

基于 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 异质结型气体传感器的构建及其乙醇气敏性能优化机制

郭威威¹, 锥润东¹, 张合静², 李晓丹¹, 韩利雄³

(1. 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;
2. 重庆先进光电显示技术研究院, 重庆 401346; 3. 重庆国际复合材料股份有限公司, 重庆 400000)

摘 要: 乙醇是一种无色、易燃易爆、挥发性强的有机化合物, 属于挥发性有机污染物(VOCs)。在人体健康和酒驾检测中是一种重要的标志性气体。采用水热法制备了 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料, 并对晶体结构、元素组成、形貌、光学和电化学性质进行了分析, 以及对 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的气敏性能进行了研究。结果表明, 4% (摩尔分数) $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的气敏性能优于 Zn_2SnO_4 和 CaFe_2O_4 , 在 400 °C 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对 40 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度值为 96, 响应、恢复时间分别为 21 s 和 63 s, 并具有优异的选择性和良好的稳定性。在此基础上, 深入研究了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气敏性能优化的机制。

关键词: 锡酸锌; 铁酸钙; 异质结; 乙醇; 气体传感器

中图分类号: TP 212; TN 379

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2024)07-2296-12

网络出版时间: 2024-06-05



乙醇是一种无色、易燃易爆、挥发性强的有机化合物, 属于挥发性有机污染物(VOCs)。长期暴露在乙醇蒸汽的环境中会引发严重的健康问题, 如头痛、刺激眼睛和喉咙、损伤肝脏^[1], 人体血液内的酒精达到一定浓度时, 会出现神经麻痹、大脑反应迟缓、肢体不受控制等症状。由于酒后驾驶导致交通事故频发, 酒精传感器在预防酒后驾驶中起着关键作用, 引起了人们的广泛关注。与传统的气体传感器相比, 金属氧化物基气体传感器具有方便携带、制造成本低、结构简单且能适应多种环境的优点, 被应用于检测易燃、易爆和有毒有害气体。

Zn_2SnO_4 是一种重要的 n 型反尖晶石结构的三元金属氧化物, 具有导电性强、电子迁移率高、吸附性强、热稳定性良好等优点, 已广泛应用于气体传感器和光电化学免疫传感器^[2-3]。近年来, 有研究表明, 可通过调节形态和微观结构的方式来改进 Zn_2SnO_4 的气敏性能^[4-7]。Tharsika 等^[8]发现, 通过

热蒸发过程生长的 Zn_2SnO_4 纳米线在 500 °C 对 50 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度为 21.6; Yang 等^[9]采用水热法制备了 Zn_2SnO_4 空心球, 在 200 °C, 对 200 $\mu\text{mol/L}$ 丙酮的灵敏度约为 153; Chen 等^[10]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过简单的一步水热法合成了 Zn_2SnO_4 纳米粉体, 发现合成的 Zn_2SnO_4 在 380 °C 时对 50 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度为 12.8。因此 Zn_2SnO_4 是一种重要的气体传感材料, 其形貌结构对传感器的气敏性能有重要的影响。然而, 单一的 Zn_2SnO_4 气体传感器普遍存在选择性差、工作温度高和响应恢复时间长等缺点。大量研究表明, 将 Zn_2SnO_4 与金属氧化物构建异质结会大幅提高气敏性能。

Yang 等^[11]制备了分层多孔状的 $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米球, 在 250 °C 对 100 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的反应为 30.5, 且具有良好的选择性、稳定性和低检测限 0.5 $\mu\text{mol/L}$; Li 等^[12]通过水热法和后续的煅烧, 合成了 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/$

收稿日期: 2023-12-14。 修订日期: 2024-01-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61604025); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN202100814); 重庆市研究生科研创新项目(CYS23551); 重庆市研究生联合培养基地科研创新项目(2372055)。

第一作者: 郭威威(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-14. Revised date: 2024-01-20.

First author: GUO Weiwei (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: gwctbu@163.com

ZnO 纳米花, Zn_2SnO_4 和 ZnO 复合后比表面积增大, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 对 $1\ 000\ \mu\text{mol/L}$ 甲烷的灵敏度为 27.2, 是纯 ZnO 的 3.2 倍; Zhou 等^[13] 采用水热法合成了 Zn_2SnO_4 纳米棒修饰的 Mn_3O_4 纳米线复合材料, 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 对 $200\ \mu\text{mol/L}$ 丙酮的灵敏度达 7.3, 降低了响应时间(4 s), 良好的重复性和长期稳定性归因于复合材料形成的 p-n 异质结结构。因此将 Zn_2SnO_4 与其他金属氧化物复合构建异质结是一种重要的提高气敏性能的方式。

铁酸钙(CaFe_2O_4)是一种典型的三元 p 型金属氧化物半导体, 呈斜晶石结构。 CaFe_2O_4 晶体在较宽的温度变化范围内具有良好的热稳定性和化学稳定性^[14-16], 是一种稳定的 p 型气体传感器材料。因此, 将铁酸钙与金属氧化物复合, 有望改善气敏材料的化学稳定性并提升其气敏性能。Šutka 等^[17] 采用溶胶-凝胶自燃法成功合成了 CaFe_2O_4 纳米颗粒, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的最佳工作温度下对 $100\ \mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度值是 41.5, 在 40 h 测试过程中对乙醇具有良好的稳定性。Guo 等^[18] 采用水热法成功制备了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 结果表明: $\text{CaFe}_2\text{O}_4/50\%$ (摩尔分数) ZnFe_2O_4 对 $30\ \mu\text{mol/L}$ 异戊二烯的灵敏度值为 19.5, 可检测限浓度极限为 $0.12\times 10^{-3}\ \mu\text{mol/L}$ 异戊二烯, 其优异的气敏性能是由于具有较大的比表面积和形成了 p-n 异质结。因此, 本工作尝试将 CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 复合, 通过构建异质结, 预期可以提高 Zn_2SnO_4 对乙醇的气敏性能, 并改善气体传感器的稳定性。

本工作采用水热法制备 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (2%, 4%, 6% 均为摩尔分数) 复合材料。通过 X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、能谱仪(EDS)等表征方法对其形貌结构、元素组成等进行分析, 以乙醇为目标气体对其最佳工作温度、响应-恢复时间、选择性、稳定性和抗湿性进行了研究, 并进一步分析了其气敏机理。结果表明, 将 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 通过一定的比例复合构建 p-n 异质结, 可以大幅提升 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器对乙醇的气敏性能。研究结果可为乙醇的气敏性能检测提供一种性能优异的新型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。

1 实验

1.1 Zn_2SnO_4 八面体的制备

将 2 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (成都科隆) 和 1 mmol $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (成都科隆) 溶于 70 mL 去离子水中, 加入 0.1 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 成都科龙化工)和 15 mmol 氢氧化钠(成都科隆)。磁力搅拌 40 min 后转移至 100 mL 高压反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h。将样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到 Zn_2SnO_4 八面体^[19]。

1.2 CaFe_2O_4 纳米棒的制备

将 1 mmol CaCl_2 (天津化工三厂) 和 2 mmol FeCl_3 (天津科密欧化学) 溶解在 30 mL 乙醇(重庆川东化工)和 10 mL 去离子水的混合溶液中, 磁力搅拌 30 min。然后将反应液转移至 50 mL 高压反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h。将粉末在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 h 得到 CaFe_2O_4 纳米棒^[16]。

1.3 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的制备

将 0.006 3 g、0.012 5 g 和 0.018 8 g CaFe_2O_4 样品分别加入到 Zn_2SnO_4 的反应溶液中, 在室温搅拌 30 min, 并将上述混合溶液转移到反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 24 h。将获得的样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。通过改变 CaFe_2O_4 的加入量, 得到了摩尔分数分别为 2%、4% 和 6% 的复合材料样品, 并标记为 2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 。

1.4 材料表征

通过配备 Cu K_α 的 XRD (XRD-6100, 岛津, 日本), XPS (Thermo ESCALAB 250, 赛默飞世尔, 美国) 对样品的晶体结构和化学成分进行了表征。采用 SEM (JSM-6490, 电子株式会社, 日本)、TEM (JEM-2010, 电子株式会社, 日本) 对样品的形貌结构进行分析。利用 UV-Vis (UV-2450, 岛津, 日本)、荧光分光光度计 (PL, F-7000, 电子株式会社, 日本) 对样品的光学性质进行研究。通过电化学工作站 (CHI600, 辰华, 上海) 对样品的电化学性能进行分析。

