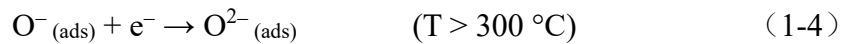
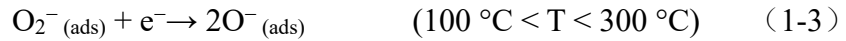
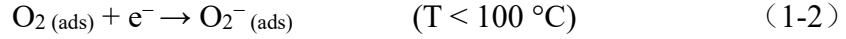
传感器在长期重复工作时间内的响应若无漂移或轻微浮动, 被称为重复稳定性^[15]。传感器的重复稳定性可确保测试结果可靠。

1.3.2 气敏机理

MOS 气体传感器的气敏机理从微观和宏观角度可分为两类。一类包括费米能级、晶界势垒、电子耗尽层 (EDL) 和空穴积累层 (HAL) 理论等机制, 它们从相对微观的角度解释电阻变化。另一类的吸收/解吸模型性质相对宏观, 这一类重点是材料与目标气体之间的氧化还原反应。目标气体在材料表面的吸附/解吸造成载流子浓度变化, 从而导致电流变化。总的来说, 两类气敏机理相辅相成, 后者机理几乎可适用所有 MOS 材料, 而第一类更像是它的扩展。

MOS 气体传感器材料一般分为 n 型和 p 型半导体材料, 下面将从 n 型和 p 型半导体详细的阐述涵盖上述两类机制的气敏机理。在 n 型半导体中, 自由电子为载流子, 电子转移会导致电路电阻发生变化, 改变传感器气敏响应。Han 等人

^[31]利用制备出的花状 InO_3 来检测异戊二烯 (C_5H_8) 气体。从图 1-8 可看到, 花状 InO_3 作为 n 型半导体材料, 当其传感器暴露在空气中时, 吸附在上面的氧气会从材料导带中捕捉电子, 形成氧物种。这形成了较厚的 EDL, 导致能带弯曲, 促使晶界势垒形成, 载流子浓度和电导率降低, 电阻增加。具体氧物种种类根据公式 1-1 到 1-6 所示。



而传感器接触到 C_5H_8 气体时, 吸附的氧物种会与之发生氧化还原反应, 生成水和二氧化碳, 并释放电子重新回到导带, 这使得 EDL 厚度减小, 载流子浓度增加, 势垒和电阻都随之减小。

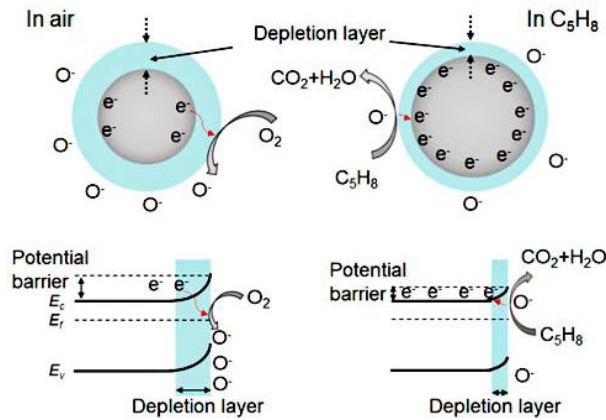
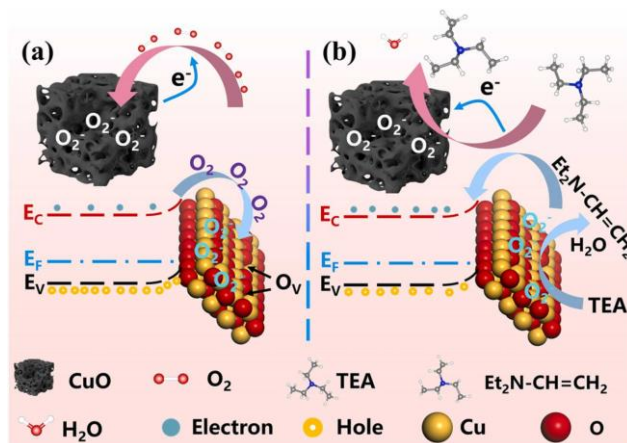


图 1-8 花状 InO_3 在空气和异戊二烯气体中的传感机理示意图^[32]

p 型半导体主要的载流子为空穴, 其机理与 n 型半导体有不同之处。Liu 等人^[33]利用多孔 CuO (p 型半导体) 材料对三乙胺 (TEA) 气体进行测试。如图 1-9 所示, 当多孔 CuO 传感器被置于空气中时, 大量氧吸附在材料表面, 随后通过捕获材料表面的电子形成氧负离子。同时, 电子的耗竭导致 HAL 的形成, 使多孔 CuO 电阻降低, 电导率增强。当多孔 CuO 传感器暴露在 TEA 气体中时, TEA 气体会与传感材料表面的氧物种反应, 形成 $\text{Et}_3\text{N-CH=CH}_2$ 和 H_2O ^[34]。反应会释放电子回到导带上, 空穴浓度降低, 导致传感器电阻变大。

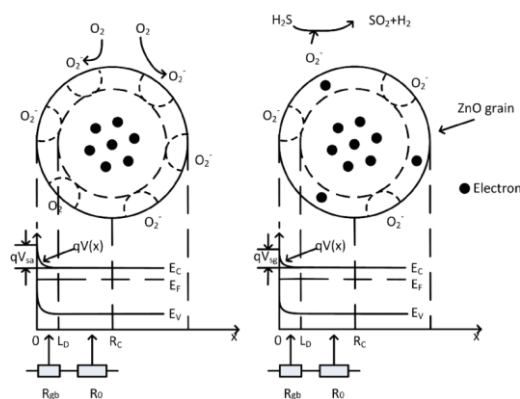
图 1-9 多孔 CuO 在空气和 TEA 气体中的传感机理示意图^[33]

1.3.3 影响因素

生活环境的变迁，也使得 MOS 气体传感器在实际运用中遭遇瓶颈，研究人员开始探索气敏性能的影响因素，从而着手研究增敏方案，使 MOS 气体传感器应用依然在传感器领域中领先。气敏性能影响因素主要包含了形貌结构、元素掺杂、工作温度及环境湿度等。

(1) 形貌结构

传感材料的形貌结构对气敏性能的影响可以从宏观形貌和微观结构来分析^[35]。宏观形貌是从多种维度的不同形貌来调控，像一维纳米棒，二维纳米片，三维微米花等不同的维度和形貌在气敏性能中所起的作用是有不同的。微观结构更多的是与材料的晶粒尺寸大小以及本身的比表面积和孔隙率等数据有关。其中，晶粒尺寸与德拜长度^[27]的关系是分析传感特性的方法之一。Hu 等人^[36]基于测试过程中发生的化学反应，推导出晶粒尺寸效应的德拜模型，该模型（图 1-10）所示结果与实验结果完全一致，即当晶粒尺寸为德拜长度的两倍时，气体灵敏度达到最高。

图 1-10 晶粒尺寸效应的德拜模型^[36]

(2) 贵金属修饰

金属修饰通过加入新的金属元素产生新效应来影响传感器性能^[37]。大多人将贵金属负载到材料上，因为银、金、钯、铂等贵金属除了本身具有催化作用，还能和材料共同起到协同作用和产生溢出效应，从而促进气敏性能的提升^[38]。贵金属的溢出效应^[37]会促进氧分子解离速率，使得材料表面有大量的氧物种与目标气体发生反应，并且由于溢出效应，氧分子会解离到更活跃的表面，显著影响传感器的气敏性能。由于贵金属化学性质活泼，具有优异的导电性能，同时也作为催化剂降低了气体反应活化能和反应温度，产生协同作用，目标气体与氧物种反应更加充分，与材料间的界面上会形成肖特基结，大大提高气敏性能^[28,39]。Li 等人^[40]在 SnO_2 上修饰了金颗粒，图 1-11 揭示了两者之间的反应，存在的协同效应会影响载流子的传输，并将改性后气敏性能的增强归因于肖特基势垒的形成。

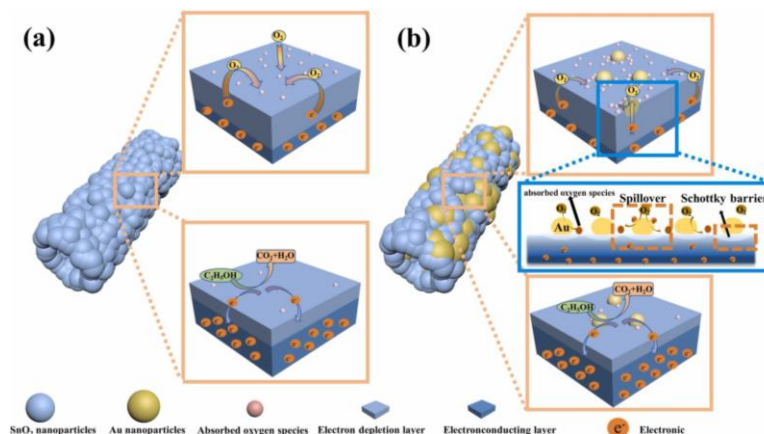


图 1-11 金掺杂 SnO_2 前后的机理图^[40]

(3) 工作温度

工作温度通常会极大地影响基于 MOS 的传感器的气体气敏性能。N. Yamazoe 提出 MOS 气体传感器的气体感应机制由三部分组成，即受体功能、转换功能和效用因子^[41]。其中，效用因子意为目标气体在材料内部扩散时会有所消耗，气体通过克努森扩散到材料内部。由扩散方程 $D_K = \frac{4r_p}{3} \sqrt{\frac{2G_C T}{\pi M}}$ 可知，克努森扩散与温度呈正比，温度越高扩散越快越广。一般工作温度与响应存在火山状趋势^[42]，当工作温度过低，气体扩散不强烈，与材料表面吸附的氧反应不完全，传感器响应较低。若工作温度过高，气体扩散迅速，与材料表面吸附的氧反应剧烈，吸附解吸速率都过快，传感器响应依然不高。所以气敏测试需在最佳工作温度下进行。Harpale 等人^[43]将 ZnO 和 Ppy- ZnO 传感器工作温度与响应关系进行对比。

如图 1-12 所示, 传感器的响应最初都随温度线性上升, 在达到最大值后, 随温度进一步升高而下降。PPy-ZnO 传感器与 ZnO 相比, 在相对较低的温度下的传感器具有更高的响应值, 其气敏性能更优越。

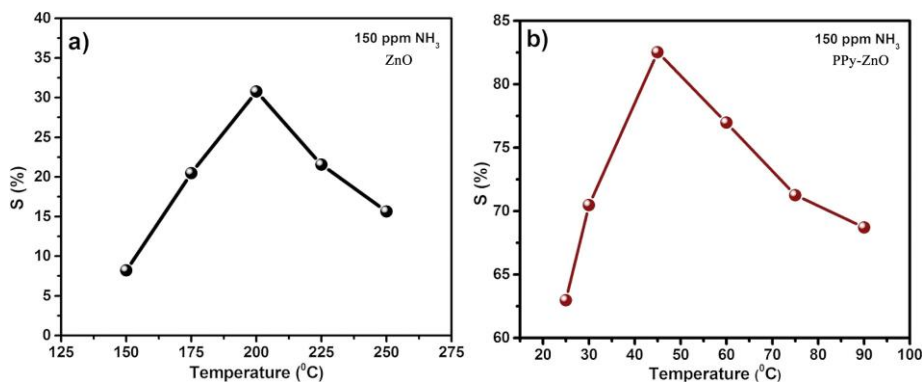
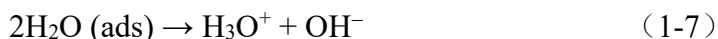


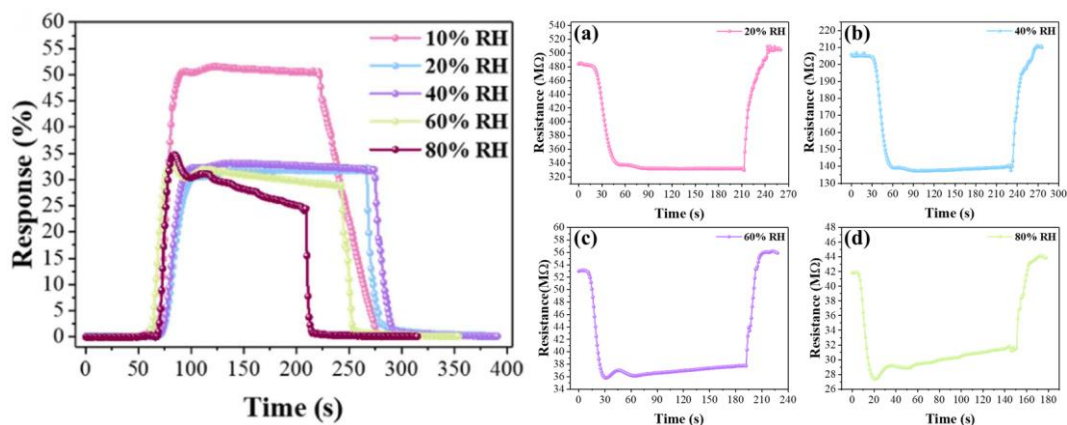
图 1-12 工作温度与响应的关系^[43]

(4) 相对湿度

在 MOS 气体传感器的实时应用中, 相对湿度是影响传感器性能的因素之一。在不同相对湿度下, 水分子会大面积覆盖材料的表面, 水分子解离后导致质子(H⁺) 在材料表面跳跃, 使电阻发生较大变化^[44]。MOS 气体传感器表面的亲水基团形成了网格状氢键, 使得水分子发生物理吸附。当施加外部电场时, 吸附的水分子转换成 H⁺和 OH⁻离子^[6]。在相对湿度处于较低情况下, 产生的 H⁺在相邻的 OH⁻离子位点之间跳跃, 从而导致电阻变化较小。随着湿度的增加, 气体传感器表面会形成连续的水层, 如公式 1-7 所示, 水层会解离成 H⁺和 OH⁻离子。



Han 等人^[45]在 5 种不同相对湿度下研究了 GaN/Ti₃C₂Tx 气体传感器对氨气传感特性的影响, 如图 1-13 所示, 在相对湿度 10 %的条件下传感器相应最佳。另外, 在暴露于目标气体中, 气体传感器表面上的水分子将氨气分子分解成NH₄⁺和 OH⁻, NH₄⁺可以与氧物种继续反应^[46]。然而, 相对湿度进一步增加时, 大量的水分子被吸附到材料的表面造成反应饱和, 这一现象阻碍了氨气分子的吸附和更深的扩散。因此, 该材料在相对湿度为 10 %时表现出较高的响应, 超过该值时响应会降低。

图 1-13 不同湿度下传感器的响应和阻值动态曲线^[45]

1.4 钼酸盐在气体传感器领域的应用

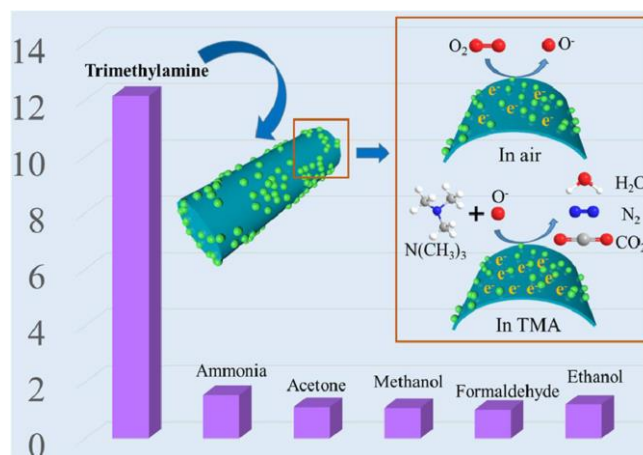
1.4.1 MoO₃ 材料介绍

MoO₃ 是一种很有应用前景的 n 型氧化物半导体，具有优异的催化、热稳定及电化学性能，在能源电池、催化剂、石油化工、传感器等多个领域都有广阔的应用前景。尽管 MoO₃ 气体传感器应用潜力巨大，但在响应值、最低检测限、选择性、最佳工作温度等方面实际应用中仍亟需改善。MoO₃ 单材料的性能不能满足现在的需求，为了获得优异的气敏性能，需要对材料进行更深层次的研究，而多金属氧化物由于其成分多样、良好的电子相关性和协同作用等优点具有较好的性能，所以设计合成双金属钼酸盐氧化物半导体材料，是提高敏感材料性能的有效途径之一。

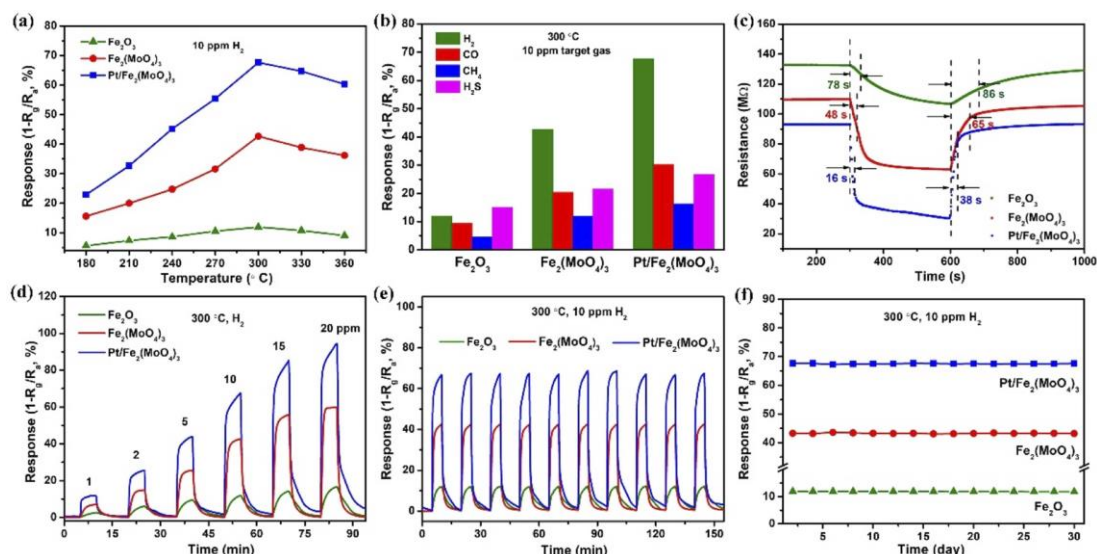
1.4.2 钼酸盐气体传感器的应用

钼元素存在多种价态，使钼酸盐材料吸附效应、催化剂作用、材料活性等得以增强，更易发生氧化还原反应。钼酸盐作为气敏材料在传感器领域中较为新颖，具有较深的研究空间，引发研究者广泛关注。

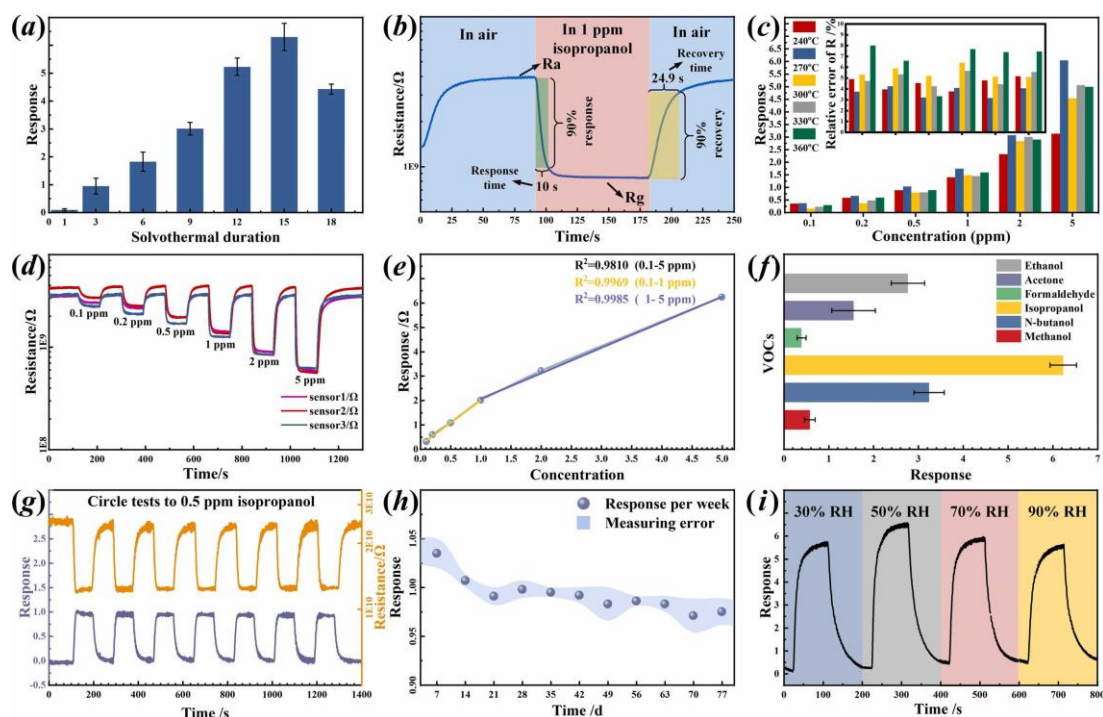
Meng 等人^[12]通过两步水热法和溶剂热法制备出 1-NiMoO₄/MoO₃ 纳米棒，如图 1-14。在 200 °C 下，1-NiMoO₄/MoO₃ 传感器对 10 ppm 三甲胺（TMA）的响应值为 12.1，是 MoO₃ 传感器响应（5.5）的 2.3 倍左右，TMA 气敏性能得到显著增强。1-NiMoO₄/MoO₃ 传感器在 TMA 检测中气敏性能突出主要得益于其独特的棒状结构及双金属的协同、催化效应。

图 1-14 1-NiMoO₄/MoO₃ 纳米棒的气敏性能摘要^[12]

Ai 等人^[47]采用溶剂热法和煅烧工艺制备了一种 Pt 修饰的 Fe₂(MoO₄)₃ 纳米花 (Pt/FMO)，其气体传感器表现出优异的 H₂ 气敏性能，这可归因于 Pt 的高催化活性和双金属氧化物的协同作用。研究确定了 Pt/FMO 传感器的最佳工作温度为 300 °C，在此温度下对超低 ppm 级 H₂ (10 ppm) 表现出优异的稳定性，且响应/恢复时间为 16 s/38 s。这种气体传感器在低浓度氢气的快速检测中有较大的发展优势。

图 1-15 Pt/FMO 纳米花气体传感器的综合气敏性能^[47]

Zhang 等人^[48]基于分子印迹的溶剂热法合成用于检测异丙醇的卵壳结构 Bi₂MoO₆ (YS-BMO)。YS-BMO 的平均直径约为 1.5 μm，最低检测限为 100 ppb，如图 1-16 所示，具有较高的异丙醇检测能力，同时具有 10 s/25 s 的响应/恢复时间，在相对湿度为 50 % 时气敏性能最佳。由于双金属的协同催化作用对电子转移和吸附解吸等的效率提升使得 YS-BMO 传感器具有优异的气敏性能。

图 1-16 卵壳结构 YS-BMO 气体传感器的综合气敏性能^[48]

1.5 本文的选题依据以及主要研究内容

1.5.1 本文选题依据

绿水青山就是金山银山，良好的生态环境正是人们所追求和期盼的。但近年来有害气体的排放加剧了环境污染对人体造成危害，所以利用 MOS 气体传感器及时检测有害气体来预防危害产生十分必要。以往传感器所采用的气敏材料大都为单金属氧化物，但随着深入研究发现单金属氧化物受限范围大，不能很好地提高传感器的气敏性能，而双金属氧化物半导体材料的迅速发展，逐步取代了单金属氧化物的热度。各金属存在不同理化性质使得其具备良好的导电性、优异的氧化催化活性以及金属协同作用，于是，设计合成出具有双金属氧化物微纳米材料是开发高性能气体传感器的有效途径。因此，本文选择以钼酸盐作为 MOS 气体传感器的气敏材料，同时利用形貌调控、金属修饰等方法提高传感器气敏性能。

1.5.2 本文研究内容

基于双金属氧化物在气体传感器的应用背景，本文选择 MoO_3 纳米棒为基底材料，合成三种钼酸盐 ($\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 CdMoO_4) 材料并进行气敏性能研究。通过一系列表征测试分析材料的结构特性，探讨多方因素对气敏性能的影响，并深入阐释传感器的气敏机理，本文具体研究内容如下：

(1) 以 MoO_3 纳米棒为基底材料, 加入锌源, 通过水热及煅烧方法制备出 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花作为气体传感器材料。利用表征仪器和电化学设备对两个材料进行表征和性能的测试。气敏测试结果显示, $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器对乙醇气体比 MoO_3 纳米棒传感器有更好的气敏性能, 同时表征结果进一步证实这个优异的气敏行为。另外, 双金属材料气敏机理从材料表面氧化还原反应和能带弯曲变化方面进行阐述, 该材料在气体传感器中有较高的应用价值。

(2) 对多孔 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的制备、表征及性能分析进行研究。实验加入了铜源, 利用水热法加煅烧工艺制备出多孔 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片。使用一系列仪器对样品的形态、结构、组成和比表面积进行了表征。通过表征结果初步分析 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的气敏优势, 其中 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片比表面积、吸附氧含量都大于 MoO_3 纳米棒, 同时其多孔结构也为其优异气敏性能提供便捷通道。气敏性能测试结果显示双金属材料对丙酮表现出更为突出的气敏性能。最后, 对材料的气敏机理进行解释分析。

(3) 通过一步水热法快速合成出八面体 CdMoO_4 , 为提高八面体 CdMoO_4 传感器气敏性能, 对其进行 Ag 纳米颗粒的修饰。通过气敏测试发现 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 传感器表现出卓越的气敏性能, 其气敏响应、选择性、最低检测限、循环稳定性、抗湿度性都比 CdMoO_4 传感器有所改善。同时结合 XRD、BET、XPS、TEM、UV-3600 等仪器的表征结果探究 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 传感器对 TEA 气体具有优异气敏性能的敏感机理。

第 2 章 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花对乙醇气体传感器的研究

2.1 引言

乙醇是一种易燃、易爆和易挥发的的气体，广泛应用于生物化学、制药、饮料食品等不同领域^[49]。乙醇所引起的爆炸和火灾对人类安全构成极大威胁，并且人们暴露在高浓度乙醇环境下会引发低血糖、恶心呕吐、皮肤敏感等现象。此外，空气中仅有 3.3 %-19.0 % 的低浓度乙醇气体就易引起爆炸^[50]。长期暴露于低浓度乙醇环境（25 ppm）中会导致头晕，并严重损害皮肤功能、咽喉和呼吸系统^[51]。因此，需要对大气中存在的乙醇气体进行高灵敏度的检测。

MOS 已被用作检测挥发性有机气体（VOCs）的传感材料，这些气体具有扩散快、毒性大、易爆炸、可燃性高等特点^[52,53]。基于 MOS 气体传感器通常表现出稳定性差、循环寿命短、工作温度高等缺点^[54,55]，并且高工作温度即使在 VOCs 浓度较低的环境中也需要消耗更多的能量，还易引起爆炸。上述缺点阻碍了基于 MOS 气体传感器的应用。此外，由于二元金属氧化物具有高氧化催化活性及金属之间的协同效应^[56-58]，从而在传感响应、工作温度、响应/恢复时间和循环稳定性等气敏性能方面具有较大优势，因此由二元金属氧化物制成的气体传感器越来越受关注。过渡金属钼酸盐因其出色的氧化催化效应而备受关注，以后可能在气体传感器^[58, 59]、电池^[60]和超级电容器^[61]等领域被广泛应用。将单金属氧化物掺杂其他过渡金属合成双金属材料，对于提高气敏性能是一个可行的策略。钼酸盐以 Mo^0 、 Mo^{+2} 、 Mo^{+4} 和 Mo^{+6} 多种稳定状态存在。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 具有高导电性和较强的氧化催化活性，在气体传感器中具有很大的应用潜力^[62]。与单金属氧化物传感器相比， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的气敏性能将得以提升。此外，气体传感器的气敏性能也受到传感材料形貌和结构的影响。高维分层结构通常由低维单元构建组成。具有多孔交联纳米片结构的传感材料由于具有较大的比表面积和稳定的结构，可以为气体分子的吸附-解吸以及传感材料与目标气体之间的化学反应提供更多的表面活性位点，从而具有优异的气敏性能。

目前，不同形貌的过渡金属钼酸盐作为传感材料已被应用于气体传感器中。Sharma 等人^[50]采用两步湿化学方法合成了三维矩形 $\alpha\text{-NiMoO}_4$ 纳米片。当矩形

α -NiMoO₄ 纳米片作为传感材料时, 传感器在工作温度为 350 °C 时, 对 5 ppm 乙醇表现出约 78.9 的响应, 响应时间和恢复时间分别为 16 s 和 21 s。Liu 等人^[63]通过对前驱体进行原位氧化, 制备了一种基于聚苯胺修饰的乳突状 Bi₂MoO₆ (BMO/PANI) 的气体传感器。在室温下, 当 NH₃ 浓度为 2.5 ppm 时, BMO/PANI 传感器的响应值约为 6.13。反应时间为 4 s, 恢复时间为 71 s。Zou 等人^[64]利用水热法从众多球状纳米晶体中合成 Fe₂(MoO₄)₃ 纳米颗粒作为传感材料。在检测 100 ppm 丙酮时, 气体传感器在相对较低的温度 (340 °C) 下表现出 24.7 的响应, 响应时间和恢复时间分别为 5 s 和 13 s。Li 等人^[56]使用溶剂热法结合退火处理, 制备了由金属有机框架衍生的三维花状 ZnCo₂O₄。ZnCo₂O₄ 微米花气体传感器在 200 °C 下对 100 ppm 丙酮气体具有较强的响应 (32.32), 响应时间 (2.6 s) 和恢复时间 (8.8 s) 较短。尽管基于三维花状分层结构的气体传感器已经取得了许多成就, 但通过交联纳米片组装的多孔 Zn₃Mo₂O₉ 微米花传感器在高灵敏度检测乙醇气体方面却鲜有报道。

