第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190413

石墨相四氮化三碳/氧化锌复合材料的制备及其气敏性能

汪 艳[1]，刘俊松[1]，蒋余芳[1]，高 奇[1]，储向峰[1]，梁士明[2]，白林山[1]，董永平[1]，Ali akhtar[1]

(1. 安徽工业大学化学化工学院，安徽 马鞍山 243002；2. 山东临沂大学材料科学学院，山东 临沂 276005)

摘 要：采用水热法制备了一系列石墨相四氮化三碳-氧化锌(g-C_3N_4-ZnO)复合材料，并使用 X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜、Fourier 变换红外光谱和 X 射线光电子能谱对复合材料进行了表征，研究了 g-C_3N_4-ZnO 复合材料的气敏性能。结果表明：加入 9% (质量分数，下同)g-C_3N_4 所制备的 g-C_3N_4-ZnO 复合材料在 300 ℃对乙酸具有较好的气敏选择性和较高的气敏灵敏度，对 10^{-3} 乙酸气体灵敏度达到 260.4，响应和恢复时间分别为 6 s 和 5 s，对 10^{-6} 乙酸气体灵敏度可达到 1.8。

关键词：石墨相四氮化三碳；乙酸；气敏性能；氧化锌；水热法
中图分类号：O649；O614.27　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0292–07
网络出版时间：2019–12–13

Preparation and Gas Sensing Properties of Grophite Phase Tricarbon Tetranitride/Zinc Oxide Composites

WANG Yan[1], *LIU Junsong*[1], *JIANG Yufang*[1], *GAO Qi*[1], *CHU Xiangfeng*[1], *LIANG Shiming*[2], *BAI Linshan*[1], *DONG Yongping*[1], *Ali akhtar*[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276005, Shandong, China)

Abstract: A seriesof g-C_3N_4-ZnO composites were synthesized by a hydrothermal method, and the structural and morphological properties of as-prepared composites were using characterized X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The gas sensing properties of g-C_3N_4-ZnO composites were investigated. The results indicate that the content of g-C_3N_4 in the composite has an effect on the gas sensing performances of the materials. 9% g-C_3N_4-ZnO composite exhibits the optimized gas sensing properties at 300 ℃. The response to 1×10^{-6} acetic acid vapor reaches 1.8, and the response/recovery time at different concentrations of acetic acid vapor (*i.e.*, 10^{-6}–10^{-3}) is shorter than 36 s.

Keywords: graphite phasetricarbon tetranitride; acetic acid; gas sensing properties; znic oxide hydrothermal method

金属氧化物半导体气体传感器已广泛应用于许多领域，例如环境监测、疾病诊断和工业生产过程中有毒气体的检测等。ZnO 作为目前研究最广泛的气体敏感材料之一[1–4]，其制备的气敏元件对多种气体均表现出良好的气敏性能，但仍存在工作温度高、选择性差等缺点，为了进一步提高材料的气敏性能，掺杂是一种有效的手段[5–8]。

近年来，类石墨烯结构的石墨相氮化碳(g-C_3N_4)材料由于其独特的电子能带结构而引起广泛的关注。Hu 等[9]制备的 g-C_3N_4-Mn_3O_4 复合材料对 H_2S 具有较高的灵敏度和较好的选择性，最低检测限达到 0.13 μg/mL。Zhang 等[10]通过水热法制备了 g-C_3N_4-α-Fe_2O_3 复合材料，当工作温度为 340 ℃时，60% g-C_3N_4-α-Fe_2O_3 复合材料对 100×10^{-6} 乙醇的灵敏度比 α-Fe_2O_3 和 g-C_3N_4 分别高 3.0 和 7.0 倍。Cao 等[11]用水热法合成 g-C_3N_4-SnO_2 复合材料，发现 5% g-C_3N_4 掺杂 SnO_2 能提高材料对乙醇气体的灵敏度和选择性，在工作温度为 300 ℃时对 500×10^{-6} 乙醇气

收稿日期：2019–06–18。　修订日期：2019–07–12。
基金项目：国家自然科学基金(61971003)项目。
第一作者：汪 艳(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：储向峰(1966—)，男，博士，教授。
梁士明(1983—)，男，博士，讲师。

Received date: 2019–06–18.　**Revised date:** 2019–07–12.
First author: WANG Yan (1994–), female, Master candidate.
E-mail: wy-199406@163.com
Correspondent author: CHU Xiangfeng (1966–), male, Ph.D, Professor.
LIANG Shiming (1983–), male, Ph.D, Lecturer.
E-mail: xfchu99@ahut.edu.cn; lsmwind@163.com

体的灵敏度为 240.0。Zhai 等[12]通过原位沉淀法合成了 g-C_3N_4-ZnO 复合材料，在紫外光的辅助下该复合材料对乙醇气体不仅灵敏度高，而且选择性好。这些研究表明，加入 g-C_3N_4 可以提高金属氧化物材料对气体的灵敏度，改变选择性，但目前少见 g-C_3N_4-ZnO 复合材料对乙酸气敏性能的报道。

通过水热法制备了一系列 g-C_3N_4-ZnO 复合材料，并研究了该复合材料的气敏性能，结果表明，9% g-C_3N_4-ZnO 复合材料所制作的气敏元件在工作温度为 300 ℃时对乙酸气体表现出较高的灵敏度和较好的选择性。