1.5 气体传感器的制备及气敏性能的测试

制作气体传感器时, 将带有 Ag-Pd 电极的 Al_2O_3 陶瓷基板 ($15.0\text{ mm}\times 8.0\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$) 用于涂敷气敏敏感材料涂层。首先, 把样品均匀的涂敷到 Ag-Pd 电极上, 并在恒温加热台上 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 2 h, 然后将该 Al_2O_3 陶瓷基板安装在加热平台上进行气敏性能测试。

测试时, 将固定好的气体传感器加热至稳定电阻, 注入目标气体到测试腔。通过调节工作温度和湿度得到不同条件下的电阻值, 记录不同气体氛围下气体传感器的电阻值和灵敏度值。传感器的灵敏度(S)应定义为:

$$S=R_a/R_g(\text{n Type}) \quad (1)$$

$$S=R_g/R_a(\text{p Type}) \quad (2)$$

其中: R_a 为空气中的电阻值; R_g 为待测气体中的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构和材料组成

由图 1a 可见, 在 Zn_2SnO_4 的 XRD 谱中, 2θ 角度位于 29.2° 、 34.4° 、 36.0° 、 41.7° 、 45.7° 、 51.7° 、 55.1° 、 60.5° 、 63.6° 、 68.6° 、 71.5° 和 72.4° 的衍射峰分别对应于反尖晶石结构的 Zn_2SnO_4 (JCPDS 24-1470) 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(422)、(511)、(440)、(531)、(620)、(533) 和 (622) 晶面^[20–21], 表明水热法制备的材料为纯相 Zn_2SnO_4 。在 CaFe_2O_4 的 XRD 谱中, 2θ 角度位于 24.3° 、 33.2° 、 35.7° 、 40.3° 、 49.6° 、 54.5° 、 57.7° 、 62.5° 、 64.0° 和 72.0° 的衍射峰分别对应于斜晶石结构的 CaFe_2O_4 (JCPDS 32-0168) 的 (220)、(320)、(201)、(131)、(401)、(260)、(600)、(170)、(261) 和 (322) 晶面^[16], 表明 CaFe_2O_4 被成功制

备。在 2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料中, 可以明显观察到 Zn_2SnO_4 的衍射峰, 而没有发现明显的 CaFe_2O_4 的衍射峰, 这是由于 CaFe_2O_4 在复合材料中的含量很少, 其衍射峰可能被 Zn_2SnO_4 的衍射峰所覆盖。

采用 Fourier 变换红外光谱对纯 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料进行了表征。由图 1b 可见, 在所有光谱中, 3420 cm^{-1} 处和 1620 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在—OH 基团和被吸收的 H_2O 分子^[22]。对于 CaFe_2O_4 , 在 565 cm^{-1} 和 478 cm^{-1} 处的峰分别对应于 Ca—O 键和 Fe—O 键的伸缩振动^[23–24]。对于 Zn_2SnO_4 , 在 574 cm^{-1} 处的特征峰对应于 Sn—O 键的伸缩振动^[25]。值得注意的是, 2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 样品中均存在 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 的 Ca—O、Fe—O 和 Sn—O 键的特征峰, 表明成功制备了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。此外, 与纯 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 相比, 2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的特征吸收峰略微向右移动, 表明 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 之间存在密切的界面接触^[24], 可能形成了 CaFe_2O_4 — Zn_2SnO_4 的 p-n 异质结^[26]。

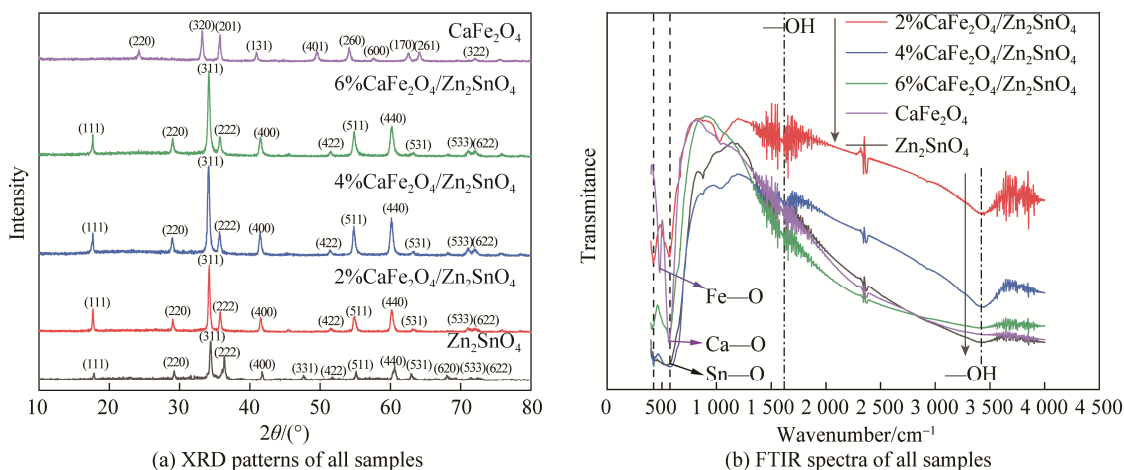


图 1 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 XRD 谱和 FTIR 谱

Fig. 1 XRD patterns and FTIR spectra of Zn_2SnO_4 , CaFe_2O_4 and $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites

图 2a 和图 2b 为样品 Zn_2SnO_4 的 SEM 照片, 制备的 Zn_2SnO_4 样品呈八面体状且分布均匀, 八面体的平均尺寸在 350 nm 左右。图 2c 和图 2d 为样品 CaFe_2O_4 的 SEM 照片。由图 2c 和图 2d 可见, 制备的样品 CaFe_2O_4 呈棒状, 平均尺寸在 180 nm 左右, 其表面粗糙, 呈堆叠结构。图 2e~图 2h 为 4%

$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 SEM 照片。由图 2e 和图 2f 可见, 在复合材料中的 CaFe_2O_4 呈纳米棒状, 附着在 Zn_2SnO_4 八面体的表面上。由图 2g 可见, Zn_2SnO_4 与 CaFe_2O_4 复合后存在大量的孔隙。由图 2h 可见, 复合后 Zn_2SnO_4 的尺寸从 350 nm 变成 300 nm , CaFe_2O_4 的尺寸从 180 nm 变成了 150 nm 。

此外,随着 CaFe_2O_4 的加入,表面光滑的 Zn_2SnO_4 八面体表面变得较为粗糙,这是 CaFe_2O_4 小颗粒附着在上面的缘故; CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 之间存在