本研究采用普通水热法和煅烧工艺合成了多孔纳米片组装的 Zn₃Mo₂O₉ 微米花。详细研究了 Zn₃Mo₂O₉ 微米花和 MoO₃ 纳米棒传感器的乙醇气敏性能。与纯 MoO₃ 纳米棒传感器相比, Zn₃Mo₂O₉ 气体传感器对甲醛、丙酮、乙醇、异丙醇、氨、苯、甲苯和甲醇等挥发性有机化合物中的乙醇气体表现出更优越的气敏性能。此外, 还从纳米片组装的三维多孔微米花结构、氧化催化活化以及 Zn 和 Mo 之间的协同效应等方面确定了乙醇气敏性能的改善机理。

2.2 实验部分

2.2.1 MoO₃ 纳米棒的制备

将 2.94 g 钼酸铵加到 16 ml 去离子水中搅拌, 再缓慢倒入 4 ml 硝酸, 溶液变透明, 标记为 A 溶液。在 16 ml 去离子水中加入 1.22 g 天门冬氨酸, 倒入 4 ml 硝酸, 标为 B 溶液。A、B 溶液分别搅拌至完全溶解时, 将 B 溶液倒入 A 溶液中继续搅拌 50 min。在 180 °C 烘箱下反应 24 h 后洗涤 3 遍, 将白色的黏稠沉淀在 70 °C 下烘 20 h 获得最终产物 MoO₃ 纳米棒。

2.2.2 多孔纳米片组装 Zn₃Mo₂O₉ 微米花的合成

将制备好的 0.1 g MoO₃ 和 0.1958 g 乙酸锌加入到 16 ml 去离子水中, 超声处理 2 min, 然后用巴氏滴管滴入约 5 滴 65 % 的氨水至上述溶液 PH 约为 9, 再

搅拌 1 h。随后将混合物置于 120 °C 反应 12 h。将产物多次洗涤后，在 60 °C 下干燥 5 h，收集 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 前驱体。最后，在空气中于 500 °C 煅烧 2 h 得到所得白色多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花粉末。

2.2.3 传感器的制备与气体测试

将 0.1 g $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末与 50 μl 无水乙醇充分混合，随后用移液枪将混合溶液均匀滴涂在带有金电极的陶瓷管上，镍铬加热丝插入在陶瓷管中可以很好的控制传感器的工作温度。制备好的传感器如图 2-1 所示，为了确保传感器有更好的稳定性和重复性，待其在烤灯下干燥 2 h 后，调整合适电流将其老化 2 天。

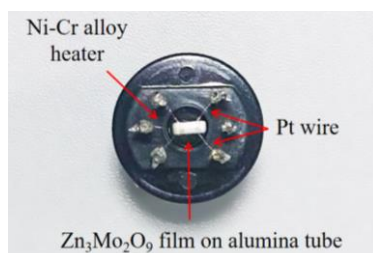


图 2-1 传感制作图片

实验装置如图 2-2 所示，气敏性能检测需在电化学工作站进行，采用稳态气体分布法对气体响应进行测试。在 0.7 V 初始电压下使用计时电流法进行传感器响应测量。首先传感器处于空气状态中，等待基线稳定后，此时的电阻和电流分别记为 R_a 和 I_a 。再将检测气体注入测试室内。传感器响应 200 s 后开始抽出检测气体。气敏响应时，此时的电阻和电流分别表示为 R_g 和 I_g 。在测量系统中，灵敏度可以用 R_a/R_g 或者 I_a/I_g 计算。响应和恢复时间分别是注入和抽出气体后，响应达到平衡所用时间的 90 %。

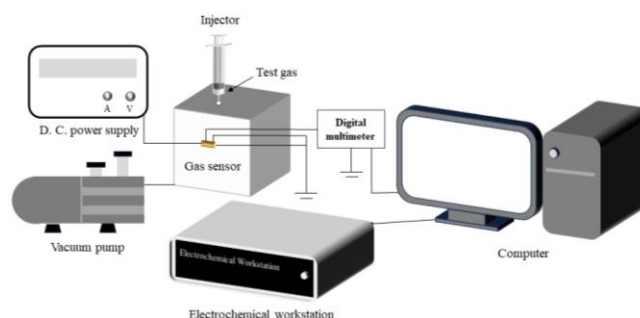


图 2-2 传感测试系统

2.2.4 材料表征仪器

采用波长为 1.54178 Å 的高强度 Cu $K\alpha$ 辐射进行 X 射线衍射 (XRD, 岛津 XRD-6000)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi S-4800, 工作电压为 5 kV)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEOL-2010 TEM)、紫外可见分光光度计 (UV,

岛津 UV-3600) 和 N_2 吸附-脱附等温线测量 (Nova 2000E) 对产物进行了表征。使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法从等温线的解吸分支确定孔径分布。还进行了 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250)。通过能量色散光谱 (FESEM, Hitachi S-4800, 在 15 kV 下工作) 确定产品的元素分布。

2.3 结果与讨论

2.3.1 传感材料表征

利用 XRD 检测了样品的纯度和晶体相, 如图 2-3 a 所示。前驱体的 XRD 图谱与前驱体 $Zn_2MoO_4(OH)_2$ (JCPDS No. 28-1417) 和 $Zn_5Mo_2O_{11} \cdot 5H_2O$ (JCPDS No. 30-1486) 一致。煅烧后的 XRD 图谱对应于单斜晶 $Zn_3Mo_2O_9$ (JCPDS No. 86-1771)。图 2-3 b 为煅烧样品 $Zn_3Mo_2O_9$ 的 EDS 分析, 清晰显示了材料由 Mo、Zn 和 O 三个元素组成。图 2-3 c 和 d 为 MoO_3 样品的 XRD 图谱和 EDS 分析。XRD 图谱对应于单斜晶 MoO_3 (JCPDS No. 05-0508)。EDS 图证实样品中 Mo 和 O 的组成。由 Scherrer 公式 (式 2-1) 计算出的 $Zn_3Mo_2O_9$ 和 MoO_3 样品的平均晶粒尺寸分别为 24.9 nm 和 45.0 nm。晶粒尺寸较小的传感材料具有较好的气敏性能。

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

其中, λ 表示 X 射线的波长, β 为衍射峰最大半高宽, θ 表示衍射角。

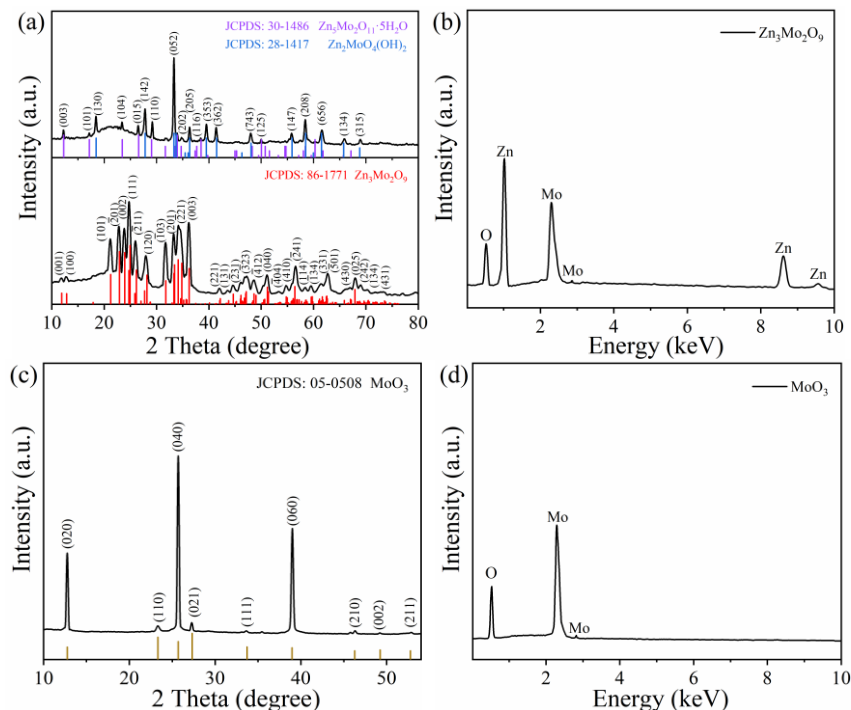


图 2-3 (a) 前驱体和 $Zn_3Mo_2O_9$ 的 XRD 图谱; (b) $Zn_3Mo_2O_9$ 的 EDS 分析;

(c) MoO_3 的 XRD 图谱; (d) MoO_3 的 EDS 分析

图 2-4 a 和 b 是 MoO_3 样品的 SEM 图像。低倍率的 SEM 图像（图 2-4 a）中展示了交错堆积且形貌均匀的纳米棒，棒长度约为 $5\ \mu\text{m}$ 。高倍率的 SEM 图像（图 2-4 b）能清晰观察到纳米棒表面是光滑的，且棒的直径约为 $140\ \text{nm}$ 。

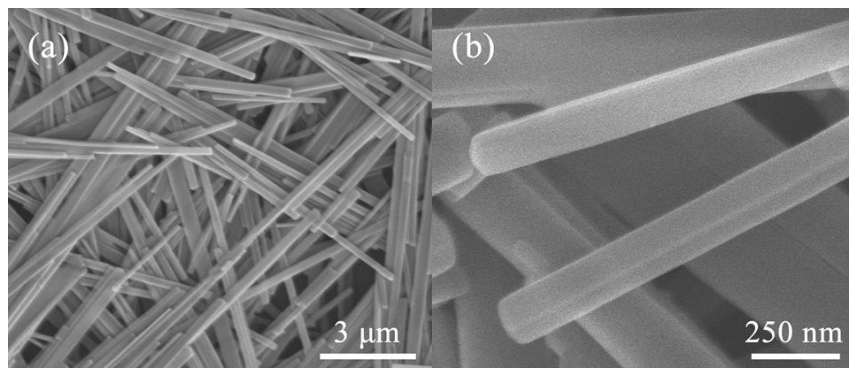


图 2-4 (a, b) MoO_3 纳米棒的 SEM 图像

图 2-5 为 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 煅烧前后产物的 SEM 图像。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 前驱体呈均匀的花状结构，直径约为 $17\ \mu\text{m}$ （图 2-5 a-c）。可观察到分层结构由许多表面光滑的纳米片组成。如图 2-5 d 和 e 所示，对前驱体进行高温煅烧后，最终产物保持与前驱体相同的花状结构，花状结构由交联的纳米片组成。仔细观察图 2-5 f 可以发现，该结构的尺寸略有增大，花状结构的光滑表面变得粗糙。纳米片表面存在大量可见的孔隙，形成了多孔结构。

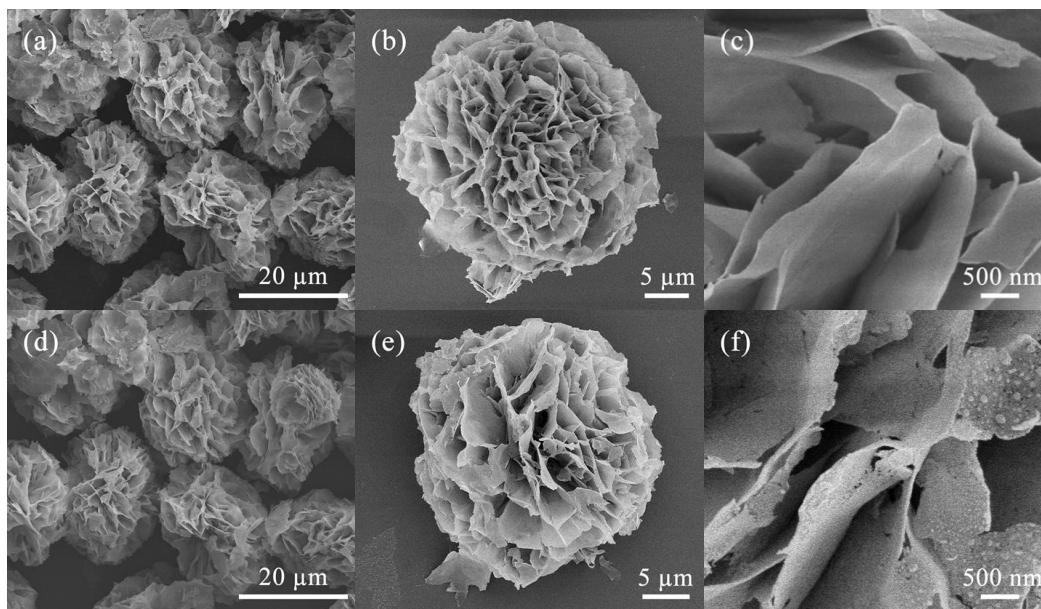


图 2-5 (a-c) 前驱体和 (d-f) 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花的 SEM 图像

用 TEM 对样品的结构进行更深的了解。图 2-6 a 和 b 为多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的 TEM 图像，样品呈现出由均匀纳米片组装而成的花状结构。图 2-6 b 高倍 TEM 所示（蓝色圆中圈出部分），纳米片上存在大量孔隙，进一步证明 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为多

孔花状结构。如 HRTEM 图像（图 2-6 c）所示，根据 0.199 nm 的晶格间距确认了 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 (032) 晶面^[65]。如图 2-6 d 所示，选择区域电子衍射（SAED）图像展示了 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的多晶结构，衍射环与单斜晶系 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的晶面 (401)、 $(\bar{3}13)$ 和 $(\bar{2}21)$ 对应，与 XRD 结果一致。图 2-6 e 为样品元素分布（Mapping）图像，清楚展示了 O、Mo 和 Zn 三种元素在样品上均匀分布。

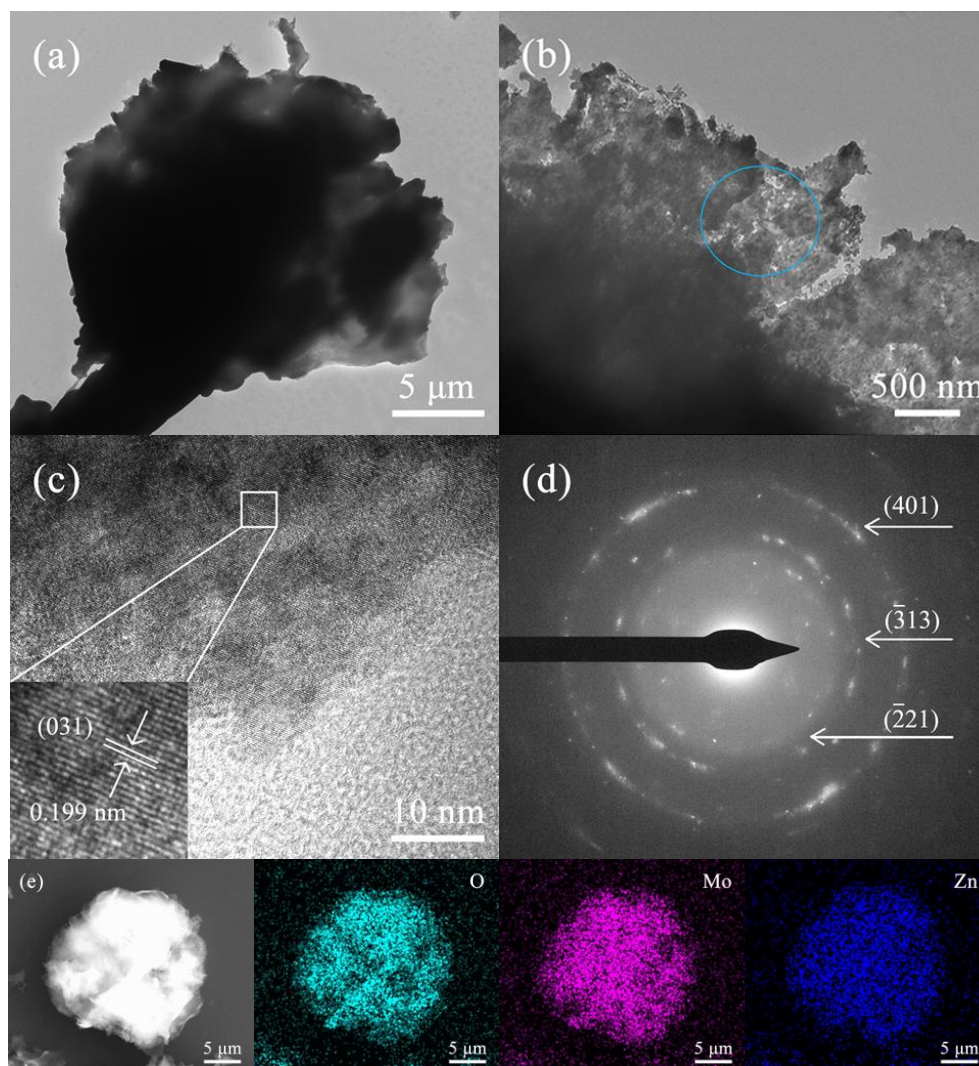


图 2-6 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花的 (a) TEM 图像；(b) 高倍 TEM 图像；
(c) HRTEM 图像；(d) SAED 图像和 (e) Mapping 图像

用紫外-可见光谱法研究了多孔纳米片组装的 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花和 MoO_3 纳米棒的光学性能和带隙宽度。如图 2-7 a 所示，波长在 300 nm-400 nm 的范围内 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的吸收强度强于 MoO_3 ，这表明 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料更容易被电子激发^[66]。如图 2-7 b 所示，复合材料价带中的电子更容易被激发到导带上。此外，没有出现与结构缺陷和杂质有关的附加峰，表明所制备样品具有良好的结晶度。利用公

式 2-2 的 Tauc 方程来计算出两个样品的禁带宽度(E_{bg})分别为 2.87 eV($Zn_3Mo_2O_9$)和 2.93 eV (MoO_3)。

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

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。

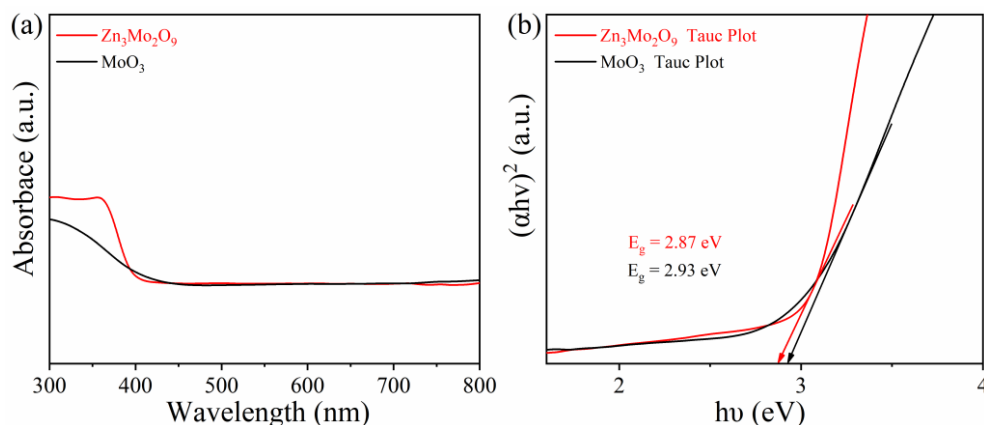


图 2-7 多孔 $Zn_3Mo_2O_9$ 微米花和 MoO_3 纳米棒的

(a) 紫外-可见吸收光谱; (b) Tauc 方程半导体禁带宽图

对材料的多孔特性和比表面积进行了研究, 如图 2-8 a 展示了 $Zn_3Mo_2O_9$ 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布(插图), 表明样品具有良好的多孔性。 $Zn_3Mo_2O_9$ 样品的比表面积为 $22.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 平均孔径为 15.5 nm, 并测定样品孔隙率为 7.2 %。如图 2-8 b 所示, MoO_3 样品的比表面积为 $7.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 平均孔径为 9.6 nm, 孔隙率为 1.6 %, 其中, 吸附解析曲线没有很好闭合, 可能在解吸过程中, 由于复杂的墨瓶孔阻塞, 捕获的氮分子释放困难。在某些情况下, 它可能会导致不完全解吸^[67]。大的比表面积能提供大量可用的活性位点, 以接受更多的氧分子和目标分子, 促进气体分子的快速扩散, 从而提高响应能力, 缩短响应/恢复时间。由于孔隙率较高, 大量气体分子容易在材料表面或内部结构上扩散。此外, 由于孔径较大, 气体分子在传感材料表面的渗透更深, 因此气体分子的吸附-解吸能力也大大得以改善。一般来说, 可用面积(TA)、孔径(PD)和孔隙量(PA)之间的关系有一个公式 $(TA = PA \times \pi (\frac{PD}{2})^2)$ ^[68]。基于上式可知, 传感材料的 TA 值依赖于 PD 和 PA 的影响因素, 并随着 PD 值和 PA 值的增大而增大。 $Zn_3Mo_2O_9$ 样品具有较大的 PD 值和 PA 值, 使得可用面积较大。因此, $Zn_3Mo_2O_9$ 样品具有更大的可用面积、更高的孔隙率和更大的孔径, 从而有助于实现出色的气敏性能。

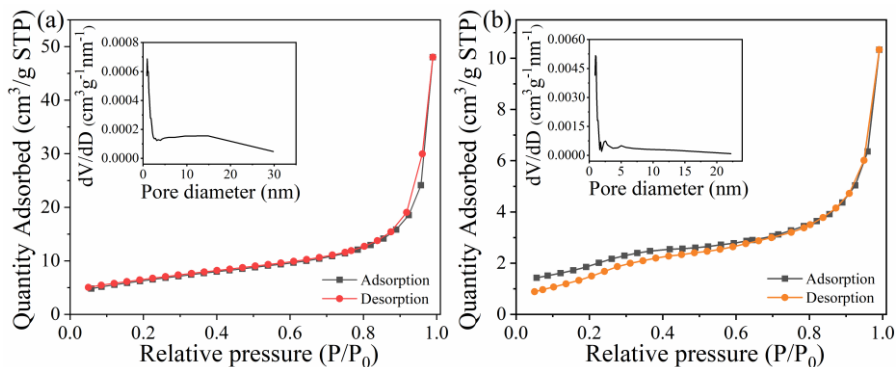


图 2-8 (a) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (b) MoO_3 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布

对多孔纳米片组装的 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 以阐明其化学结构和表面性质。如图 2-9 a 所示, $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的全光谱图中 Zn、Mo 和 O 三种元素共同存在。图 2-9 b 为样品的 Zn 2p 光谱, 结合能位于 1021.9 eV 和 1044.9 eV 左右, 分别归属于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[69]。这证实了样品中 Zn^{2+} 的存在。在 Mo 3d 光谱 (图 2-9 c) 中, 235.7 eV 和 232.5 eV 处的结合能分别与 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2} 吻合^[70, 71], 同时验证了样品中 Mo 以 Mo^{6+} 的形式存在。图 2-9 d 为样品的 O 1s 光谱, 在 532.1 eV 和 530.5 eV 处观察到两个特征峰^[71], 这归因于从空气中吸收的水和表面的金属-氧键。因此, XPS 光谱与 XRD、EDS 和 TEM 图谱的结果一致。

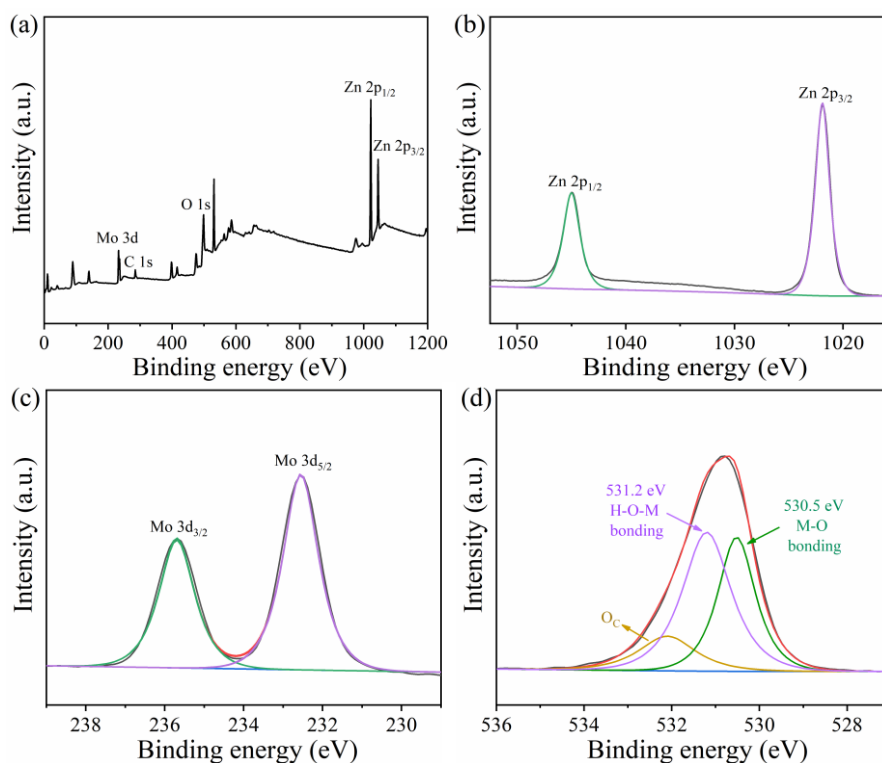


图 2-9 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花的 (a) XPS 全光谱; (b) Zn 2p 光谱;

(c) Mo 3d 光谱和 (d) O 1s 光谱图

通过拟合 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 样品的 O 1s 光谱得到了三种氧，如图 2-10 a 和 b 所示，它们分别对应于表面吸附氧 (O_C)、空位氧 (O_V) 和晶格氧 (O_L)。表 2-1 详细列出了两个样品中 O_C 、 O_V 和 O_L 的峰位范围和相对百分比。结果表明， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品中 O_C 和 O_V 的相对百分比之和 (63.1) 远高于 MoO_3 样品 (33.8)， O_C 和 O_V 相对百分比之和越大越能为气体分子表面吸附提供大量活性位点，促进气体分子与氧物种之间发生更多的氧化还原反应。因此，多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花作为传感材料有望表现出优异的气敏性能。

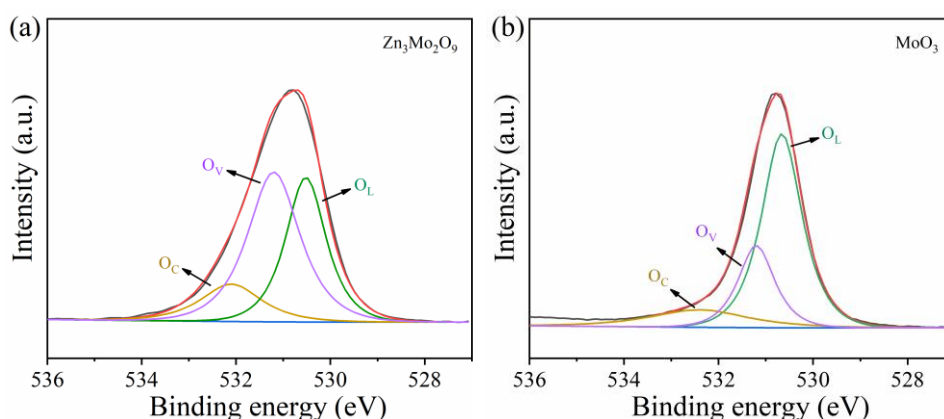


图 2-10 (a) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (b) MoO_3 的 O 1s XPS 光谱

表 2-1 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的 O 1s 光谱拟合结果

Species	$\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	MoO_3	Peak (eV)
O_L	36.9 %	66.2 %	530.5–530.7
O_V	50.8 %	22.8 %	531.1–531.3
O_C	12.3 %	11.0 %	532.1–532.4

2.3.2 气敏性能测试

图 2-11 a 显示了不同工作温度下 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在空气中的阻值 (R_a)。两个传感器随着工作温度的升高, R_a 都呈明显下降的趋势, 其中 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器阻值过小 (插图显示) 可能由于较多价带上的电子跃迁到材料的导带上, 从而提高了样品的电导率, 降低了阻值。导带中的一些自由电子会被吸附的氧分子带走, 随后转化为具有强氧化性的氧离子, 这可能使得材料的导电性降低。因此, 这两种相反的结果共同影响着 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器的 R_a 值。实验结果表明, 电子的跃迁在温度范围内 (160 °C–280 °C) 起着主导作用。此外, 在相同

