基于Fe掺杂rGO/ZnSnO₃气体传感器的构建及对甲醛气敏性能优化的作用机理

郭威威*, 赵邦渝, 周麒麟, 李晓丹

重庆工商大学环境与资源学院, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067

* E-mail: gwctbu@163.com

收稿日期: 2019-01-20; 接受日期: 2019-06-26; 网络版发表日期: 2019-11-13

国家自然科学基金(批准号: 61604025)、重庆市基础研究与前沿探索项目(编号: cstc2018jcyjAX0500)、重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目(编号: KJQN201800809)和催化与环境新材料重庆市重点实验室开放基金项目(编号: CQCM-2017-02)资助

摘要 甲醛是主要的室内污染气体, 严重危害人的身体健康. ZnSnO₃是一种气敏性能优良的三元金属氧化物材料, 我们尝试采用还原氧化石墨烯(rGO)复合和Fe掺杂来优化其气敏性能, 通过水热法制备了Fe掺杂rGO/ZnSnO₃复合材料. 采用X射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、X射线光电子能谱、扫描/透射电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪、荧光光谱及电子自旋共振等表征手段对材料的形貌结构、化学组成、缺陷能级等进行分析, 并以室内污染气体甲醛为目标气体对其灵敏度、响应恢复时间、工作温度、选择性、稳定性及湿度影响进行了系统研究. 结果表明, 复合rGO提高了材料的比表面积、电子迁移率; rGO与ZnSnO₃形成了p-n异质结, 引起电阻的剧烈变化, 降低了最佳工作温度, 提高了ZnSnO₃灵敏度; Fe掺杂增加了ZnSnO₃中的氧空位缺陷, 促进了ZnSnO₃表面德拜电子耗尽层的形成, 进一步优化了ZnSnO₃的气敏性能. 本文为ZnSnO₃气敏性能的优化提供了技术支持和理论依据.

关键词 ZnSnO₃, rGO, Fe掺杂, 甲醛, 气体传感器

1 引言

甲醛是一种典型的室内污染气体, 居室中的建筑材料、家具、电器及许多日用消费品都会释放出一定浓度的甲醛^[1]. 长期生活在含有甲醛的环境中会导致头痛、记忆力减退、肺气肿等症状, 特别是孕妇和婴幼儿, 会引发癌症、白血病及胎儿畸形^[2], 因此对甲醛的准确检测非常重要. 金属氧化物基气体传感器与传

统的气体传感器相比, 具有体积小、成本低、结构简单且容易制造, 被广泛应用于易燃易爆、有毒有害气体的检测.

近年来, 三元金属氧化物ZnSnO₃以其独特的电子结构和优异的气敏性能, 受到研究者的广泛关注. ZnSnO₃是n型半导体, 禁带宽度约为3.64 eV, 导带底在-0.06 eV, 价带顶在-3.7 eV左右, 具有面心立方的钙钛矿结构^[3]. 由于O-Sn-O, O-Zn-O键长不相等, 导致在Z

引用格式: 郭威威, 赵邦渝, 周麒麟, 等. 基于Fe掺杂rGO/ZnSnO₃气体传感器的构建及对甲醛气敏性能优化的作用机理. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 136–150
Guo W W, Zhao B Y, Zhou Q L, et al. Preparation of gas sensor based on Fe-doped reduced graphene/ZnSnO₃ nanocomposite and optimization mechanism of enhanced gas-sensing performance for formaldehyde gas (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 136–150, doi: 10.1360/SST-2019-0032

轴方向产生偶极矩, 促进了电子与空穴的分离和迁移, 使 ZnSnO_3 具有优异的气敏性能^[4]. Song等人^[5]将 ZnSnO_3 前驱体附着在棉花上, 通过加热燃烧除去棉花得到了空心纤维状 ZnSnO_3 , 发现其对乙醇气体有良好的选择性与灵敏度; Guo^[6]采用水热法合成了空心多孔结构的 ZnSnO_3 纳米笼, 这种独特结构具有高比表面积并对乙醇有良好的气敏性能; Bing等人^[7]采用水热法合成了 ZnSnO_3 空心球, 发现它对乙醇气体的响应恢复时间仅为0.9和2.2 s, 原因是其较高的比表面积拥有较多的吸附氧. 上述研究表明, ZnSnO_3 是一种优良的气敏材料, 目前对其气敏性能的优化主要集中在形貌控制方面, 但是仅仅通过改善形貌结构来提高 ZnSnO_3 的气敏性能作用有限.

石墨烯自从2004年被发现以来, 就被认定为是最有前途的新型碳材料, 它具有优越的电子迁移能力、大比表面积、极好的柔韧性以及高热/化学稳定性^[8]. 还原氧化石墨烯(rGO)是石墨烯的功能化衍生物, 与石墨烯的结构类似. 此外, rGO表面具有多种含氧官能团如羟基、羧基、羰基等具有较强的反应活性^[9], 可作为非常好的气敏材料复合基底: Lee等人^[10]通过热煅烧法制备了 ZnO-rGO 复合材料, 发现复合8%的rGO时 ZnO 对 NO_2 气体的灵敏度提高了47.4%, 原因是增加了氧空位, 形成了C-Zn-O键提高了气敏性能; Rong等人^[11]发现当rGO的添加量为0.5%时, SnO_2 在 100°C ~ 160°C 对甲醛有最高的灵敏度, 原因是添加rGO增加了材料的比表面积并提高了电子迁移速率; Pan等人^[12]通过一步溶液合成法制备了 $\text{Cu}_2\text{O-rGO}$ 复合材料, 发现复合rGO后 Cu_2O 在室温下的灵敏度不仅提高了2.8倍, 并且响应恢复时间变短, 原因是与rGO复合后表面吸附位点增多, 电子迁移率增加. 因此, 通过与rGO复合来改善材料的气敏性能是一种有效的方法, 但目前通过 ZnSnO_3 与rGO复合来改善气敏性能的报道较少, 其气敏机理尚不清楚.