1　实验

g-C_3N_4 的制备参考 Wang 等[13]的制备方法。称取 3.00 g 硫脲和 3.00 g 尿素放入装有 30 mL 去离子水的烧杯中得到混合液，并将混合液超声处理 5 min，然后将混合液转移至带盖的氧化铝坩埚中，将坩埚放入马弗炉中(5 ℃/min)加热到 550 ℃保持 3 h。随后将得到的产物放入研钵中研磨，将研磨后的粉体放入敞开的氧化铝坩埚中，再将坩埚放入马弗炉中 500 ℃加热 2 h (5 ℃/min)得到黄色粉体(g-C_3N_4)。产物用无水乙醇洗涤 5 次后放入 60 ℃的烘箱中保温 24 h。

通过水热法制备 g-C_3N_4-ZnO 复合材料。分别称取 7 份 2.97 g $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 溶解在装有 50 mL 去离子水的烧杯中，然后分别向烧杯中加入不同质量比(0%，6%，7%，9%，11%，12%和 15%)的 g-C_3N_4 粉体，超声处理 1 h，得到混合液(定义为 S_0，S_1，S_2，S_3，S_4，S_5 和 S_6)；用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合液的 pH 值为 10.0，然后将混合液转移到 100 mL 的高压釜中，并在 180 ℃的烘箱中反应 12 h；最后，将产物用去离子水和无水乙醇交替洗涤 5 次，放入 80 ℃的烘箱中干燥 24 h，得到 g-C_3N_4-ZnO 复合材料。

使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)对材料的相组成进行分析，以 Cu K_α 为辐射源(λ=0.154 18 nm)，工作电压为 40 kV，电流为 30 mA，扫描范围为 20°~70°，扫描速率为 15 ℃/min。通过加速电压为 120 kV 的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, A JEM 1200EX)观察材料的微观形态。使用 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700)对材料表面的官能团进行分析，波长为 400~4 000 cm^{-1}。样品在 ASAP2010C 仪上进行氮吸附–脱附测量。用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB250XI)对材料表面元素的化学价态进行研究。

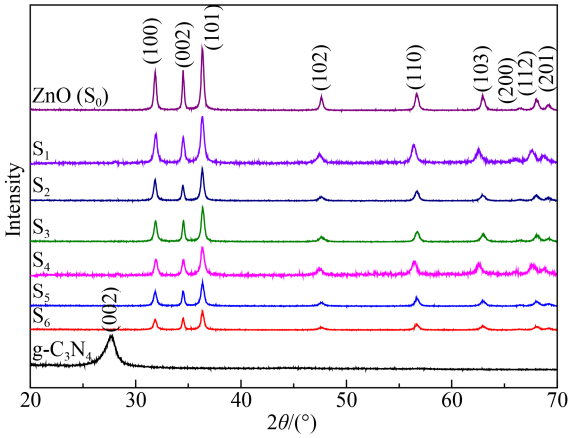
取适量 g-C_3N_4-ZnO 复合材料粉体放入研钵中，加入适量的黏合剂(松节油透醇)，充分研磨后，将其均匀地涂在 Al_2O_3 管的外壁上，制作成旁热式气敏元件，将加热丝(Ni-Cr)穿插在 Al_2O_3 管内，通过调节加热丝两端的电压控制元件的工作温度在 20~400 ℃范围内。元件的灵敏度 S 定义为：

$S = R_a/R_g$ (R_a、R_g 分别为元件在被测气体和空气中的稳定阻值)。

元件气敏性能测量与文献[14]相同，实验中所测气体的相对湿度为 50%。响应时间定义为：从气敏元件在空气中达到稳定阻值 R_a 开始，直到元件在被测气体中达到稳定阻值 R_g 结束，规定从 R_a 到电阻变化$|R_a–R_g|$的 90%所用的时间为响应时间。恢复时间：气敏元件从离开被测气体时开始计时，直到元件电阻恢复量达到$|R_a–R_g|$的 90%所用的时间为恢复时间。

2　结果与讨论

图 1 为 g-C_3N_4、S_0 和 g-C_3N_4-ZnO 复合材料的 XRD 谱。从图 1 可知 g-C_3N_4 在 2θ=27.5°处有一明显的衍射峰，该衍射峰对应于 g-C_3N_4 的(002)面[15–16]；而 ZnO 和 g-C_3N_4-ZnO 复合材料在 2θ=31.80°、34.51°、36.37°、47.59°、56.64°、62.86°、66.40°、67.91°和 69.15°处存在明显的衍射峰，各衍射峰的位置分别对应于 ZnO 的(100)、(002)、101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)面与标准卡(JCPDS No.36-1451)相吻合；g-C_3N_4-ZnO 复合材料的 XRD 谱中，所有衍射峰均为 ZnO 的衍射峰，并未出现 g-C_3N_4 的衍射峰，这可能与复合材料中 g-C_3N_4 含量较低有关[15–16]。