的工作温度下, MoO_3 传感器的 R_a 值远远高于 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器。这是由于多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花的晶粒尺寸 (24.9 nm) 较小, 其晶粒间的势垒较低, 易导致 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的 R_a 值更小。图 2-11 b 显示了不同工作温度下 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器对 100 ppm 乙醇气体的响应, 从图中可以发现两种气体传感器响应与其工作温度都存在火山型的特征^[72]。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在相对较低的温度范围内 (低于 220 °C) 传感器响应增加, 归因于传感器与良好电子供体的极性乙醇分子之间的相互作用。在一定温度范围内, 丰富的氧分子转化为氧物种, 吸附在 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的表面和内部结构中。这些具有强氧化性的氧物种可以从乙醇分子中捕获电子并将其释放到 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的导带中, 从而使响应增加。另一方面, 当工作温度超过 220 °C 时, 传感器响应会随着工作温度的升高而降低。这是由于较高的工作温度使分子产生了热效应, 加速了乙醇从纳米片表面/内部结构中解吸的速率, 使得乙醇分子与 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料之间的相互作用较弱, 响应也随之降低。因此, 220 °C 是多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器的最佳工作温度。 MoO_3 传感器也表现出与 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器类似的趋势, 也确定 MoO_3 纳米棒传感器的最佳工作温度为 240 °C。与 MoO_3 纳米棒传感器相比, $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的工作温度较低可以归因于其较大的可用表面积、多孔结构、三维微米花形貌以及更高的 O_c 和 O_v 的相对百分比。而更大的有效表面积、更高的孔隙率和更大的孔径为气体分子的吸附-解吸活动提供了足够的空间。图 2-11 c 展示了 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在不同工作温度下对 100 ppm 乙醇、异丙醇、甲醇和丙酮的响应, 进一步证明 220 °C 为 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的最佳工作温度。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器在最佳温度下对 100 ppm 多种 VOCs 的响应 (图 2-11 d) 分别为: 氨气 (12.0)、甲醛 (15.5)、乙醇 (58.3)、异丙醇 (47.5)、丙酮 (34.6)、甲醇 (45.6)、甲苯 (9.4)、苯 (16.5)、氢气 (4.9)、一氧化碳 (4.6)、二氧化氮 (3.9) 和二氧化硫 (2.4)。相比之下, MoO_3 纳米棒传感器对氨气 (2.2)、甲醛 (4.3)、乙醇 (21.1)、异丙醇 (10.3)、丙酮 (2.5)、甲醇 (2.9)、甲苯 (6.3)、苯 (1.7)、氢气 (1.4)、一氧化碳 (1.6)、二氧化氮 (1.3) 和二氧化硫 (1.6) 的响应要弱得多。此外, 与其他气体相比, 这两种传感器对乙醇气体的响应最强。对乙醇气体表现出良好选择性可能有以下几个因素: 首先, 良好选择性主要受目标气体在传感过程中供给电子的能力的影响^[73]。在这些检测到的气体中, 由于羟基的存在, 乙醇具有很强的电子供给能力。

极性乙醇分子在金属氧化物羟基化和亲水表面具有较强的吸附倾向^[74]。当气体传感器与乙醇分子接触时，乙醇分子迅速与吸附的氧离子发生反应，然后提供更多的电子，从而大大提高了气体传感器的响应。其次，乙醇分子在相对较低的工作温度下可以与 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面的氧发生反应，并可能产生少量高活性乙醛气体^[75]。随后，乙醛气体将继续与材料表面的氧发生反应，导致响应显著增加。再者，所检测气体的轨道能对选择性起着至关重要的作用。据报道^[76]，最低未占据分子轨道（LUMO）能量值较低时，气体传感响应所需的能量较少。由于传感器表面有大量的氧物种，乙醇的 LUMO 能级最低，因此从乙醇中捕获电子的几率更大。而其他气体的 LUMO 能级值较高，限制了从材料中捕获电子，因此响应没有乙醇气体高。另外，各种检测气体与氧物种发生反应所需要的吸附能不同^[50]。有些气体会因能量不足，而无法与氧物种充分反应。气体分子在材料表面的吸附也会受工作温度的影响而失效。简而言之，更大的比表面积、纳米片组装的三维花状多孔结构以及更多的氧缺陷都有助于 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器具有更好的气敏性能。

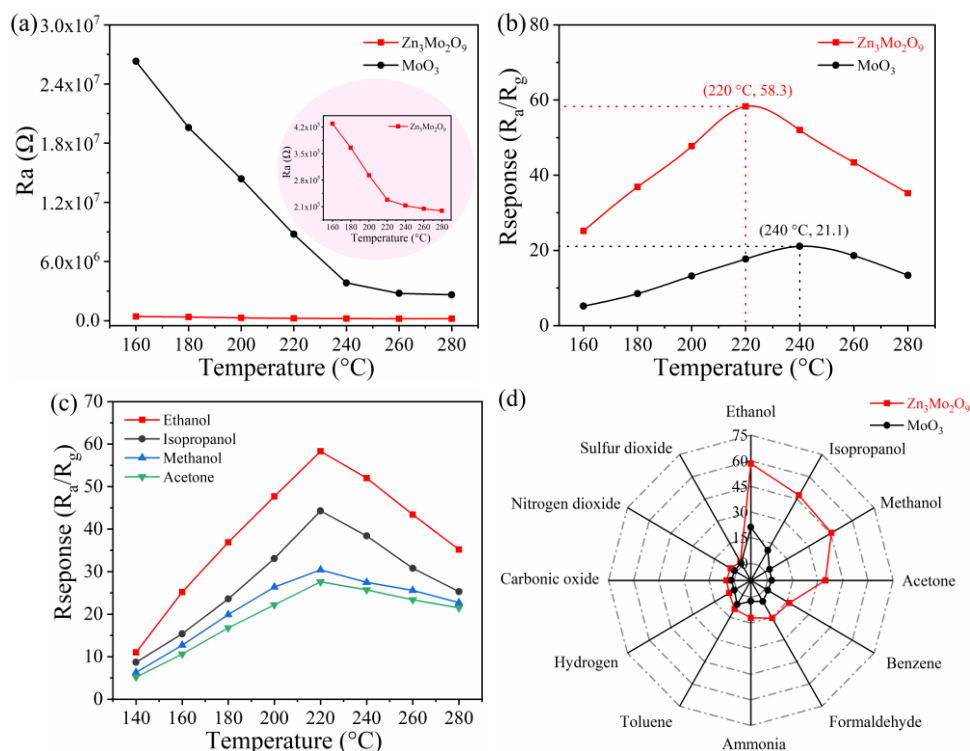


图 2-11 (a) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在不同工作温度下的空气中电阻；(b) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在不同工作温度下的对 100 ppm 乙醇的响应；(c) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在不同工作温度下对 100 ppm 乙醇、异丙醇、甲醇和丙酮的响应；(d) 在最佳工作温度下，

$\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器对 100 ppm 的多种气体的响应

图 2-12 为两种传感器分别对乙醇、异丙醇、甲醇、丙酮的实时响应曲线，

所检测气体的浓度范围从 1 ppm 至 400 ppm，浓度和响应之间的关系用插图表示。图 2-12 a 显示了多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花和 MoO_3 纳米棒传感器对乙醇气体的实时响应曲线。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对乙醇气体的响应 (6.0/58.3) 随浓度 (1 ppm/100 ppm) 增加而增加。插图揭示了不同浓度与响应的关系，当乙醇浓度超过 100 ppm 时，响应增加开始变得缓慢。高浓度乙醇导致传感材料表面的气体分子达到饱和，超出传感材料对气体分子的化学吸附能力。 MoO_3 传感器在 1 ppm/100 ppm 乙醇气体的响应为 2.6/21.1。随着乙醇气体浓度的增加，两种传感器的响应都增强。如图 2-12 b-d 所示，这两种传感器在检测异丙醇、甲醇和丙酮方面也表现出良好的气敏性能，并且都存在类似的趋势，响应增加的速度由急剧变缓慢。与 MoO_3 传感器相比， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的气敏性能更为突出。

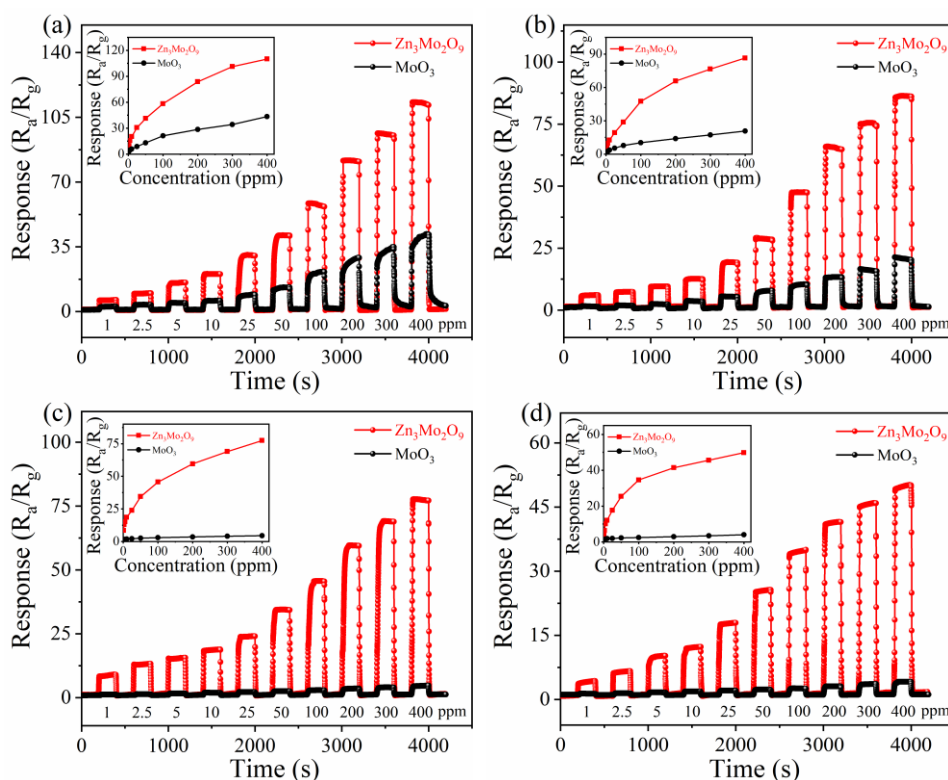


图 2-12 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在不同浓度 (a) 乙醇; (b) 异丙醇;
(c) 甲醇和 (d) 丙酮下的实时响应曲线

图 2-13 为 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器的响应随乙醇、异丙醇、甲醇和丙酮浓度的线性拟合关系图。两个传感器对于乙醇气体的相关系数 (R^2) 分别为 0.998 和 0.989。这种良好的线性关系表明，多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器在检测乙醇气体方面具有很大的潜力。此外，响应与检测气体浓度的关系可以用式 ($S=1+a[C]^b$) 表示。在方程中， a 和 b 是常数。其中，参与反应的吸附氧类型 ($\text{O}^-_{(\text{ads})}$ 或 O^{2-})

(ads) 通过确定常数 b 接近 0.5 或 1 来判断的^[77]。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器检测乙醇气体的 b 值分别为 0.48 和 0.47。因此，在传感器响应过程中，传感材料上吸附氧的类型主要为 O^- (ads)。

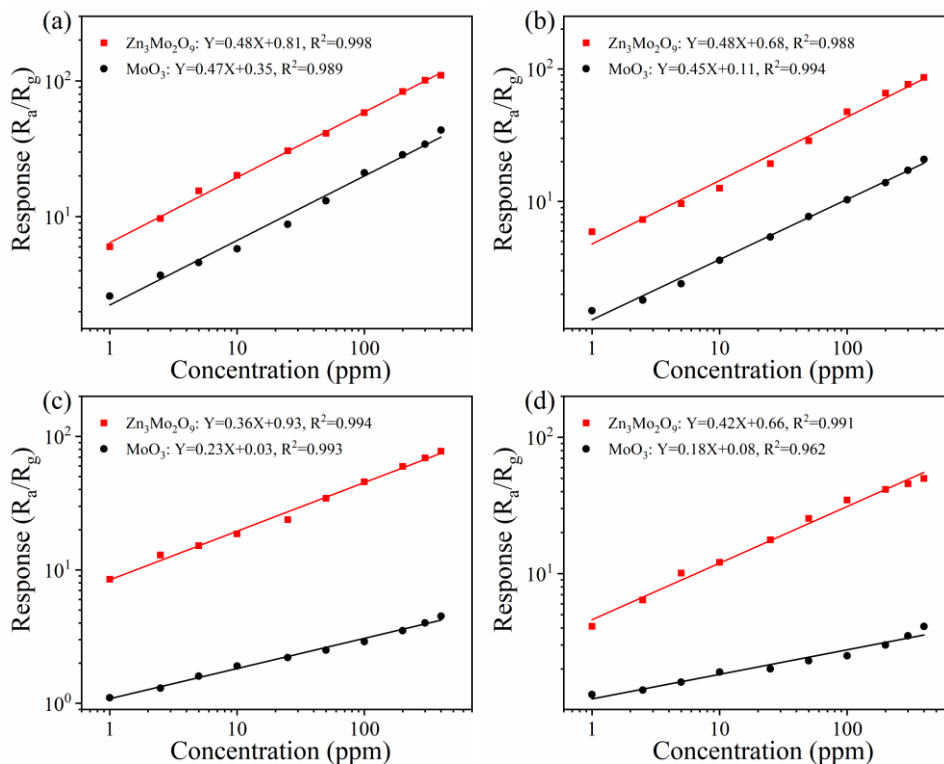


图 2-13 (a) 乙醇；(b) 异丙醇；(c) 甲醇和 (d) 丙酮浓度响应之间的线性拟合

图 2-14 a 和 b 给出了两个传感器的响应/恢复特性。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对 100 ppm 乙醇的响应/恢复时间分别为 10 s 和 14 s，远快于 MoO_3 传感器的 41 s 和 33 s。图 2-14 c 为多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花和 MoO_3 纳米棒传感器在 10 次乙醇循环中的瞬态曲线。这两种传感器在检测到乙醇气体时，电流会上升到一个较高值，响应增加到最佳值。当乙醇气体被排出后，瞬态响应迅速恢复到初始值。经过 10 次循环后，瞬态响应与第一次循环结果几乎相同，表明 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对乙醇气体具有稳定性和可重复性。

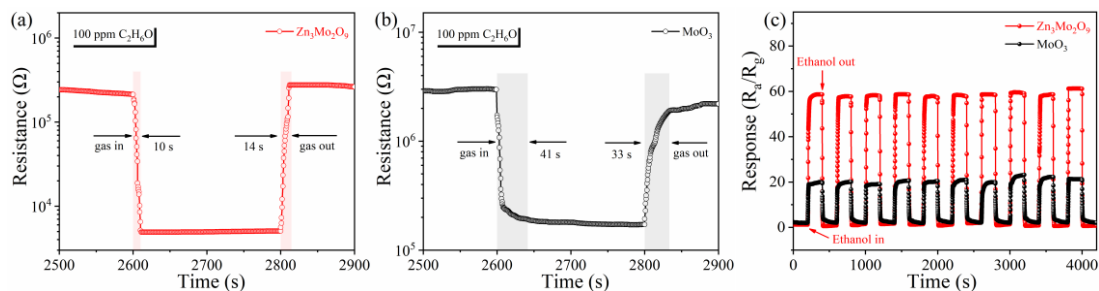


图 2-14 (a) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (b) MoO_3 传感器在各自最佳工作温度下对 100 ppm 乙醇的响应恢复时间；(c) 传感器在各自工作温度下对 100 ppm 乙醇的重复性测试

对 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花在 100 ppm 乙醇下进行了一个月的循环测试，以评估传感器的长期稳定性，测试时间为 33 天。如图 2-15 所示，在测试过程中， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的响应浮动范围较小，响应值基本与测量值保持一致，说明该传感器在实际应用中具有良好的稳定性。

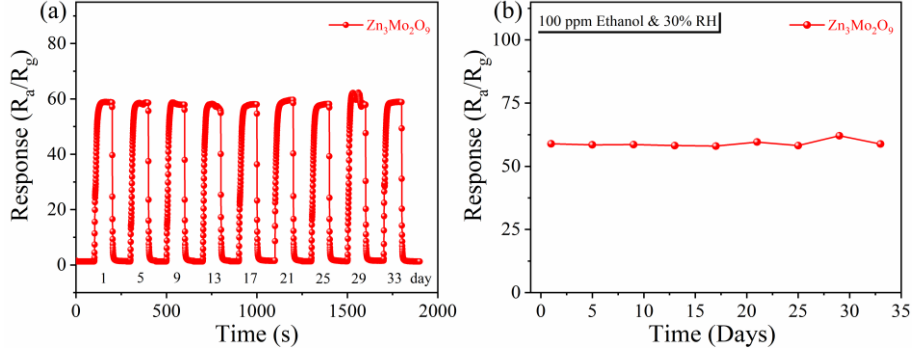


图 2-15 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器 33 天稳定性试验：(a) 响应曲线和 (b) 响应值

图 2-16 a 反映了两个传感器响应与不同乙醇浓度之间的关系。对 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在不同浓度乙醇下的响应进行线性拟合，获得拟合斜率分别为 0.261 和 0.099。并在乙醇暴露前对两个传感器的基线响应进行了五阶多项式拟合，如图 2-16 b 所示。根据公式 2-3 和 2-4^[78, 79]，计算出 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器的最低检测限 (LOD) 分别为 32.1 ppb 和 118.4 ppb。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的检测限远远低于 MoO_3 传感器，说明 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器能更快更灵敏检测到目标气体，从而更好的运用到实际生活中。

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

$$\text{LOD (ppm)} = 3 \times \text{RMS}_{\text{noise}} / \text{Slope} \quad (2-4)$$

其中，RMS 是指均方根偏差， N_i 为真实响应值， N 为拟合响应值， n 为取点数，Slope 为拟合线斜率。

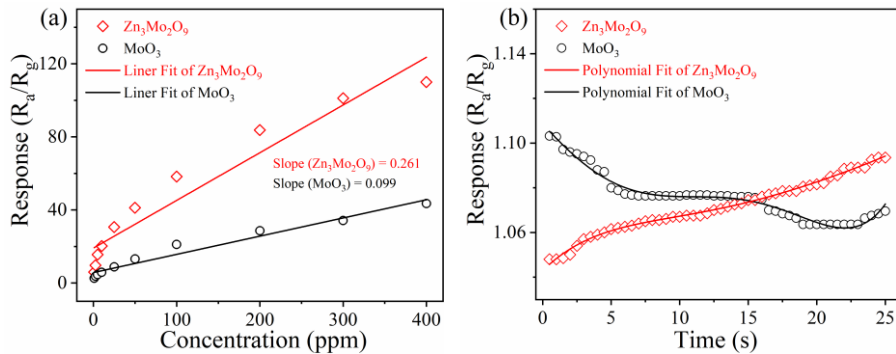


图 2-16 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器 (a) 响应与乙醇浓度的关系；

(b) 在乙醇暴露前基线的 5 阶多项式响应拟合

图 2-17 对比了已发表的不同形貌下的含钼元素的金属氧化物传感器的乙醇气敏性能，与 CuMoO_4 纳米棒^[80]、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 微米管^[81]、 $\text{MoO}_3/\text{CuMoO}_4$ 微米球^[82]、多孔 $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 微米球^[83]、 $\text{RuO}_2/\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ 纳米片^[84]、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 纳米盘^[85]和 $\text{MoO}_3@\text{SnO}_2$ 核壳结构^[86]相比，由交联纳米片组装而成的多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花对乙醇气体的气敏性能更佳。响应和工作温度的具体数据如表 2-2 所示。

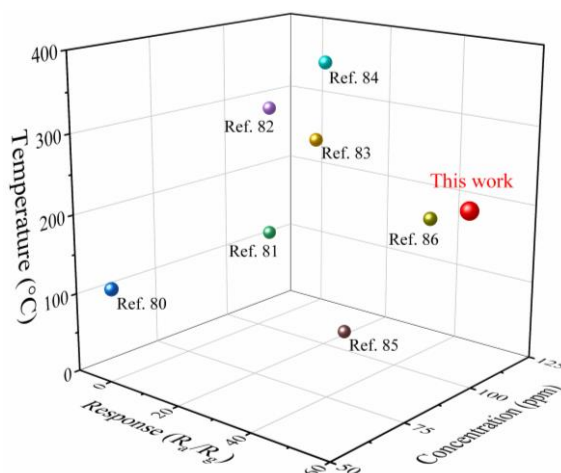


图 2-17 不同形貌金属氧化物钼酸盐传感器的乙醇气敏性能对比

表 2-2 不同形态金属氧化物钼酸盐传感器的乙醇气敏性能比较

Sensing materials	Response (R_a/R_g)	Conc. (ppm)	Temp. (°C)	Ref.
CuMoO_4 nanorods	1.1	50	120	[80]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microtubular	3.7	100	133	[81]
$\text{MoO}_3/\text{CuMoO}_4$ microspheres	3.8	100	300	[82]
Porous $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ microspheres	17.5	100	270	[83]
$\text{RuO}_2/\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanoplates	20.0	100	370	[84]
$\alpha\text{-MoO}_3$ nanodisk	26	100	room temperature	[85]
$\text{MoO}_3@\text{SnO}_2$ core-shell structures	48.6	100	200	[86]
Porous $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ microflowers	58.3	100	220	This work

相对湿度（RH）是影响气体传感器在实际应用的一个关键因素。在不同相对湿度下测试传感器对 100 ppm 乙醇气体的气敏性能，研究相对湿度对多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器和 MoO_3 纳米棒传感器的影响。如图 2-18 所示，随着相对湿度的增加（25 %、40 %和 70 %），传感器响应和电阻都呈现下降趋势。RH 的增加导致材料表面上存在的官能团形成氢键，使得更多的水分子吸附，同时水分子也会被电离成 H^+ 和 OH^- 离子^[6]，占据更多的活性位点。而活性位点数量的减少导致传感材料表面或内部结构上吸附的氧分子数量减少，与气体分子之间的氧化还原反应减弱，导致材料表现出相对较差的气敏性能。在 RH 较低的情况下， H^+ 会在周边的 OH^- 离子位点之间跳跃。若 RH 较高，传感器表面覆有的水层会分解成其他离子， H^+ 再与 H_3O^+ 离子交换。在相对湿度变化过程中， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花的气敏性能始终比 MoO_3 纳米棒的好。

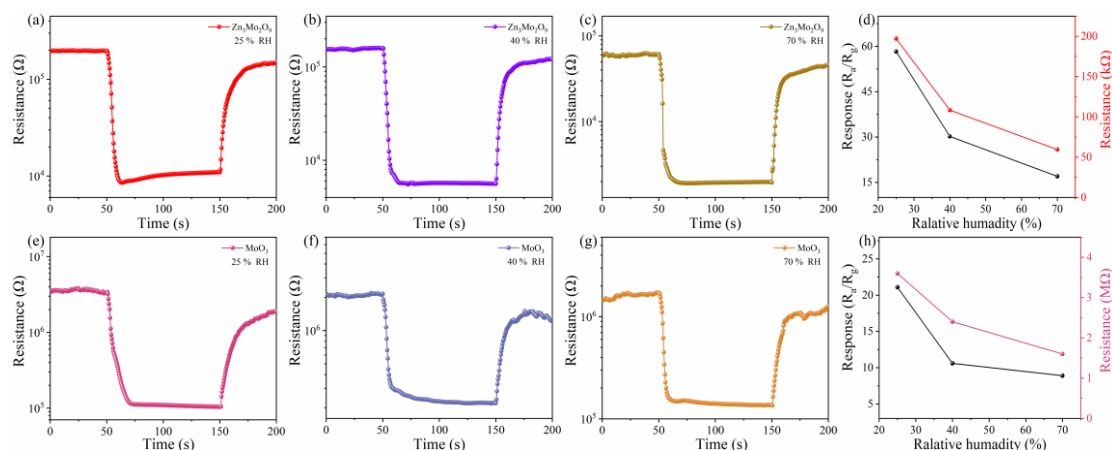
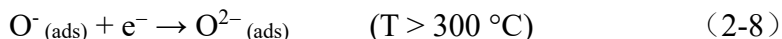
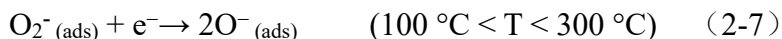
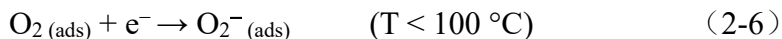


图 2-18 (a-d) 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器和 (e-h) MoO_3 纳米棒传感器对 100 ppm 乙醇于三种不同相对湿度下的动态响应曲线和不同相对湿度下的响应及对应阻值

2.3.3 传感机理

传感机理可分为气体吸附、氧化还原反应和气体解吸三个过程^[87]。对于 n 型传感材料， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的载流子主要是电子。如图 2-19 所示， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的禁带宽度约为 2.87 eV^[88]，在空气中， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面吸附了大量的氧分子。在一定温度下，吸附的氧分子通过从 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的导带上夺取自由电子，被解离成具有强氧化性的氧物种 (O_2^- ， O^- 和 O^{2-})。电位势垒增加，在 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面形成较厚的电子耗尽层 (EDL)，导致 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在空气中的电阻增大，响应显著下降。上述过程描述如下：

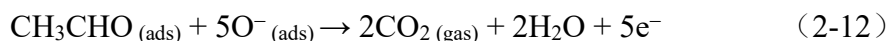




此外，工作温度在很大程度上决定了氧物种的种类： O_{2-}^- （ $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ）， O^- （ $100\text{ }^\circ\text{C}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ ）和 O^{2-} （ $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ），如公式 2-5 到 2-8 所示。本实验的传感响应过程中，氧物种的主要种类是 O^- ，这可以通过公式 $S=1+a[\text{C}]^b$ 来证实。当 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器暴露于乙醇气体中时，乙醇分子被吸附在 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面，并迅速与吸附的氧物种反应，转化为 CO_2 和 H_2O 。同时，从乙醇气体中捕获的电子被释放回 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的导带上，使得 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的响应迅速增大。反应如公式 2-9 和 2-10 所述。



传感器对乙醇气体存在良好的选择性是因为乙醇可以在相对较低的工作温度下在 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面发生反应，期间可能会产生少量高活性的乙醛气体^[75]。随后，乙醛气体会与材料表面氧物种继续发生反应，导致传感器电阻下降和响应增加。具体反应过程如公式 2-11 和 2-12 所示：



$\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器气敏性能优异也归因于其交联纳米片组装的多孔微米花结构。三维多孔花状结构有助于气体分子扩散到传感层各处。此外， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的孔隙率（7.2 %）远高于 MoO_3 （1.6 %），这有助于提高传感层之间的利用效率。同时， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的比表面积（ $22.4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）比 MoO_3 的比表面积（ $7.3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）高出 2 倍，能提供更多可用的表面活性位点来接受更丰富的气体分子。再基于 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的 XPS O 1s 光谱， $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的 O_C 和 O_V 相对百分比之和（63.1）约为 MoO_3 （33.8）的 2 倍。其中， O_L 对提高气敏性能不起作用。 O_C 和 O_V 相对百分比之和提高有利于为气体分子的表面吸附提供更多的活性位点，促进气体分子与氧物种之间发生更多的氧化还原反应。暴露在晶面（100）的高价态 Mo^{6+} 也增强了 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 表面上氧物种与乙醇分子的氧化还原反应^[89]。此外，由于 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的高电导率和氧化催化活性，也使得氧化还原反应的效率和

电子迁移率都有所提升。

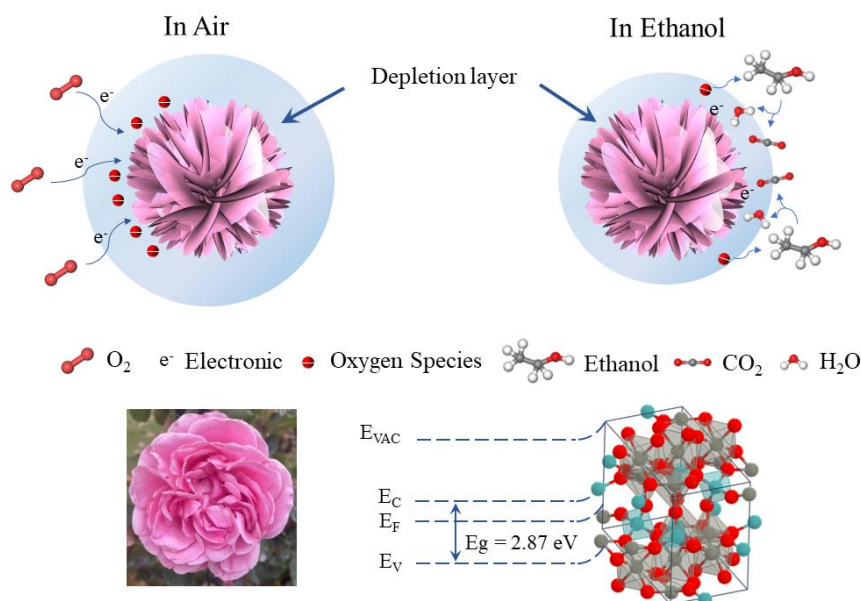


图 2-19 暴露于空气和乙醇气体中的 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器的传感机理图

2.4 本章小结

本章通过控制反应时间和温度再进行煅烧制备出交联纳米片组装的多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花。对多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花和对比材料 MoO_3 纳米棒进行表征和传感测试，主要结论如下：

(1) 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花对乙醇气体在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的响应值达到 58.3，约为 MoO_3 纳米棒在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 响应 (21.1) 的 3 倍。

(2) $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对 100 ppm 乙醇的响应/恢复时间分别为 10 s 和 14 s，远快于 MoO_3 传感器的 41 s 和 33 s，同时传感器表现出优越的长期稳定性。