为了进一步提高金属氧化物/rGO复合材料的气敏性能, 许多研究者发现通过元素掺杂可以优化气敏性能, 主要包括贵金属掺杂和过渡金属掺杂^[13]. Esfandiar等人^[14]采用水热法制备了Pd掺杂的 $\text{WO}_3\text{-rGO}$ 纳米片, 在室温下可以对20 ppm的氢气进行选择探测, 其优越的气敏性能归因于贵金属Pd对氢气的催化作用及rGO上的大量含氧官能团; Bhati等人^[15]通过水热法合成了Ni掺杂的 ZnO-rGO 复合材料, 发现在 150°C 时

对100 ppm甲醛的灵敏度达到了63.8, 并对1 ppm低浓度的氢气有较好的选择性, 原因是掺杂Ni提高了氧空位缺陷, 复合rGO形成了p-n异质结. 在过渡金属元素中, Fe的离子半径与Sn接近, 容易渗透到 ZnSnO_3 晶格中引起带隙变化和产生缺陷, 具有掺杂方法简单、成本低廉等优势. 因此, 将 ZnSnO_3 与rGO复合并进行Fe掺杂, 预期可以大幅提高 ZnSnO_3 的气敏性能.

本文采用水热法制备了Fe掺杂rGO/ ZnSnO_3 复合材料, 通过各种表征手段对其形貌结构、化学组成、缺陷能级等进行分析, 并以室内污染气体甲醛为目标气体对其灵敏度、响应恢复时间、工作温度、选择性、稳定性及湿度的影响进行了系统研究, 在此基础上深入揭示了rGO复合和Fe掺杂对 ZnSnO_3 气敏性能优化的机理. 结果表明, rGO复合和Fe掺杂对 ZnSnO_3 气敏性能的提高具有促进作用, 为 ZnSnO_3 基气体传感器的设计合成与性能优化提供了新思路.

2 实验

2.1 气敏材料制备

化学试剂均为分析纯, 采用优化的hummers法制备氧化石墨烯GO^[16]. 首先, 将2 g石墨粉体加入装有25 mL浓硫酸的圆底烧瓶中, 并将该烧瓶放到冰水中进行冷却并持续搅拌; 然后, 将3 g高锰酸钾缓慢加入烧瓶中磁力搅拌30 min, 接着将50 mL去离子水加入上述溶液中, 将烧瓶放到水浴锅中 100°C 水浴1 h; 最后加入100 mL水和10 mL双氧水, 搅拌1 h得到最终产物. 将收集的产物用5%稀盐酸和无水乙醇分别连续洗三次, 在 60°C 下干燥12 h, 即为氧化石墨烯GO. 纯的rGO可通过如下的一步水热法还原GO获得.

采用简单的一步水热法来合成Fe掺杂的rGO/ ZnSnO_3 复合材料. 首先称取0.02 g GO添加到20 mL的去离子水中, 超声1 h得到分散均匀的GO悬浮液. 然后称取乙酸锌0.22 g, 四氯化锡0.35 g, 氢氧化钠0.72 g和三氯化铁0.04 g混合溶于20 mL去离子水中, 将其与GO悬浮液混合磁力搅拌30 min, 将反应液转入50 mL聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中 140°C 下反应12 h, 离心分离得到的前驱体产物, 依次用水、乙醇各洗两次, 随后将前驱体在马弗炉中 300°C 下加热2 h, 得到Fe掺杂的rGO/ ZnSnO_3 复合材料样品, 标记为Fe@rGO/ ZnSnO_3 . 采用相同的方法, 通过不添加GO和不添加三氯化铁制

备出纯ZnSnO₃和rGO/ZnSnO₃样品。

2.2 气敏材料表征

采用X射线衍射仪(XRD-6100, 日本)分析晶体结构, 扫描电子显微镜(SEM) (JEOL model JSM-6490, 日本)和透射电子显微镜(TEM) (JEM-2010, 日本)表征形貌结构, 傅里叶红外光谱仪(FT-IR) (IRprestige-21, Shimadzu, 日本)、拉曼光谱仪(RAMANLOG6, 美国)、X射线光电子能谱仪(XPS) (ThermoESCALAB 250, 美国)分析化学组成; N₂吸附-解析仪(ASAP 2020, 美国)测定样品的比表面积(BET)和孔结构; 紫外-可见漫反射(UV2550PC, Shimadzu, 日本)、荧光光谱(PL, F-7000, 日本)分析样品的光学性质; 电子自旋共振(EPR) (FLSP920, 英国)分析样品的缺陷。

2.3 气体传感器的制备与测试

首先取一定量的样品与去离子水混合调匀, 将其涂到高纯氧化铝基片上的Ag-Pd叉形电极之间, 涂好的气敏元件放在老化台上在350℃下进行烧结老化24 h。采用CGS-1TP测试系统(北京艾利特公司, 中国)对材料进行气敏性能测试。将老化的气敏元件放入控温平台中央, 调整探针位置, 设置工作温度, 采集数据, 待传感器电阻稳定后, 测定传感器在空气中的稳定电阻 R_a ; 配置一定浓度的待测气体并注入测试容器中, 采集数据, 待传感器电阻稳定后, 测定传感器在待测气体中的稳定电阻 R_g , 从而得到其灵敏度 $S=R_g/R_a$ ^[17]。

3 结果与讨论

3.1 微观结构与形貌

样品GO的XRD衍射图谱如图1(a)所示, GO在 $2\theta=11.6^\circ$ 处有一个典型的GO衍射峰, 表明石墨被成功地氧化成GO; GO在水热之后, 在 24° 和 30° 之间出现了一个扩展的衍射峰, 该衍射峰与rGO的(002)峰相对应, 表明GO被成功还原成rGO^[18]; 前驱体在300℃焙烧后的XRD衍射图谱如图1(b)所示, 所有的衍射峰均与钙钛矿型的ZnSnO₃谱图相对应, 表明前驱体在300℃焙烧后分解为ZnSnO₃; 此外, ZnSnO₃与rGO复合、掺杂Fe后, 没有任何杂峰出现, 可能是因为Fe或rGO的掺杂量较小。图1(c)为前驱体的热分析曲线图, 前驱体在

200℃和300℃之间有一个明显的质量损失区间, 是由于前驱体ZnSn(OH)₆的分解引起的:

根据此公式计算, 理论质量损失为21%, 这与实验结果得出的质量损失16.8%相接近, 表明在300℃通过焙烧前驱体ZnSn(OH)₆可以得到ZnSnO₃。

图2(a)为GO, rGO, rGO/ZnSnO₃和Fe@rGO/ZnSnO₃的拉曼光谱, 可以看出所有样品在1350和1590 cm⁻¹左右出现了D峰和G峰。石墨烯中的缺陷可以用D峰和G峰强度的比值来表示, 比值越大表明石墨烯中的缺陷密度越大^[19]。从图中可以看出rGO, rGO/ZnSnO₃和Fe@rGO/ZnSnO₃的 I_D/I_G 比值依次为1.119, 1.124, 1.146, 均比GO的0.981大, 这是由于GO被还原成rGO后, sp²碳原子会增多, 石墨烯的缺陷密度增大, 表明水热过后, GO被还原成了rGO。