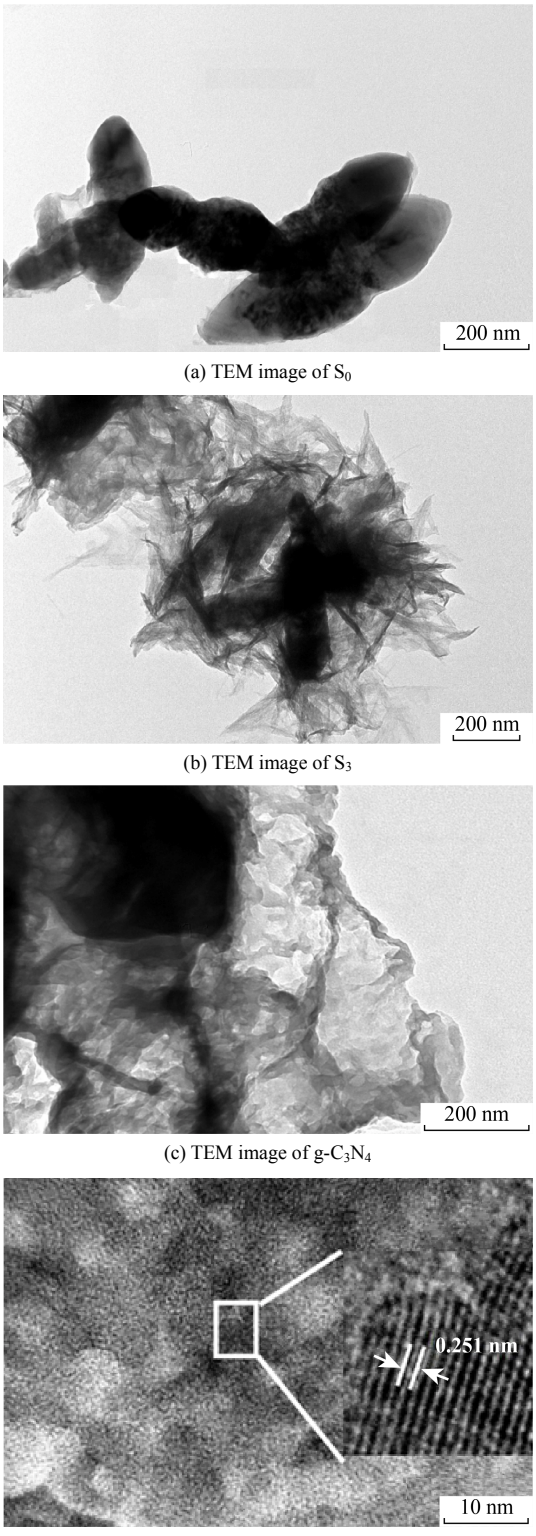


S_1~S_6 are g-C_3N_4-ZnO nanocomposites with 6%, 7%, 9%, 11%, 12%, 15% g-C_3N_4, respectively.

图 1　g-C_3N_4, ZnO 和 g-C_3N_4-ZnO 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of pure g-C_3N_4, ZnO and g-C_3N_4-ZnO nanocomposites

图 2a 和图 2b 分别是 S_0 材料和 S-3 材料的 TEM 照片。对比两图可知，S_0 的颗粒尺寸比 S_3 大，从图 2b 可以看出 ZnO 附着在 g-C_3N_4 表面。图 2c 为 g-C_3N_4 的 TEM 照片，从图 2c 可以看出所制备的 g-C_3N_4 具有明显的 2D 连续层状结构，且层状边缘弯曲。图 2d 为 S_3 材料的 HRTEM 照片，d=0.251 nm 的晶格条纹对应于 ZnO 的(101)晶面。



(a) TEM image of S_0

(b) TEM image of S_3

(c) TEM image of g-C_3N_4

(d) HRTEM image of S_3

图 2 S_0、S_3 和 g-C_3N_4 的 TEM 照片和 S_3 材料的 HRTEM 照片

Fig. 2 TEM images of samples S_0, S_3, g-C_3N_4 and HRTEM images of S_3

图 3 为 g-C_3N_4，S_3 材料以及 S_0 材料的 FTIR 谱。在 g-C_3N_4 的光谱中，889 cm^{-1} 和 811 cm^{-1} 处吸收峰与 S-三嗪单元振动有关，1 252、1 330、1 405、1 467、1 569 和 1 652 cm^{-1} 处的 6 个峰是由 C==N 和 C-N 伸缩振动引起的[12–17]；S_0 材料光谱中，3 421 和 1 641 cm^{-1} 处出现的宽峰是由于 O—H 的伸缩振动和弯曲振动引起的，位于 415~520 cm^{-1} 范围内的吸收峰属于 Zn—O 键振动[18–19]；S_3 材料的红外光谱显示该复合物中含有 g-C_3N_4 和 S_0 的特征峰，说明该复合材料中含有 g-C_3N_4。

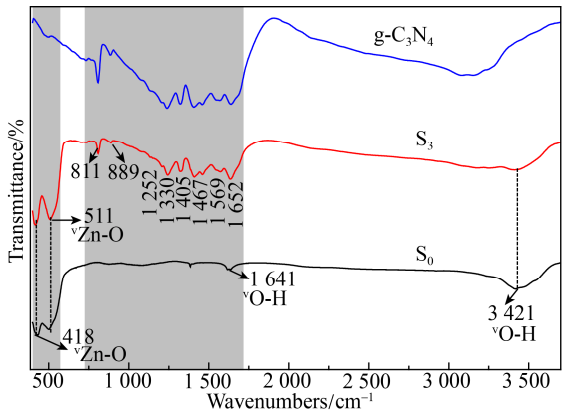


图 3 g-C_3N_4、S_3 和 S_0 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of g-C_3N_4, S_3 and S_0