(3) 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花比表面积 ($22.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)、平均孔径 (15.5 nm)、孔隙率 (7.2 %) 均大于 MoO_3 纳米棒比表面积 ($7.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)、平均孔径 (9.6 nm)、孔隙率 (1.6 %)。表明多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花能提供大量可用活性位点，以接受更多的氧分子和目标分子，从而提高响应能力。

(4) 多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花具有较高的 O_C 和 O_V 相对百分比以及较好的氧化催化活性。这能促进气体分子的吸附/解吸，改善更多的表面化学反应，加快乙醇分子的扩散速度，从而获得优异的气敏性能。

第3章 多孔 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片对丙酮气体传感器的研究

3.1 引言

工业的飞快进步给人们生活带来诸多便捷,但同时水污染、光污染和大气污染也接踵而来^[90]。其中 VOCs 广泛存在于生活中,它不仅会导致环境污染加重还会对人体带来不可小觑的伤害。丙酮是常见的 VOCs 之一,它不仅应用于工商业和日常生活中,还能检测人体脂肪代谢,也是公认的糖尿病检测的生物标志^[91,92]。资料显示^[93],I 型糖尿病患者呼吸过程中产生的丙酮浓度高于 1.8 ppm,浓度是健康人群的 2-6 倍。同时丙酮本身对人体也有很大危害,即使暴露在空气中低浓度的丙酮(173 ppm)也会麻醉和损害中枢神经系统并对人体黏膜和呼吸系统产生刺激,从而抑制呼吸引发呼吸困难^[94]。当浓度达到 500 ppm 时人体器官会受到不同程度损害,出现呕吐、痉挛、意识丧失等症状甚至死亡^[95]。基于环境保护和人体健康的需求,对有害气体检测的需求在不断升高,研究人员开发出多种手段来检测有毒有害的 VOCs。其中, MOS 气体传感器对挥发性气体有较好的检测性能,并且此类传感器价格低廉,制作简单,携带方便^[96]。但现有气体传感器性能有待提升,这激发人们进一步研发性能更优异的传感器。因此,目前迫切需要研发一种对丙酮和其他有毒挥发性气体具有低检测限、高灵敏度的气体传感器检测装置。

研究发现双金属氧化物半导体已在气体传感器、储能和光催化等领域上广泛应用^[97,98]。人们已合成出多种具有优异气敏性能的双金属氧化物材料。例如: ZnSnO_3 ^[99]、 NiCo_2O_4 ^[100]、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[101]和 NiMoO_4 ^[50]等。双金属氧化物不仅能促进金属和纯氧化物之间的协同效应,还有合成简单、活性位点多、电导率高等优点^[50]。Li 等人^[102]使用牺牲模板法制备出多孔 ZnFe_2O_4 纳米棒,该传感器在 260 °C 下对 100 ppm 丙酮表现出 52.8 的较高响应。Xu 等人^[103]通过简易固体法合成的锡掺杂 BiFeO_3 纳米颗粒材料。该传感器在 208 °C 下对 200 ppm 丙酮达到 49.5 的响应。Hanh 等人^[104]利用水热法制备的 Zn_2SnO_4 空心八面体传感器在 450 °C 下对 100 ppm 丙酮响应为 44.5。研究发现以钼为基底的传感材料能在不同工作温度下对挥发性气体表现出良好的气敏性能^[89],但 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 作为传感材料的报道甚

少。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 作为窄带宽半导体，禁带宽度为 $2.27 \text{ eV}^{[105]}$ ，具有优异的电子活性和化学稳定性^[106]。多孔纳米结构有利于提高气敏性能，材料表面能有丰富的活性位点，吸附氧的数量得以增加，氧解离效应显著，可产生大量氧物种^[107]。基于上述优点，多孔纳米结构的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器有望具有优异气敏性能。

本文采用水热法和煅烧法制备出多孔纳米片结构的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料。研究了多孔 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片气体传感器的气敏性能。与 MoO_3 纳米棒传感器相比， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片传感器对目标气体表现出高传感响应、高选择性和低工作温度的优良气敏性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

本实验所用化学试剂均如表 3-1 所示。

表 3-1 实验所用化学试剂

Reagent	Chemical formula	Purity	Manufacturer
Nitric acid	HNO_3	65.0-68.0 %	Shanghai Huzhan Chemical Co. LTD
Ammonium molybdate	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Analytically pure	Anhui Jingmo Chemical Reagent Co. LTD
Aspartic acid	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	Analytically pure	Shanghai Maclin Biochemical Technology Co. LTD
Copper acetate	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Analytically pure	Shanghai Maclin Biochemical Technology Co. LTD
Ammonia	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.0-28.0 %	Shanghai Maclin Biochemical Technology Co. LTD

3.2.2 MoO_3 纳米棒的制备

制备方法同上章一致，此处不再赘述。

3.2.3 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的制备

在 20 ml 去离子水中依次加入 0.21 g 乙酸铜 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和 0.10 g MoO_3 ，混合搅拌 5 min。再用量程为 10 ml 的巴氏吸管向溶液中滴加 5 滴氨水至 PH 约为 8，搅拌 40 min 后转到反应釜中，在 120°C 下反应 12 h。样品洗涤烘干

并在 500 °C 下煅烧 2 h 得到黄色 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末。

3.2.4 传感器的制作与测试

传感器的制作工艺如下：将 0.1 g $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末与 50 μl 无水乙醇充分混合，随后用移液枪将悬浮液均匀滴涂在带有金电极的陶瓷管上，陶瓷管中的镍铬加热丝可以控制传感器的工作温度。接着传感器在烤灯下干燥 2 h。为了确保传感器有更好的稳定性和重复性，最后要调整电流使其在空气中以 300 °C 高温下老化 3 天。传感测试系统同上章一致，此处不再赘述。

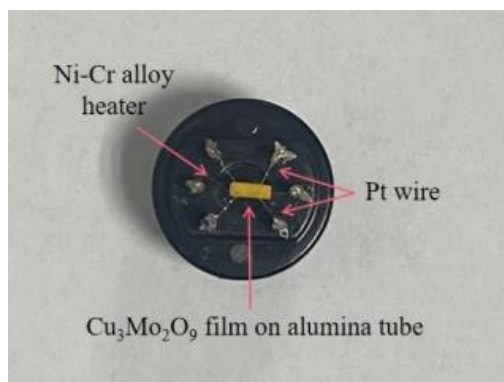


图 3-1 传感器图

3.3 结果与讨论

3.3.1 传感材料表征

图 3-2 a 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 及前驱体的 XRD 图谱。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 前驱体的峰分别对应于 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$ (JCPDS:40-1490) 和 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ (JCPDS:75-1438) 的 JADE 卡片。在 17.3°、23.6°、26.7° 处的峰与 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$ 的 (101)、(102)、(01 $\bar{2}$) 晶面对应。在 12.6°、21.3° 和 25.4° 处的峰与 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ 的 (020)、($\bar{1}$ 01)、(040) 晶面对应。从图 3-2 a 中观察到 12.1°、21.6°、24.3°、25.9° 等处出现较强的衍射峰，分别对应于 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (JCPDS:24-005) 的 (020)、(130)、(040)、(002) 等晶面。此外，未检测到其他杂质峰，样品结晶度较好。如图 3-2 b 所示， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片 EDS 图证明了 Cu、O 和 Mo 三种元素的存在。图 3-2 c 为 MoO_3 纳米棒的 XRD 图， MoO_3 为斜方晶系，在正交 pma 空间群中结晶。图中晶面与峰都很好地对上，并且图 3-2 d 的 EDS 图证明了 O 和 Mo 元素的存在。利用 Scherrer 公式 (式 3-1) 计算 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片和 MoO_3 纳米棒的平均晶粒尺寸分别为 42.1 nm 和 45.0 nm，晶粒尺寸越小，材料的气敏性能越好。

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

式中 λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰最大半高宽, θ 为衍射角。

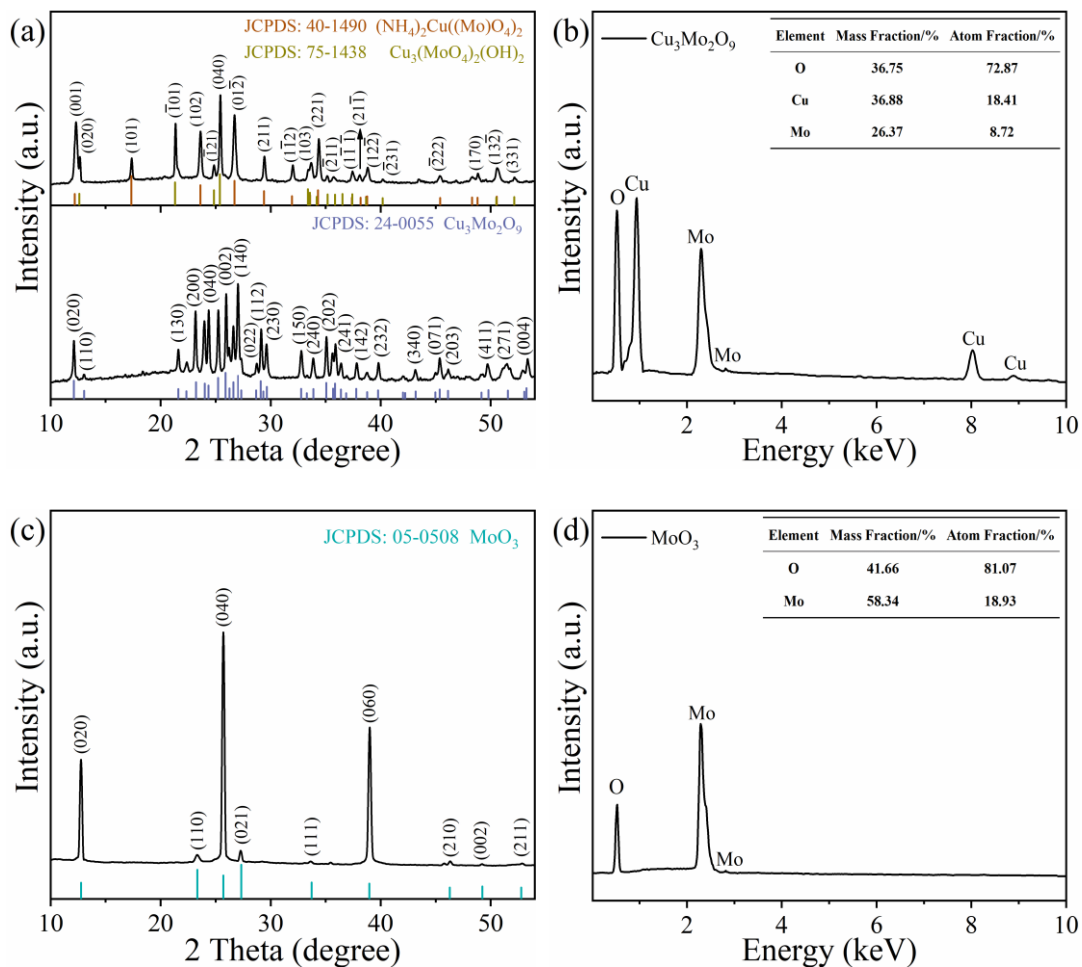


图 3-2 (a) 前驱体和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 XRD 谱图; (b) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 EDS 分析;

(c) MoO_3 的 XRD 谱图; (d) MoO_3 的 EDS 分析

从 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 前驱体的低倍 SEM 图 3-3 a 中观察到存在大量直径约 300 nm 的纳米片。高倍 SEM 图 3-3 b 中显示纳米片表面光滑平整。图 3-3 c 和 d 为样品煅烧后的 SEM 图, 其中图像显示纳米片尺寸变大且表面由光滑变得粗糙, 并产生大量孔隙。这是因为前驱体由羟基和氨酸盐组成, 经高温处理后分解生成水蒸汽和其他气体, 从材料中释放后, 纳米片表面和内部会形成大量不规则孔隙。孔隙形成会缩短电子的转移路径, 从而有利于气体的吸附与解吸^[108]。图 3-3 e 和 f 展示了直径约为 250 nm 的棒状 MoO_3 。

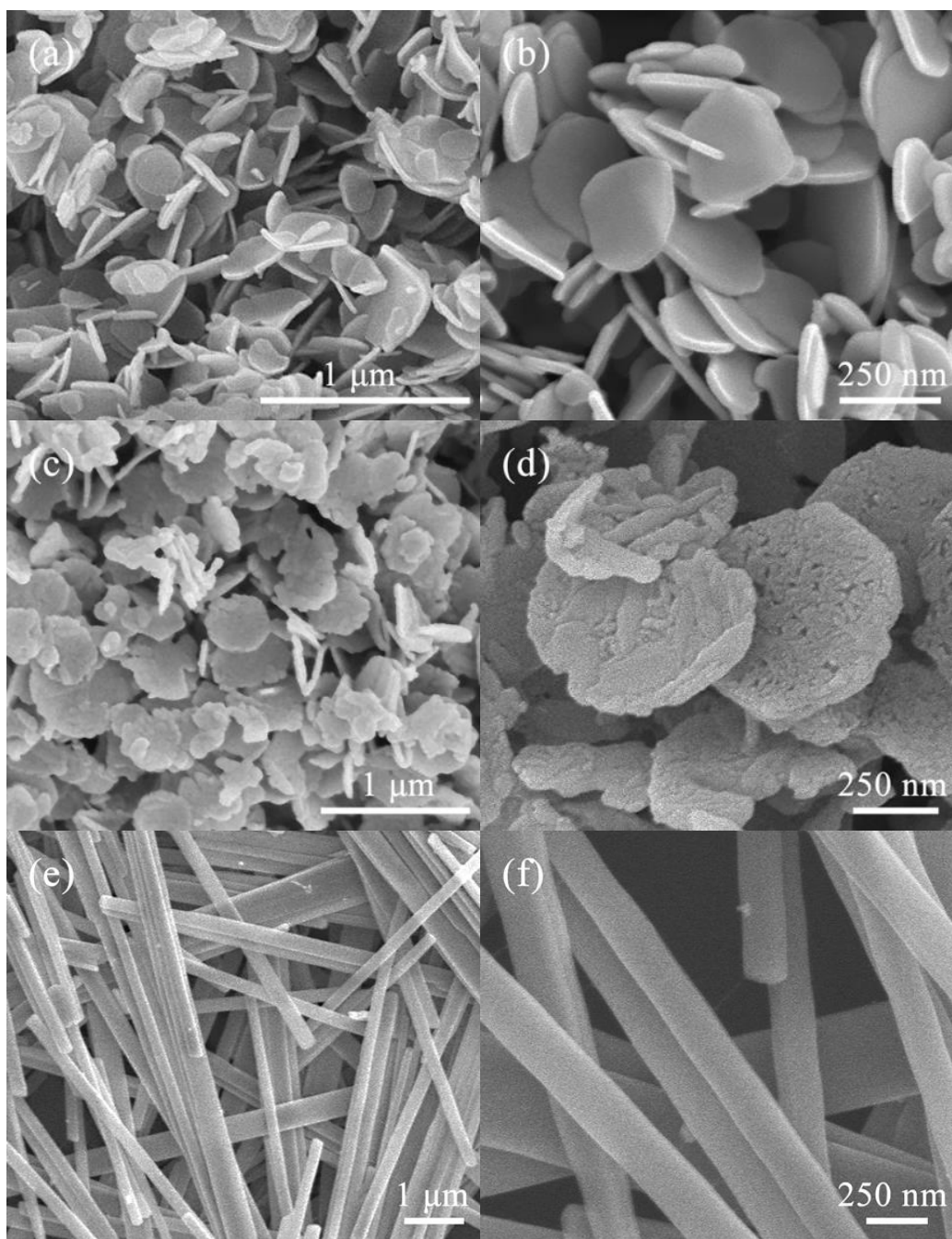


图 3-3 (a, b) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 前驱体; (c, d) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$; (e, f) MoO_3 的 SEM 图像

图 3-4 a 和 b 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的 TEM 图像, 可以观察到纳米片煅烧后形成的孔隙为小颗粒之间的空隙, 多孔的存在使材料表面积有所增大。图 3-4 c 显示了材料的 HRTEM 图像, 不同的晶面会导致晶格条纹的形成, 图中晶格间距为 0.731 nm 和 0.678 nm 分别对应材料 JADE 卡片中的 (020) 和 (110) 晶面。

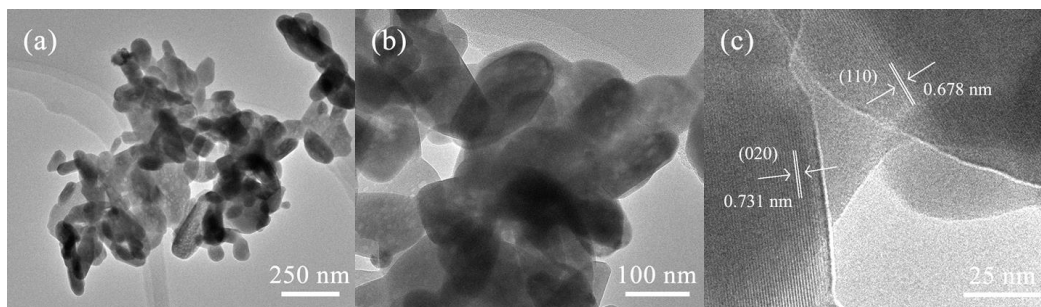


图 3-4 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的 (a) 低倍 TEM 图像; (b) 高倍 TEM 图像; (c) HRTEM 图像

图 3-5 a 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片和 MoO_3 纳米棒的紫外-可见光谱图。从图中发现 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的吸光率大于 MoO_3 ，波长在 300 nm 时样品吸收峰达到最高。利用公式 3-2 的 Tauc 方程来计算 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 样品的实际能带值。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-2)$$

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。

计算出 MoO_3 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 带隙分别为 3.02 eV 和 2.27 eV (图 3-5 b)。对比可知 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的带隙小于 MoO_3 ，说明双金属氧化物材料的价带电子更容易被激发到导带上， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 降低了电子从价带向导带跃迁的能量，提高了电子的跃迁能力，从而增强材料的气敏性能^[109]。

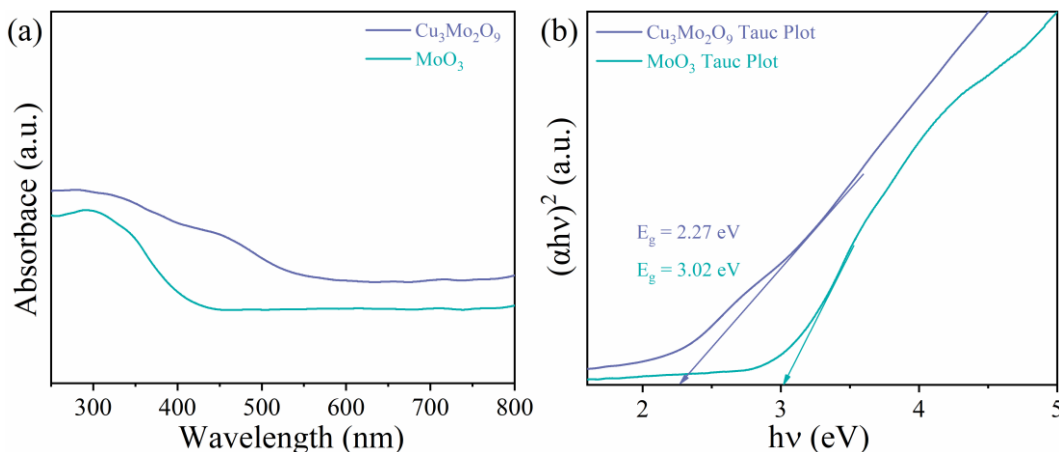


图 3-5 (a) 紫外-可见吸收光谱; (b) 带隙测定

为研究样品的价态和组成进行了 XPS 测试。如图 3-6 a 显示 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中仅存在 Cu、Mo 和 O 三种元素， MoO_3 中也只存在 Mo 和 O 两种元素。图 3-6 b 为 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 光谱图，图中这两个特征峰是不对称的，分别反卷积成 2 个小峰。其中，强拟合峰 954.5 eV 和 934.7 eV 证明了 Cu^{2+} 的存在^[106]。动能较低的峰 (952.4 eV 和 932.9 eV) 则验证了 Cu^{1+} 的存在^[110]，这两个峰的存在可能是纳米尺寸效应引起化学变化的结果^[111]，说明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 Cu 的化学价态是 +2 和

+1 的混合价态。此外，图 3-6 b 中 962.5 eV 和 943.0 eV 处的峰被认为是卫星峰^[112]。图 3-6 c 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片的 Mo 3d 光谱图。图中，Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道分别对应 232.1 eV 和 235.3 eV 处的强拟合峰^[106, 113]。证明样品存在的 Mo 是 +6 价。图 3-6 e 和 f 的 O 1s 光谱可以分为晶格氧 ($\text{O}_{\text{lat.}}$) 和化学吸附氧 ($\text{O}_{\text{ads.}}$)。计算两种氧在材料中的相对百分比，发现 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\text{O}_{\text{ads.}}$ 相对百分比为 22.6%，大于 MoO_3 (10.8%)。据报道^[66]，材料中 $\text{O}_{\text{ads.}}$ 占比高能吸收大量氧物种，利于之后的氧化还原反应，说明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 气敏性能可能更好。

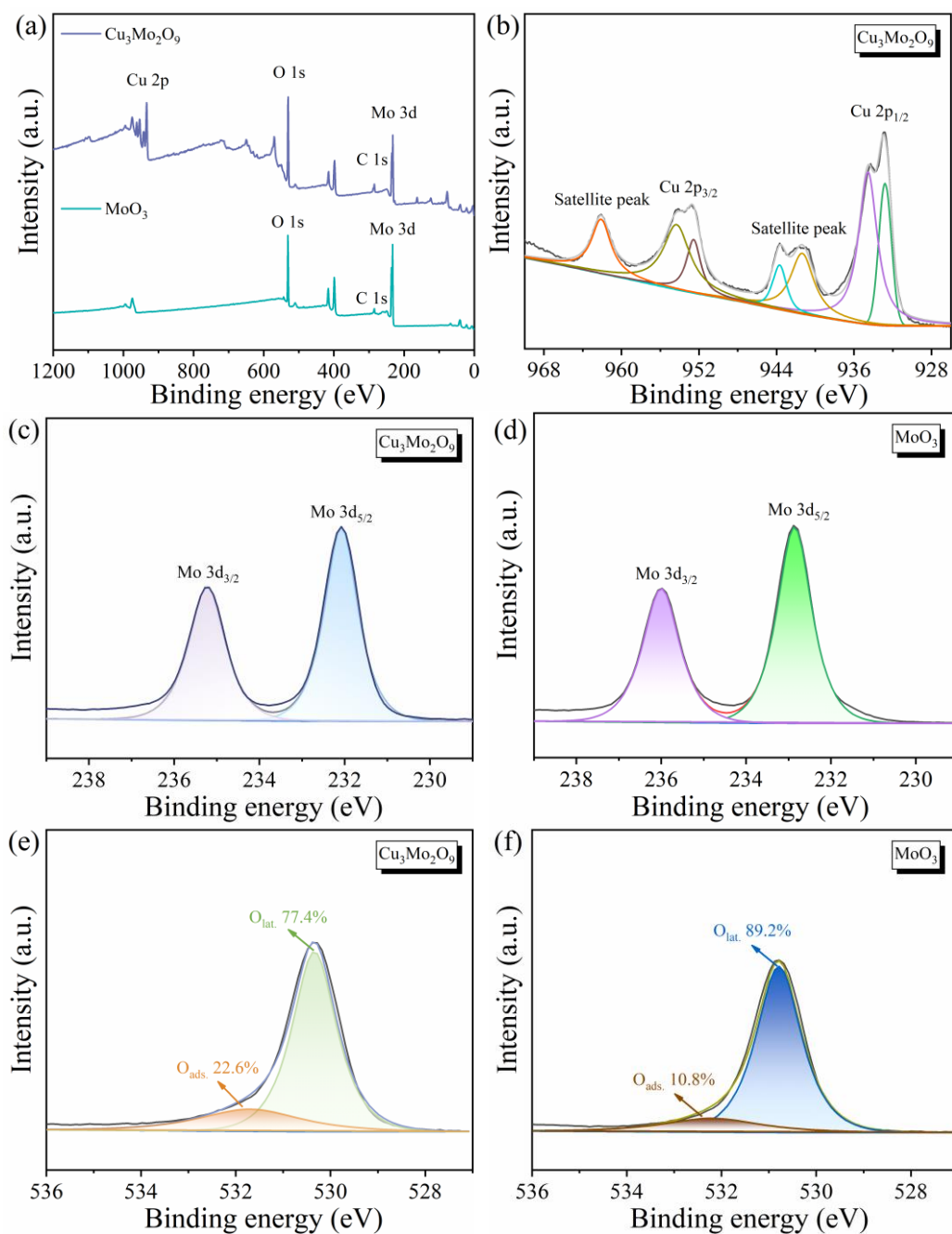


图 3-6 XPS 光谱 (a) 全谱图; (b) Cu 2p; (c, d) Mo 3d; (e, f) O 1s

对气敏材料的多孔特性和比表面积进行了研究。图 3-7 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的 N_2 吸附-解吸曲线和孔径分布曲线图。图 3-7 a 在 0.05-0.98 的相对压力 (P/P_0) 下, N_2 吸附-解吸曲线闭合证实 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片中存在大量孔隙, 而图 3-7 b 的吸附曲线和解吸曲线并不一致, 迟滞回线不闭合。这说明 MoO_3 没有很好的形成多孔形貌^[114]。另外, 还可能在解吸过程中, 由于复杂的墨瓶孔阻塞, 捕获的氮分子释放困难。在某些情况下, 它可能会导致不完全解吸^[67]。测定 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的比表面积为 $19.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 是 MoO_3 比表面积 ($7.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 的 2.6 倍。更大的比表面积可以提供更多可用的活性位点, 接纳更多的氧分子和目标气体, 促进气体分子的快速扩散, 从而提高响应速度, 有利于气敏性能的提高。从插图了解到两个样品孔径分布分别在 0.9 nm-30.5 nm 之间和 0.9 nm-22.2 nm 之间, 看出 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 孔径分布较广。以上数据证明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 有较大的比表面积和孔径分布, 为良好气敏性能提供条件。

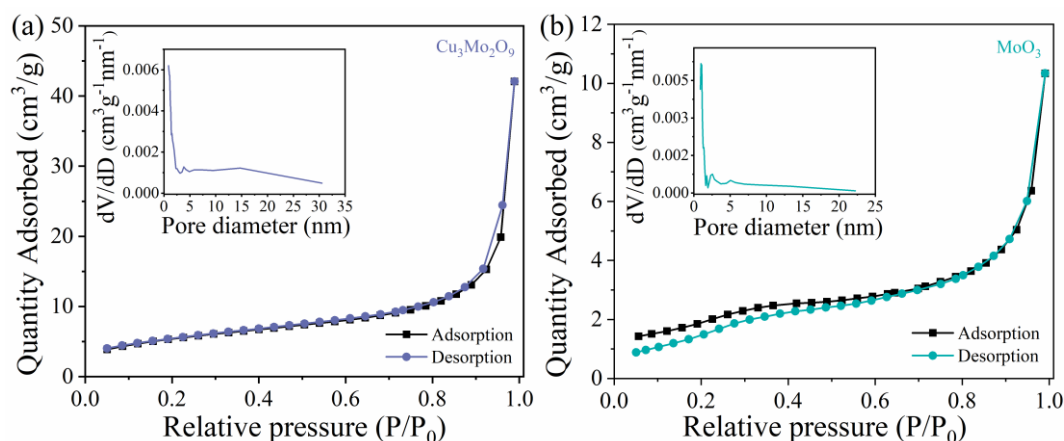


图 3-7 (a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (b) MoO_3 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布

3.3.2 气敏性能测试

考虑气体传感器的实际应用, 最佳工作温度是研究其气敏性能好坏的重要参数。分别把 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 样品制备成气体传感器, 图 3-8 a 展示传感器在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $260\text{ }^\circ\text{C}$ 的工作温度下对 100 ppm 丙酮气体的响应变化。对于 MoO_3 传感器, 温度范围为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应与温度呈正比, 响应至最高点后跟温度呈反比。在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 处, 响应最高为 67.8, 这被认为是 MoO_3 传感器的最佳工作温度。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应达到最大值 145.4, 因此确定最佳工作温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 。这种变化趋势的存在是因为低温状态下气体分子未被激活, 难以吸附在材料表面, 导致响应不高。但随着温度升高, 气体分子得到所需活化能, 易

于吸附在材料表面并进行反应，使得响应增加。达到一定温度时，气体易逸出材料表面，吸附速率小于解吸速率，响应开始减小^[115]。以下气敏性能测试均在最佳工作温度下进行。

选择性是检测气敏性能的参数之一，代表传感器在复杂气体环境中检测目标气体的能力。为研究传感器的传感特性，用 8 种气体对这两个传感器进行测试，结果如图 3-8 b 所示。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对 100 ppm 挥发性气体响应为：丙酮（145.4）、异丙醇（102.3）、乙醇（90.3）、甲醇（51.1）、甲苯（48.0）、苯（44.1）、甲醛（42.7）和氨（31.6）。而 MoO_3 传感器对这八种气体响应分别是 2.5、10.3、21.1、2.9、6.3、1.7、4.3 和 2.2，比 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器响应低得多。同时， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对丙酮气体存在优异的选择性。是由于丙酮分子偶极矩值较大，易被 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料表面吸附，并且 $\text{CH}_3\text{-COCH}_3$ 键的解离能为 352 kJ/mol，也易与氧物种发生氧化还原反应，从而比其他气体响应高^[116]。结果表明， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器对挥发性气体灵敏度更高。