图2(b)为GO, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃和Fe@rGO/ZnSnO₃的红外光谱。GO在1065, 1219, 1404, 1625和1724 cm⁻¹分别出现了C-O-C伸缩振动峰, C-OH伸缩振动峰, C=O伸缩振动峰, -OH伸缩振动峰, 对应GO中的含氧特征官能团^[20]。与GO相比, rGO/ZnSnO₃和Fe@rGO/ZnSnO₃红外光谱中的含氧官能团的峰值变弱甚至消失, 表明在水热过程中GO被有效地还原成了rGO。此外, rGO/ZnSnO₃和Fe@rGO/ZnSnO₃样品在728 cm⁻¹出现了O-Zn伸缩振动峰, 2368和3468 cm⁻¹出现了Sn-O-Sn伸缩振动峰, 表明rGO/ZnSnO₃复合成功。

为了确定掺杂样品的化学组成及表面元素化学状态, 对ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃样品进行了XPS测试。图3(a)是ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的XPS全谱图, 谱图中确认了Zn, Sn, O, C元素的存在, 值得注意的是, 在Fe@rGO/ZnSnO₃的全谱图中出现了Fe元素。图3(b)是Zn 2p的XPS谱图, 位于1044.8和1021.7 eV处的峰分别对应Zn 2p_{1/2}和Zn 2p_{3/2}, 表明Zn的化学价态为+2价; 图3(c)是Sn 3d的XPS谱图, 位于486.7和495.1 eV处的峰分别对应Sn 3d_{5/2}和Sn 3d_{3/2}, 表明Sn的化学价态为+4价; 图3(d)是Fe@rGO/ZnSnO₃样品Fe 2p的XPS谱图, 位于710.2和724.1 eV处的峰分别对应Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}, 表明Fe的化学价态为+2价, 此外在717.7 eV出现的峰表明有Fe³⁺未被还原^[21]; 图3(e)是C 1s的XPS谱图, 通过高斯分峰法分解为中心在284.6, 284.9, 286.3, 289.1 eV的XPS峰, 这些峰分别对应于rGO的C-C/C=C, C-O, C-

图 1 (网络版彩图) (a) GO, rGO和(b) ZnSn(OH)₆, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的XRD图谱; (c) 热处理ZnSn(OH)₆前驱体的TG曲线

Figure 1 (Color online) XRD spectra of (a) GO, rGO and (b) ZnSn(OH)₆, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃; (c) TG thermograms for heating ZnSn(OH)₆.

图 2 (网络版彩图) (a) GO, rGO, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的拉曼光谱; (b) GO, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的红外光谱

Figure 2 (Color online) (a) Raman spectra of GO, rGO, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃; (b) FTIR spectra of GO, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃.

O-C/C=O, O-C=C官能团; XPS结果表明Fe离子成功掺杂到rGO/ZnSnO₃复合材料中, 其掺杂浓度约为2.3 at%.

图4(a)为纯ZnSnO₃样品的SEM图, 纯ZnSnO₃是多面体结构, 该多面体的平均尺寸为400~500 nm. 图4(b)为rGO/ZnSnO₃的SEM照片, 可以看到ZnSnO₃仍保持多面体结构但尺寸有所减小, 为300~400 nm, 在多面体的周围出现了一些很薄的rGO纳米薄片. 图4(c)为Fe@rGO/ZnSnO₃的SEM照片, 掺杂Fe后并没有改变ZnSnO₃多面体颗粒的形貌结构, 尺寸与rGO/ZnSnO₃类似, 同样可以发现一些很薄的rGO纳米薄片, 覆盖在ZnSnO₃多面体的表面或分布在多面体的周围(图4(d)).

图4(e)~(i)为Fe@rGO/ZnSnO₃样品的TEM图片. 从图4(e)中可以看出, 制备的Fe@rGO/ZnSnO₃形貌与SEM的观察结果相一致, ZnSnO₃多面体均匀地分布在rGO薄膜上, ZnSnO₃多面体颗粒与rGO纳米薄片之间

紧密连接, 有利于电子在两者之间传输; 在原位水热反应过程中, ZnSnO₃多面体在rGO纳米薄片表面生成, 并通过物理吸附和静电作用等物理化学作用力进行相互作用, 促进气敏反应过程中电子从ZnSnO₃向rGO的转移. 图4(f)为rGO纳米薄片的局部TEM图, 可以发现rGO纳米薄片几乎透明, 说明该rGO纳米薄片非常薄. 图4(g)为Fe@rGO/ZnSnO₃样品的局部高分辨率HRTEM图, 可以发现多面体边缘的晶格间距为0.33 nm, 与ZnSnO₃的(002)晶面间距相匹配, 证明该多面体为ZnSnO₃^[22]; 多面体边缘的纳米薄片晶格间距为0.38 nm, 与rGO的(002)晶面间距相匹配, 证明边缘出现的纳米薄片为rGO^[23].

采用EDS面扫描对Fe@rGO/ZnSnO₃进行了元素分布表征, 图4(h)~(l)揭示了样品主要由Zn, Sn, O, C, Fe元素组成, 且掺杂的Fe元素均匀分布在rGO/ZnSnO₃

图3 (网络版彩图)样品ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的XPS图谱. (a) 全谱图; (b) Zn谱图; (c) Sn谱图; (d) Fe@rGO/ZnSnO₃的Fe谱图; (e) Fe@rGO/ZnSnO₃的C谱图

Figure 3 (Color online) XPS spectra of the ZnSnO₃ and Fe@rGO/ZnSnO₃ samples. (a) A survey spectrum; (b) Zn region; (c) Sn region. (d) Fe region and (e) C region of Fe@rGO/ZnSnO₃ sample.

复合材料的表面与内部, 进一步证实了Fe掺杂rGO/ZnSnO₃复合材料的成功制备.

3.2 比表面积分析

图5(a)为Fe@rGO/ZnSnO₃的N₂吸附-脱附等温曲线, 样品具有第IV类等温线, 表明样品中有介孔存在; 等温线上滞后回环的形状归为H3型, 表明样品中有纳米颗粒与纳米片聚集堆叠形成的介孔存在^[24]. 样品Fe@rGO/ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, ZnSnO₃的比表面积分别为30.8, 30.1, 21.3 m² g⁻¹. 可以看出, 与rGO复合后比表面积增大, 这是因为rGO薄片覆盖在ZnSnO₃多面体表面或分布在周围, 抑制了ZnSnO₃多面体的生长, 使得ZnSnO₃多面体尺寸减小, 增大了多面体之间的孔容与间隙. 此外, Fe掺杂后对rGO/ZnSnO₃复合材料比表面积基本没有影响, 与SEM, TEM照片的观察一致.