对 S_3 材料表面的化学组成和价态进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析。从图 4a 可知该复合材料由 Zn、O、C 和 N 四种元素组成。图 4b 中 C 1s 的 2 个峰分别位于 284.8 和 288.3 eV 处，284.8 eV 处的吸收峰是由于 C—C 键结合引起的，288.3 eV 处的吸收峰是由 g-C_3N_4 表面 sp^2 杂化碳原子引起的[12]；图 4c 为 N 1s 的 XPS 谱，位于 398.7 和 400.4 eV 处出现 2 个吸收峰分别对应于 C==N—C 和 C—N—C[21–22]。图 4d 为 O 1s 谱，有 1 个较宽的吸收峰，通过拟合将其分成了 2 个峰，分别是位于 530.3 eV 处的晶格氧(ZnO 中的 O^{2-}离子)和位于 531.9 eV 处的表面吸附氧[12]。图 4e 为 Zn 2p 谱，位于 1 021.5 和 1 044.4 eV 处出现了 2 个吸收峰，分别对应于 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$，说明氧化锌中的锌以 Zn^{2+}的形式存在[12]。XPS 的分析结果进一步说明复合材料中存在 g-C_3N_4。

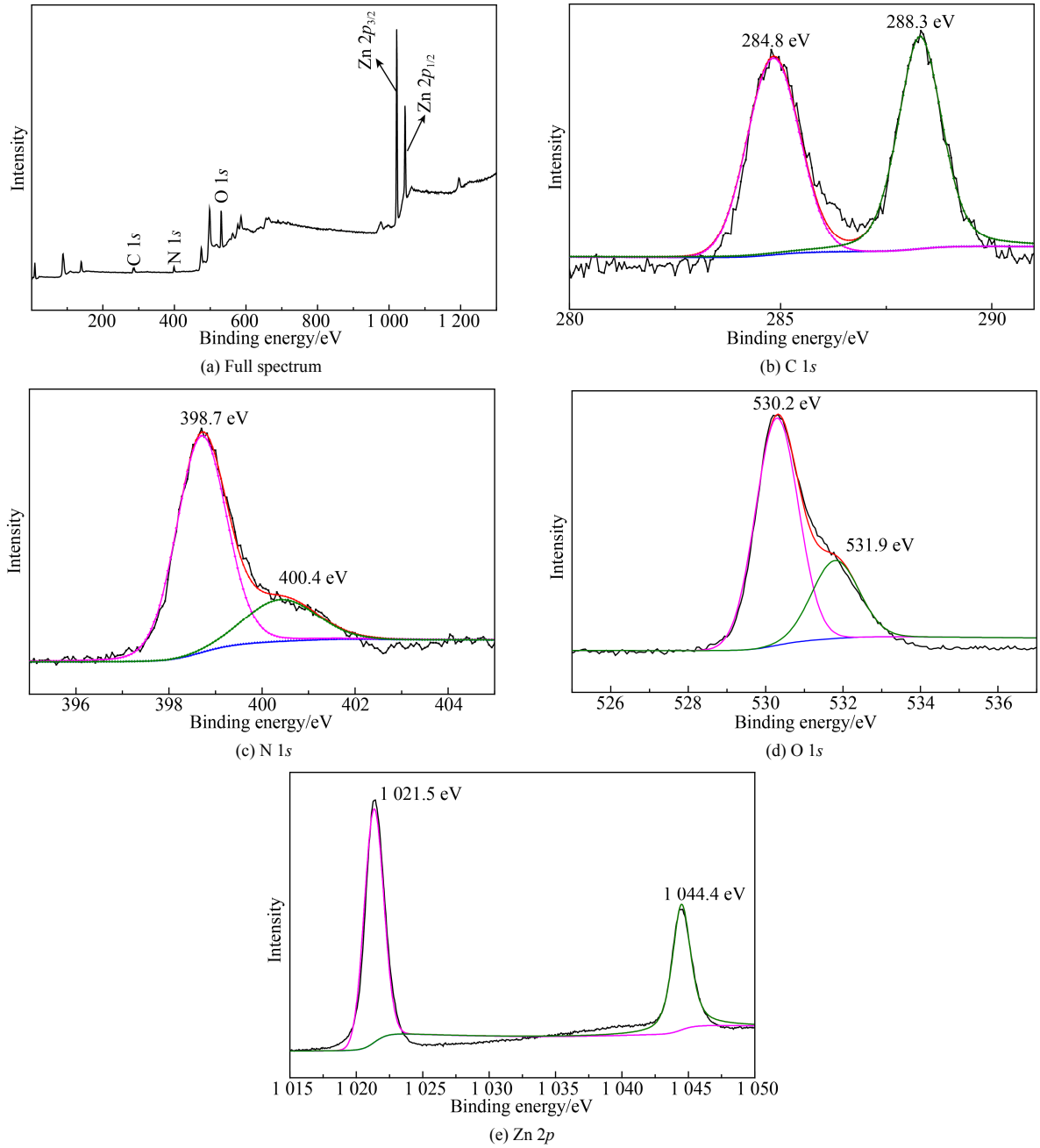


图 4　S_3 材料的 XPS 谱

Fig. 4　XPS spectra of S_3

S_0、g-C_3N_4 和 S_3 材料的氮吸附-脱附等温线及孔径分布如图 5 所示。S_0、g-C_3N_4 和 S_3 材料的等温线均属于典型的 IV 型等温吸附–脱附曲线，从 S_0 材料和 g-C_3N_4 的氮吸附–脱附的等温曲线中可以看出，在相对压力 p/p_0 大于 0.7 时出现了 H3 滞后环。从孔径分布图中可知材料中的孔均为介孔，S_0、g-C_3N_4 和 S_3 材料的孔径分别分布在 2.5、12.6 nm 和 2.6 nm 附近[11, 22]。同时，分别对 S_0、g-C_3N_4 和 S_3 材料进行了比表面的测试，三种材料的比表面积分别为 5.44、12.05 m^2/g 和 10.38 m^2/g，结果表明加入 g-C_3N_4 后的复合材料比 S_0 材料的比表面积大，说明 g-C_3N_4 能增大材料的比表面积。