着较多孔隙,这有利于气体分子在敏感材料中迅速扩散并增加吸附气体的表面积,有利于气敏性能的提高。

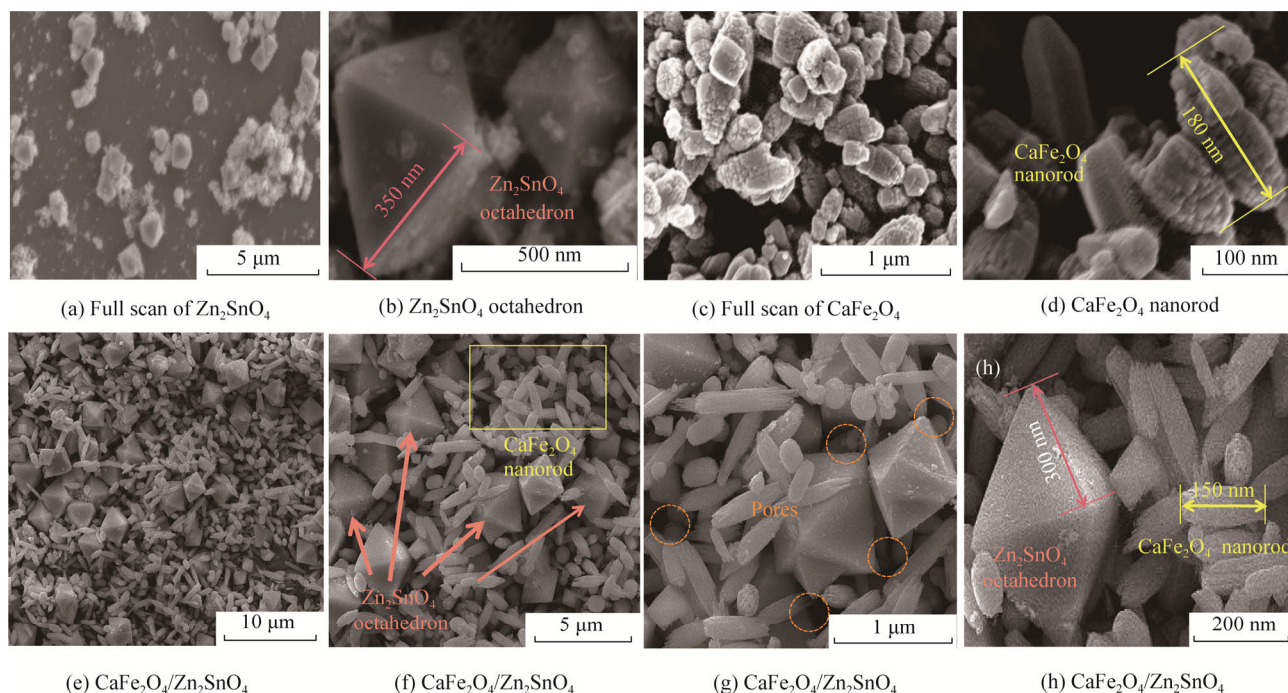


图 2 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Zn_2SnO_4 , CaFe_2O_4 and $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites

图 3a 和图 3b 为 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的 TEM 照片。由图 3a 可见, Zn_2SnO_4 八面体的边缘存在大量的 CaFe_2O_4 纳米棒。由图 3b 可见, CaFe_2O_4 纳米棒与 Zn_2SnO_4 八面体的表面紧密连结。图 3c 为 4%

$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的局部高分辨率 TEM 照片。由图 3c 可见, 八面体边缘的晶格间距为 0.26 nm, 与 Zn_2SnO_4 的(311)晶面间距相对应; 纳米棒的晶格间距为 0.35 nm, 这与 CaFe_2O_4 的(220)晶面间距相匹

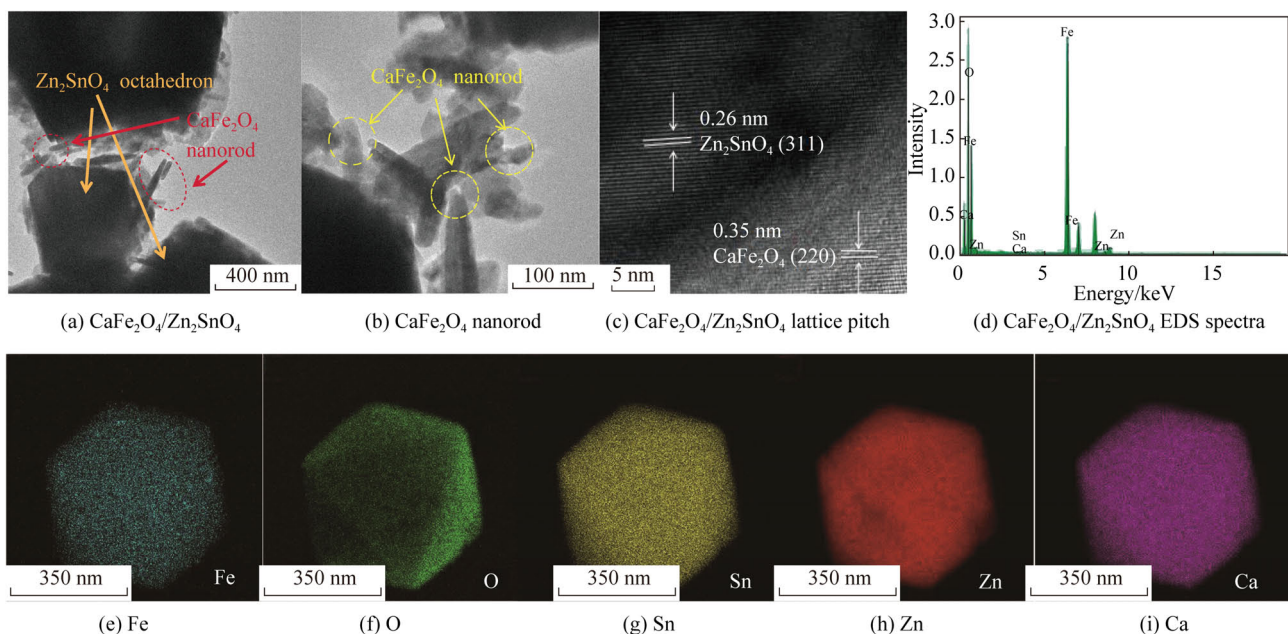


图 3 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 TEM 照片、EDS 谱和对应的元素分布
Fig. 3 TEM images, EDS spectra and element distribution of 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites

配, 表明 Zn_2SnO_4 与 CaFe_2O_4 复合成功。图 3d 为 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 EDS 光谱, 除了含有来自于 Zn_2SnO_4 的 Zn、Sn 和 O 元素的特征峰之外, 也包含了来自于 CaFe_2O_4 中的 Ca 和 Fe 元素, 并且特征峰明显, 进一步证实成功制备了 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。图 3e~图 3i 为 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的元素分布图。由图 3e~图 3i 可见, Zn、Sn、O、Fe 和 Ca 5 种元素均匀地分布在复合材料样品中。表明采用两步水热法可以成功的制备 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。

图 4a 为 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 全谱图。由图 4a 可以明显看到 Zn、Fe、Sn、O 和 Ca 元素的特征峰。图 4b 中, Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 峰分别位于 1022.5 eV 和 1045.6 eV^[27]。图 4c 中, Sn $3d_{5/2}$ 和 Sn $3d_{3/2}$ 峰位于 486.4 eV 和 494.8 eV^[28]。图 4d 中, Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰位于 716.3 eV 和 725.0 eV。图 4e 中, Ca $2p_{3/2}$ 和 Ca $2p_{1/2}$ 峰分别位于 347.9 eV 和 351.5 eV^[16]。以上结果表明, 样品中 Zn、Sn、Fe、Ca 元素以 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 形式存在。XPS 的分析结果表明, 采用水热法成功合成了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。