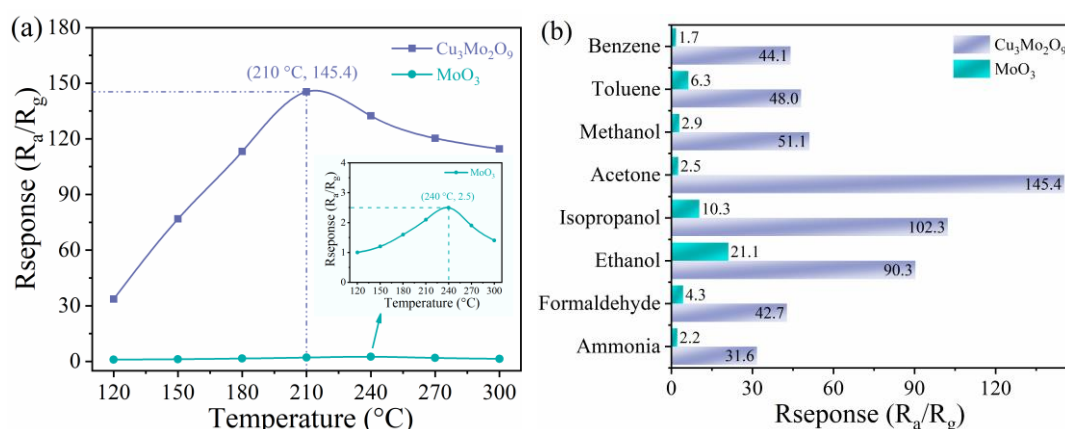


图 3-8 (a) 传感器在不同工作温度下对 100 ppm 丙酮的响应；

(b) 传感器在各自最佳工作温度下对 100 ppm 的不同气体的响应

传感器对丙酮、异丙醇、乙醇和甲醇也呈现出良好的气敏响应。图 3-9 为 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器暴露于这 4 种挥发性气体下的实时响应曲线。图 3-9 a 和 b 可观察到两个传感器对 1 ppm 丙酮响应值为 17.2 和 1.3。插图反映了传感器响应与气体浓度之间的关系，响应的增长速率随丙酮浓度增加呈先快后慢的趋势。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器暴露于 100 ppm 丙酮时，响应达到 145.4，而 MoO_3 传感器的响应只有 2.5，远低于 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器。此外，这两个传感器都对其他挥发性气体也有类似响应变化（图 3-9 c-h）。

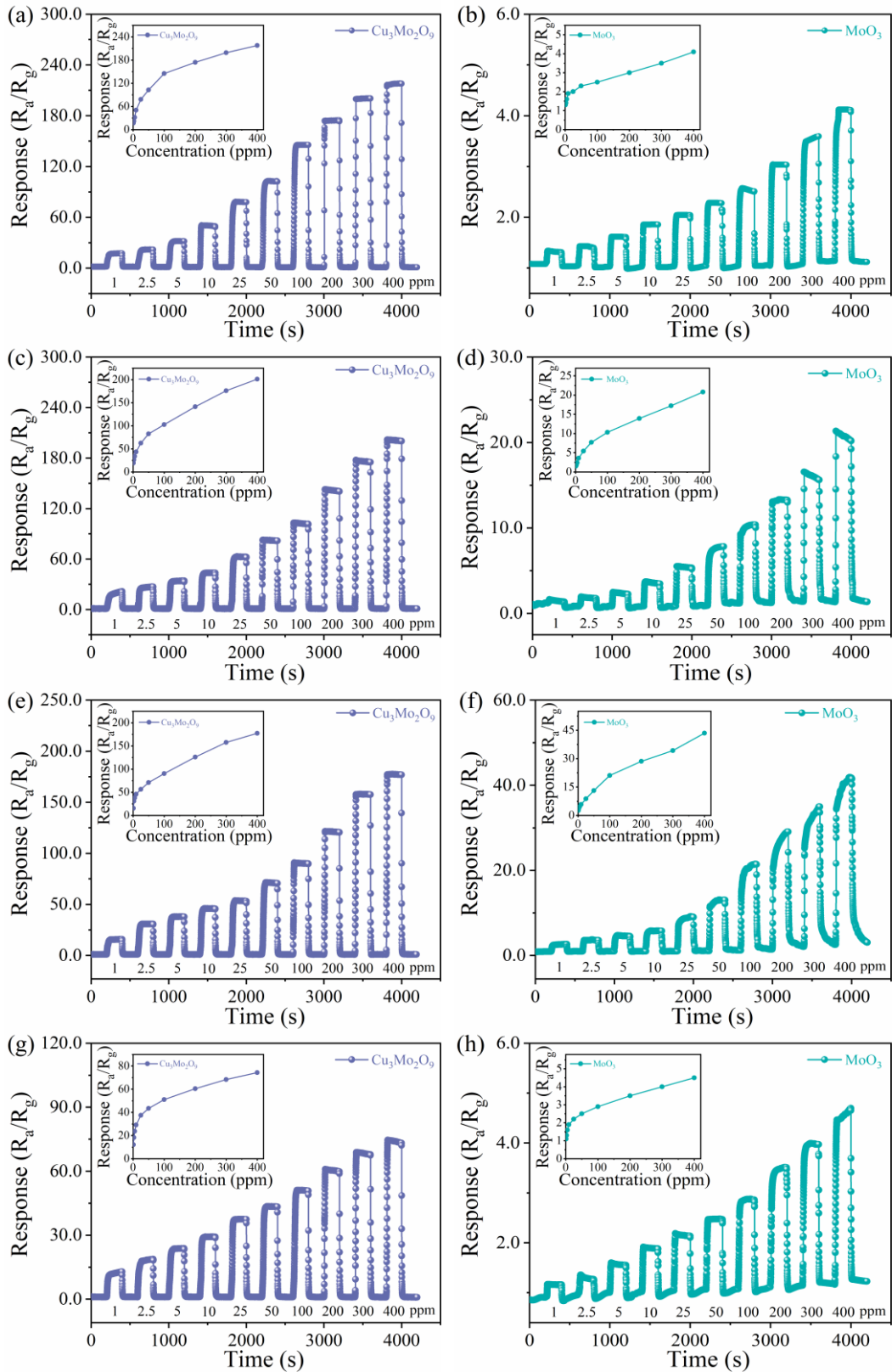


图 3-9 传感器暴露于不同浓度 (a, b) 丙酮; (c, d) 异丙醇;

(e, f) 乙醇; (g, h) 甲醇气体的实时响应曲线

图 3-10 a 和 b 为两个传感器在连续 10 次抽放 100 ppm 丙酮气体下的响应, 对比看出 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器表现出优异的重复性和稳定性, 对 10 次相同浓度丙

酮气体的检测所做出的响应几乎一致。实验结果表明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在经过多次高浓度的气体反应后，仍然具有较强的稳定性。为进一步检测两种传感器在不同浓度气体环境中是否存在较优异的线性关系，把不同浓度丙酮下的响应值进行线性方程拟合。结果如图 3-10 c 和 d 所示， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器表现出较为出色的线性关系，线性回归系数 R^2 达到 0.990。而 MoO_3 传感器 R^2 只有 0.962。说明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器暴露在不同浓度的气体中仍可正常进行工作，具有较好的实用性。

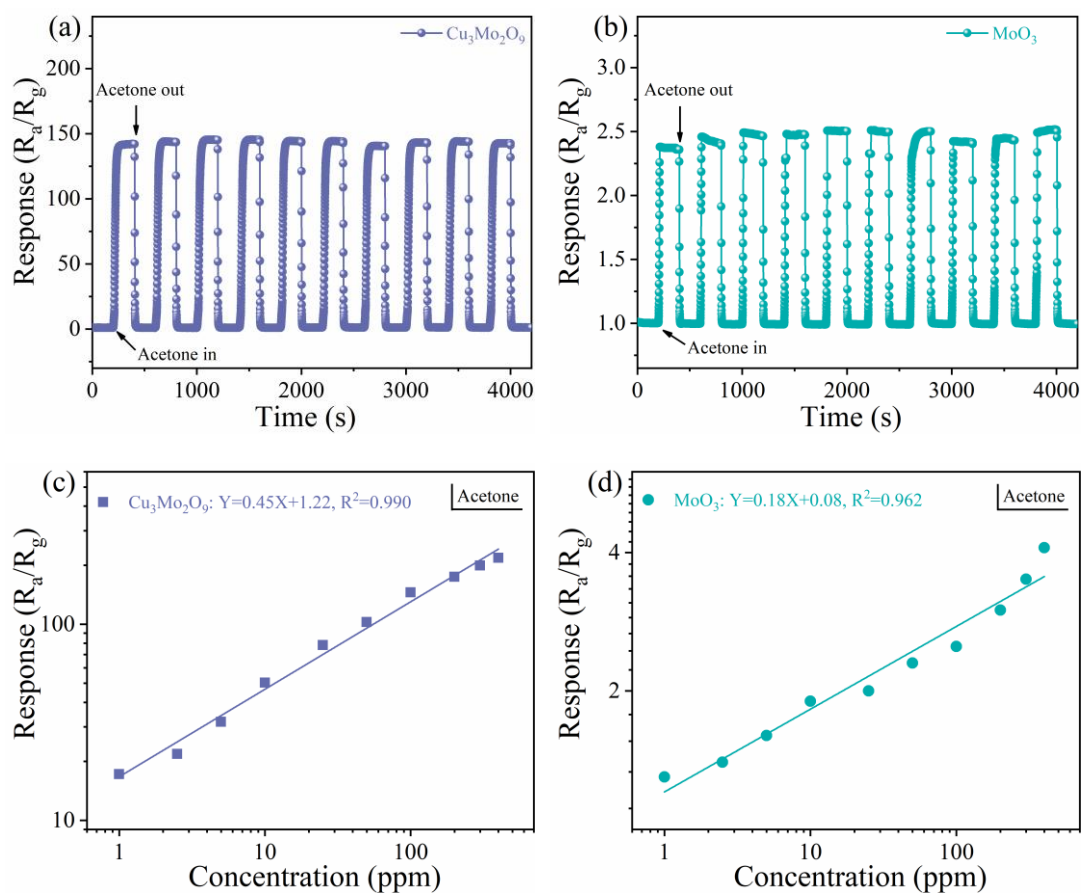


图 3-10 (a, b) 传感器对 100 ppm 丙酮气体的重复性测试;

(c, d) 响应与不同浓度丙酮的线性关系

图 3-11 显示了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器对 100 ppm 丙酮气体的响应恢复曲线。其中对丙酮气体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片传感器的响应/恢复时间分别为 29.7 s 和 21.2 s (图 3-11 a), MoO_3 棒传感器的响应/恢复时间分别为 23.4 s 和 39.6 s (图 3-11 b)。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的恢复较短，较短的响应恢复时间能够使传感器接触到甲醛气体时，能快速做出反应，提高检测速度与能力。

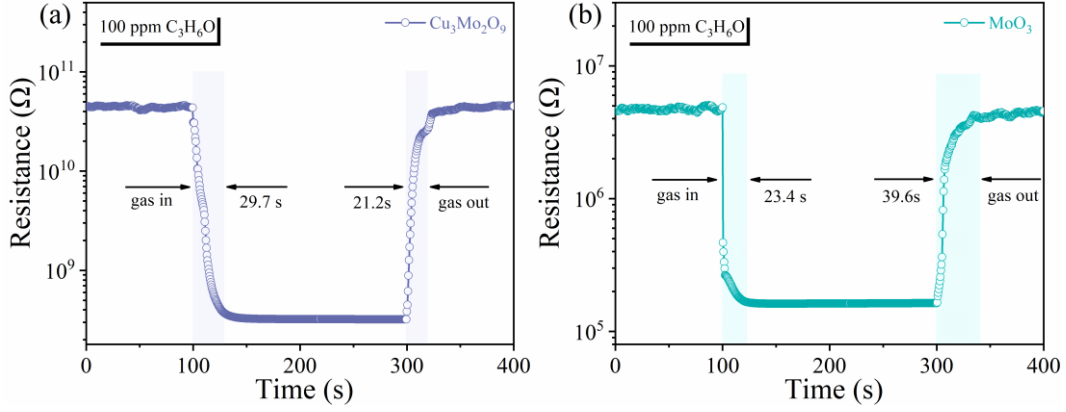
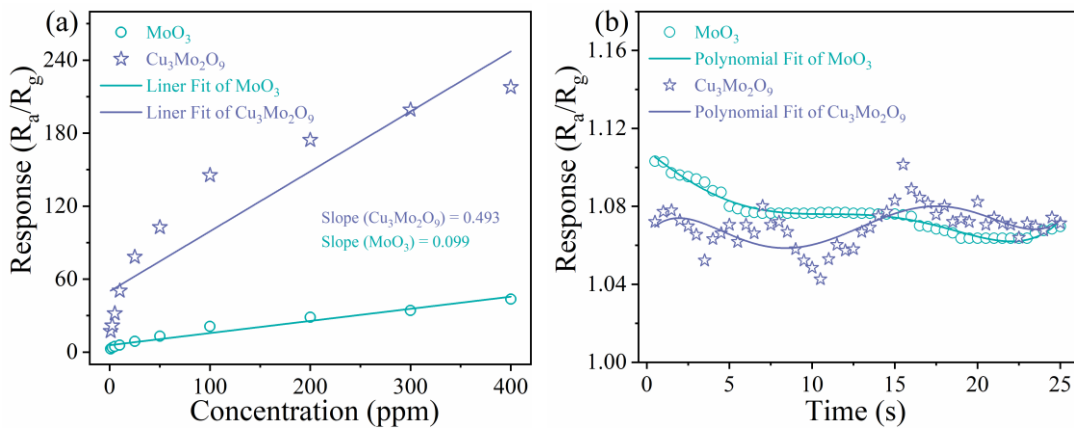

 图 3-11 (a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (b) MoO_3 传感器对 100 ppm 丙酮的响应恢复时间

图 3-12 a 反映了两个传感器响应与不同丙酮浓度之间的关系。对 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器在不同浓度丙酮下的响应进行线性拟合，获得拟合斜率分别为 0.493 和 0.099。并在丙酮暴露前对两个传感器的基线响应进行了五阶多项式拟合，如图 3-12 b 所示。根据公式 3-3 和 3-4^[78, 79]，计算出 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器的 LOD 分别为 50.2 ppb 和 118.4 ppb。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器的检测限远远低于 MoO_3 传感器。

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

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

其中，RMS 是指均方根偏差， N_i 为真实响应值， N 为拟合响应值， n 为取点数，Slope 为拟合线斜率。


 图 3-12 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 传感器 (a) 响应与丙酮浓度的关系；

(b) 在丙酮暴露前基线的 5 阶多项式响应拟合

3.3.3 传感机理

对 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 等 MOS 传感器来说，通常涉及由氧的化学吸附引起的电流变

化和表面目标气体分子的反应。气体吸附数量取决于材料比表面积大小， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 比表面积为 $19.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，其多孔结构不仅为氧和目标气体的吸附提供丰富的活性位点，还为气体分子提供大量移动通道^[117]。因此 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 作为传感材料可以大大提高灵敏度。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 能带机理图如图 3-13 所示，其中功函数 $\phi = 5.04 \text{ eV}$ ^[118]，带隙 $E_g = 2.27 \text{ eV}$ 。

传感机理可以用材料表面催化反应来解释。当工作温度为 $150\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器处在空气中时，大量氧气会吸附在材料表面并从导带中捕捉电子，并分解成氧物种。同时形成较厚的电子耗尽层，电子流动变少，电流减小。接着传感器暴露于丙酮时，材料表面的氧物种迅速与丙酮反应生成 CO_2 和 H_2O ，电子被重新释放回导带中，耗尽层变窄，电子流动增加，使得电阻变小，响应增大^[119]。表面反应过程的公式如下：

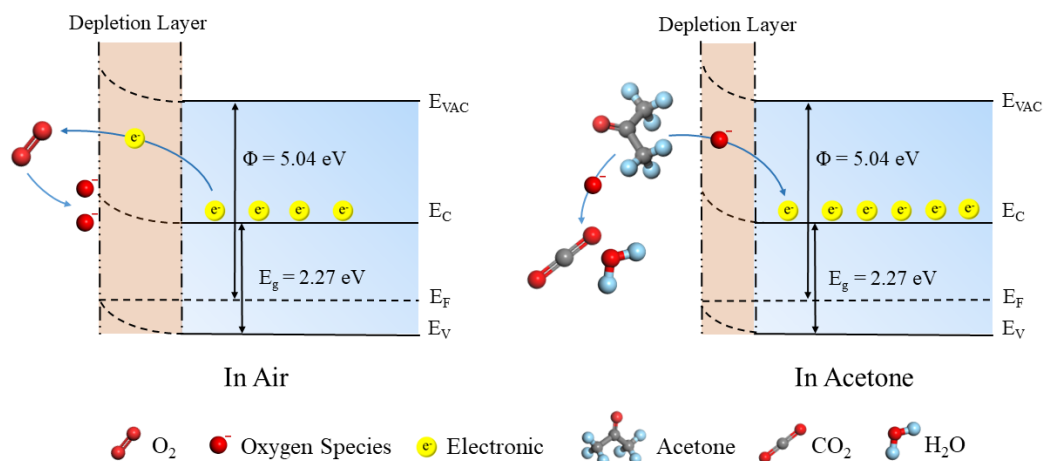
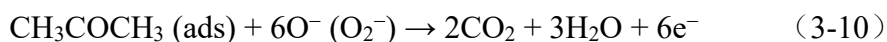
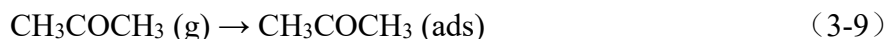
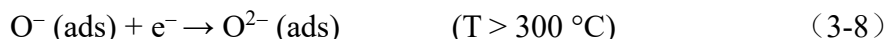
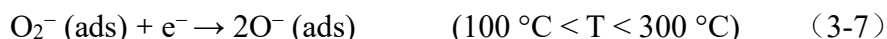
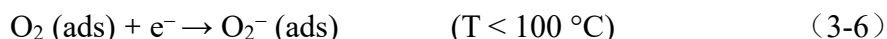


图 3-13 暴露于空气和丙酮气体中的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器机理模型

3.4 本章小结

本章利用水热法和煅烧处理方法成功合成出 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米片。对 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

纳米片和 MoO_3 纳米棒进行一系列表征仪器及传感设备测试，并探讨其气敏机理，主要结论如下：

(1) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 下表现出最佳气敏性能，温度越高或越低响应都呈下降趋势。

(2) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在最佳工作温度下对 100 ppm 丙酮表现出 145.4 响应，约是 MoO_3 传感器响应 58 倍。它在响应、选择性、工作温度等方面都表现出更好的性能。

(3) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器优异气敏性能主要归因于铜和钼元素之间的协同作用、催化活性及多孔纳米片结构。

(4) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 有较大比表面积 ($19.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)，存在更多活性位点，能改善电子传输、加快表面催化反应速率、促进氧与目标气体的扩散和运输。

第 4 章 八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 对三乙胺气体传感器的研究

4.1 引言

TEA 是一种有氨臭味的挥发性气体, 常应用于各种工业中, 它的毒性、强刺激性、可燃性等易给人类安全带来诸多隐患。美国国家职业安全卫生研究所 (NIOSH) 提出空气中 TEA 的浓度要低于 10 ppm^[120], 否则会对人体健康造成威胁, 比如破坏神经系统、血液系统、呼吸系统等粘膜组织, 严重时可导致死亡。空气中高浓度的 TEA 可能会导致意外燃烧和爆炸^[121]。因此, 对实时 TEA 浓度的准确检测的技术的需求仍然很大。

目前, MOS 气体传感器因其携带方便、热稳定性好、成本低、实时检测能力强等一系列优点而受到广泛关注^[52, 53, 122]。近年来, 用于检测 TEA 的气体传感器研究取得了一定的成果。常见的传感材料包括单金属氧化物和双金属氧化物, 如 ZnO ^[123]、 SnO_2 ^[124]、 TiO_2 ^[94]、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[47]、 NiCo_2O_4 ^[100]等。然而, 单金属氧化物的稳定性和选择性都有待提高, 需要进行改性或结构的敏化^[125]。对于双金属氧化物, 它们具有丰富的离子价态、高电子跃迁率、特殊晶体结构、强氧化催化性、高电导率以及金属与氧化物之间的协同效应等优异特性^[125-127]。例如, Shuai 等人^[128]利用溶剂热法合成了二维多孔 BiVO_4 微米球。当作为传感材料使用时, 多孔 BiVO_4 微米球传感器对 30 ppm 的 TEA 气体显示出 17.43 的响应。传感器在 300 °C 下工作, 响应时间为 10 s, 恢复时间为 145 s。检出限达到 124.23 ppb。Bruna 等人^[129]基于微波辅助的水热法在煅烧后利用无模板法合成了纳米立方 ZnSnO_3 并制备气体传感器。该传感器在 350 °C 下对 100 ppm TEA 气体的响应为 57.5, 响应和恢复时间分别为 4 s 和 1040 s, 检测限为 0.6 ppm。Xu 等人^[130]采用溶剂热法和高温煅烧处理制备了由 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 组成的三元异质结构 $\alpha\beta\gamma\text{-BMO}$ 纳米棒。 $\alpha\beta\gamma\text{-BMO}$ 纳米棒传感器在 340 °C 下对 100 ppm TEA 气体的响应时间为 58.5, 响应和恢复时间分别为 2 s 和 5 s, 检测限也低至 0.5 ppm。由于双金属氧化物材料表面含过量的电子和氧空位, 反应中会存在大量氧物种, 产生强氧化性。还原性气体 TEA 与材料表面的氧物种反应促进了 TEA 分子被完全氧化成 CO_2 、 H_2O 和 NO_2 或 N_2 , 部分也被氧化成 $\text{Et}_2\text{N-CH=CH}_2$

和 H_2O ^[129, 131], 同时释放大量的电子, 提升传感响应。尽管在 TEA 检测方面取得了一些进展, 但目前材料的气敏性能仍有待提高。

钼酸盐中钼存在多种价态, 如 0、+3、+4、+5 和 +6, 丰富的价态更容易促进氧化还原反应^[132]。由于钼离子的吸附效应和催化活性^[133], 钼酸盐的气敏性能有望得以提高。目前通过贵金属修饰、离子掺杂、构成异质结以及改变形貌和结构这几种策略来提高电子流动、改变量子效应、加强协同作用从而使气敏性能得到明显改善^[134]。在形貌结构方面, 三维结构有许多优点。首先, 与低维结构相比, 它与目标气体具有更大的接触面, 为氧化还原反应提供了更大的比表面积和更多的活性位点。其次, 在三维结构中目标气体能够大面积快速扩散, 加快推动响应和恢复过程^[135, 136]。除此以外开发一种新的传感材料也是一种途径。 CdMoO_4 为白钨矿型四方晶系的金属钼酸盐, 就目前, 基于八面体结构的 CdMoO_4 气体传感器用于检测 TEA 的报道很少。

本研究采用一步水热法合成了八面体 CdMoO_4 材料, 探索了基于 Ag 改性八面体 CdMoO_4 传感器的 TEA 气敏性能。 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 气体传感器对 TEA 具有很高的选择性, 也阐述了具有优异 TEA 气敏性能的八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 传感机理。

4.2 实验

4.2.1 MoO_3 纳米棒的制备

制备方法同前两章相同, 此处不再赘述。

4.2.2 八面体 CdMoO_4 的合成

将制备好的 0.10 g MoO_3 和 0.24 g 乙酸镉 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 加入 16 ml 去离子水中, 超声处理 2 min 后, 在上述溶液中加入 110 μL 水合肼, 搅拌 1 h。随后, 将混合物在 120 $^\circ\text{C}$ 下反应 12 h。洗涤烘干后收集白色 CdMoO_4 粉末。

4.2.3 八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的合成

将 0.2 g CdMoO_4 粉末加入 50 ml 去离子水中, 超声处理 3 min。随后将 5 ml 的 0.1 M 硝酸银溶液倒入上述溶液中, 搅拌 10 min, 最后加入 5 ml 的 VC 溶液 (10 mM) 搅拌 40 min。洗涤烘干后收集黑色 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 粉末。

4.2.4 传感器的制备与气体测试

传感器制作如图 4-1 所示, 分别将 0.1 g 八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 和 CdMoO_4 样品分别分散在 50 μL 乙醇中。通过超声震荡使悬浮液更加均匀后, 再用移液枪将

悬浮液滴加在陶瓷管上，待表面被覆盖完全后，将其置在烤灯下干燥。调整合适电流，利用陶瓷管中镍铬加热丝的温度将传感器老化两天。传感测试系统同前两章一致，此处不再赘述。

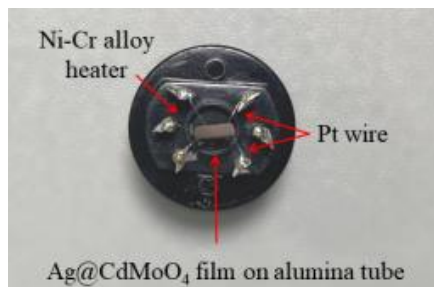


图 4-1 传感器制作

4.3 结果与讨论

4.3.1 传感材料表征

用 XRD 检测了样品的纯度和晶体相，如图 4-2 a 所示，在 29.2° 、 32.0° 、 34.8° 和 47.9° 处的衍射峰分别与 CdMoO_4 (JCPDS: 07-0209) 的 (112)、(004)、(200) 和 (204) 晶面对应。对于 Ag@CdMoO_4 的 XRD 图谱，在 77.5° 、 64.4° 、 44.2° 和 38.1° 处不同的衍射峰分别来自 Ag (JCPDS: 04-0783) 的 (311)、(220)、(200) 和 (111) 晶面。此外，没有检测到其他杂质峰，表明样品的结晶度较好。图 4-2 b 为样品的 EDS 分析，验证了 CdMoO_4 由 Mo、Cd 和 O 元素组成， Ag@CdMoO_4 由 Mo、Cd、O 和 Ag 四个元素组成。由 Scherrer 公式 (式 4-1) 计算出的 CdMoO_4 和 Ag@CdMoO_4 的平均晶粒尺寸分别为 51.38 nm 和 49.04 nm。具有较小尺寸晶体的传感材料往往具有更好的气敏性能。

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

其中， λ 表示 X 射线的波长， β 为衍射峰最大半高宽， θ 表示衍射角。

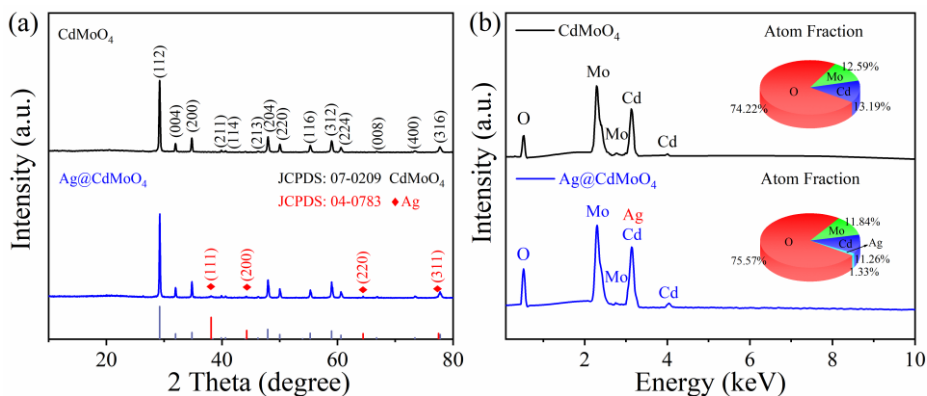


图 4-2 八面体 CdMoO_4 和 Ag@CdMoO_4 的 (a) XRD 图谱; (b) EDS 分析

图 4-3 a-d 显示了 CdMoO_4 修饰 Ag 前后的 SEM 图。修饰前 CdMoO_4 呈现均匀的八面体结构，表面光滑，直径约为 $1.5\ \mu\text{m}$ （图 4-3 a-b）。在用 Ag 纳米颗粒（NPs）改性后，样品保持了与修饰前相同的八面体结构，如图 4-3 c 和 d 所示，许多 Ag NPs 修饰在 CdMoO_4 表面上。此外，通过 Mapping 研究 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的元素分布情况，如图 4-3 e 所示，O（绿色）、Mo（红色）、Cd（桃色）和 Ag（黄色）元素在样品表面均匀分布，也清楚证明了 Ag NPs 在 CdMoO_4 上成功修饰。