图 6a 为 S_0 和 g-C_3N_4-ZnO 复合材料所制作的气敏元件在空气中不同温度下的电阻变化图。元件的电阻值随着工作温度的升高而降低，这由于材料中电子运动速率加快；向 ZnO 中加入 g-C_3N_4 后得到的 g-C_3N_4-ZnO 复合材料的电阻增大，这与 g-C_3N_4-ZnO 复合材料中 g-C_3N_4 的含量有关，Zhai 等[12]也对此作出了报道。

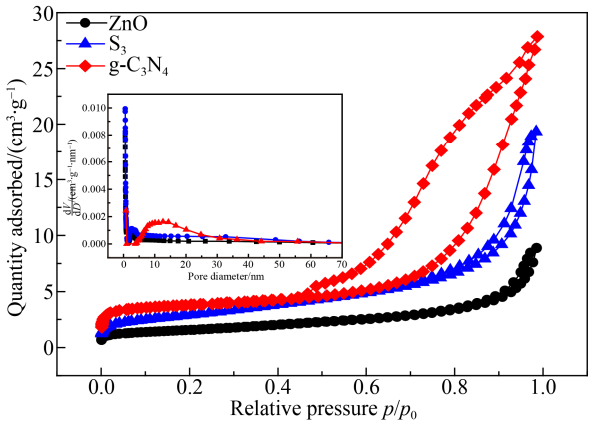
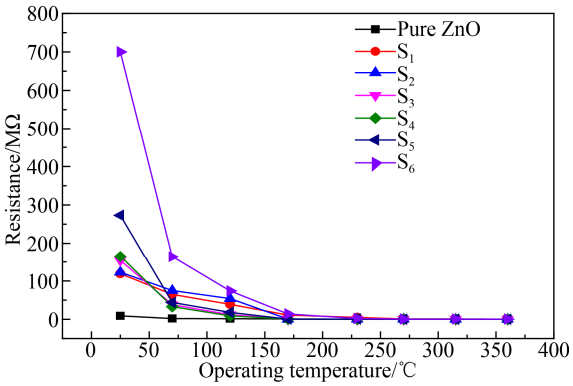


图 5 S_0、g-C_3N_4 和 S_3 材料的氮吸附–脱附等温线及孔径分布

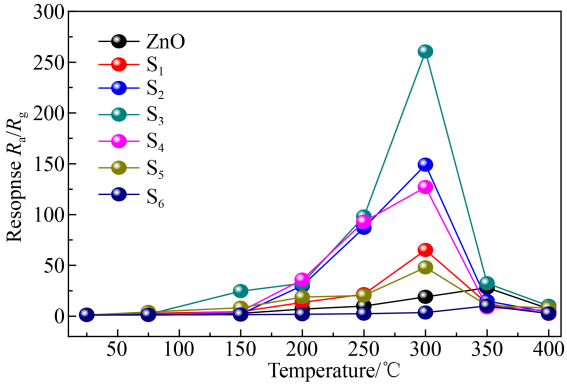
Fig. 5 Nitrogen sorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of pure S_0, g-C_3N_4 and S_3

图 6b 为不同工作温度下 S-0 和 g-C_3N_4-ZnO 复合材料对 10^{-3} 乙酸气体的灵敏度。当工作温度为 350 ℃时，S_0 材料对 10^{-3} 乙酸气体的灵敏度达到 28.0，而 g-C_3N_4-ZnO(S_1、S_2、S_3、S_4 和 S_5)复合材料所制作的元件在 300 ℃时，对 10^{-3} 乙酸气体的灵敏度分别为 65.3、149.1、260.4、126.0 和 48.0；g-C_3N_4-ZnO 复合材料中加入 g-C_3N_4 不仅降低了元件的工作温度，而且提高了 g-C_3N_4-ZnO 复合材料对乙酸气体的灵敏度。当 g-C_3N_4-ZnO 复合材料中 g-C_3N_4 的含量增加到 15%时，S_6 元件的最佳工作温度与 S_0 相同且对乙酸的灵敏度低于 S_0，过量的 g-C_3N_4 不利于提高材料的灵敏度和降低工作温度。这一现象 Zhang[10]和 Cao 等[11]也有报道。

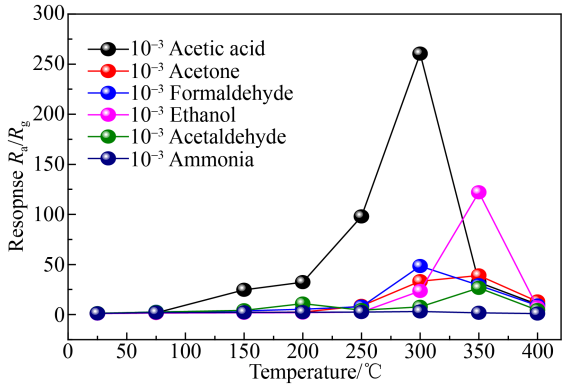
S_3 材料在不同工作温度下对 6 种气体的灵敏度结果如图 6c 所示。在 300 ℃时，S_3 材料对 10^{-3} 乙酸、丙酮、甲醛、乙醇、乙醛和氨气的灵敏度分别为 260.4、33.4、48.3、23.6、7.7 和 3.2。实际工作中乙醇气体常会对乙酸气体的检测产生干扰，选用对 10^{-3} 乙酸与 10^{-3} 乙醇的灵敏度之比作为气敏选择性指标。表 1 列出了一些文献中关于乙酸传感器的参数，从表 1 可知，本研究中对 10^{-3} 乙酸与 10^{-3} 乙醇灵敏度的比值达到 12.1，这说明 S_3 对乙酸具有良好的气敏选择性。S_0 和 S_3 材料在 300 ℃对浓度为 10^{-3} 的 6 种气体的灵敏度如图 6d 所示。用 S_0 材料制作的元件对乙醛的灵敏度高，但 S_3 材料制作的元件对乙酸的灵敏度很高。与纯 ZnO 相比，加入 g-C_3N_4 后的复合材料选择性发生改变。