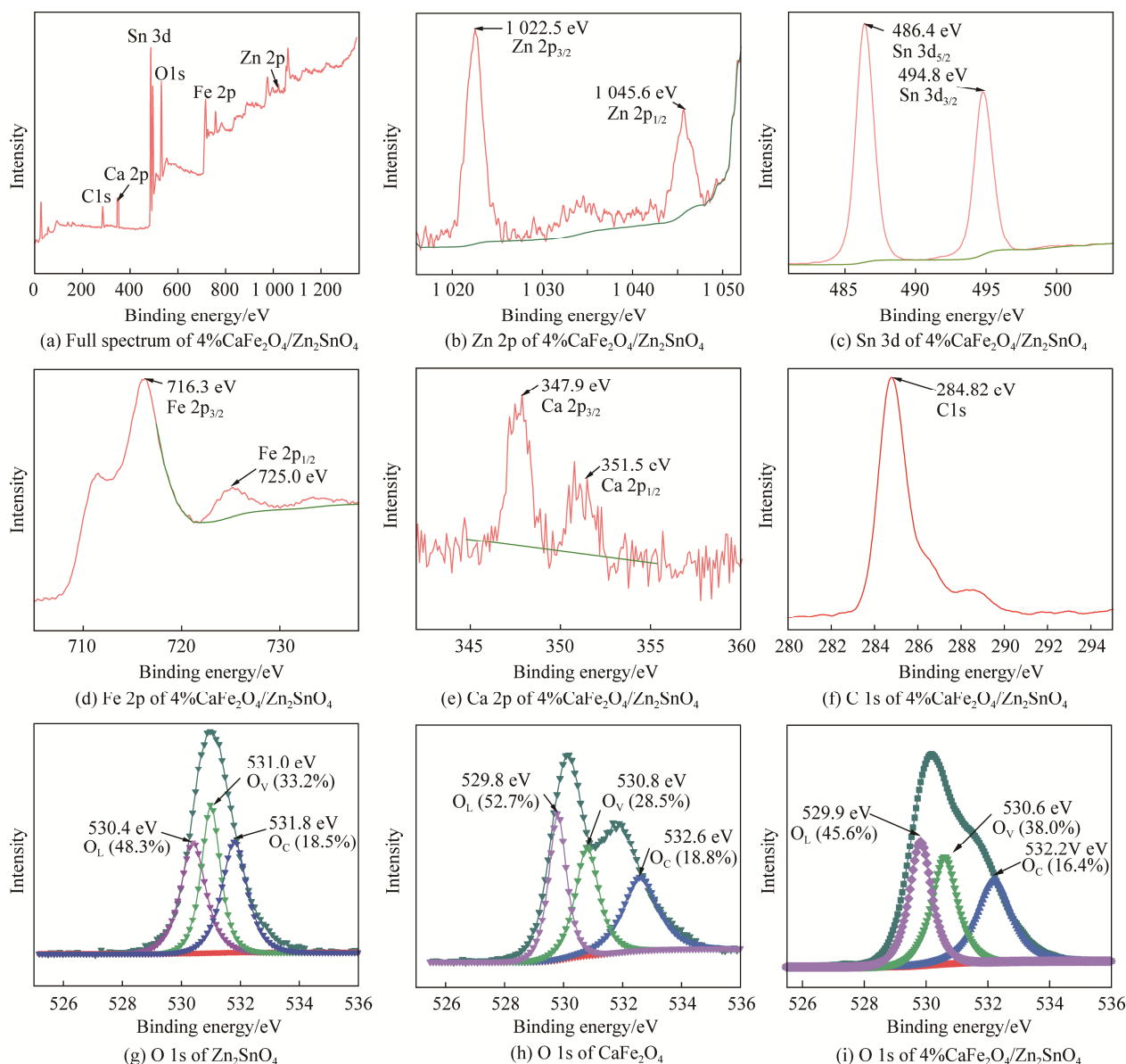


图 4 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites

图 4g~图 4i 为 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 O 1s 峰, 可分为 3 个特征峰, 结合能位于 530.4, 531.0 eV 和 531.8 eV 处的特征

峰分别对应晶格氧(O_L)、氧空位(O_V)和羟基氧(O_C)。晶格氧(O_L)不活跃, 它对材料的气敏性能没有影响。氧空位(O_V)是晶体中的缺陷, 可以提供更

多的活性位点来促进气体的吸附和反应。羟基氧(O_C)与材料表面化学吸附氧(O_2^- 、 O^{2-} 、 O^-)和解离的氧(OH^-)有关。因此,材料中 O_V 和 O_C 的含量越高,越有利于提高复合材料的气敏性能。在图 4g~图 4i 中,4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 中 O_V 和 O_C 的比例之和(54.4%)高于 Zn_2SnO_4 (51.7%)和 CaFe_2O_4 (47.3%)。 O_V 和 O_C 的比例较高可以为目标分子的吸附提供更多的活性位点,使复合材料表面的气敏反应更容易发生,有助于增强材料的气敏性能。

2.2 气敏性能测试

为了确定 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器的最佳工作温度,在 325~425 °C 对 40 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇进行了气敏性能测试。在图 5a 中, Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 CaFe_2O_4 均在 400 °C 的最佳工作温度下对乙醇呈现出最大灵敏度,灵敏度值分别为 37.0、44.0、96.0、3.4 和 2.8。值得注意的是,4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对乙醇的灵敏度明显高于其他气体传感器,说明将 Zn_2SnO_4 与 CaFe_2O_4 按一定的比例复合会大幅提高灵敏度。在这 5 种气体传感器中,4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对乙醇显示出最高的灵敏度值(96, 400 °C),是 Zn_2SnO_4 气体传感器的 2.6 倍, CaFe_2O_4 气体传感器的 34 倍。表明 CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 在复合比为 4% 时具有最优的气敏性能。

进一步检测了 Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 CaFe_2O_4

气体传感器在最佳工作温度(400 °C)对 40 $\mu\text{mol/L}$ 甲醛、乙二醇、乙醇、丙酮和正丁醇 5 种气体的灵敏度值,结果如图 5b 所示。 Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 CaFe_2O_4 气体传感器对甲醛的灵敏度为:2.1、5.0、3.3、1.3、1.5;对乙二醇的灵敏度为 2.3、1.4、9.0、1.3、1.5;对乙醇的灵敏度为 23.3、5.3、35.2、1.6、1.9;对丙酮的灵敏度为 3.1、4.3、13.9、1.4、1.6;对正丁醇的灵敏度为 17.5、3.3、18.5、1.5、1.7。显然,5 种气体传感器在最佳工作温度下都对乙醇的选择性最好,其中 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器灵敏度最高且对乙醇具有更加优良的选择性。

图 6a 为 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 和 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 在 400 °C 对 2~70 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的动态响应-恢复曲线。由图 6a 可见,在 6~70 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇浓度范围内,4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的灵敏度均高于 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 。这是由于 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 复合后尺寸变小,内部产生了更多的孔隙,增大了比表面积,有利于气体分子的扩散,从而提高了灵敏度。图 6b 为 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的灵敏度值与乙醇浓度的线性拟合图。由图 6b 可见,气体传感器的灵敏度值与乙醇浓度呈良好的线性关系。通过线性拟合,计算出 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 和 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的理论检测极限(LOD)分别为 0.18、0.10、0.07 $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明,4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器可以用于检测较低浓度的乙醇气体。

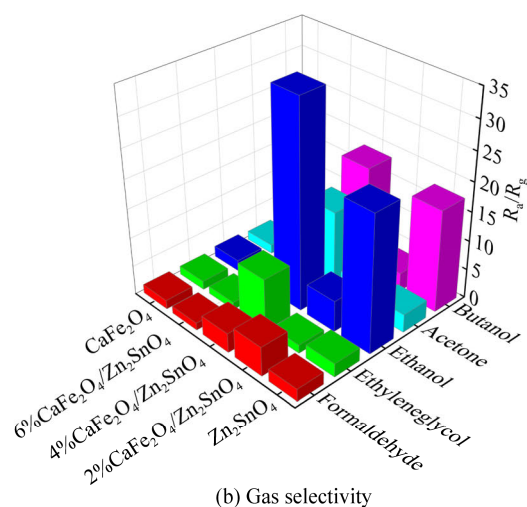
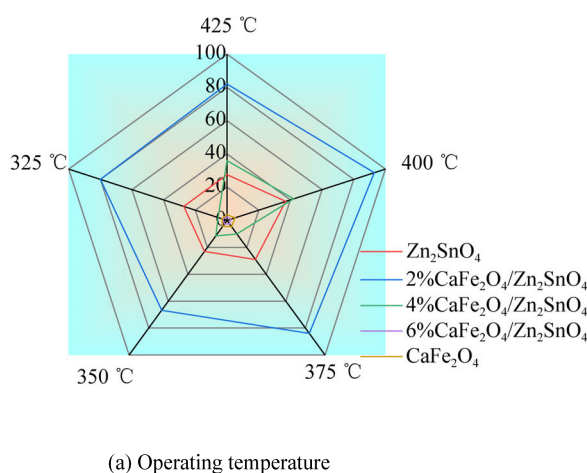


图 5 纯 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料在 325~425 °C 对 40 $\mu\text{mol/L}$ 乙醇的气体灵敏度(R_a/R_g)和在 325~425 °C 下测试不同气体(40 $\mu\text{mol/L}$)的灵敏度

Fig. 5 Gas responses (R_a/R_g) of pure CaFe_2O_4 , Zn_2SnO_4 and $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites to 40 $\mu\text{mol/L}$ ethanol at 325~425 °C and gas responses on exposure different gases (40 $\mu\text{mol/L}$) at 325~425 °C, respectively