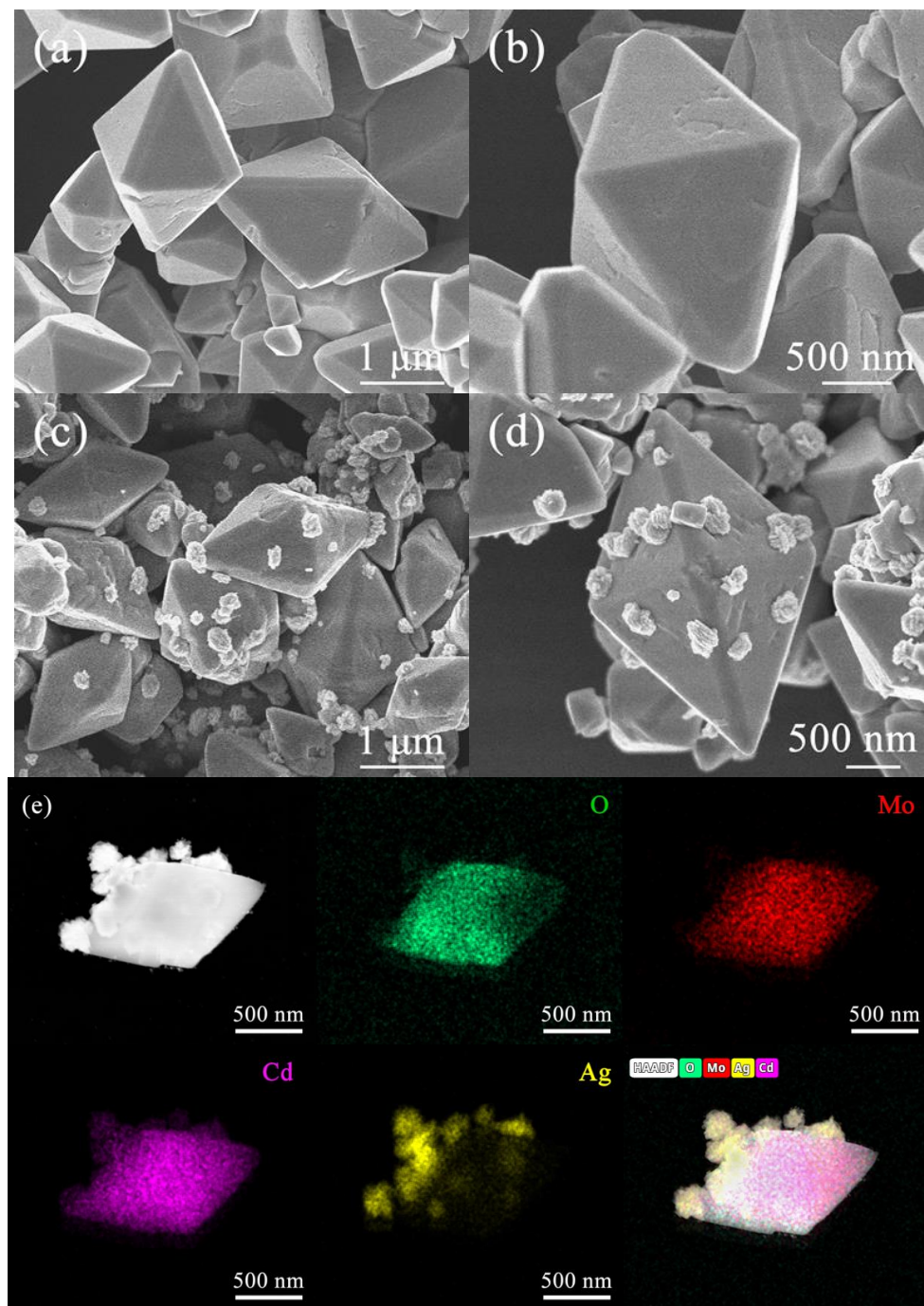


图 4-3 (a, b) CdMoO_4 和 (c, d) $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的 SEM 图像;

(e) $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ Mapping 图像

图 4-4 a 展示了八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的 TEM 图像。它显示了一个宽度约为 $1.5\ \mu\text{m}$ 八面体结构,且表面修饰着 Ag NPs。通过图 4-4 b 显示了高倍 TEM 图像,清晰观察到所修饰的 Ag NPs 尺寸约在 $150\ \text{nm}$ - $200\ \text{nm}$ 。左下角小图为 CdMoO_4 修饰前的高倍 TEM 图像,通过对比证明 Ag NPs 已成功修饰。图 4-4 c 显示了样品的 HRTEM 图像,晶格间距 $0.258\ \text{nm}$ 与 CdMoO_4 的 (200) 晶面一致^[137]。Ag 的 (111) 晶面与晶格间距 $0.236\ \text{nm}$ 对应^[138]。此外,如图 4-4 d 所示,样品的 SAED 图像由若干个明亮的同心环组成,表明材料的多晶性质。这些衍射环对应于 CdMoO_4 和 Ag 的 (316)、(440) 和 (111) 晶面,与 XRD 中相应 JADE 卡片结果一致。

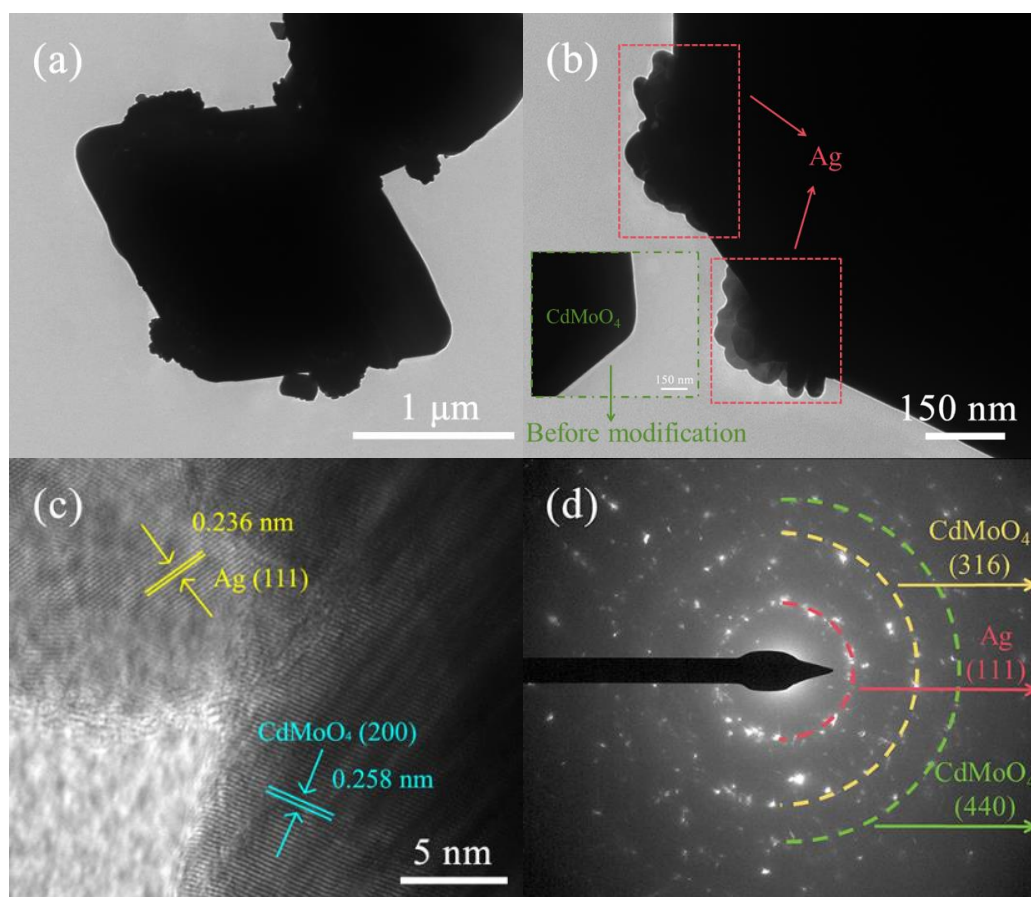


图 4-4 八面体 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的 (a) TEM 图像; (b) 高倍 TEM 图像;

(c) HRTEM 图像; (d) SAED 图像

图 4-5 给出了 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 和 CdMoO_4 的电流-电压 (I-V) 曲线。在空气环境中施加的电压范围为 -1 至 $+1\ \text{V}$ 。 $\text{Ag}@\text{CdMoO}_4$ 的 I-V 曲线是非线性的。这表明在 CdMoO_4 和 Ag 的界面处形成了异质结^[139],同样验证了 Ag 在样品中存在。 CdMoO_4 的 I-V 曲线表现出良好的欧姆特征, I 随 V 呈线性变化。

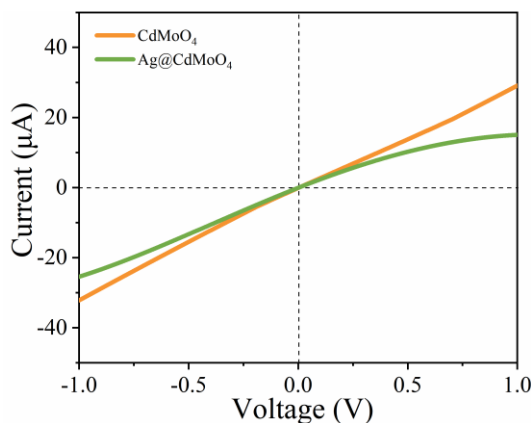
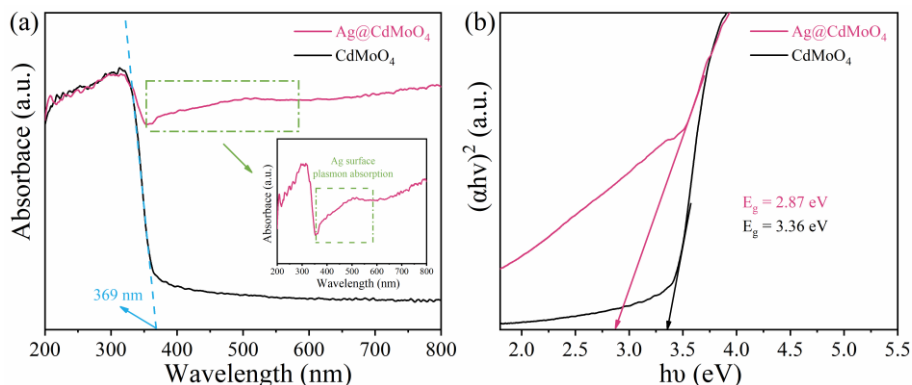
图 4-5 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 的 I-V 曲线

图 4-6 a 显示了 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 的紫外-可见光谱, 观察到 369 nm 左右出现明显的吸收边缘。Ag NPs 修饰的 CdMoO₄ 的吸光度强于纯 CdMoO₄。此外, 与纯 CdMoO₄ 相比, Ag@CdMoO₄ 样品的吸收带出现红移现象。这可能是由于 CdMoO₄ 和 Ag NPs 之间的电荷转移^[140]。此外, 通过表面等离子体对 Ag 的吸收, 约 500 nm 处得到特征吸收峰^[141]。较强吸收峰的存在表明 Ag@CdMoO₄ 容易被激发电子。如图 4-6 b 所示, 根据 Tauc 公式计算, Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 的 E_{bg} 分别为 2.87 eV 和 3.36 eV^[142]。Ag NPs 的修饰有利于加速电子的转移速率, 提高 Ag@CdMoO₄ 表面电子浓度, 导致大量电子注入到 Ag@CdMoO₄ 的导带上。

图 4-6 八面体 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 的

(a) 紫外-可见吸收光谱; (b) Tauc 方程半导体禁带宽度

图 4-7 a 为 CdMoO₄ 和 Ag@CdMoO₄ 的 XPS 全谱图, 显示了 Cd、Mo、O 和 Ag 元素的存在。在图 4-7 b 中, 位于约 404.9 eV 和 411.7 eV 处的结合能, 分别归属于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}^[137], 证实样品中存在 Cd²⁺。在 Mo 3d 光谱 (图 4-7 c) 中, 约 235.6 eV 和 232.2 eV 处的结合能分别与 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2} 吻合^[71, 143]。在样品中发现 Mo 以 Mo⁶⁺ 的形式存在。在 Ag 3d 谱图 (图 4-7 d) 中, 位于 367.1 eV 和 373.2 eV 附近的两个特征峰分别与 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 对应, 表明存

在金属态的 $\text{Ag}^{[141]}$ 。此外，通过拟合 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 样品的 $\text{O } 1s$ 光谱获得两种氧类型，如图 4-7 e 和 f 所示，分别对应于吸附氧(O_{ads})和晶格氧(O_{lat})。 Ag@CdMoO_4 样品的 O_{lat} 和 O_{ads} 分别位于约 530.1 eV 和 531.2 eV^[137, 144]。由于 O_{lat} 不参与氧化还原反应，几乎不会对气体气敏性能产生积极影响。气体传感器的气敏性能受 O_{ads} 数量的影响很大。表 4-1 列出了两个样品 O_{lat} 和 O_{ads} 峰的位置范围以及相对百分比。结果表明， Ag@CdMoO_4 样品的 O_{ads} 的相对百分比 (10.6)，远高于 CdMoO_4 (7.2)。 O_{ads} 的相对百分比有所提高，为气体分子的表面吸附提供了更多的活性位点，加强了气体分子与氧物种之间的氧化还原反应程度，这可能是由于用 Ag NPs 修饰 CdMoO_4 样品后的溢出效应引起的。因此，经 Ag NPs 修饰的 CdMoO_4 样品作为传感材料有望表现出卓越的气敏性能。

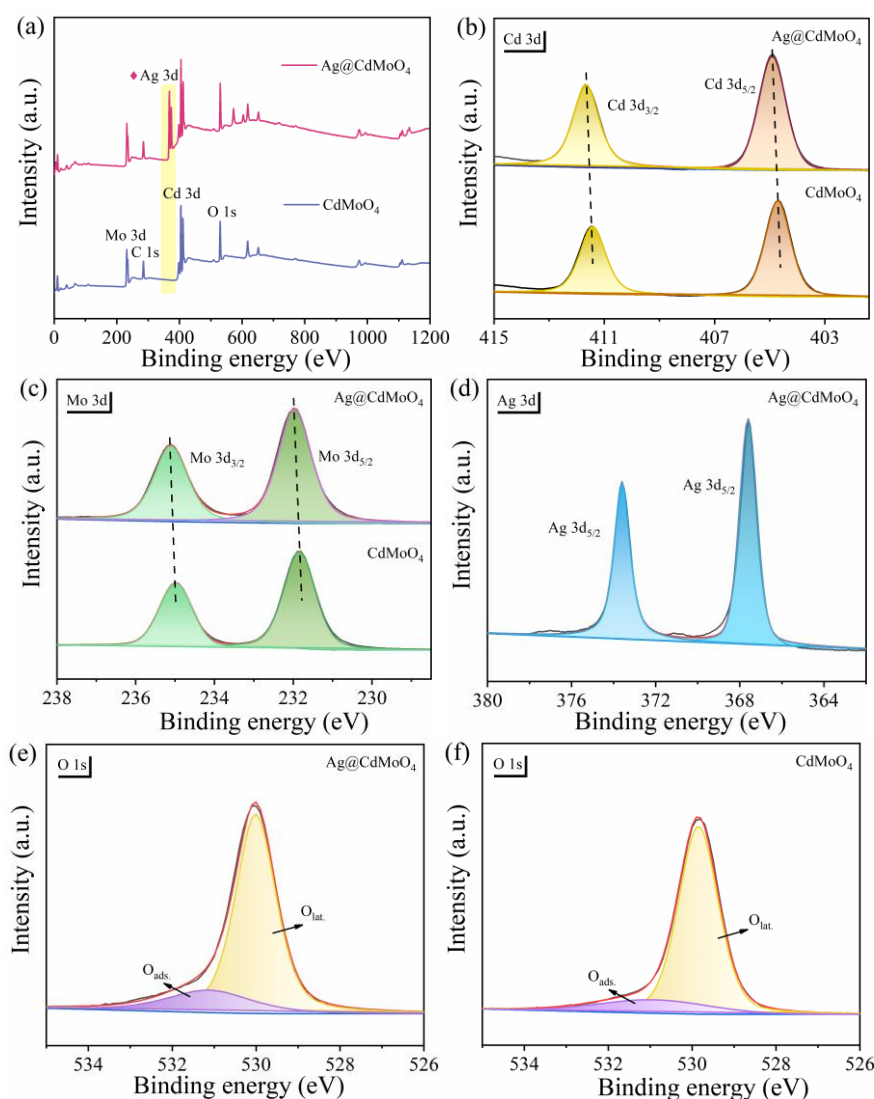


图4-7 (a) CdMoO_4 和 Ag@CdMoO_4 的光谱总图；(b) CdMoO_4 和 Ag@CdMoO_4 的 $\text{Cd } 3d$ 光谱；(c) CdMoO_4 和 Ag@CdMoO_4 的 $\text{Mo } 3d$ 光谱；(d) Ag@CdMoO_4 的 $\text{Ag } 3d$ 光谱；(e) Ag@CdMoO_4 的 $\text{O } 1s$ 光谱；(f) CdMoO_4 的 $\text{O } 1s$ 光谱

表 4-1 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 样品的 O 1s XPS 谱图拟合结果

Species	Ag@CdMoO ₄	CdMoO ₄	Peak (eV)
O _{lat.}	89.4 %	92.8 %	529.8-530.1
O _{ads.}	10.6 %	7.2 %	531.0-531.2

4.3.2 气敏性能测试

图 4-8 a 显示了 R_a 随工作温度的变化。随着工作温度的升高, Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 气体传感器的 R_a 值均呈明显下降趋势。更多来自价带的电子会跃迁到材料的导带, 从而增强材料的导电性。然而, 导带中的一些自由电子会被吸附的氧分子带走, 然后转化为具有强烈氧化性的氧物种。这可能会导致材料的电导率降低。因此, 不同的影响因素共同决定着 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 气体传感器的 R_a 值。根据测试结果, 在温度 170 °C-350 °C 范围中电子的跃迁起主导作用。在相同的工作温度下, CdMoO₄ 气体传感器的 R_a 值远高于 Ag@CdMoO₄。这是由于 Ag NPs 的溢出效应和催化作用降低了气体传感器的 R_a 值, 其晶粒间的势垒降低。图 4-8 b 为两种传感器暴露于 100 ppm TEA 时, 工作温度与响应之间的关系。通过观察发现, Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 传感器的响应都是先在低温范围内增加, 然后在工作温度超过一定程度时减弱。这是由于温度较低时, 传感材料的化学活化不足导致响应相对较低。温度升高可以加快 TEA 气体与材料表面吸附的氧物种之间的反应速率, 从而提高传感器的响应速度。但过高的温度会使氧物种从传感材料表面逸出, 导致响应降低。在 260 °C 时, Ag@CdMoO₄ 的响应(140.1)是纯 CdMoO₄ 传感器响应(32.0)的四倍多。即使在最佳工作温度下, CdMoO₄ 传感器的响应也只有 36.5, 远远低于 Ag@CdMoO₄ 的响应。修饰在八面体 CdMoO₄ 上的 Ag NPs 对气体传感器的气敏性能产生了积极影响, 它的催化敏化加速了电子转移, 并且它和 CdMoO₄ 表面之间也产生了溢出效应。图 4-8 c 显示了八面体 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 的气体传感器的选择性。Ag@CdMoO₄ 传感器对 100 ppm 的 11 种检测气体(三乙胺、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、氨、甲醛、苯、丙酮、二氧化氮、二氧化硫)的响应分别为 140.1、35.2、43.8、37.3、23.7、13.7、12.2、9.9、4.5、5.9 和 6.5, 分别高于纯 CdMoO₄ 传感器(36.5、28.5、28.4、5.8、6.2、8.9、8.1、8.0、7.2、1.7 和 1.4), 这两种传感器对 TEA 的气敏性能都是最佳的。基于 Ag@CdMoO₄ 的传感器对 TEA 的出色选择性, 可归因于被检测气体

在反应中的键能不同。在不同气体中，三乙胺（C-N）、乙醇/甲醇（O-H）、异丙醇（C-C）、甲苯/甲醛（C-H）、氨（N-H）、苯（C=C）、丙酮（C=O）、二氧化氮（N=O）、二氧化硫（S-O）的键能分别约为 307 kJ/mol、459 kJ/mol、345 kJ/mol、411 kJ/mol、386 kJ/mol、610 kJ/mol、799 kJ/mol、466 kJ/mol、364 kJ/mol^[145, 146]。键能最小的 C-N 键易断裂，从而促进材料表面发生更多的氧化还原反应^[125]。即使在较低的工作温度下，TEA 分子也会发生解离，与更多的氧物种发生反应。如图 4-8 d 所示，可以进一步研究 Ag@CdMoO₄ 传感器的选择性，用选择性系数（ S_T/S_X ）表示，其中 S_T 和 S_X 分别表示对 TEA 气体和其他检测气体（TEA 除外）的响应值。乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、氨、甲醛、苯、丙酮、二氧化氮和二氧化硫的 S_T/S_X 值分别为 4.0、3.2、3.8、5.9、10.2、11.5、15.2、21.6、23.7 和 31.1。 S_T/S_X 值越高，代表选择性越好。

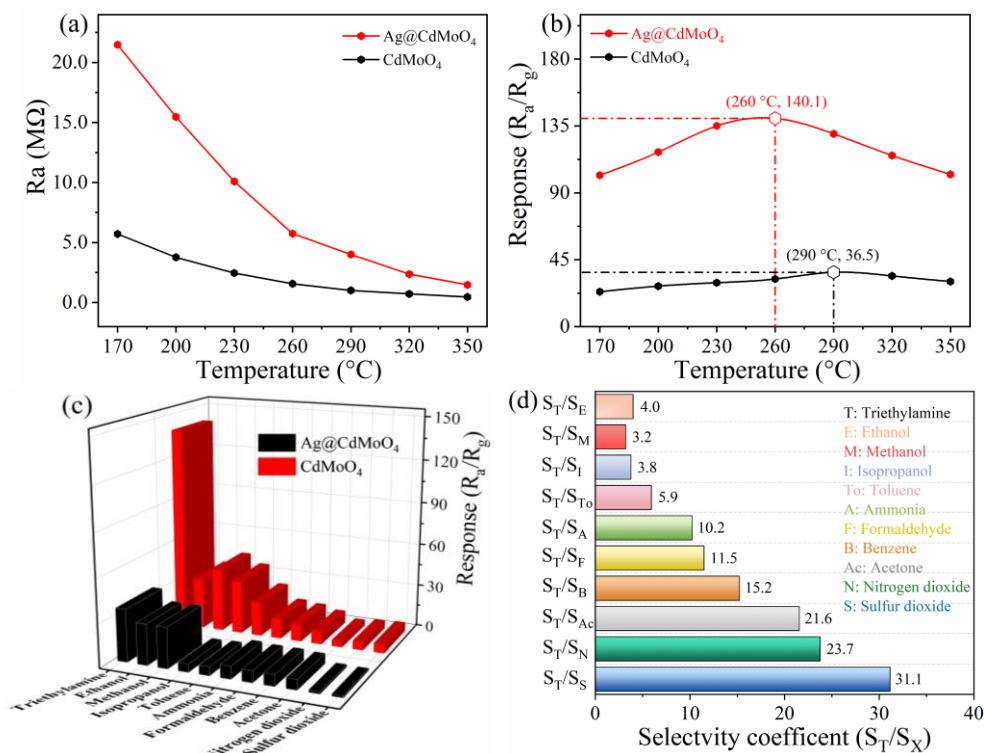


图 4-8 (a) Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 传感器 R_a 与不同工作温度的关系；(b)

Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 传感器在不同工作温度下对 100 ppm TEA 的响应；(c)

Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 传感器在最佳工作温度下对 100 ppm 多种检测气体的响应；

(d) Ag@CdMoO₄ 传感器在 260 $^{\circ}C$ 时的选择性系数

对八面体 Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 气体传感器分别对不同浓度的三乙胺、乙醇、甲醇和异丙醇气体进行气敏测试。如图 4-9 a 所示，对 1 ppm 三乙胺气体

的响应为 15.3。随着三乙胺气体浓度的增加, Ag@CdMoO_4 传感器的响应呈明显的上升趋势。当目标气体浓度达到 100 ppm 时, 响应达到 140.1。此外, 图 4-9 b-d 分别显示了两个传感器对乙醇、甲醇和异丙醇气体的实时响应曲线。 Ag@CdMoO_4 传感器对 100 ppm 的三种气体响应分别为 35.2、43.8 和 37.3。相比之下, 纯 CdMoO_4 传感器的气体响应低于 Ag@CdMoO_4 分别为 28.5、28.4 和 5.8。

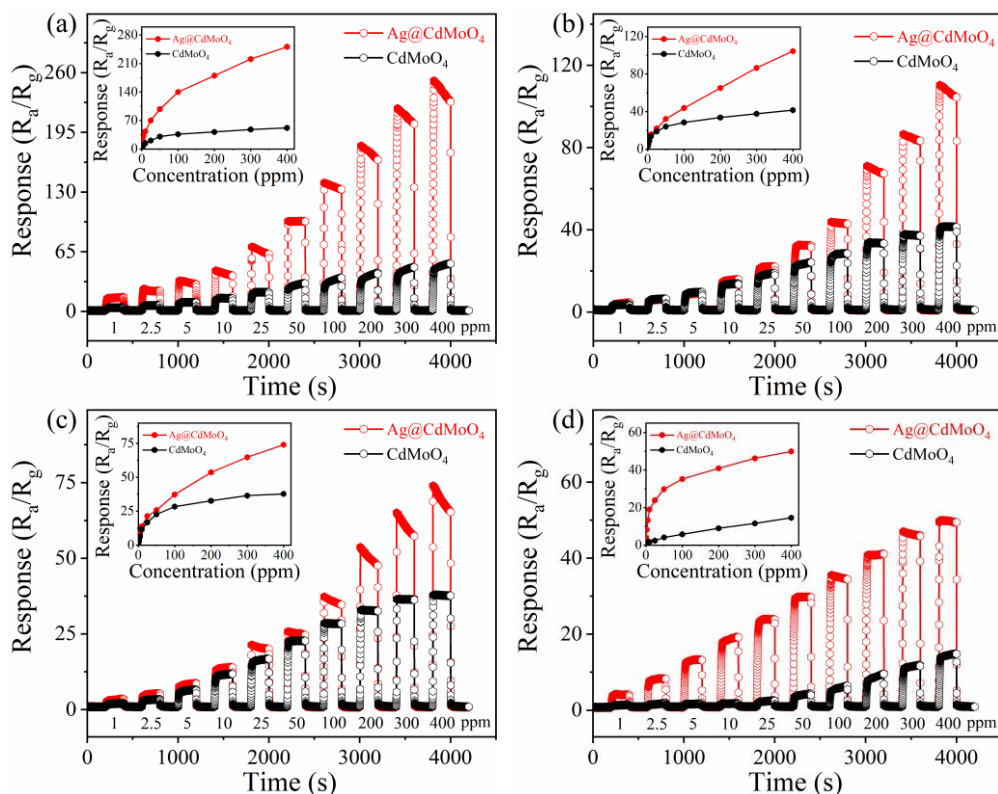


图 4-9 在最佳工作温度下 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器对不同浓度

(a) 三乙胺; (b) 乙醇; (c) 甲醇和 (d) 异丙醇气体的实时响应曲线

两个传感器响应/恢复所需的时间如图 4-10 所示。 Ag@CdMoO_4 传感器的响应/恢复时间分别为 15 s 和 8 s, 远远短于纯 CdMoO_4 传感器的响应/恢复时间 (33 s/17 s)。这要归因于 Ag NPs 的高催化活性和电子敏化效应。

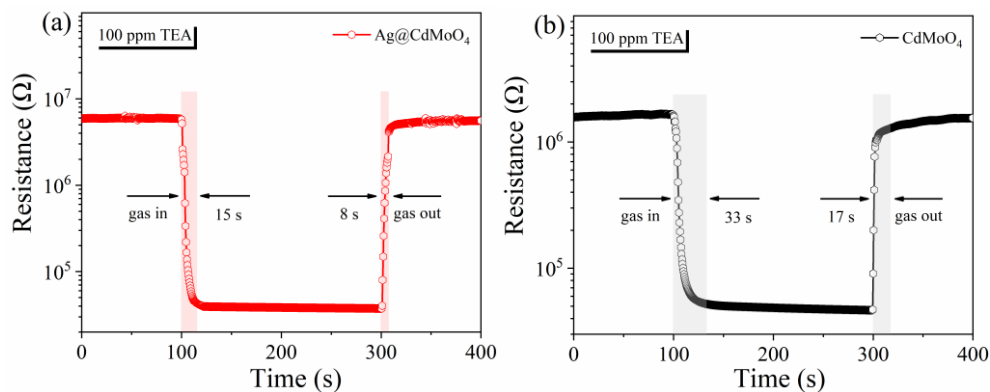


图 4-10 (a) Ag@CdMoO_4 和 (b) 纯 CdMoO_4 传感器对 100 ppm TEA 的响应恢复时间

图 4-11 显示了 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器对 100 ppm TEA 气体 10 次循环的实时响应曲线。气体传感器在检测到 TEA 气体后，响应会显著增加。排出 TEA 气体后，瞬态响应迅速恢复到初始值。10 次循环后，瞬态响应与第一个周期相似，表明两种气体传感器在检测 TEA 气体方面都具有可重复性和稳定性。