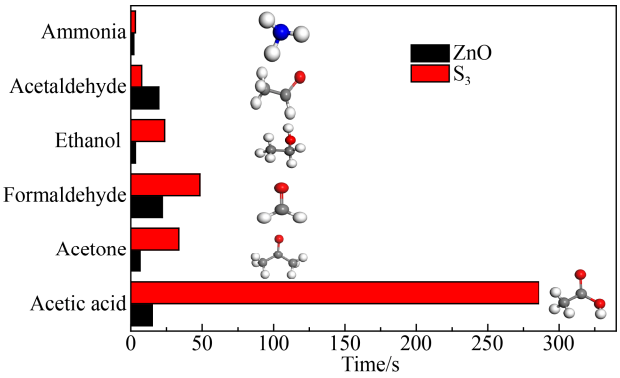
(a) Electrical resistances of the sensors based on S_0 and g-C_3N_4-ZnO composites at different temperatures



(b) Responses of S_0 and g-C_3N_4-ZnO composites to 10^{-3} acetic acid



(c) Responses of S_3 to six kinds of gases at different operating temperatures



(d) Responses of the S_0 and S_3 to 10^{-3} six kinds of gases at 300 ℃

图 6 g-C_3N_4-ZnO 材料的电阻与 S_0、S_3 材料的电灵敏度

Fig. 6 Electrical resistances of g-C_3N_4-ZnO and response of gas sensors based on S_0 and S_3

表 1　文献中乙酸传感器参数

Table 1　Parameters of some acetic acid sensor in literatures

Material	Concentration of gas	Response/ detection limit	Optimal operating temperature/℃	$S_{acetic\ acid}/S_{ethanol}$	Ref.
8% Pr-doped ZnO	8×10^{-4}	5×10^{-6}	380	3.0	[21]
5% Y-doped SnO_2 coral-like structure	5×10^{-4}	Lower than 10^{-5}	300	2.2	[22]
Co-doped $LaFeO_3$ nanofibers	5×10^{-4}	Lower than 10^{-5}	130	2.9	[23]
hierarchical SnO_2 nanoflowers	5×10^{-4}	Lower than 10^{-6}	260	2.1	[24]
porous flower-like SnO_2	10^{-6}	Lower than 2×10^{-5}	340	No data	[25]
honeycomb-like porous ZnO	10^{-6}	Lower than 2×10^{-6}	370	No data	[26]
9% g-C_3N_4-ZnO	10^{-6}	1×10^{-6}	300	12.1	This work

S_3 材料的灵敏度发生改变可能由两个因素引起。一是 ZnO 中加入的 g-C_3N_4 增大了复合材料的比表面积和平均孔径，这使得复合材料能够吸收更多的气体分子并使气体分子更易于转移至反应区域；二是 ZnO 和 g-C_3N_4 之间形成了异质结从而提高复合材料的灵敏度[10]。

关于金属氧化物半导体对乙酸气体的传感机理已有相关报道[23, 27]。空气氛围中，氧分子吸附在 g-C_3N_4-ZnO 复合材料表面，夺取 ZnO 导带中的电子形成化学吸附氧(O_2^-，O^-和 O^{2-})。当元件接触到乙酸气体后，乙酸分子被吸附在 g-C_3N_4-ZnO 复合材料表面并与化学吸附氧发生反应生成 CO_2、H_2O 和电子，产生的电子返回到 ZnO 导带中，从而降低 g-C_3N_4-ZnO 复合材料的电阻。当工作温度过高时，材料表面的活性位点会被破坏，从而降低材料的灵敏度。具体过程可用如下反应表示：

$$O_2(g) \rightarrow O_2(ads) \quad (1)$$

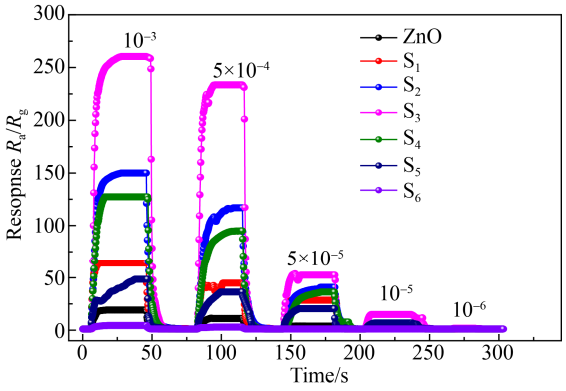
$$O_2(ads) + e^- \rightarrow O_2^-(ads) \quad (\leqslant 150\ ℃) \quad (2)$$

$$O_2^-(ads) + 2e^- \rightarrow 2O^-(ads) \quad (150\ ℃ < T < 300\ ℃) \quad (3)$$