3.3 气敏性能测试

3.3.1 电阻变化与rGO最佳掺杂量

图6(a)为rGO添加量0~0.04 g时, ZnSnO₃气体传感

器在空气和甲醛气体中基线电阻变化图, 可以看出气体传感器在空气中电阻变大, 在甲醛中电阻迅速减少; 添加不同质量的rGO, ZnSnO₃气体传感器在空气和甲醛气体中的基线电阻都有不同的变化值. 由图6(b)和(c)可以看出, 随着rGO添加量的增加气体传感器在空气和甲醛中的平均基线电阻都是先升高后降低; 气体传感器在空气中的电阻变化较为剧烈(变化范围 $3.58 \times 10^9 \sim 1.57 \times 10^7 \Omega$), 而在甲醛气体中的电阻变化幅度较小(变化范围 $2.6 \times 10^7 \sim 0.54 \times 10^7 \Omega$); 在rGO添加量为0.02 g时, ZnSnO₃气体传感器在空气和甲醛气体中的基线电阻均达到最大值, 即电阻差值达到最大, 这将有利于ZnSnO₃气敏性能的大幅度提高. 图6(d)为添加不同量rGO时, ZnSnO₃气体传感器灵敏度的变化, 可以看出随着rGO添加量的增加, 灵敏度先增加后减少, 其最佳添加量为0.02 g, 与基线电阻的变化相符合. rGO是p型半导体并具有良好的导电性能^[25], 但添加到ZnSnO₃中时, 复合材料的电阻并不是呈直线降低, 这是因为当rGO的添加量较少时, rGO均匀地分散在ZnSnO₃中与ZnSnO₃颗粒形成了p-n异质结, ZnSnO₃导

图 4 (网络版彩图)制备样品的SEM图: (a) ZnSnO_3 , (b) $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$, (c)和(d) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$; 制备样品的TEM图: (e) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的TEM图, (f) rGO 的局部TEM图, (g) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的高清HRTEM图; $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的成像元素能谱: (h) Zn, (i) Sn, (j) O, (k) C, (l) Fe

Figure 4 (Color online) SEM images of (a) ZnSnO_3 , (b) $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$, (c) and (d) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$; TEM images of (e) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$, (f) rGO , (g) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$; the EDX elemental mapping of (h) Zn, (i) Sn, (j) O, (k) C, (l) Fe.

带中的大量电子转移到了异质结中, 导致 ZnSnO_3 的德拜电子耗尽层增大, 增加了复合材料的电阻^[26]. 当 rGO 的添加量较多时, 分散在 ZnSnO_3 中的 rGO 开始团聚甚至可能连成网状分布在复合材料中, 会大幅降低复合材料的整体电阻, 不利于 ZnSnO_3 材料气敏性能的提高.

3.3.2 最佳工作温度与选择性

工作温度是气体传感器的一个重要参数, 为了确

定最佳工作温度, 在不同温度下对其灵敏度进行了测试. 从图7(a)中可以看出, 灵敏度均随着温度升高而逐渐增大, 到达一个最大值后逐渐降低. Kim等人^[27]指出金属氧化物表面吸附氧离子数量和种类与温度有关. 在空气中, ZnSnO_3 晶体表面与空气的氧分子产生吸附, 形成吸附氧 $\text{O}_{2(\text{ads})}$; 在一定的温度时, 吸附氧会俘获 ZnSnO_3 导带中的电子, 形成吸附氧离子: 当温度 $T < 100^\circ\text{C}$, 产生 O_2^- ; 当温度 $100^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$, 产生 O^- .

图 5 (网络版彩图)Fe@rGO/ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, ZnSnO₃的N₂吸附-解吸等温线

Figure 5 (Color online) N₂ adsorption-desorption isotherms of Fe@rGO/ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, ZnSnO₃.

图 6 (网络版彩图)rGO添加量为0~0.04 g, 工作温度为125°C时, ZnSnO₃气体传感器: (a) 在空气和甲醛气体中基线电阻变化图; (b) 在空气中稳定后的平均电阻变化图; (c) 在甲醛中稳定后的平均电阻变化图; (d) 灵敏度变化图

Figure 6 (Color online) The sensors based on ZnSnO₃ with 0~0.04 g rGO at the operating temperatures of 125°C: (a) the change of the baseline resistances in air and formaldehyde; (b) the average resistances in air; (c) the average resistances in formaldehyde; (d) the sensitivity of sensor in formaldehyde.

这些吸附氧离子(O₂⁻, O⁻)与被测气体发生氧化还原反应, 从而产生气敏性能. 因此, 当温度升高至最佳工作温度时, 产生更多种类和数量的吸附氧离子, 促进了甲醛与ZnSnO₃表面化学吸附氧离子的反应, 材料电阻降低; 但当温度过高时, ZnSnO₃气敏材料表面化学吸附

氧的脱附速率大于吸附速率, 使其表面化学吸附氧的数量减小, 材料电阻反而增加^[28]. ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃在最佳工作温度T下的灵敏度S分别为: ZnSnO₃ (S=2.6, T=275°C), rGO/ZnSnO₃ (S=7.7, T=125°C), Fe@rGO/ZnSnO₃ (S=13.8, T=

图 7 (网络版彩图) (a) ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃ 气体传感器在不同温度下对 5 ppm 甲醛气体的灵敏度; (b) ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃ 气体传感器在最佳工作温度下对 5 ppm 不同气体的灵敏度

Figure 7 (Color online) (a) The sensitivity of the sensors based on ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃ vs operating temperatures to 5 ppm formaldehyde. (b) The sensitivity of the sensor based on ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃ to 5 ppm different gases at their optimum working temperatures.

125°C). 值得注意的是, Fe@rGO/ZnSnO₃对甲醛有最高的灵敏度13.8, 是纯ZnSnO₃灵敏度的6倍多, 并且工作温度由275°C降低到125°C.