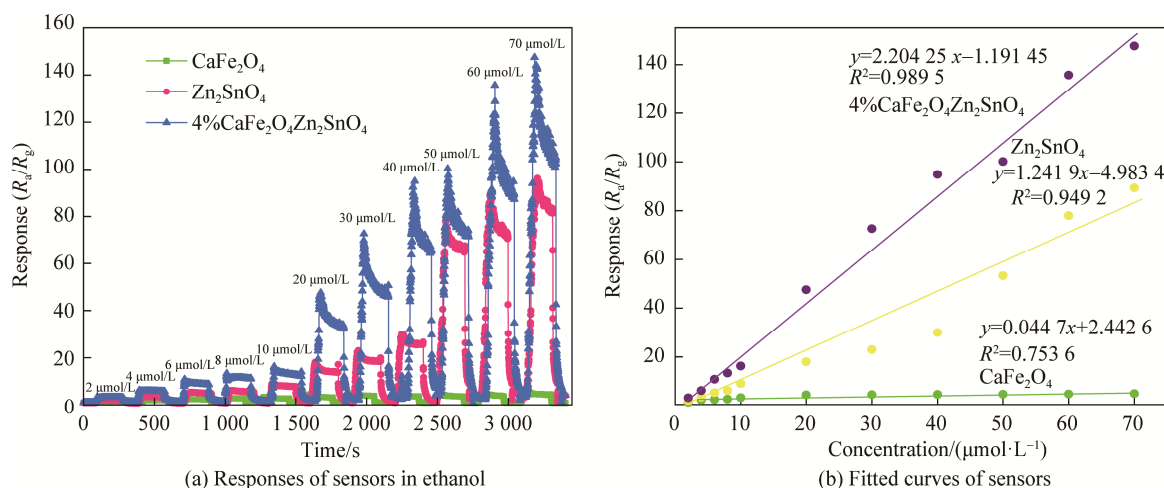


图6 纯 CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 和 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 对乙醇浓度($2\text{--}70\text{ }\mu\text{mol/L}$)的实时灵敏度曲线和拟合曲线
Fig. 6 Real-time response-recovery curves and fit curves of pure CaFe_2O_4 , Zn_2SnO_4 and $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ based sensor to ethanol concentration ($2\text{--}70\text{ }\mu\text{mol/L}$) at $400\text{ }^\circ\text{C}$

图 7a~图 7c 为 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, Zn_2SnO_4 和 CaFe_2O_4 气体传感器在其最佳工作温度($400\text{ }^\circ\text{C}$)对 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 乙醇气体的电阻曲线。由图 7a~图 7c 可见, 3 种气体传感器对乙醇的响应-恢复时间分别为: $21\text{ s}/63\text{ s}$ ($4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$), $28\text{ s}/78\text{ s}$ (Zn_2SnO_4)和 $30\text{ s}/79\text{ s}$ (CaFe_2O_4), 表明 Zn_2SnO_4 与 CaFe_2O_4 复合可以缩短响应-恢复时间^[29]。由图 7d 可见, 在 27 min 的 5 个连续的循环响应内, $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 乙醇的响应恢复时间保持在 $21\text{ s}/63\text{ s}$, 且灵敏度值保持在 100, 没有明显变化, 表明 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对乙醇具有良好重复性和稳定性。图 7e 为 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器在 21 d 对 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度。在 21 d 内, 气体传感器的灵敏度值的上下波动小于 5%, 表明 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器具有良好的稳定性。

湿度对气体传感器具有重要的影响^[30]。因此, 探究了湿度对 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器气敏性能的影响。图 7f 为 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器在不同

的相对湿度(20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 70% 和 80% , 实际水蒸汽分压与饱和水蒸汽压之比)对 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ (工作温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$)乙醇的灵敏度。 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器的灵敏度在相对湿度为 $20\%\sim 50\%$ 产生了轻微变化, 平均值为 94.15。表明相对湿度在 $20\%\sim 50\%$ 时, 水分子对乙醇的吸附过程的影响可以忽略不计^[31]。当相对湿度超过 60% 时, 传感器灵敏度值明显下降, 分别为 72.5 (相对湿度 60%), 65.4 (相对湿度 70%), 62.7 (相对湿度 80%)。在相对湿度超过 60% 时, 材料上的部分活性位点被水分子所占据, 阻碍了气敏材料与乙醇分子之间的气敏反应。因此 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料在相对湿度为 $20\%\sim 50\%$ 时对乙醇气体具有良好的气敏性能。

表 1 总结了部分气体传感器对乙醇气体的灵敏度。与其它气体传感器相比, 虽然 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器的响应-恢复时间不是最快的, 但是 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 气体传感器对乙醇气体具有最高的灵敏度。

表 1 不同气体传感器对乙醇气体的灵敏度
Table 1 Response of different gas sensors to ethanol gas

Gas-sensor material	Concentration/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Response ($S=R_a/R_g$)	Response/Recovery time	Working temperature/ $^\circ\text{C}$	Reference
Pr/SnO ₂	100	35.6	12.0 s/8 s	200	[32]
SnO ₂	50	18.9	4.0 s/44 s	250	[33]
Mo/SnO ₂	100	46.8	7.0 s/103 s	220	[34]
ZnO/ZnS	100	55.3		260	[35]
CuO/ZnO	100	28.0	2.0 s/72 s	300	[36]
ZnO-In ₂ O ₃	3	3.3	3.0 s/8 s	320	[37]
ZnO/Co ₃ O ₄	10	34.9	57.0 s/235 s	300	[38]
In ₂ O ₃	100	43.1	37.6 s/1 454 s	300	[39]
FeVO ₄ /ZnO	300	42.0	26.0 s/79 s	400	[40]
$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$	40	96.0	21.0 s/63 s	400	This work