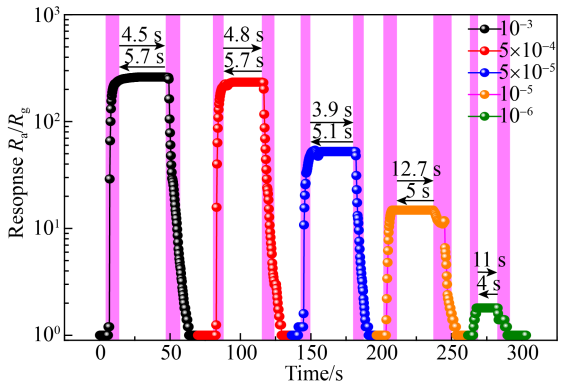
$$O^-(ads) + e^- \rightarrow O^{2-}(ads) \quad (T \geqslant 300\ ℃) \quad (4)$$

$$CH_3COOH(ads) + 4O^{2-}(ads) = 2CO_2 + 2H_2O + 8e^- \quad (5)$$

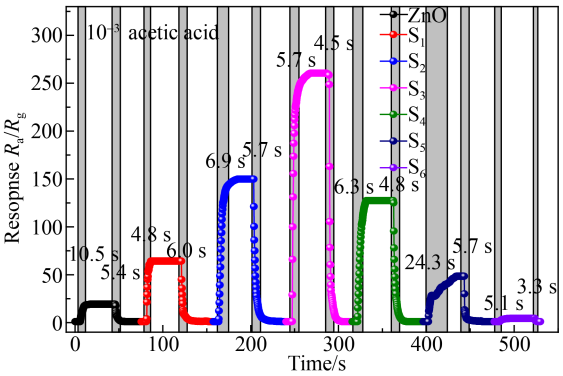
图 7a 为(0~15%)g-C_3N_4-ZnO 复合材料对 10^{-6}~10^{-3} 乙酸气体在 300 ℃时的响应恢复曲线。随着复合材料中 g-C_3N_4 的含量增加，复合材料的灵敏度先



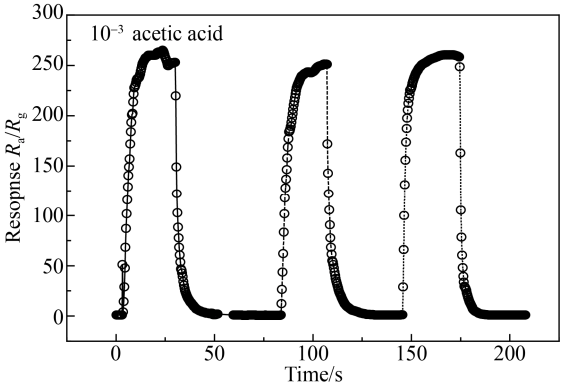
(a) Response transients of the sensor based on g-C_3N_4-ZnO(0–15%) composite to 10^{-6}–10^{-3} acetic acid at 300 ℃



(b) Response/recovery curves of S_3 to 10^{-6}–10^{-3} acetic acid at 300 ℃



(c) Response/recovery curves of g-C_3N_4-ZnO (0–15%) to 10^{-3} acetic acid at 300 ℃



(d) Three cycles of S_3 for continuous detection toward 10^{-3}acetic acid at 300 ℃

图 7　g-C_3N_4-ZnO 复合材料的对乙酸响应恢复曲线和重复性曲线

Fig. 7　Response/recovery curves and continuous detection of sensors to acetic acid

增加后减小，S_3 元件的灵敏度最高，而 S_6 元件在整个浓度范围内灵敏度最低。除了灵敏度之外，响应时间和恢复时间也是影响材料气敏性能的重要指标。图 7b 为 S_3 元件在 300 ℃对 10^{-6}~10^{-3} 乙酸气体的响应恢复曲线。该元件对 10^{-3} 乙酸的响应时间和恢复时间分别为 6 s 和 5 s，当乙酸浓度为 10^{-6} 时，元件的响应时间和恢复时间分别为 4 s 和 11 s。S_3 元件对 10^{-3}、5×10^{-4}、5×10^{-5}、10^{-5} 和 10^{-6} 乙酸的灵敏度分别为 260.4、233.5、52.4、14.8 和 1.8，这表明 S_3 最低可以检测乙酸的浓度为 10^{-6}。图 7c 为 S_0 和 g-C_3N_4-ZnO(6%、7%、9%、11%、12%、15%)复合材料在 300 ℃时对 10^{-3} 乙酸气体的响应恢复时间曲线。S_0、S_1、S_2、S_3、S_4、S_5 和 S_6 元件的响应时间/恢复时间分别为 11 s/5 s、5 s/6 s、7 s/6 s、6 s/5 s、6 s/5 s、24 s/6 s 和 5 s/3 s。上述结果表明，S_3 材料具有灵敏度高，响应恢复时间短以及检测限低等优点。S_3 元件在 300 ℃时对 10^{-3} 乙酸气体的灵敏度进行了 3 次重复实验，结果如图 7d 所示。该元件具有较好重复性，且灵敏度并未出现明显下降。然而，复合材料的长期稳定性差，关于如何提高气体敏感材料稳定性我们正在研究中。

3 结论

采用水热法制备一系列不同质量分数的 g-C_3N_4-ZnO 复合材料，通过改变复合材料中 g-C_3N_4 的含量提高了材料灵敏度和选择性。与 ZnO 相比，9% g-C_3N_4-ZnO 复合材料在 300 ℃时，对 10^{-3} 乙酸气体灵敏度达到 260.4，对乙酸的最低检测限为 10^{-6}，响应和恢复时间分别为 6 s 和 5 s。

参考文献:

[1] GALSTYAN V, COMINI E, BARATTO C, et al. Nanostructured ZnO chemical gas sensors[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 14239–14244.