我们对气体传感器的选择性进行了研究, 在各自的最佳工作温度下, 检测了 5 ppm 几种典型的室内污染气体. 如图7(b)所示, 所有的气体传感器均对甲醛气体有最高的灵敏度, 其次是苯和一氧化碳, 而对甲苯、丙酮、氨气的灵敏度很低, 值得注意的是, Fe@rGO/ZnSnO₃对甲醛的选择性要明显优于ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃. Fe@rGO/ZnSnO₃对 5 ppm 甲醛气体的灵敏度为13.8, 对其他同浓度气体的灵敏度不超过5.5, 表明 Fe@rGO/ZnSnO₃基气体传感器对甲醛气体有很好的选择性探测效果.

3.3.3 响应恢复特性

图8(a)~(c)为ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃气体传感器在最佳工作温度下对不同浓度甲醛气体的响应恢复曲线. 可以看出灵敏度均随着浓度的升高而增大, 其中Fe@rGO/ZnSnO₃气体传感器在每一个浓度下的灵敏度均高于ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃. 根据响应恢复时间的定义, 响应恢复时间分别为: ZnSnO₃(115 s, 16 s), rGO/ZnSnO₃(88 s, 15 s), Fe@rGO/ZnSnO₃(72 s, 12 s), 可以看出Fe@rGO/ZnSnO₃对甲醛气体有较短的响应恢复时间, 表明材料的内部有更多能够促进气体分子扩散流通的通道和孔洞, 促进了气体分子的吸附和脱附, 缩短了响应恢复时间.

3.3.4 湿度对气敏性能的影响

图9为Fe@rGO/ZnSnO₃气体传感器在125°C不同湿度下对 5 ppm 甲醛气体的响应恢复曲线, 可以发现它的灵敏度和响应恢复曲线在0~20%RH湿度下保持稳定, 灵敏度为13.8, 响应恢复时间为(73 s, 14 s); 当湿度在40%RH时, 灵敏度逐渐降低到5.8, 响应恢复时间为(178 s, 26 s); 当增加到更高的湿度60%RH时, 灵敏度急剧降低到1.1, 响应恢复时间延长为(193 s, 75 s). 以上结果表明, 该材料对环境的湿度比较敏感, 在湿度为0~20%RH时, 气敏性能保持稳定; 但湿度继续增加时, 气敏性能将严重下降. 这是因为在较高的湿度下, 水蒸气会吸附在ZnSnO₃和rGO的表面, 不仅降低了表面吸附氧离子的数量, 并且抑制了甲醛分子和表面吸附氧离子的反应; 另外, 在高湿度下水蒸气会进入材料的孔和间隙中, 堵塞气体的连通疏散通道, 使得甲醛分子的吸附和脱附不能顺利进行, 从而延长了响应恢复时间, 降低了其综合气敏性能^[29].

室内环境相对湿度一般在50%RH左右, 因此采用动态配气法配置50%RH不同浓度的甲醛气体, 并对传感器进行实际应用检测. 图10(a)为用Fe@rGO/ZnSnO₃制备的气体传感器在125°C, 50%RH下对不同浓度甲醛气体的灵敏度, 可以发现在5~50 ppm的浓度范围内, 它的灵敏度增长很快; 当甲醛浓度超过 50 ppm 时, 灵敏度增长逐渐趋于缓慢, 最终大约在100 ppm达到了饱和. 图10(a)插图传感器对5~100 ppb低浓度甲醛气体

图 8 (网络版彩图) 气体传感器在最佳温度下对甲醛气体的响应回复曲线. (a) ZnSnO₃; (b) rGO/ZnSnO₃; (c) Fe@rGO/ZnSnO₃
Figure 8 (Color online) Real-time response and recovery curves of the sensors to 5 ppm formaldehyde at the operate temperature. (a) ZnSnO₃; (b) rGO/ZnSnO₃; (c) Fe@rGO/ZnSnO₃

图 9 Fe@rGO/ZnSnO₃ 气体传感器在 125°C 不同湿度下对 5 ppm 甲醛气体的响应恢复曲线. (a) Dry; (b) 20%RH; (c) 40%RH; (d) 60%RH

Figure 9 Response and recovery curves of the sensor based on Fe@rGO/ZnSnO₃ to 5 ppm formaldehyde gases at 125°C, different humidity: (a) dry; (b) 20%RH; (c) 40%RH; (d) 60%RH.

的灵敏度, 美国环境保护署制定的甲醛安全排放浓度标准为<40 ppb^[30], 该传感器对 5, 10, 20, 30 ppb 的甲醛气体仍有灵敏度, 表明该传感器即使在较低的甲醛气体浓度下也有较好的甲醛探测性能, 因此该传感器具有较宽的甲醛浓度探测范围. 图10(b)为Fe@rGO/ZnSnO₃ 气体传感器在 125°C, 50%RH 下对 5 ppm, 1

ppm, 30 ppb 甲醛气体的灵敏度稳定性测试, 可以发现, 在 3 个浓度下它的灵敏度值的波动小于 10%, 表明该传感器具有良好的重复性和稳定性, 可应用于甲醛的实际监测.

表1^[11,22,17,31~35]总结了部分半导体气敏材料对甲醛气体的灵敏度. 通过与其他气敏材料对比, 我们发现用

图 10 Fe@rGO/ZnSnO₃基气体传感器在125°C, 50%RH下对: (a) 不同浓度甲醛气体的灵敏度, 插图为5~100 ppb低浓度甲醛气体的灵敏度; (b) 5 ppm, 1 ppm, 30 ppb甲醛气体的灵敏度稳定性

Figure 10 (a) The sensitivity of the sensor based on Fe@rGO/ZnSnO₃ to different concentrations of formaldehyde gas, and the inset shows the sensitivity of the sensor to 5~100 ppb formaldehyde gas at 125°C, 50%RH; (b) the stability of the sensor based on Fe@rGO/ZnSnO₃ to 5 ppm, 1 ppm, 30 ppb formaldehyde gas at 125°C, 50%RH.