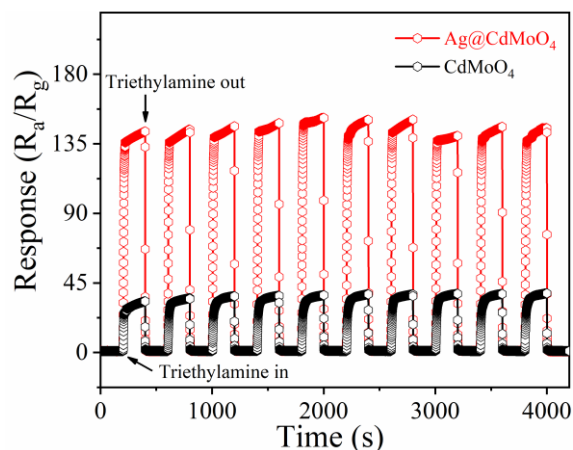


图 4-11 八面体 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器的 10 次循环稳定性测试

此外，与已报道的金属氧化物气体传感器相比，八面体 Ag@CdMoO_4 传感器对 TEA 的气体气敏性能远远优于立方 In-WO_3 [147]、Co-ZnO 纳米盘 [148]、多面体 ErVO_4 [149]、腰果状 ZnV_2O_6 [125]、珊瑚状 SnWO_4 [150]、 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 纳米复合材料 [151] 和六角形 $\text{Au-Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米片 [152]。图 4-12 为不同形态的金属氧化物传感器对 TEA 的气敏性能的比较。表 4-2 从响应、工作温度、响应/恢复时间和最低检测限等方面列出已报道的金属氧化物气体传感器对 TEA 的气敏性能。

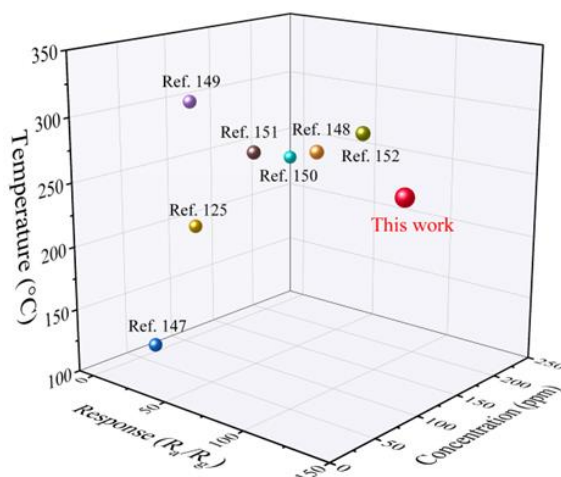


图 4-12 不同形貌的金属氧化物传感器对 TEA 气敏性能比较

表 4-2 不同形貌的金属氧化物气体传感器对 TEA 气敏性能比较

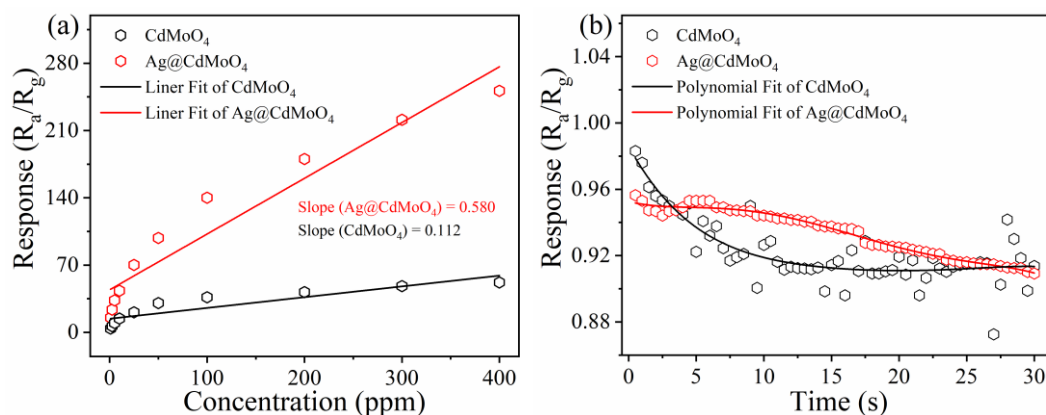
Sensing materials	Response (R_a/R_g)	Conc. (ppm)	Temp. (°C)	Response /Recovery time (s)	Low detection limits (ppb)	Ref.
Cubic-like In-WO ₃	11.2	50	115	11/40	-	[147]
Co-ZnO nanodiscs	89.0	100	280	8/16	200	[148]
Polyhedral ErVO ₄ particles	6.7	100	160	4/10	5000	[149]
Cashew-like ZnV ₂ O ₆	9.3	100	200	-	500	[125]
Coral-like SnWO ₄	17.6	200	240	18/17	-	[150]
Co ₂ SnO ₄ /SnO ₂ nanocomposites	49.5	100	270	7/61	-	[151]
Hexagonal Au- Zn ₂ SnO ₄ nanosheets	116.0	100	300	1/48	500	[152]
Ag@CdMoO ₄ nano-octahedrons	140.1	100	260	15/8	10.55	This work

图 4-13 a 反映了两个传感器响应与不同 TEA 浓度之间的关系。对 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 传感器在不同浓度 TEA 下的响应进行线性拟合, 获得拟合斜率分别为 0.580 和 0.112。并在 TEA 暴露前对两个传感器的基线响应进行五阶多项式拟合, 如图 4-13 b 所示。计算残差值 $N_i - N$ 和 $(N_i - N)^2$ 具体如表 4-3 所示。根据公式 4-2 和 4-3^[153, 154], 计算出 CdMoO₄ 和 Ag@CdMoO₄ 传感器的最低检测限 (LOD) 分别为 213.74 ppb 和 10.55 ppb。Ag@CdMoO₄ 传感器的检测限远远低于 CdMoO₄ 传感器。

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

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

其中, RMS 是指均方根偏差, N_i 为真实响应值, N 为拟合响应值, n 为取点数, Slope 为拟合线斜率。

图 4-13 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器 (a) 响应与 TEA 浓度的关系;

(b) 在 TEA 暴露前基线的 5 阶多项式响应拟合

表 4-3 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器 5 阶多项式拟合具体残差值

Time (s)	CdMoO_4			Ag@CdMoO_4		
	N_i	N	$(N_i - N)^2$	N_i	N	$(N_i - N)^2$
1	0.9760	0.9723164	2.2615E-06	0.9531	0.9510274	7.02197E-07
5	0.9223	0.9369716	3.6121E-05	0.9531	0.9490223	2.74421E-06
10	0.9265	0.9188638	9.719E-06	0.9442	0.9457085	4.04842E-07
15	0.9143	0.9125817	4.6387E-07	0.9375	0.9363733	2.2685E-07
20	0.9193	0.9109594	1.1456E-05	0.9251	0.9248393	9.65656E-09
25	0.915	0.9121127	1.3894E-06	0.9160	0.9165863	5.72921E-08
30	0.9138	0.9134671	1.3340E-08	0.9092	0.9095327	1.52694E-08

图 4-14 为两个传感器响应与 TEA 气体浓度之间的线性拟合。如图 4-14 a 所示, 八面体 Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器对 TEA 气体的相关系数 (R^2) 分别为 0.999 和 0.979。对于其他三种检测气体, Ag@CdMoO_4 传感器 R^2 值均比 CdMoO_4 更接近 1, 表明 Ag@CdMoO_4 传感器在检测气体方面具有发展潜力。因此, Ag@CdMoO_4 传感器对 TEA 气体的 R^2 值最高, 表现出对 TEA 气体的最佳选择性和稳定性。此外, 用公式 ($S = 1 + a[C]^b$) 来表示检测的气体浓度与相应响应之间的关系, 其中 a 和 b 都是常数。 b 值可确定吸附氧的种类^[77]。影响氧物种 ($\text{O}^-_{(\text{ads})}$ 或 $\text{O}_2^-_{(\text{ads})}$) 的因素, 很大程度上取决于 b 值是接近 0.5 还是 1。在检测 TEA 时, Ag@CdMoO_4 和 CdMoO_4 传感器的 b 值分别为 0.47 和 0.42。其他气体

计算得出的 b 值也都约为 0.5，这表明在传感响应过程中，吸附氧的主要种类是

$O_{(ads)}^-$ 。

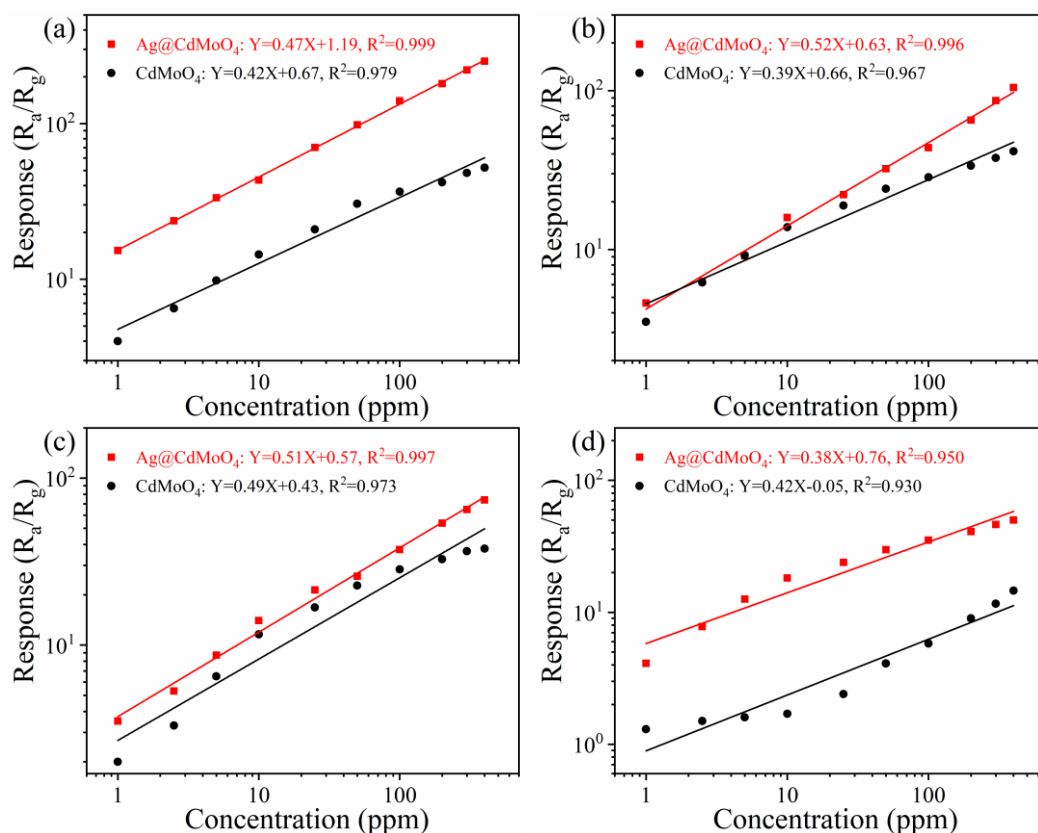


图 4-14 Ag@CdMoO₄ 和 CdMoO₄ 传感器响应与不同浓度

(a) 三乙胺；(b) 乙醇；(c) 甲醇和 (d) 异丙醇气体之间的线性拟合

相对湿度 (RH) 是气体传感器实际应用中的一个关键因素。为研究相对湿度对八面体 Ag@CdMoO₄ 传感器性能的影响，测试了传感器在不同相对湿度下对 100 ppm TEA 气体的气敏性能，如图 4-15 所示。相对湿度增加 (35 %、60 % 和 85 %)，传感器电阻和响应都有所下降。产生这种结果是由于相对湿度增加产生大量的水分子，占据更多的活性位点。这导致传感材料表面吸附的氧分子更少，而活性位点的减少，也使得氧物种更少。因此，氧物种与还原性气体之间的反应减少，导致气敏性能相对较差。

图 4-16 为八面体 Ag@CdMoO₄ 传感器在最佳工作温度 (260 °C) 下暴露于 100 ppm TEA 气体中 31 天的稳定性测试。Ag@CdMoO₄ 传感器的响应每五天记录一次。测试结果显示，传感器在此期间响应值保持相对稳定，变化范围较小，表明 Ag@CdMoO₄ 气体传感器具有良好的长期稳定性。

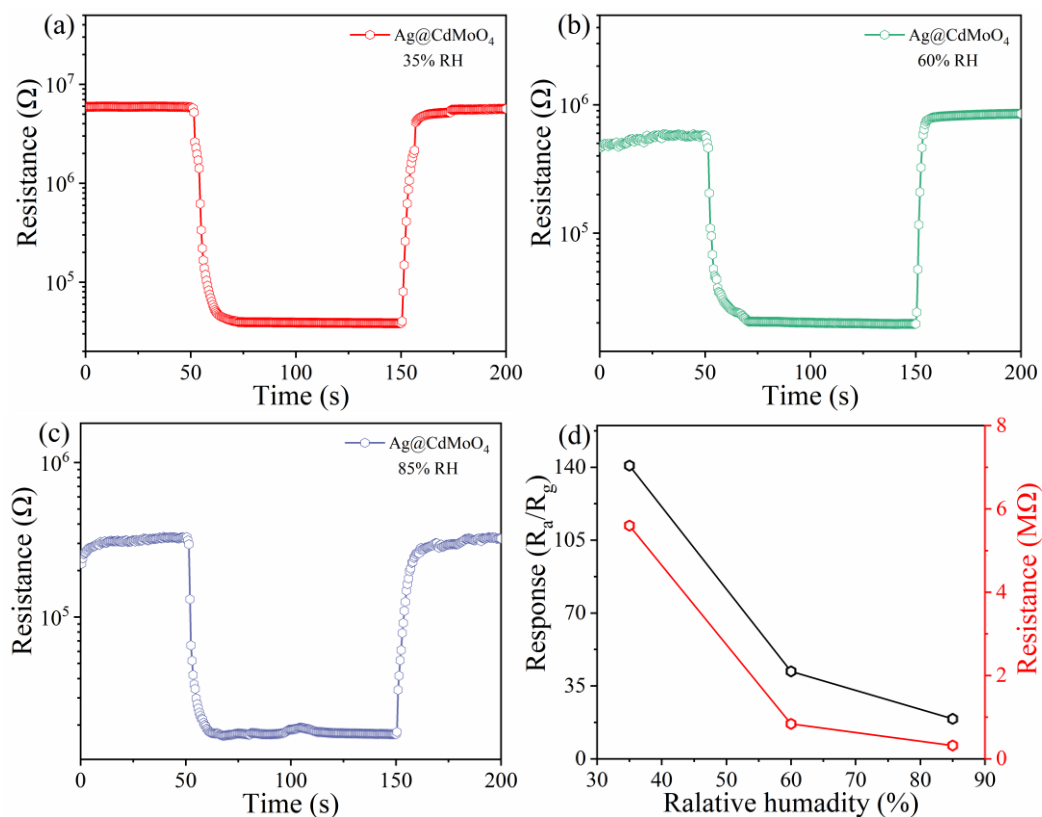


图 4-15 八面体 Ag@CdMoO₄ 传感器在相对湿度为 (a) 35 %; (b) 60 %和 (c) 85 %下对 100 ppm TEA 的动态响应曲线; (d) 不同相对湿度下的响应和相应的电阻

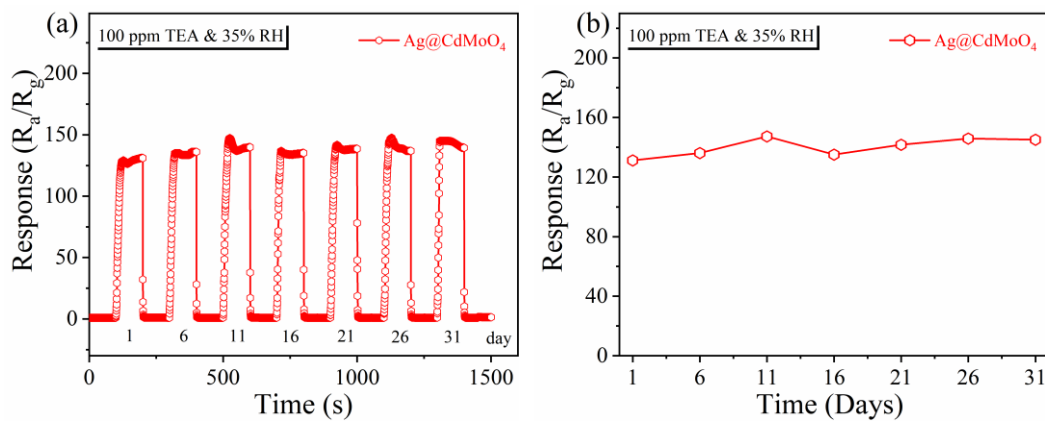


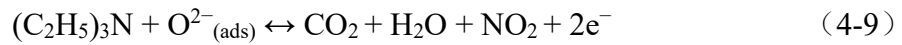
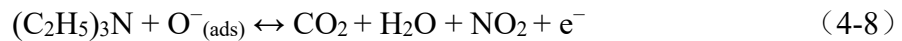
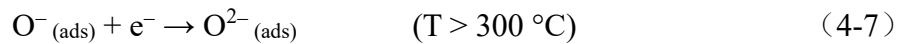
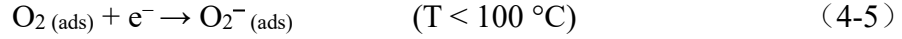
图 4-16 八面体 Ag@CdMoO₄ 传感器 31 天的稳定性测试

(a) 动态响应曲线和 (b) 响应值

4.3.3 传感机理

基于 MOS 气体传感器，其气体传感机制可通过传感材料的电阻变化来解释^[155]。图 4-17 展示了 Ag@CdMoO₄ 在空气和 TEA 气体中的传感机理。在空气中（式 4-4 到 4-7），由于 Ag@CdMoO₄ 传感材料导带中捕获了大量电子，因此形成

了丰富的氧物种 (O_2^- 和 O^-) 和 EDL, 导致气体传感器的电阻显著增加。在 TEA 气体中 (式 4-8 和 4-9), TEA 分子会被氧气氧化成 CO_2 、 H_2O 和 NO_2 。大量自由电子又重新被释放回 $Ag@CdMoO_4$ 的导带中, EDL 变窄, 使得气体传感器的电阻下降。此外, 镉和钼元素的存在使 TEA 分子的吸附和解吸具有较高的扩散效率, 从而提高了 $Ag@CdMoO_4$ 的气敏性能。



与纯 $CdMoO_4$ 传感器相比, $Ag@CdMoO_4$ 传感器的气敏性能有所改善, 主要归功于以下优点, 由于 Ag NPs 具有很高的催化活性^[140], 使吸附在 $CdMoO_4$ 表面更多氧分子被氧化, 从而产生大量氧物种。气体传感器的势垒变化在很大程度上受到材料表面吸附氧数量和种类的影响, 这直接导致 TEA 分子与氧物种之间更多的氧化还原反应。根据 XPS 的 O 1s 光谱分析结果, $Ag@CdMoO_4$ 的 O_{ads} 相对百分比 (10.6) 高于 $CdMoO_4$ (7.2), 这是因为 Ag NPs 与 $CdMoO_4$ 表面之间的溢出效应加快了氧的分解速度。氧分子的快速分解使材料表面的氧空位浓度增大, 加快氧物种与 TEA 分子之间的反应速度, 提高气体传感器内电阻的转化率。此外, Ag (5.10 eV) 和 $CdMoO_4$ (4.98 eV) 之间的功函数差异导致更多的电子从 $CdMoO_4$ 转移到 Ag NPs 表面, 在界面处形成肖特基结^[156]。上述分析可以由 XPS 结果支撑, 在 Ag NPs 修饰后, Cd 3d 和 Mo 3d 的峰向更高的结合能移动, 表明 $CdMoO_4$ 的电子损失。当 $Ag@CdMoO_4$ 传感器暴露在空气中时, 聚集在 Ag NPs 表面的大量电子会首先与氧分子发生反应, 生成丰富的氧物种。当过多的氧物种聚集在 Ag NPs 表面时, 氧物种会溢出到 $CdMoO_4$ 表面, 导致材料表面的氧物种增加, 最终导致 $Ag@CdMoO_4$ 的 EDL 比纯 $CdMoO_4$ 更厚, 进一步提高传感材料在空气中的电阻。当 $Ag@CdMoO_4$ 传感器暴露在 TEA 气体中时, 由于 Ag NPs 的高催化作用, 更多的氧会迅速与 TEA 气体发生反应, 释放出更多的自由电子进入 $CdMoO_4$ 的导带中, 从而减小 EDL 的厚度, 降低电阻。此外, 八面体结构有

利于为气体分子的快速吸附提供较多的活性位点,使得气体在三维结构中快速扩散,促进快速响应和恢复过程。

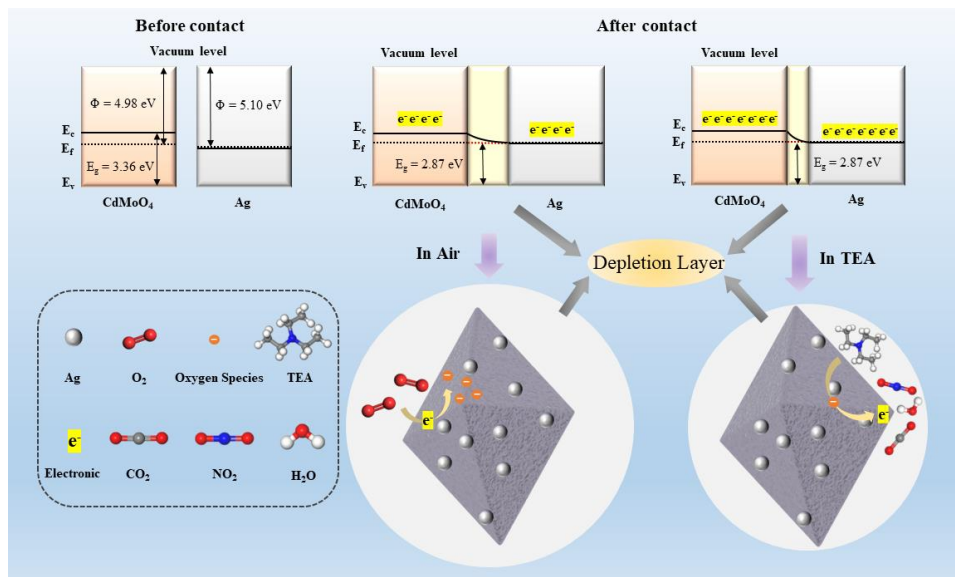


图 4-17 八面体 Ag@CdMoO₄ 传感器暴露于空气和 TEA 气体中的传感机理图

4.4 本章小结

本章通过一步水热法快速合成出八面体 CdMoO₄, 并对其进行 Ag NPs 的修饰。对 Ag@CdMoO₄ 和纯 CdMoO₄ 材料的表征结果进行分析, 利用性能参数对气敏测试结果进行探讨, 阐述其气敏机理, 主要结论如下:

(1) Ag NPs 改性的八面体 CdMoO₄ 传感器对 100 ppm TEA 气体的响应 (140.1) 是纯 CdMoO₄ 传感器的近 4 倍 (36.5), 响应恢复时间 (15 s/8 s) 也大大缩短。

(2) Ag@CdMoO₄ 传感器的优异气敏性能归因于其具有良好的八面体结构、较多的氧物种、优异的催化活性, 能为氧化还原反应和气体吸附解吸提供更多的反应活性位点, 使反应更加彻底, 因此气敏性能得以改善。

(3) Ag NPs 与 CdMoO₄ 形成了肖特基结, 起到协同作用, 产生溢出效应, 从而提高传感器的气敏性能。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本文以钼为基底，加入三种金属元素制备出不同双金属氧化物半导体材料。钼酸盐作为传感材料报道较少，通过简单水热及煅烧方法分别合成钼酸锌、钼酸铜及钼酸镉材料，通过多种仪器设备对材料进行表征，并分别对乙醇、丙酮和 TEA 气体进行气敏性能测试。发现钼酸盐材料具有良好的气敏性能，具体结论如下：

(1) 通过水热法和煅烧处理方法制备出交联纳米片组装的多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花。利用多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花材料进行传感测试。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花传感器在响应、响应/恢复速度、稳定性和重复性等方面均对乙醇表现出优异的气敏性能。实验表明，多孔 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 微米花对乙醇气体的响应值达到 58.3，约为 MoO_3 纳米棒 (21.1) 的 3 倍。 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 气体传感器响应恢复时间为 10 s/14 s，均快于 MoO_3 气体传感器 (41 s/33 s)。这种优异的气敏性能是由于交联纳米片组装的多孔微米花具有较高的孔隙率、较高的 O_C 和 O_V 相对百分比以及较好的氧化催化活性等优点。这有助于促进气体分子的吸附/解吸，改善更多的表面化学反应，加快乙醇分子的扩散速度，从而获得优异的气敏性能。

(2) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 210 °C 下表现出最佳气敏性能，温度越高或越低响应都呈下降趋势。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器在 210 °C 下对 100 ppm 丙酮表现出 145.4 响应，是 MoO_3 传感器响应 (2.5) 的 58 倍。它在响应、选择性、工作温度等方面都表现出更好的性能。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 传感器优异气敏性能主要归因于铜和钼元素之间的协同作用、催化活性、较低的工作温度及多孔纳米片结构。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 有较大比表面积 ($19.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)，存在更多活性位点，能改善电子传输、加快表面催化反应速率、促进氧分子与目标气体的扩散和运输。

(3) 采用一步水热法成功合成出 Ag NPs 修饰的八面体 CdMoO_4 。两个样品制成的气体传感器，对 TEA 气体均表现出高选择性。与纯 CdMoO_4 相比，Ag NPs 改性的八面体 CdMoO_4 传感器对 100 ppm TEA 气体的响应 (140.1) 是纯 CdMoO_4 传感器的近 4 倍 (36.5)，响应恢复时间 (15 s/8 s) 也大大缩短。气敏性能的改善主要取决于其良好的八面体结构、较多的氧物种、优异的催化活性以及 Ag NPs

的电子敏化效应。

5.2 展望

MOS 气体传感器能及时准确地监测环境中各种气体浓度，同时在疾病诊断中也发挥作用，气体传感器已经成为人们生活中是不可或缺的一部分。近年来，双金属氧化物因其具有高电导性、协同效应、催化活性等多种物化性质，已成为开发高性能气体传感器的重要材料。本文研究的钼酸盐气体传感器有较好的发展前景，但随着网络时代的发展与人工智能的出现，未来气体传感器的研究将会存在物联网技术的云端实时数据采集和人工智能数据分析，给研究人员提供新的研究策略，在双金属材料基础上赋予物联网技术对气体传感器将是一个范式的转变，将给人们生活安全提供重要保障。

参考文献

- [1] Bharathi P, Harish S, Shimomura M, etc. Controlled growth and fabrication of edge enriched SnS₂ nanostructures for room temperature NO₂ gas sensor applications [J]. Materials Letters, 2023, 335: 133691.
- [2] Liu F, Song H X, Wu L L, etc. Excellent NO₂ gas sensor based on the oxygen inhibiting effect of Ni³⁺-doped WO₃ [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 666: 131329.
- [3] Gao R, Zhang X F, Wu Y Y, etc. In-situ controllable assembly of 3D ZnO-ZnS heterojunction nanotube arrays for enhancing NO₂-sensing performance at low energy consumption and sensing mechanism [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 380: 133304.
- [4] Kadhim M M, Sadoon N, Gheni H A, etc. Application of B₃O₃ monolayer as an electrical sensor for detection of formaldehyde gas: A DFT study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2023, 1219: 113941.
- [5] Xiang C, Chen T, Zhao Y, etc. Facile hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoflowers for low-concentration formaldehyde detection [J]. Nanomaterials, 2022, 12(13): 2133.
- [6] Linto Sibi S P, Rajkumar M, Manoharan M, etc. Humidity activated ultra-selective room temperature gas sensor based on W doped MoS₂/RGO composites for trace level ammonia detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1287: 342075.
- [7] Raval D, Gupta S K, Gajjar P N. Janus PdSTe nanosheet as promising contender for detection of volatile organic compounds (VOCs) in human breath: A first principles investigation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143101.
- [8] Wen M, Deng W, Huang J, etc. Atmospheric VOCs in an industrial coking facility and the surrounding area: Characteristics, spatial distribution and source apportionment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 138: 660-670.
- [9] Afsah-Hejri L, Rajaram P, O'leary J, etc. Identification of volatile organic compounds (VOCs) by SPME-GC-MS to detect Aspergillus flavus infection in pistachios [J]. Food Control, 2023, 154: 110033.