[2] HAN B, LIU X, XING X, et al. A high response butanol gas sensor based on ZnO hollow spheres[J]. Sens Actuators B: Chem, 2016, 237: 423–430.

[3] LATYSHEV V M, BERESTOK T O, OPANASYUK A, et al. Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors[J]. Solid State Sci, 2017, 67: 109–113.

[4] MIRZAEI A, PARK S, KHEEL H, et al. ZnO-capped nanorod gas sensors [J]. Ceram Int, 2016, 42: 6187–6197.

[5] LÓPEZ R, VIGUERAS-SANTIAGO E, VILCHIS-NESTOR A R, et al. Ether gas-sensor based on Au nanoparticles-decorated ZnO microstructures[J]. Results Phys, 2017, 7: 1818–1823.

[6] LI D, QIN L, ZHAO P, et al. Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H_2S detection[J]. Sens Actuators B: Chem, 2018, 254: 834–841.

[7] WONGRAT E, CHANLEK N, CHUEAIARROM C, et al. Acetone gas sensors based on ZnO nanostructures decorated with Pt and Nb[J]. Ceram Int, 2017, 43: 8557–8566.

[8] TIAN S, ZHANG Y, ZENG D, et al. Surface doping of La ions into ZnO nanocrystals to lower the optimal working temperature for HCHO sensing properties[J]. Phys Chem Phys, 2015, 17: 27437–27445.

[9] HU Y, LI L, ZHANG L, et al. Dielectric barrier discharge plasma-assisted fabrication of g-C_3N_4-Mn_3O_4 composite for high-performance cataluminescence H_2S gas sensor[J]. Sens Actuators B: Chem, 2017, 239: 1177–1184.

[10] ZHANG Y, ZHANG D, GUO W, et al. The α-Fe_2O_3/g-C_3N_4 heterostructural nanocomposites with enhanced ethanol gas sensing performance[J]. J Alloy Compd, 2016, 685: 84–90.

[11] CAO J, QIN C, WANG Y, et al. Synthesis of g-C_3N_4 nanosheet modified SnO_2 composites with improved performance for ethanol gas sensing[J]. RSC Adv, 2017, 7: 25504–25511.

[12] ZHAI J, TAO W, WANG C, et al. UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C_3N_4/ZnO composites at room temperature[J]. Appl Surf Sci, 2018, 441: 317–323.

[13] WANG M, JU P, LI J J, et al. Facile synthesis of MoS_2/g-C_3N_4/GO ternary heterojunction with enhanced photocatalytic activity for water splitting[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5: 7878–7886.

[14] CHU X, CHEN T, ZHANG W, et al. Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method[J]. Sen Actuators B: Chem, 2009, 142: 49–54.

[15] LV H, JI G, YANG Z, et al. Enhancement photocatalytic activity of the graphite-like C_3N_4 coated hollow pencil-like ZnO[J]. J Colloid Interface Sci, 2015, 450: 381–387.

[16] ADHIKARI S P, PANT H R, KIM H J, et al. Deposition of ZnO flowers on the surface of g-C_3N_4 sheets via hydrothermal process[J]. Ceram Int, 2015, 41: 12923–12929.

[17] WANG S, LI D, SUN C, et al. Synthesis and characterization of g-C_3N_4/Ag_3VO_4 composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 144: 885–892.

[18] LIU Y, HU Y, ZHOU M, et al. Microwave-assisted non-aqueous route to deposit well-dispersed ZnO nanocrystals on reduced graphene oxide sheets with improved photoactivity for the decolorization of dyes under visible light[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 125: 425–431.

[19] ANAND K, SINGH O, SINGH M P, et al. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite[J]. Sens Actuators B: Chem, 2014, 195: 409–415.

[20] MA J, TAN X, YU T, et al. Fabrication of g-C_3N_4/TiO_2 hierarchical spheres with reactive {001} TiO_2 crystal facets and its visible-light photocatalytic activity[J]. Int J Hydrogen Energ, 2016, 41(6): 3877–3887.

[21] WANG X J, YANG W Y, LI F T, et al. In situ microwave-assisted synthesis of porous N-TiO_2/g-C_3N_4 heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(48): 17140–17150.

[22] XUE J, MA S, ZHOU Y, et al. Fabrication of porous g-C_3N_4/Ag/Fe_2O_3 composites with enhanced visible light photocatalysis performance[J]. RSC Adv, 2015, 5: 58738–58745.

[23] CHENG L, MA S Y, WANG T T, et al. Highly sensitive acetic acid gas sensor based on coral-like and Y-doped SnO_2 nanoparticles prepared by electrospinning[J]. Mater Lett, 2014, 137: 265–268.

[24] MA L, MA S Y, QIANG Z, et al. Preparation of Co-doped $LaFeO_3$ nanofibers with enhanced acetic acid sensing properties[J]. Mater Lett, 2017, 200(10): 47–50.

[25] JIN W X, MA S Y, TIE Z Z, et al. Synthesis of hierarchical SnO_2 nanoflowers with enhanced acetic acid gas sensing properties[J]. Appl Surf Sci, 2015, 353: 71–78.

[26] WANG T T, MA S Y, CHENG L, et al. Performance of 3D SnO_2 microstructure with porous nanosheets for acetic acid sensing[J]. Mater Lett, 2015, 142: 141–144.

[27] WANG C, MA S, SUN A, et al. Characterization of electrospun Pr-doped ZnO nanostructure for acetic acid sensor[J]. Sens Actuators B: Chem, 2014, 193: 326–333.