表 1 文献报道的用不同材料制备的气敏传感器对甲醛气体的灵敏度

Table 1 Comparison of the formaldehyde gas sensing performance of the sensors based on different sensing materials

半导体气敏材料	浓度 (ppm)	灵敏度 ($S=R_a/R_g$)	工作温度 (°C)	参考文献
ZnSnO ₃ 纳米管	10	3.1	210	[31]
ZnSnO ₃ 微球	50	17	260	[32]
rGO-ZnSnO ₃	10	12	110	[22]
空心ZnSnO ₃ 立方体	100	37.2	220	[33]
SnO ₂ @0.5% rGO	100	138	160	[11]
5.5 wt% Fe掺杂ZnO	10	33	300	[17]
Fe 掺杂In ₂ O ₃	100	12.9	260	[34]
多孔NiO/SnO ₂ 微球	100	27.6	200	[35]
Fe@rGO/ZnSnO ₃	5	13.8	125	本文

Fe@rGO/ZnSnO₃制备的传感器的灵敏度不是最高, 但Fe@rGO/ZnSnO₃基气体传感器能够在较低的工作温度下监测低浓度的甲醛气体, 并具有较高的灵敏度。

3.4 气敏机理分析

3.4.1 石墨烯气敏机理分析

荧光是由电子-空穴的复合产生的, 低强度荧光光谱表明电子-空穴复合率低, 高强度的荧光光谱表明电子-空穴复合率高^[36]。图11(a)为ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的PL光谱, 激发波长为330 nm。可以看到, 荧光主要出现在可见光区450~600 nm, 复合rGO后荧光强度降低, 表明电子-空穴复合效率降低, 即载

流子的分离效率增高。这是由于rGO具有良好的导电性和电子迁移率, ZnSnO₃的功函数低于rGO, 电子会从ZnSnO₃的导带迁移到rGO, 从而加速了ZnSnO₃表面电荷和空穴的分离, 增加了ZnSnO₃表面德拜电子耗尽层, 引起了电阻的剧烈改变, 提高了气敏性能。

图11(b)为ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的UV-Vis DRS图谱。与ZnSnO₃相比, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的吸收带边发生红移, 吸光范围向波长更长的可见光区移动, 这表明rGO掺杂可使ZnSnO₃在可见光区域的吸光能力提高。ZnSnO₃作为间接带隙半导体, 禁带宽度可以通过如下公式计算^[37]:

$$ah\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2)$$

图 11 (网络版彩图) ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的(a) PL图谱; (b) UV-Vis DRS图谱; (c) $(ah\nu)^2$ 相对电子能量变化关系图

Figure 11 (Color online) The spectra of ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃. (a) PL; (b) UV-vis absorbance and reflectance; (c) plots of the $(ah\nu)^2$ versus photon energy.

图 11(c)是 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵轴与光子能量为横轴的关系变化图, 从图可以推算出ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的禁带宽度 E_g 分别为3.1, 3.06和3.04 eV. 由此可见, 复合rGO降低了ZnSnO₃材料的禁带宽度, 禁带宽度减小, 电子跃迁到导带需要的能量降低, 从而降低了ZnSnO₃气敏材料的最佳工作温度, 与气敏测试结果相符合.

3.4.2 Fe掺杂气敏机理分析

当晶格中的离子被外界离子取代时, 由于化学价的不同会产生空位缺陷, 其中氧空位缺陷是金属氧化物半导体中最常见的一种缺陷. 当Fe掺杂进入ZnSnO₃时, 会与Zn, Sn发生如下的掺杂反应:

式中, Fe_{Sn} 为 Fe^{3+} 取代 Sn^{4+} , Fe_{Zn} 为 Fe^{3+} 取代 Zn^{2+} , $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 为带两个正电荷的氧空位, $\text{O}_{\text{O}}^{\text{XX}}$ 为带两个负电荷的晶格氧. 由此可知, Fe^{3+} 取代 Sn^{4+} 时会产生氧空位, Fe^{3+} 取代 Zn^{2+} 时不会产生氧空位. Fe, Zn, Sn的离子半径分别为64.5, 74, 69 pm, Fe^{3+} 离子半径与 Sn^{4+} 离子半径最为接近, 因此大部分的掺杂主要是 Fe^{3+} 取代 Sn^{4+} , 产生了大量的氧空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. 由于氧空位缺陷在发光过程中起到辐射中心的作用, 容易俘获一个电子形成单电子氧空位缺陷, 引发电子顺磁共振信号, 因此可以用EPR信号的强弱来检测样品中的氧空位缺陷^[38]. 图 12(a)为

ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的EPR信号谱, 它们均在 $g=1.989$ 处存在电子分离共振, 表明在气敏材料的合成过程中产生了氧空位缺陷; 其中Fe@rGO/ZnSnO₃的EPR信号谱要明显高于ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, 说明Fe掺杂明显增加了ZnSnO₃的氧空位缺陷.

氧空位缺陷对O 1s峰有直接影响, 我们对ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的O 1s峰进行了分析. O 1s峰的结合能范围为527~536 eV, 根据结合能的不同, 通过高斯分峰法可以将O 1s峰分为 O_{I} 峰, 中心在530.2 eV对应于晶格氧; O_{II} 峰, 中心在531.5 eV对应于吸附氧, 是由氧缺陷引起的^[39]. 通过计算峰与基线围成的面积比例, 可以得出晶格氧和氧缺陷所占的比例, 通过对比 O_{II} 峰的占比就可以大致确定样品中的氧空位缺陷比例. 从图 12(b)~(d)可以看出, ZnSnO₃, rGO/ZnSnO₃, Fe@rGO/ZnSnO₃的 O_{II} 峰的占比分别为41.5%, 60.1%, 72.8%. 结果表明Fe掺杂后, 大大提高了ZnSnO₃材料中的氧空位缺陷, 导致ZnSnO₃表面活性增强, 氧分子更易于吸附到这些含有氧空位缺陷的晶体表面, 从导带中俘获电子形成吸附氧离子, 促进了ZnSnO₃表面德拜电子层的形成, 提高了ZnSnO₃的气敏性能.

3.4.3 气敏反应机理

ZnSnO₃是n型半导体, 其气敏性能就是表面电子与气体分子吸脱附过程引起的电阻变化, 气敏机理如图 13所示. 在空气中一定温度下, 氧分子会吸附在ZnSnO₃表面, 从其导带俘获电子 e^- 形成带电的氧负离

图 12 (网络版彩图) (a) ZnSnO_3 , $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$, $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的 EPR 图谱; (b) ZnSnO_3 的 O 1s 图谱; (c) $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的 O 1s 图谱; (d) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$ 的 O 1s 图谱

Figure 12 (Color online) (a) The EPR spectra of ZnSnO_3 , $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$, $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$; the O 1s spectra of (b) ZnSnO_3 ; (c) $\text{rGO}/\text{ZnSnO}_3$ and (d) $\text{Fe@rGO}/\text{ZnSnO}_3$.

子, 并在价带中留下空穴 h^+ , 从而在 ZnSnO_3 表面形成德拜电子耗尽层, 使得表面势垒升高, 电阻增大^[40].

当 ZnSnO_3 在甲醛中时, 产生的氧负离子会与甲醛分子产生氧化还原反应, 释放出电子向 ZnSnO_3 转移, 消耗了德拜电子耗尽层, 导致表面势垒降低, 电阻降低, 从而引起了灵敏度 $R_{\text{空气}}/R_{\text{甲醛}}$ 的变化.