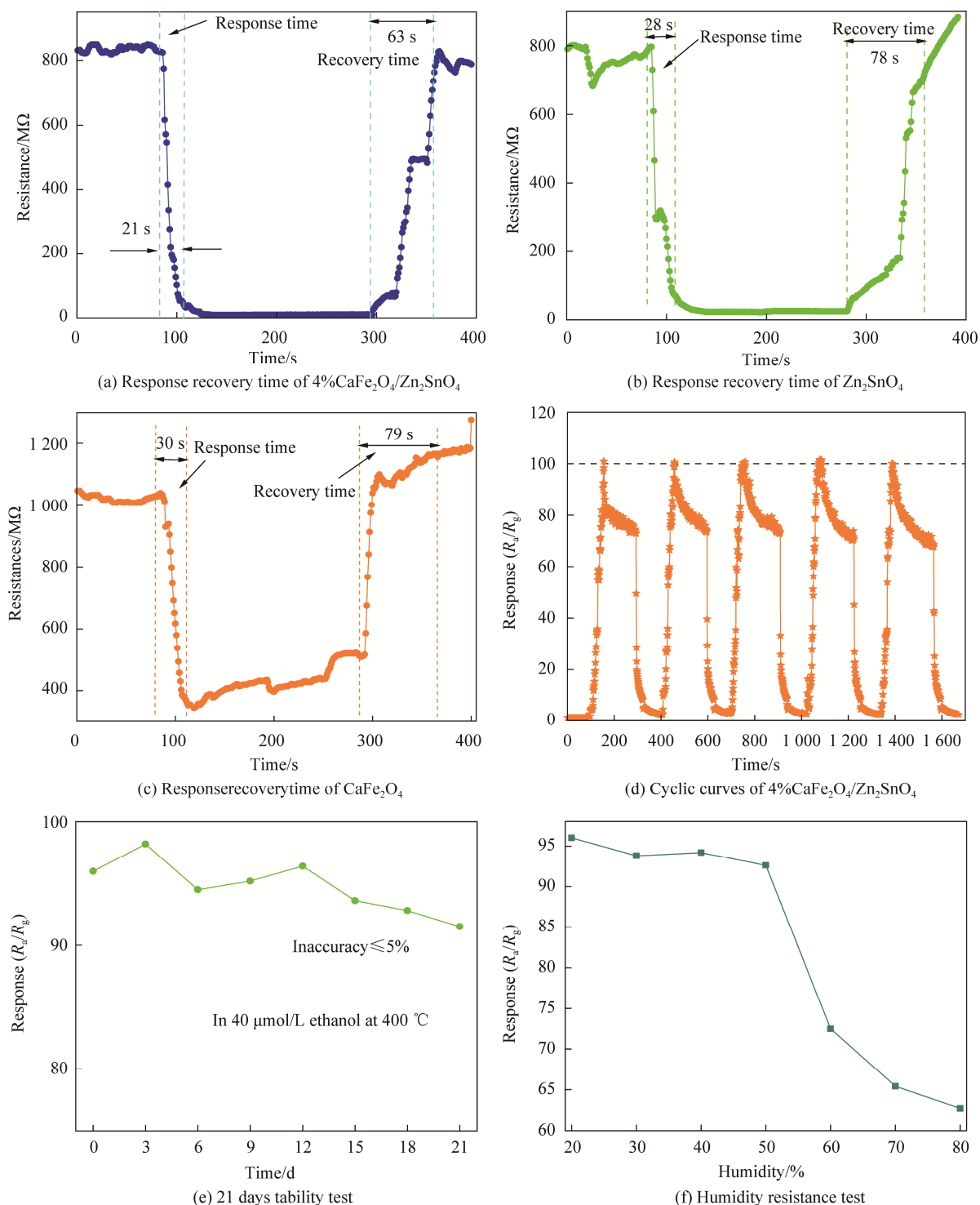


图 7 $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 Zn_2SnO_4 和 CaFe_2O_4 气体传感器在 $400\ ^\circ\text{C}$ 对 $40\ \mu\text{mol/L}$ 乙醇的实时电阻; $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器在 $400\ ^\circ\text{C}$ 5 次循环后对 $40\ \mu\text{mol/L}$ 乙醇的循环灵敏度回收曲线; 21 d 内的稳定性测量和在不同的相对湿度 (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% 和 80%) 下的灵敏度

Fig. 7 Real-time resistance of the $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, Zn_2SnO_4 and CaFe_2O_4 gas sensor to $40\ \mu\text{mol/L}$ ethanol at $400\ ^\circ\text{C}$; Cyclic response-recovery curves of the $4\%\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ based sensor to $40\ \mu\text{mol/L}$ ethanol after 5 cycles at $400\ ^\circ\text{C}$; Stability measurements within 21 days and at different relative humidity response values (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, and 80%)

2.3 敏感机理分析

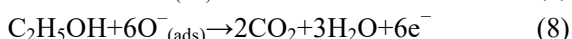
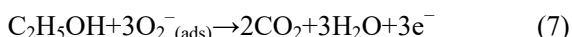
金属氧化物半导体的气敏机理是基于空间电荷层模型, 即气敏材料在发生气敏反应过程中电阻的改变取决于在不同气氛中电荷耗尽层厚度的变化^[41]。

在空气中, 氧分子吸附在气敏材料表面上, 并从气敏材料的导带中捕获自由电子, 形成不同类型的氧负离子 [$\text{O}^{2-}_{(\text{ads})}$, $\text{O}^{-}_{(\text{ads})}$ 和 $\text{O}_2^{-}_{(\text{ads})}$, 式(3)~式(6)], 使得气敏材料的表面形成一定厚度的电子耗尽层, 电

阻增大^[42]。



当气敏材料被置于乙醇气体中时, 乙醇分子会与吸附的氧负离子发生反应并将捕获的电子释放回气敏材料的导带中[式(7)–式(9)], 电子耗尽层厚度减小, 电阻降低。可以看出, 吸附氧离子的数量对气敏材料的气敏性能有重要影响。



光致发光光谱(PL)被广泛用于研究电子空穴($\text{e}^- \text{h}^+$)的复合效率, PL 强度越低, 说明电子空穴的复合效率越低, 即会有更多的电子存在于气敏材料的导带中。图 8 为 Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 CaFe_2O_4 的光致发光光谱图。由图 9 可见, Zn_2SnO_4 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 CaFe_2O_4 在 340~380 nm 处具有相似的发射波长。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的荧光峰强度比 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 的荧光峰强度低, 这可能是由于 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料中存在 p-n 异质结的影响所致^[43]。5 个样品的荧光峰强度由大到小为: CaFe_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 。4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的荧光峰强度最低, 这说明 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 具有最高的载流子迁移率, 可以在气敏材料的表面富集

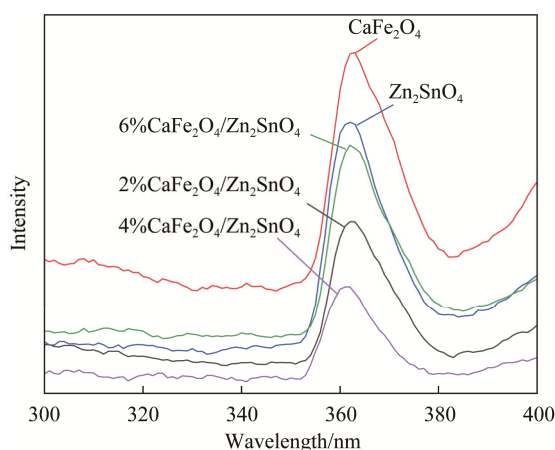
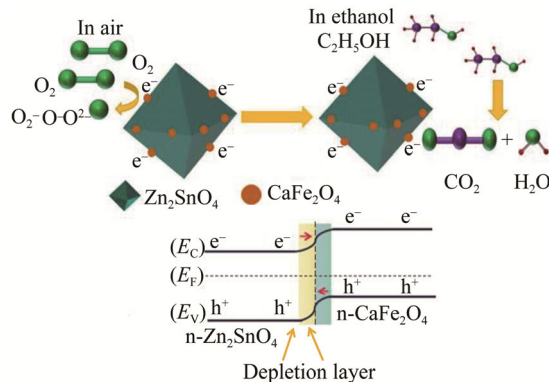


图 8 纯 Zn_2SnO_4 、 CaFe_2O_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料的 PL 光谱

Fig. 8 Photoluminescence spectra of pure Zn_2SnO_4 , CaFe_2O_4 and $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites

更高的电子密度^[44], 产生更多的氧负离子, 从而增强其气敏性能。

$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料上形成的 p-n 异质结对载流子的调节有利于材料气敏性能的提高。由图 9 可见, 由于 CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 的 Fermi 能级不同, 在 CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 的晶体界面处形成 p-n 异质结, 电子将会从 n 型的 Zn_2SnO_4 转移至 p 型的 CaFe_2O_4 , 与此同时, 空穴将会沿反方向移动^[45], 并在 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 的异质结处形成内部势垒, 直至 2 种材料的 Fermi 能级达到新的平衡^[41]。由于 CaFe_2O_4 添加量很少, p 型 CaFe_2O_4 自身空穴累积层(h^+)引起复合材料内部的载流子浓度变化对材料的电阻影响不大, 复合材料的电阻主要受 n 型主体材料 Zn_2SnO_4 的控制。由图 9 可见, 当 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 暴露在空气中时, 空气中的氧分子从 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的导带中捕获自由电子, 在气敏材料的表面形成吸附氧离子(O_2^- 、 O^- 、 O^{2-}), 并在 Zn_2SnO_4 表面形成了 1 个 Debye 电子耗尽层; 由于 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 内部有大量的异质结, 产生的内部势垒将会进一步增大 Debye 电子耗尽层的厚度。当 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 处于乙醇气体中时, 释放的一部分电子回到 Zn_2SnO_4 的导带中, Debye 电子耗尽层厚度降低; 另一部分电子与 p 型 CaFe_2O_4 的空穴结合, 减小了 CaFe_2O_4 中(h^+)的浓度, 使得 CaFe_2O_4 - Zn_2SnO_4 异质结内部势垒高度降低, 导致了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料在乙醇中的电阻剧烈变化, 提高了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料对乙醇气体的灵敏度。



Chemical reaction processes on the surface of composite materials.

E_C is the conduction band; E_F is the Fermi level; E_V is the valence band.