-
- [10] Dai T T, Deng Z H, Fang X D, etc. In Situ assembly of ordered hierarchical CuO microhemisphere nanowire arrays for high-performance bifunctional sensing Applications [J]. *Small Methods*, 2021, 5(6): 2100202.
- [11] Liu Z Q, Wang Y L, Li Y Y, etc. Bimetallic MOF derived mesoporous structure of Ru doped SnO₂ enable high-sensitivity gas sensors for triethylamine in high humidity [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024: 135275.
- [12] Meng D, Li R X, Zhang L, etc. Synthesis of NiMoO₄-functionalized MoO₃ nanorods with enhanced TMA gas sensing properties [J]. *Sensors and Actuators Reports*, 2022, 4: 100104.
- [13] Tian X, Hu Z X, Jia C, etc. A review of advanced gas sensor based on sputtering SnO₂ thin film- challenges and opportunities [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111516.
- [14] Tsizh B, Aksimentyeva O. Ways to improve the parameters of optical gas sensors of ammonia based on polyaniline [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112273.
- [15] Xavier R, Sivaperuman K. Review on the of physical vapor deposition on imminent chemiresistive metal oxide gas sensors and their future scope [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 107831.
- [16] Tavoli F, Alizadeh N. Optical ammonia gas sensor based on nanostructure dye-doped polypyrrole [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 761-767.
- [17] Zhang L, Tian F C, Peng X W, etc. A rapid discreteness correction scheme for reproducibility enhancement among a batch of MOS gas sensors [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 205: 170-176.
- [18] Chatterjee B, Bandyopadhyay A. Review on the synthesis of metal sulfides gas sensors and their performances at room temperature [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 297: 116781.
- [19] Bowen W. Research on nonlinear calibration of mine catalytic-combustion-based combustible-gas sensor based on RBF neural network [J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): 14055.
- [20] Lin S, Zhou Y C, Hu J H, etc. Exploration for a BP-ANN model for gas identification and concentration measurement with an ultrasonically radiated catalytic

- p>combustion gas sensor [J].
- Sensors and Actuators B: Chemical*
- , 2022, 362: 131733.
- [21] Farquhar A K, Henshaw G S, Williams D E. Errors in ambient gas concentration measurement caused by acoustic response of electrochemical gas sensors [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 354: 114254.
- [22] Zhu L C, Rong Q, Tong Y, etc. Effect of calcination temperature on sensing performance of YSZ based electrochemical H₂S gas sensor with a NiFe₂O₄ electrode [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 353: 114204.
- [23] Jakubik W P. Surface acoustic wave-based gas sensors [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(3): 986-993.
- [24] Damasceno B S, Horta I M, De Oliveira R S, etc. Recent improvements on surface acoustic wave sensors based on graphenic nanomaterials [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 167: 107811.
- [25] Li X, Feng Y, Long J Y, etc. MXene-activated graphene oxide enhancing NO₂ capture and detection of surface acoustic wave sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 401: 135006.
- [26] Sivaperuman K, Thomas A, Thangavel R, etc. Binary and ternary metal oxide semiconductor thin films for effective gas sensing applications: A comprehensive review and future prospects [J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 142: 101222.
- [27] Krishna K G, Parne S, Pothukanuri N, etc. Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 341: 113578.
- [28] Ren H B, Tao S Q, Pan H, etc. Template preparation of porous Pt-modified SnO₂ microflowers for high-response detection of VOCs [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170: 112601.
- [29] Liang Y, Wu Z, Wei Y, etc. Self-healing, self-adhesive and stable organohydrogel-based stretchable oxygen sensor with high performance at room temperature [J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 52.
- [30] Dong Q C, Xiao M, Chu Z Y, etc. Recent progress of toxic gas sensors based on 3D graphene frameworks [J]. *Sensors*, 2021, 21(10): 3386.
- [31] Han B Q, Wang J H, Yang W Y, etc. Hydrothermal synthesis of flower-like In₂O₃

as a chemiresistive isoprene sensor for breath analysis [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 309: 127788.

[32] Yang S, Yin H, Wang Z, etc. Gas sensing performance of In_2O_3 nanostructures: A mini review [J]. *Front Chem*, 2023, 11: 1174207.

[33] Liu X Y, Yang D Z, Guo Y L, etc. Room temperature triethylamine gas sensor with excellent performances based on novel porous CuO foam via a simple and facile route [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 390: 133934.

[34] Yao Y, Wang Z F, Han Y T, etc. Conductometric $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ gas sensor for detecting triethylamine at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 381: 133412.

[35] Sun Y F, Liu S B, Meng F L, etc. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review [J]. *Sensors*, 2012, 12(3): 2610-2631.

[36] Hu X B, Wang M, Deng J F, etc. Sensing properties and mechanism of gas sensors based on zinc oxide quantum dots [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(18): 19722-19730.

[37] Dutta T, Noushin T, Tabassum S, etc. Road map of semiconductor metal-oxide-based sensors: A review [J]. *Sensors*, 2023, 23(15): 6849.

[38] Chen L, Xie J, Wang Z Y, etc. Amorphous Pt-decorated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sensor with superior triethylamine sensing performance prepared by a one-step impregnation method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173330.

[39] Guo L L, Shen Z, Ma C H, etc. Gas sensor based on MOFs-derived Au-loaded SnO_2 nanosheets for enhanced acetone detection [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 906: 164375.

[40] Li J P, Wang L, Cheng X, etc. Low-temperature and high-sensitivity Au-decorated thin-walled SnO_2 nanotubes sensor for ethanol detection [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107217.

[41] Liu J Q, Lv J R, Xiong H M, etc. Size effect and comprehensive mathematical model for gas-sensing mechanism of SnO_2 thin film gas sensors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162875.

[42] Li G J, Du K, Wang X X, etc. Pd nanoparticles decorated SnO_2 ultrathin nanosheets

for highly sensitive H₂ sensor: Experimental and theoretical studies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 761-771.

[43] Harpale K, Kolhe P, Bankar P, etc. Multifunctional characteristics of polypyrrole-zinc oxide (PPy-ZnO) nanocomposite: Field emission investigations and gas sensing application [J]. Synthetic Metals, 2020, 269: 116542.

[44] Fan S X, Tang W. Synthesis, characterization and mechanism of electrospun carbon nanofibers decorated with ZnO nanoparticles for flexible ammonia gas sensors at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 362: 131789.

[45] Han D, Liu Z H, Liu L L, etc. Room temperature and anti-humidity NH₃ detection based on GaN nanorods/Ti₃C₂Tx MXene composite gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 393: 134319.

[46] Li X G, Li X X, Li Z, etc. WS₂ nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 273-277.

[47] Ai T Y, Zhang J W, Li J, etc. Ultrafast response of Pt functionalized Fe₂(MoO₄)₃ nanoflower gas sensors for ultra-low ppm level H₂ gas detection [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 970: 172567.

[48] Zhang C, He X X, Zhou Y W, etc. Highly sensitive and stable yolk-shell Bi₂MoO₆ gas sensor for ppb-level isopropanol detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 401: 135059.

[49] Cao P F, Ma S Y, Xu X L, etc. Preparation and characterization of a novel ethanol gas sensor based on FeYO₃ microspheres by using orange peels as bio-templates [J]. Vacuum, 2020, 177: 109359.

[50] Sharma B, Karuppasamy K, Vikraman D, etc. Porous, 3D-hierarchical α -NiMoO₄ rectangular nanosheets for selective conductometric ethanol gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 347: 130615.

[51] Ren H B, Weng H P, Zhao P F, etc. Preparation of porous sea-urchin-like CuO/ZnO composite nanostructure consisting of numerous nanowires with improved gas-sensing performance [J]. Frontiers of Materials Science, 2022, 16(1): 220583.

[52] Chai H F, Zheng Z C, Liu K W, etc. Stability of metal oxide semiconductor gas sensors: A review [J]. IEEE Sensors Journal, 2022, 22(6): 5470-5481.

- [53] Moon Y K, Kim K B, Jeong S Y, etc. Designing oxide chemiresistors for detecting volatile aromatic compounds: recent progresses and future perspectives [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(36): 5439-5454.
- [54] Marikutsa A, Novikova A, Rumyantseva M, etc. Comparison of Au-functionalized semiconductor metal oxides in sensitivity to VOC [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128980.
- [55] Masuda Y. Recent advances in SnO₂ nanostructure based gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 364: 131876.
- [56] Li X, Zhang Y Z, Cheng Y, etc. MOF-derived porous hierarchical ZnCo₂O₄ microflowers for enhanced performance gas sensor [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9214-9224.
- [57] Liu F M, Wang J, You R, etc. YSZ-based solid electrolyte type sensor utilizing ZnMoO₄ sensing electrode for fast detection of ppb-level H₂S [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 302: 127205.
- [58] Nakate U T, Patil P, Nakate Y T, etc. Ultrathin ternary metal oxide Bi₂MoO₆ nanosheets for high performance asymmetric supercapacitor and gas sensor applications [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 149422.
- [59] Yang S L, Lei G, Tan L, etc. Fe-doped MoO₃ nanoribbons for high-performance hydrogen sensor at room temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160200.
- [60] Lee D, Sun S, Kim C, etc. Heterostructure design of Fe₂(MoO₄)₃ decorated MoO₃ nanorods for boosting catalytic activity in high-performance lithium sulfur batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 401: 139535.
- [61] Yua D Y, Meng Y N, Liu L Y, etc. Rapid microwave-assisted synthesis strategy of dual-cationic molybdates as high-performance electrodes for alkaline battery-supercapacitor hybrid devices [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 920: 165863.
- [62] Zhang K, He J, Shen R R, etc. Synthesis and tunable nonlinear absorption properties of Zn₃Mo₂O₉ nanosheet ceramic material [J]. *Optical Materials*, 2020, 99.
- [63] Liu S C, Qin Y X, Bai Y N. Highly response and humidity-resistant gas sensor

based on polyaniline-functionalized Bi_2MoO_6 with UV activation [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 427: 140863.

[64] Zou S, Luo J, Lin Z D, etc. Acetone gas sensor based on iron molybdate nanoparticles prepared by hydrothermal method with PVP as surfactant [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: 125013.

[65] Samimi F, Ghiyasiyan A M, Salavati N M, etc. A study of relative electrochemical hydrogen storage capacity of active materials based on $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{ZnO}$ and $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{ZnMoO}_4$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(27): 10070-10080.

[66] Wen Z Y, Ren H B, Li D X, etc. A highly efficient acetone gas sensor based on 2D porous ZnFe_2O_4 nanosheets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 379: 133287.

[67] Kundu M, Mondal D, Mondal I, etc. A rational preparation strategy of phase tuned MoO_3 nanostructures for high-performance all-solid asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 87: 192-206.

[68] Liu L, Liu C B, Li S C, etc. Honeycombed SnO_2 with ultra sensitive properties to H_2 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 893-897.

[69] Srirapu V K V P, Kumar A, Kumari N, etc. A comparative study of electrocatalytic performance of metal molybdates for the water oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(34): 16543-16555.

[70] Gou Y, Yang L, Liu Z A, etc. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanosheet array as a high-efficiency oxygen evolution electrode in alkaline solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(3): 1220-1225.

[71] Sharma G P, Pala R G S, Sivakumar S. Ultrasmall NiMoO_4 robust nanoclusters-active carbon composite for high performance extrinsic pseudocapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 607-616.

[72] Kang J G, Park J S, Lee H J. Pt-doped SnO_2 thin film based micro gas sensors with high selectivity to toluene and HCHO [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 1011-1016.

[73] Liu C Q, Li D W, Tang W. Enhanced ethanol sensors based on MOF-derived $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ bimetallic oxides with high selectivity and improved stability [J]. *Vacuum*,

2023, 214: 112185.

[74] Asgari M, Saboor F H, Amouzesh S P, etc. Facile ultrasonic-assisted synthesis of SiO₂/ZnO core/shell nanostructures: A selective ethanol sensor at low temperatures with enhanced recovery [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 368: 132187.

[75] Jiang B, Zhou T T, Zhang L, etc. Separated detection of ethanol and acetone based on SnO₂-ZnO gas sensor with improved humidity tolerance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 393: 134257.

[76] Liu L Y, Shu S M, Zhang G Z, etc. Highly selective sensing of C₂H₆O, HCHO, and C₃H₆O gases by controlling SnO₂ nanoparticle vacancies [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2018, 1(1): 31-37.

[77] Zhang J N, Lu H B, Yan C, etc. Fabrication of conductive graphene oxide-WO₃ composite nanofibers by electrospinning and their enhanced acetone gas sensing properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 128-138.

[78] Liu W, Gu D, Li X G. Detection of ppb-level NO₂ using mesoporous ZnSe/SnO₂ core-shell microspheres based chemical sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128365.

[79] Zhou Y L, Wang J, Li X K. Flexible room-temperature gas sensor based on poly (para-phenylene terephthalamide) fibers substrate coupled with composite NiO@CuO sensing materials for ammonia detection [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13827-13834.

[80] Mathur M, Verma A, Singh A, etc. CuMoO₄ nanorods-based acetone chemiresistor-enabled non-invasive breathomic-diagnosis of human diabetes and environmental monitoring [J]. *Environmental Research*, 2023, 229: 115931.

[81] Wu Y Y, Song B Y, Zhang X F, etc. Microtubular α -Fe₂O₃/Fe₂(MoO₄)₃ heterostructure derived from absorbent cotton for enhanced ppb-level H₂S gas-sensing performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 867: 158994.

[82] Guo J, Li H, Ma Q, etc. Surface oxygen vacancies actuated MoO₃/CuMoO₄ self-assembled microspheres for highly selective triethylamine detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 369: 132256.

[83] Zhang Q Q, Ma S Y, Liu W W, etc. 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.
- [84] Xu M Y, Lin Z D, Hong Y Y, etc. Preparation and hydrogen sulfide gas-sensing performances of $\text{RuO}_2/\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanoplates [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 504-509.
- [85] Kumar A, Chauhan P. Hierarchical nanodisk synthesis of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanomaterials for highly selective and sensitive ethanol vapour detection [J]. *Materials Letters*, 2023, 330: 133375.
- [86] Wang X H, Gao Y F, Zhang Q B, etc. Synthesis of MoO_3 (1D) @ SnO_2 (2D) core-shell heterostructures for enhanced ethanol gas sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 382: 133484.
- [87] Wei T, Li W, Zhang J, etc. Synthesis of $\text{Tb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composite nanofibers via electrospinning as chemiresistive gas sensor for detecting NO gas [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169651.
- [88] Zhang K, He J, Shen R R, etc. Synthesis and tunable nonlinear absorption properties of $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanosheet ceramic material [J]. *Optical Materials*, 2020, 99: 109570.
- [89] Wu Y Y, Teng Y, Zhang M, etc. Cooperative modulation of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microstructure derived from absorbent cotton for enhanced gas-sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129126.
- [90] Xiao R Q, Wang T T, Feng S, etc. Porous MoO_3 nanosheets for conductometric gas sensors to detect diisopropylamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 382: 133472.
- [91] Guntner A T, Weber I C, Schon S, etc. Monitoring rapid metabolic changes in health and type-1 diabetes with breath acetone sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 367: 132182.
- [92] Ochoa-Munoz Y H, De Gutierrez R M, Rodriguez-Paez J E. Metal oxide gas sensors to study acetone detection considering their potential in the diagnosis of diabetes: A review [J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1150.
- [93] Lv S Y, Fan J L, Liu F M, etc. YSZ-based mixed potential type acetone gas sensor

attached with CuSb_2O_6 sensing electrode for ketosis diagnosis [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 370: 132408.

[94] Ren H B, Weng H P, Huang J R, etc. 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.

[95] Rodrigues J, Jain S, Shimpi N G. Performance of 1D tin (Sn) decorated spherical shape ZnO nanostructures as an acetone gas sensor for room and high temperature [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 288: 116199.

[96] Lyu L, Xie Q, Yang Y Y, etc. A novel CeO_2 hollow-shell sensor constructed for high sensitivity of acetone gas detection [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 571: 151337.

[97] 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.

[98] Liu X L, Gao Q, Zhang Y, etc. Facile synthesis of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9@\text{Ni}$ foam nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. *Materials Technology*, 2016, 31(11): 653-657.

[99] Wang X Y, Ding B N, Liu Y P, etc. Synthesis of 3D flower-like ZnSnO_3 and improvement of ethanol-sensing properties at room temperature based on nano- TiO_2 decoration and UV radiation [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 264: 119-127.

[100] 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.

[101] Liang J J, Zhuo M, Guo D, etc. Green and rapid synthesis of 3D $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ by microwave irradiation to detect H_2S gas [J]. *Materials Letters*, 2016, 168: 171-175.

[102] Li L, Tan J F, Dun M H, etc. Porous ZnFe_2O_4 nanorods with net-worked nanostructure for highly sensor response and fast response acetone gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 85-91.

[103] Xu H X, Xu J H, Li H B, etc. Highly sensitive ethanol and acetone gas sensors

with reduced working temperature based on Sr-doped BiFeO₃ nanomaterial [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 1955-1963.

[104] Hanh N H, Duy L V, Hung C M, etc. High-performance acetone gas sensor based on Pt-Zn₂SnO₄ hollow octahedra for diabetic diagnosis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161284.

[105] Huang W Q, Fu Z Y, Hu X Y, etc. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over Cu₃Mo₂O₉/TiO₂ p-n heterojunction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904: 164089.

[106] Liu H W, Liu L L, Ding C. A quick microwave-assisted rheological phase reaction route for preparing Cu₃Mo₂O₉ with excellent lithium storage and supercapacitor performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159061.

[107] Chen Y J, Gao X M, Di X P, etc. Porous iron molybdate nanorods: In situ diffusion synthesis and low-temperature H₂S gas sensing [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3267-3274.

[108] Cai Z C, Park J, Park S. Porous In₂O₃-ZnO nanofiber-based sensor for ultrasensitive room-temperature detection of toluene gas under UV illumination [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 2482-2499.

[109] Kong D L, Niu J Y, Hong B, etc. Ag-nanoparticles-anchored mesoporous In₂O₃ nanowires for ultrahigh sensitive formaldehyde gas sensors [J]. Materials Science and Engineering: B, 2023, 291: 116394.

[110] Chatkaewsueb S, Saysunee N, Tamaekong N. The synthesis and characterization of p-CuO/n-ZnO nanoparticles synthesized by chemical method [J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(5, Part 2): 6111-6117.

[111] Tang C M, Sun F, Chen Z F, etc. Facile synthesis and nanoscale related physical properties of core-shell structured CuO/ZnO nanorods on Si substrate [J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 144903.

[112] Nagaraju G, Sekhar S C, Ramulu B, etc. Highly stable and redox property-enabled tricopper dimolybdate nanostructures for electrochemical supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2019, 471: 795-802.

- [113] 殷涛, 刘宇航, 薛倩倩, 等. In 掺杂 MoO_3 纳米带的室温氢敏性能研究 [J]. 功能材料, 2023, 54(08): 8118-8123.
- [114] Yousefian E, Samadi S, Kalateh K, etc. VOCs gas sensors based on hollow- $\text{CeO}_2/\text{Fe}@\text{TiO}_2/\text{Ag}$ nanocomposite for a qualitative measurement at ambient condition [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 292: 126744.
- [115] Soltabayev B, Ajjaq A, Yergaliuly G, etc. 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.
- [116] 吕丽. 基于三元(AB_mO_n)半导体氧化物丙酮气体传感器的研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2022.
- [117] Wu K D, Chai H F, Xu K C, etc. Effect of $\{010\}$ crystal facets of Bi_2MoO_6 and 1D/2D heterostructures for conductometric room temperature NH_3 gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 376: 132983.
- [118] Adamu B I, Falak A, Tian Y, etc. p-p Heterojunction sensors of p- $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ micro/nanorods vertically grown on p-CuO layers for room-temperature ultrasensitive and fast recoverable detection of NO_2 [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8411-8421.
- [119] Nguyen L H T, Navale S T, Yang D H, etc. Fe-based metal-organic framework as a chemiresistive sensor for low-temperature monitoring of acetone gas [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 388: 133799.
- [120] Li F, Zeng Z Q, Wu M Y, etc. Room-temperature triethylamine sensing of a chemiresistive sensor based on Sm-doped SnS_2/ZnS hierarchical microspheres [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(32): 15701-15711.
- [121] Li S, Zhang Y C, Han L, etc. Hierarchical kiwifruit-like $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterostructure for high-sensitive triethylamine gaseous sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 344: 130251.
- [122] Wei W, Gou R. Design surface/interface structure of metal oxide semiconductor using in situ liquid cell transmission electron microscopy: Implications for gas-sensing applications [J]. Crystal Growth & Design, 2023, 23(11): 8453-8467.
- [123] Xu F, Li W, Sun S, etc. Expanding selectivity functionality of a ZnO

nanotetrapod-based volatile organic compound sensor using Au nanoparticle Decoration [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2023, 6(10): 8335-8345.

[124] Sun Z Y, Zhang J Y, Zhang B W, etc. Preparation and TEA gas sensing properties of Pt-modified honeycomb-like porous SnO₂ nanosheets [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 157: 112014.

[125] Feng Z Y, Yang X L, Li Z H, etc. Construction of efficient TEA gas sensor based on zinc vanadate for ppb-level detection [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 156: 107285.

[126] Liu F M, He J M, Yang Z J, etc. The mixed potential type gas sensor based on stabilized zirconia and molybdate MMoO₄ (M: Ni, Co and Zn) sensing electrode aiming at detecting triethylamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 267: 430-437.

[127] Wei Q, Sun J, Song P, etc. Metal-organic frameworks-derived porous α -Fe₂O₃ spindles decorated with Au nanoparticles for enhanced triethylamine gas-sensing performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154788.

[128] Shuai Y T, Peng R, He Y Z, etc. NiO/BiVO₄ p-n heterojunction microspheres for conductometric triethylamine gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 384: 133625.

[129] Sa B S, Zito C A, Perfecto T M, etc. Porous ZnSnO₃ nanocubes as a triethylamine sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 338: 129869.

[130] Xu M Y, Tremblay P L, Zhang T. Bismuth molybdate nanorods derived from a metal-organic framework for triethylamine gas sensors [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2023, 6(14): 13466-13474.

[131] Zito C A, Perfecto T M, Volanti D P. Porous CeO₂ nanospheres for a room temperature triethylamine sensor under high humidity conditions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(19): 15954-15961.

[132] Koventhan C, Pandiyan R, Chen S M, etc. Nickel molybdate/cobalt molybdate nanoflakes by one-pot synthesis approach for electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine in biological and environmental samples [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110121.

[133] Malik R, Joshi N, Tomer V K. Advances in the designs and mechanisms of MoO₃

- nanostructures for gas sensors: a holistic review [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(13): 4190-4227.
- [134] Phuoc P H, Van Hoang N, Hung N M, etc. On-chip CuFe_2O_4 nanofiber for conductometric NO_2 and H_2S gas-sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 380: 133306.
- [135] Catto A C, Oliveira M C, Ribeiro R a P, etc. Hematite rhombuses for chemiresistive ozone sensors: Experimental and theoretical approaches [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150209.
- [136] Sun C X, Shao J K, Wang Z Y, etc. CuO -sensitized amorphous ZnSnO_3 hollow-rounded cubes for highly sensitive and selective H_2S gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 362: 131799.
- [137] Wang J F, Guan L F, Yuan S D, etc. Greatly boosted photocatalytic N_2 -to- NH_3 conversion by bismuth doping in CdMoO_4 : Band structure engineering and N_2 adsorption modification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123554.
- [138] Xu H Y, Li J Z, Fu Y, etc. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ nanoparticle-induced sensitization of recovered sulfur-doped SnO_2 nanoparticles for SO_2 detection [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2020, 3(8): 8075-8087.
- [139] Xia H, Zhang D Z, Sun Y H, etc. Ultrasensitive H_2S gas sensor based on SnO_2 nanoparticles modified WO_3 nanocubes heterojunction [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(22): 27031-27037.
- [140] Liu D, Pan J L, Tang J H, etc. Ag decorated SnO_2 nanoparticles to enhance formaldehyde sensing properties [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124: 36-43.
- [141] Guo Y F, Fu X N, Xie Y, etc. Synthesis of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced visible photocatalytic performance [J]. *Optical Materials*, 2022, 133: 112980.
- [142] Zhang C J, Zhang T T, Wang Y N, etc. In-situ synthesis of 3D $\text{CdMoO}_4@\text{CdS}$ core-shell structure for efficient photocatalytic degradation [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(11): 15064-15072.
- [143] Gandamalla A, Manchala S, Anand P, etc. Development of versatile $\text{CdMoO}_4/\text{g-}$

C₃N₄ nanocomposite for enhanced photoelectrochemical oxygen evolution reaction and photocatalytic dye degradation applications [J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 19: 100392.

[144] Sheng X Y, Qian H R, Lu J M, etc. Stepwise construction of CdMoO₄@CdS/MoS₂ nanocomposites for effectively visible-induced photodegradation of rhodamine B and tetracycline [J]. *Materials Letters*, 2021, 303: 130565.

[145] Ju D X, Xu H Y, Qiu Z W, etc. Near room temperature, fast-response, and highly sensitive triethylamine sensor assembled with Au-loaded ZnO/SnO₂ core shell nanorods on flat alumina substrates [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19163-19171.

[146] Tian K, Yang X Y, Ren X N, etc. Metal-organic framework-derived hierarchical nanostructured Ni_{0.7}Zn_{0.3}O hollow porous microspheres for selective and sensitive aniline sensing [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5508-5516.

[147] Zhang H M, Liu B, Lv L, etc. Enhanced triethylamine sensing characteristics of In-doped WO₃ cubic nanoblocks at low operating temperature [J]. *Vacuum*, 2023, 218: 112640.

[148] Fan Y, Xu Y Y, Wang Y X, etc. Fabrication and characterization of Co-doped ZnO nanodiscs for selective TEA sensor applications with high response, high selectivity and ppb-level detection limit [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 876: 160170.

[149] Yang T T, Ma S Y, Cai Y H, etc. ErVO₄ materials gas sensor for TEA detection with fast response/recovery time [J]. *Materials Letters*, 2022, 314: 131899.

[150] Ma N N, Ma S Y, Wang L, etc. Design a SnWO₄ coral-like nanostructure for triethylamine (TEA) sensing [J]. *Vacuum*, 2022, 198: 110913.

[151] Tian K, Zhang W H, Sun S N, etc. Design and fabrication of spinel nanocomposites derived from perovskite hydroxides as gas sensing layer for volatile organic compounds detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129076.

[152] Sun C X, Liu H Y, Shao J K, etc. Au-loaded Zn₂SnO₄/SnO₂/ZnO nanosheets for fast response and highly sensitive TEA gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B:*

Chemical, 2023, 376: 132951.

[153] Gui Y H, Tu Y S, Guo H S, etc. Microwave-assisted efficient synthesis of ZnO nanospheres for low temperature NO₂ gas sensor [J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 299: 117031.

[154] Su P, Li W, Zhang J, etc. Chemiresistive gas sensor based on electrospun hollow SnO₂ nanotubes for detecting NO at the ppb level [J]. Vacuum, 2022, 199: 110961.

[155] Han Z J, Qi Y, Yang Z Y, etc. Recent advances and perspectives on constructing metal oxide semiconductor gas sensing materials for efficient formaldehyde detection [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(38): 13169-13188.

[156] Li Z J, Li H, Wu Z L, etc. Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature [J]. Materials Horizons, 2019, 6(3): 470-506.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文

- [1] **陶思琦**, 任海波, 潘慧, 孙宇峰. 钼酸铜纳米片的制备及其出色的气敏性能[J]. 材料工程. (EI 已录用)
- [2] Haibo Ren, **Siqi Tao**, Hui Pan, Jiarui Huang, SangWoo Joo. Template preparation of porous Pt-modified SnO₂ microflowers for high-response detection of VOCs. Materials Research Bulletin, 2024, 170, 112601.
- [3] Haibo Ren, **Siqi Tao**, Peng Zhou, Hui Pan, Jiarui Huang, Sang Woo Joo. Porous nanosheet-assembled Zn₃Mo₂O₉ microflowers for high-selectivity detection of ethanol vapor. Materials Research Bulletin, 2024, 174, 112748.
- [4] Haibo Ren, **Siqi Tao**, Jiarui Huang, Sang Woo Joo. One-pot synthesis of CdMoO₄ nano-octahedrons for highly selective and sensitive Triethylamine sensing (under review)
- [5] 任海波, 翁怀鹏, **陶思琦**. 扫描电镜在纳米材料分析研究中的应用[J]. 仪表技术, 2022, (06): 23-27.

发明专利

- [1] 任海波; **陶思琦**; 尚吉花; 鲁张祥, 一种以三氧化钼为基底制备的不同形貌钼酸盐及其制备方法和应用, 发明专利, 专利号: 2023114881507 (实审中)
- [2] 任海波; **陶思琦**; 周朋; 黄家锐, 一种八面体钼酸镉及其制备方法和在气体传感器中的应用, 发明专利, 专利号: 2023116464804 (已授权)

致谢

三年研途，始于懵懂，终于盛夏。三年前我追求“路漫漫其修远兮，吾将上下而求索”的精神开启研究生生涯，三年后我也将继续追求它开启新的人生阶段。

首先，我要感谢的是任海波老师和孙宇峰老师，在三年求学路上给予我莫大的支持与帮助。从最初的看文献，到做实验，到探索 idea，每个过程都让我体会到老师的不易，这期间我学会使用多台大型仪器，掌握很多实用型的知识。老师会经常了解我实验的进度，查看实验数据及结果，一起讨论实验方案，保障实验顺利进行。研究生期间，在老师的指导帮助下，让我科研成果及技能知识得以丰富。在生活或学业上遇到困难老师都会给予鼓励并给出相关建议，让我勇于克服难关。

其次，我要感谢我的师兄同门师弟师妹们，师兄带我入门学习，同门与我讨论分析，师弟师妹协助我实验探索。我们互帮互助，相处融洽，宛如一个大家庭。我还要感谢我的朋友孟繁国、李柳柳、洪丽、张祺和我的室友许圆洁，陪伴着我，和我一起接受前进时的彷徨，经历成长中的沧桑，感受生活里的美好，给我的读研生活增添了一笔彩色，让我充满正能量。

最后感谢我的家人无论我做什么决定时都会无条件的支持我，永远站在我身后为我保驾护航。在迷茫无助时一通电话足以让我理性，家人永远是我疲惫生活时的解药，即使远在他乡依然能感受到它的关怀与温暖。

愿我以后回忆起三年读研生活依旧觉得热血澎湃，没有虚度青春年华。愿今后母校蒸蒸日上，硕果累累。愿祖国永远繁荣昌盛，国泰民安！