从以上的气敏机理可以看出, ZnSnO_3 的表面形

貌、微观结构、化学组成及表面缺陷均会对其气敏性能产生影响.

首先, rGO复合改善了 ZnSnO_3 的气敏性能, 在添加 0.02 g rGO后: rGO降低了 ZnSnO_3 多面体的尺寸, 提高了材料的比表面积, 产生了更多的吸附氧, 提高了灵敏度.

其次, 添加rGO大幅改善了复合材料的气敏性能. ZnSnO_3 是n型半导体, 其载流子主要是电子, 功函数约为5.17 eV^[41]; rGO是p型半导体, 其载流子主要是空穴, 功函数约为5.4 eV^[42]. 在水热合成的过程中p-n异质结会在rGO和 ZnSnO_3 的界面生成. 由于rGO具有良好的导电性及更高的功函数, 因此空穴从rGO转移到 ZnSnO_3 , 电子从 ZnSnO_3 转移到rGO. 在载流子转移的过程中, 德拜电子耗尽层在p-n异质结上产生. 当载流子的转移达到动态平衡时, 德拜电子耗尽层的厚度达到最大, 引起气敏材料电阻的剧烈变化, 提高了灵敏度.

最后, Fe掺杂增加了 ZnSnO_3 中的氧空位缺陷, 导

图 13 (网络版彩图) 甲醛气敏反应机理示意图
Figure 13 (Color online) Schematic illustration of formaldehyde gas sensing mechanism.

致ZnSnO₃表面活性增强, 氧分子更易于吸附到这些含有氧空位缺陷的晶体表面, 俘获电子形成吸附氧离子, 促进了ZnSnO₃表面德拜电子耗尽层的形成, 进一步提

高了ZnSnO₃的气敏性能. 因此, rGO复合和Fe掺杂对ZnSnO₃气敏性能的提高具有协同促进作用.

4 结论

采用水热法制备了Fe掺杂的rGO/ZnSnO₃复合材料, 当rGO添加量为0.02 g时, 对甲醛有优越的气敏性能: 在125°C下对5 ppm甲醛气体的灵敏度为13.8, 响应恢复时间为(72 s, 12 s), 并具有良好的选择性与稳定性, 但是在湿度大于20%RH时气敏性能会严重退化. ZnSnO₃气敏性能的提高归因于rGO复合和Fe掺杂的共同促进作用: rGO复合提高了材料的比表面积, 与ZnSnO₃形成了p-n异质结, 提高了电子迁移率并引起电阻的剧烈变化, 提高了ZnSnO₃灵敏度; rGO复合降低了禁带宽度, 有利于电子的跃迁, 降低了最佳工作温度. Fe掺杂增加了ZnSnO₃中的氧空位缺陷, 促进了ZnSnO₃表面德拜电子耗尽层的形成, 进一步提高了ZnSnO₃的气敏性能. 因此, 制备的Fe掺杂rGO/ZnSnO₃复合材料是一种气敏性能优良的气敏材料, 将其应用于检测室内低浓度甲醛气体具有较大的潜力.

参考文献

- Huang C, Liu W, Cai J, et al. Household formaldehyde exposure and its associations with dwelling characteristics, lifestyle behaviours, and childhood health outcomes in Shanghai, China. *Building Environ*, 2017, 125: 143–152
- Huang S D, Wei W J, Weschler L B, et al. Indoor formaldehyde concentrations in urban China: Preliminary study of some important influencing factors. *Sci Total Environ*, 2017, 590-591: 394–405
- Haq M, Zhang Z Y, Chen X H, et al. A two-step synthesis of microsphere-decorated fibers based on NiO/ZnSnO₃ composites towards superior ethanol sensitivity performance. *J Alloy Compd*, 2019, 777: 73–83
- Guo R, Guo Y, Duan H, et al. Synthesis of orthorhombic perovskite-type ZnSnO₃ single-crystal nanoplates and their application in energy harvesting. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 8271–8279
- Song P, Wang Q, Yang Z X. Biomimetic synthesis of ZnSnO₃ hollow fibers for gas sensing application. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 151: 170–175
- Guo W. Hollow and porous ZnSnO₃ gas sensor for ethanol gas detection. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: B131–B139
- Bing Y, Zeng Y, Liu C, et al. Assembly of hierarchical ZnSnO₃ hollow microspheres from ultra-thin nanorods and the enhanced ethanol-sensing performances. *Sens Actuat B-Chem*, 2014, 190: 370–377
- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Dong F, Li Q Y, Ho W K, et al. The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with micro-structurally optimized and graphene oxide coupled(BiO)₂CO₃ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1915–1923 [董帆, 李秋燕, 何詠基, 等. 微结构优化与GO耦合大幅提高(BiO)₂CO₃可见光催化性能的机制. 科学通报, 2015, 60: 1915–1923]
- Lee H Y, Heish Y C, Lee C T. High sensitivity detection of nitrogen oxide gas at room temperature using zinc oxide-reduced graphene oxide sensing membrane. *J Alloys Compd*, 2019, 773: 950–954
- Rong X, Chen D, Qu G, et al. Effects of graphene on the microstructures of SnO₂@rGO nanocomposites and their formaldehyde-sensing