图 9 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 传感器对乙醇的敏感机理和 p-n 异质结构能带示意图

Fig. 9 Ethanol gas sensing mechanism of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composit and energy band structure diagram of p-n heterostructures

3 结论

采用水热法成功地制备了 Zn_2SnO_4 八面体、

CaFe_2O_4 纳米棒和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合材料。与 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 相比, 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对乙醇气体展现出良好的气敏性能, 在相对湿度为 20%~50%, 400 °C 时, 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 对 40 $\mu\text{mol/L}$ 的乙醇的灵敏度为 96, 是 Zn_2SnO_4 的 2.6 倍, CaFe_2O_4 的 34 倍, 对乙醇的响应-恢复时间为 21 s/63 s, 并具有良好的选择性和稳定性, 理论最低检出限为 0.07 $\mu\text{mol/L}$ 。4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 良好的气敏性能归因于: CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 复合后电子空穴复合效率降低, 增大了材料表面的电子密度; CaFe_2O_4 与 Zn_2SnO_4 形成了 p-n 异质结, 增加了 Debye 电子层厚度, 导致电阻剧烈变化。因此, 将 CaFe_2O_4 和 Zn_2SnO_4 按照适当的比例复合会提升对乙醇的气敏性能, 是一种具有较大潜力的新型气敏材料。

参考文献:

- MIRZAEI A, PARK S, SUN G J, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite nanoparticle ethanol sensor[J]. *J Korean Phys Soc*, 2016, 69(3): 373–380.
- WANG J X, XIE S S, GAO Y, et al. Growth and characterization of axially periodic Zn_2SnO_4 (ZTO) nanostructures[J]. *J Cryst Growth*, 2004, 267(1–2): 177–183.
- ZHU H L, YANG D R, YU G X, et al. Hydrothermal synthesis of Zn_2SnO_4 nanorods in the diameter regime of sub-5 nm and their properties[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(15): 7631–7634.
- ZHANG Y, LIU Y G, WANG L, et al. A mixed-potential type NH_3 sensors based on spinel Zn_2SnO_4 sensing electrode[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 367: 132154.
- ZHOU T T, LIU X P, ZHANG R, et al. Shape control and selective decoration of Zn_2SnO_4 nanostructures on 1D nanowires: Boosting chemical-sensing performances[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2019, 290: 210–216.
- XIN X, ZHANG J N, CHEN C J, et al. UV-activated porous Zn_2SnO_4 nanofibers for selective ethanol sensing at low temperatures[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 780: 228–236.
- YAN Y, LIU J Y, LIU Q, et al. Ag-modified hexagonal nanoflakes-textured hollow octahedron Zn_2SnO_4 with enhanced sensing properties for triethylamine[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153724.
- THARSIKA T, HASEEB A S M A, AKBAR S A, et al. Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 618: 455–462.
- YANG H M, MA S Y, JIAO H Y, et al. Synthesis of Zn_2SnO_4 hollow spheres by a template route for high-performance acetone gas sensor[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2017, 245: 493–506.
- CHEN C, LI G Z, LI J H, et al. One-step synthesis of 3D flower-like Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(1): 1857–1862.
- YANG X L, LI H, LI T, et al. Highly efficient ethanol gas sensor based on hierarchical $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ porous spheres[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2019, 282: 339–346.
- LI X J, LI Y W, SUN G, et al. Enhanced CH_4 sensitivity of porous nanosheets-assembled ZnO microflower by decoration with Zn_2SnO_4 [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2020, 304: 127374.
- ZHOU T T, LIU X P, ZHANG R, et al. Constructing hierarchical heterostructured $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ materials for efficient gas sensing reaction[J]. *Adv Materials Inter*, 2018, 5(11): 1800115.
- KHARTON V V, TSIPI S E V, KOLOTYGIN V A, et al. Mixed conductivity and stability of $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(3): P13.
- LING C, MIZUNO F. Phase stability of post-spinel compound AMn_2O_4 (A=Li, Na, or Mg) and its application as a rechargeable battery cathode[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(15): 3062–3071.
- PHILLIPS B, MUAN A. Phase equilibria in the system CaO-iron oxide in air and at 1 atm. O_2 pressure[J]. *J Am Ceram Soc*, 1958, 41(11): 445–454.
- ŠUTKA A, KODU M, PÄRNA R, et al. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2016, 224: 260–265.
- GUO W W, HUANG L L, LIU X C, et al. Enhanced isoprene gas sensing performance based on p- CaFe_2O_4 /n- ZnFe_2O_4 heterojunction composites[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 354: 131243.
- ZHOU C G, MENG F Q, CHEN K, et al. High sensitivity and low detection limit of acetone sensor based on NiO/ Zn_2SnO_4 p-n heterojunction octahedrons[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 339: 129912.
- POSTICA V, GRÖTTRUP J, ADELUNG R, et al. Multifunctional materials: A case study of the effects of metal doping on ZnO tetrapods with bismuth and tin oxides[J]. *Adv Funct Materials*, 2017, 27(6): 1604676.
- LIU F J, CHEN X Y, WANG X Z, et al. Fabrication of 1D Zn_2SnO_4 nanowire and 2D ZnO nanosheet hybrid hierarchical structures for use in triethylamine gas sensors[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2019, 291: 155–163.
- ZHANG C, GU Y N, TENG G X, et al. Fabrication of a double-shell Ag/AgCl/G-ZnFe₂O₄ nanocube with enhanced light absorption and superior photocatalytic antibacterial activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020: acsami.0c01476.
- BEHERA A, KANDI D, MARTHA S, et al. Constructive interfacial charge carrier separation of a p- CaFe_2O_4 @n- ZnFe_2O_4 heterojunction architect photocatalyst toward photodegradation of antibiotics[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(24): 16592–16608.
- VADIVEL S, MARUTHAMANI D, HABIBI-YANGJEH A, et al. Facile synthesis of novel $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 480: 126–136.
- HABIBI M H, MARDANI M. Synthesis and characterization of bi-component $\text{ZnSnO}_3/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (perovskite/spinel) nano-composites for photocatalytic degradation of Intracron Blue: Structural, opto-electronic and morphology study[J]. *J Mol Liq*, 2017, 238: 397–401.
- ZHANG C, WU K D, LIAO H L, et al. Room temperature $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ sensors based on hierarchical microflowers for ppb-level H_2S detection[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132813.
- KIM E B, AMEEN S, AKHTAR M S, et al. Iron-nickel Co-doped ZnO nanoparticles as scaffold for field effect transistor sensor: Application in electrochemical detection of hexahydropyridine chemical[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2018, 275: 422–431.
- CHOI P G, IZU N, SHIRAHATA N, et al. Improvement of sensing properties for SnO_2 gas sensor by tuning of exposed crystal face[J].