- performance. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 269: 223–237
- 12 Pan J, Liu W, Quan L, et al. Cu₂O and rGO hybridizing for enhancement of low-concentration NO₂ sensing at room temperature. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 10086–10094
 - 13 Cui S, Wen Z, Mattson E C, et al. Indium-doped SnO₂ nanoparticle-graphene nanohybrids: Simple one-pot synthesis and their selective detection of NO₂. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4462–4467
 - 14 Esfandiar A, Irajizad A, Akhavan O, et al. Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 8169–8179
 - 15 Bhati V S, Ranwa S, Rajamani S, et al. Improved sensitivity with low limit of detection of a hydrogen gas sensor based on rGO-loaded Ni-doped ZnO nanostructures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 11116–11124
 - 16 Hummers Jr. W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
 - 17 Guo W. Design of gas sensor based on Fe-doped ZnO nanosheet-spheres for low concentration of formaldehyde detection. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: B517–B525
 - 18 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2015, 448: 457–460
 - 19 Pei S, Cheng H M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012, 50: 3210–3228
 - 20 Wang H, Robinson J T, Li X, et al. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9910–9911
 - 21 Ghosh S, Adak D, Bhattacharyya R, et al. ZnO/ γ -Fe₂O₃ charge transfer interface toward highly selective H₂S sensing at a low operating temperature of 30°C. *ACS Sens*, 2017, 2: 1831–1838
 - 22 Sun J, Bai S, Tian Y, et al. Hybridization of ZnSnO₃ and rGO for improvement of formaldehyde sensing properties. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 257: 29–36
 - 23 Xia Y, Wang J, Xu J L, et al. Confined formation of ultrathin ZnO nanorods/reduced graphene oxide mesoporous nanocomposites for high-performance room-temperature NO₂ sensors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 35454–35463
 - 24 Li X W, Zhang H J, Wen L, et al. In situ synthesis, band structure analysis and of visible light photocatalysis enhancement mechanism of K-doped C₃N₄ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 2707–2716 [李欣蔚, 张会均, 文莉, 等. 原位K掺杂C₃N₄的能带结构解析及其可见光催化性能增强机制. 科学通报, 2016, 61: 2707–2716]
 - 25 Guo W, Zhao B, Zhou Q, et al. Fe-doped ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite with synergic enhanced gas sensing performance for the effective detection of formaldehyde. *ACS Omega*, 2019, 4: 10252–10262
 - 26 Zhang L, Fang Q, Huang Y, et al. Oxygen vacancy enhanced gas-sensing performance of CeO₂/graphene heterostructure at room temperature. *Anal Chem*, 2018, 90: 9821–9829
 - 27 Kim J H, Mirzaei A, Zheng Y, et al. Enhancement of H₂S sensing performance of p-CuO nanofibers by loading p-reduced graphene oxide nanosheets. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 281: 453–461
 - 28 Zhang D, Jiang C, Zhou X. Fabrication of Pd-decorated TiO₂/MoS₂ ternary nanocomposite for enhanced benzene gas sensing performance at room temperature. *Talanta*, 2018, 182: 324–332
 - 29 Wang H, Liu X, Xie J, et al. Effect of humidity on the CO gas sensing of ZnSn(OH)₆ film via quartz crystal microbalance technique. *J Alloys Compd*, 2016, 657: 691–696
 - 30 Long H, Harley-Trochimczyk A, Cheng S, et al. Nanowire-assembled hierarchical ZnCo₂O₄ microstructure integrated with a low-power microheater for highly sensitive formaldehyde detection. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31764–31771
 - 31 Zeng Y, Zhang T, Fan H, et al. One-pot synthesis and gas-sensing properties of hierarchical ZnSnO₃ nanocages. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 19000–19004
 - 32 Jia X, Tian M, Zhang Z, et al. Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on *in situ* precipitation synthesis of ZnSnO₃ microspheres. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, 26: 6224–6231
 - 33 Zhou T, Zhang T, Zhang R, et al. Hollow ZnSnO₃ cubes with controllable shells enabling highly efficient chemical sensing detection of formaldehyde vapors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14525–14533
 - 34 Dong R, Zhang L, Zhu Z, et al. Fabrication and formaldehyde sensing performance of Fe-doped In₂O₃ hollow microspheres via a one-pot method. *CrystEngComm*, 2017, 19: 562–569
 - 35 Gu C, Cui Y, Wang L, et al. Synthesis of the porous NiO/SnO₂ microspheres and microcubes and their enhanced formaldehyde gas sensing performance. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 241: 298–307

- 36 Dong F, Liu H, Ho W K, et al. (NH₄)₂CO₃ mediated hydrothermal synthesis of N-doped (BiO)₂CO₃ hollow nanoplates microspheres as high-performance and durable visible light photocatalyst for air cleaning. *Chem Eng J*, 2013, 214: 198–207
- 37 Dong F, Li Q, Zhou Y, et al. *In situ* decoration of plasmonic Ag nanocrystals on the surface of (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres for enhanced visible light photocatalysis. *Dalton Trans*, 2014, 43: 9468–9480
- 38 Shu J, Qiu Z, Lv S, et al. Cu²⁺-doped SnO₂ nanograin/polypyrrole nanospheres with synergic enhanced properties for ultrasensitive room-temperature H₂S gas sensing. *Anal Chem*, 2017, 89: 11135–11142
- 39 Wang Z, Xue J, Han D, et al. Controllable defect redistribution of ZnO nanopyramids with exposed {1011} facets for enhanced gas sensing performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 308–317
- 40 Wales D J, Grand J, Ting V P, et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4290–4321
- 41 Cai S, Li Y, Chen X, et al. Optical and electrical properties of Ta-doped ZnSnO₃ transparent conducting films by sol-gel. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2016, 27: 6166–6174
- 42 Kumar P V, Bernardi M, Grossman J C. The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide. *ACS Nano*, 2013, 7: 1638–1645

Preparation of gas sensor based on Fe-doped reduced graphene/ZnSnO₃ nanocomposite and optimization mechanism of enhanced gas-sensing performance for formaldehyde gas

GUO WeiWei, ZHAO BangYu, ZHOU QiLin & LI XiaoDan

Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Functional Materials, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Formaldehyde is the main indoor air pollution gas, which seriously affects people's health. ZnSnO₃ is a ternary metal oxide material with excellent gas-sensing performance. In this work, the rGO and Fe-doping are used to optimize ZnSnO₃ gas-sensing properties further, and the Fe-doped reduced graphene/ZnSnO₃ nanocomposite is prepared by the hydrothermal method. The technologies of X-ray diffraction, Raman, Infrared spectrum, X-ray photoelectron spectrum, scanning electron microscope, transmission electron microscope, UV-visible diffuse-reflectance spectrum, and electron spin-resonance spectroscopy are used to characterize the morphology, structure, chemical composition, defects, and energy level of the products, while the corresponding gas-sensing properties of sensitivity, response-recovery time, optimum working temperature, selectivity, stability, and humidity effects are determined using formaldehyde as a target gas. The results revealed that using the rGO improved the specific surface area and electron mobility, formed p-n heterojunction, caused a drastic change in resistance, reduced the optimum working temperature, and enhanced the gas-sensing properties of ZnSnO₃. Meanwhile, the Fe-doping increased the oxygen vacancies defects and promoted the Debye electron depletion layer on the surface of ZnSnO₃, which furtherly enhanced the gas-sensing performance of ZnSnO₃. This work provides the technical support and theoretical basis for the optimization of ZnSnO₃ gas-sensing properties.

ZnSnO₃, reduced graphene, Fe-doped, formaldehyde, gas sensor

doi: [10.1360/SST-2019-0032](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0032)