- Sens Actuat B Chem, 2019, 296: 126655.
- [29] CHEN Y P, QIN H W, CAO Y, et al. Acetone sensing properties and mechanism of SnO₂ thick-films[J]. Sensors, 2018, 18(10): 3425.
- [30] YOON J W, KIM J S, KIM T H, et al. A new strategy for humidity independent oxide chemiresistors: Dynamic self-refreshing of In₂O₃ sensing surface assisted by layer-by-layer coated CeO₂ nanoclusters[J]. Small, 2016, 12(31): 4229–4240.
- [31] YIN F F, LI Y, YUE W J, et al. Sn₃O₄/rGO heterostructure as a material for formaldehyde gas sensor with a wide detecting range and low operating temperature[J]. Sens Actuat B Chem, 2020, 312: 127954.
- [32] XU X L, LIU W W, WANG S Y, et al. Design of high-sensitivity ethanol sensor based on Pr-doped SnO₂ hollow beaded tubular nanostructure[J]. Vacuum, 2021, 189: 110244.
- [33] FENG B X, FENG Y Y, QIN J, et al. Self-template synthesis of spherical mesoporous tin dioxide from tin-polyphenol-formaldehyde polymers for conductometric ethanol gas sensing[J]. Sens Actuat B Chem, 2021, 341: 129965.
- [34] WANG L, MA S Y, LI J P, et al. Mo-doped SnO₂ nanotubes sensor with abundant oxygen vacancies for ethanol detection[J]. Sens Actuat B Chem, 2021, 347: 130642.
- [35] ZHANG K, LIN Z D. Highly sensitive ethanol sensor based on zinc oxide-based nanomaterials with low power consumption[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(13): 17395–17405.
- [36] ZHAO S K, SHEN Y B, HAO F L, et al. p-n junctions based on CuO-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing application[J]. Appl Surf Sci, 2021, 538: 148140.
- [37] YAN W J, CHEN Y L, ZENG X M, et al. Ultrasensitive ethanol sensor based on segregated ZnO–In₂O₃ porous nanosheets[J]. Appl Surf Sci, 2021, 535: 147697.
- [38] LE HOANG DOAN T, KIM J Y, LEE J H, et al. Preparation of n-ZnO/p-Co₃O₄ heterojunctions from zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8/ZIF-67) for sensing low ethanol concentrations[J]. Sens Actuat B Chem, 2021, 348: 130684.
- [39] LIANG T T, KIM D S, YOON J W, et al. Rapid synthesis of rhombohedral In₂O₃ nanoparticles via a microwave-assisted hydrothermal pathway and their application for conductometric ethanol sensing[J]. Sens Actuat B Chem, 2021, 346: 130578.
- [40] OU Y C, ZHU R L, PENG J H, et al. Formation of FeVO₄/ZnO n–n heterojunction with enhanced sensing properties for ethanol[J]. Appl Nanosci, 2023, 13(1): 465–474.
- [41] YANG X L, GAO H Y, ZHAO L P, et al. Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn₂SnO₄ octahedron functionalized by PdO nanoparticles[J]. Sens Actuat B Chem, 2018, 266: 302–310.
- [42] LI Q C, CHEN D, MIAO J M, et al. Highly sensitive sensor based on ordered porous ZnO nanosheets for ethanol detecting application[J]. Sens Actuat B Chem, 2021, 326: 128952.
- [43] GAO X M, OUYANG Q Y, ZHU C L, et al. Porous MoO₃/SnO₂ nanoflakes with n–n junctions for sensing H₂S[J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2(4): 2418–2425.
- [44] GUO W W, ZHOU Q L, ZHANG J, et al. Hydrothermal synthesis of Bi-doped SnO₂/rGO nanocomposites and the enhanced gas sensing performance to benzene[J]. Sens Actuat B Chem, 2019, 299: 126959.
- [45] ZHANG S S, SUN G, LI Y W, et al. Continuously improved gas-sensing performance of SnO₂/Zn₂SnO₄ porous cubes by structure evolution and further NiO decoration[J]. Sens Actuat B Chem, 2018, 255: 2936–2943.

Preparation of Gas Sensor Based on CaFe₂O₄/Zn₂SnO₄ Heterojunctions and Its Optimization Mechanism for Ethanol

GUO Weiwei¹, LUO Rundong¹, ZHANG Hejing², LI Xiaodan¹, HAN Lixiong³

(1. Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Functional Materials, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Chongqing Advanced Photoelectric Display Technology Research Institute, Chongqing 401346, China; 3. Chongqing Polycomp International Corporation, Chongqing 400000, China)

Extended Abstract

Introduction Ethanol is one of volatile organic compounds. Long-term exposing ethanol vapors can cause serious human-being health problems, such as headaches, throat irritation, and liver damage dirty. In addition, the human body will have nerve paralysis, slow brain response, and uncontrolled limbs when ethanol in the human blood reaches a certain concentration, resulting in frequent traffic accidents. It is thus necessary to develop gas sensors that can monitor ethanol in the human body. Metal oxide gas sensors have attracted much attention because of their cheap price, convenient portability and stable performance. Zn₂SnO₄ and CaFe₂O₄ are novel ternary metal oxide semiconductors with the advantages of high electron migration rate, strong gas adsorption and good thermal stability, which are widely used in gas sensors. However, single Zn₂SnO₄ or CaFe₂O₄ generally has the disadvantages of poor selectivity, high operating temperature and long response-recovery time. Some studies indicate that combining two different metal oxides to construct heterojunctions could greatly improve the gas sensing properties. It is prospected that the construction of CaFe₂O₄/Zn₂SnO₄ heterojunction is an effective method to enhance the gas sensing performance. However, little work on CaFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite for ethanol detection has been reported yet. In this paper, a p-n heterojunction between CaFe₂O₄ and Zn₂SnO₄ was constructed by a hydrothermal method to realize the superior gas sensing properties of CaFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite to detect ethanol.

Methods To prepare Zn₂SnO₄ octahedral, 2 mmol Zn(CH₃COO)₂·2H₂O and 1 mmol SnCl₄·5H₂O were dissolved in 70 mL deionized water. Meanwhile, 0.1 g CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) and 15 mmol NaOH were dissolved in the solution above. Afterwards, the solution was stirred for 40 min, transferred into a 100 mL Teflon-lined autoclave and heated at 180 °C for 24 h.

After reaction, the powder was washed and calcined at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h to obtain Zn_2SnO_4 octahedral.

To prepare CaFe_2O_4 nanorods, 1 mmol CaCl_2 and 2 mmol FeCl_3 were dissolved into a mixed solution of ethanol (30 mL) and deionized water (10 mL) under stirring at room temperature for 30 min. The mixed solution was transferred into a 50 mL autoclave, heated at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 h. After reaction, the powder was washed and dried at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 8 h to obtain CaFe_2O_4 nanorods.

To prepare $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites, 2 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 2 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 70 mL deionized water. Meanwhile, 0.1 g CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) and 15 mmol NaOH were dissolved in the solution. The as-prepared CaFe_2O_4 samples were added into the Zn_2SnO_4 reaction mixture, and the mixture was stirred for 40 min, transferred into a 100 mL Teflon-lined autoclave and heated at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h. After reaction, the powder was washed and calcined at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h to obtain $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites. At different addition amounts of CaFe_2O_4 (i.e., 0.006 3, 0.012 5 g and 0.018 8 g), the $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites with different mole fractions of 2%, 4% and 6% were obtained, and marked as 2% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ and 6% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, respectively.

Results and discussion The X-ray diffraction patterns show that Zn_2SnO_4 is a perovskite structure and CaFe_2O_4 is a clinopyrite structure. The XRD pattern of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites is close to that of Zn_2SnO_4 , and no CaFe_2O_4 diffraction peaks appear, probably due to the small amount of CaFe_2O_4 . For the Fourier transform infrared spectra of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites, Ca–O, Fe–O and Sn–O bonds appear at 565 , 478 cm^{-1} and 574 cm^{-1} in these composites, demonstrating that $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites are synthesized. In addition, compared with CaFe_2O_4 and Zn_2SnO_4 , the characteristic absorption peaks of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites all shift slightly to the right region, confirming the existence of interfacial contact between CaFe_2O_4 and Zn_2SnO_4 . For the scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images, Zn_2SnO_4 is an octahedral structure with a uniform size of approximately 350 nm, while CaFe_2O_4 has a nanorod structure with a length of approximately 180 nm. For the X-ray photoelectron spectra, elements Zn, Sn, Fe, Ca and O coexist in $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites, and Zn_2SnO_4 incorporated with CaFe_2O_4 increases the oxygen vacancy defects by the Gauss peak division method.

Compared with pure CaFe_2O_4 , Zn_2SnO_4 and other $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ sensors, 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ sensor exhibits a prominent gas sensing performance to ethanol (i.e., a favorable selectivity to ethanol, a low detection limit of $0.07\text{ }\mu\text{mol/L}$, fast response/recovery time of 21 s/63 s, long-term stability, and high gas response (96) toward $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ ethanol). The superior ethanol gas sensing performance of 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ is attributed to the formation of CaFe_2O_4 – Zn_2SnO_4 p–n heterojunctions, the high content of oxygen vacancy defects, and the increased surface electron density. Therefore, CaFe_2O_4 – Zn_2SnO_4 p–n heterojunction composite has a great potential application for detecting ethanol gas.

Conclusions Zn_2SnO_4 octahedral, CaFe_2O_4 nanorods and $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composites were prepared by a hydrothermal method. 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ based sensor exhibited the maximum gas response of $96\text{ }\mu\text{mol/L}$ to $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ ethanol at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, which was 2.6 times higher than that of Zn_2SnO_4 and 34 times higher than that of CaFe_2O_4 . Moreover, 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ based sensor also achieved a long-term stability, an excellent humidity resistance, fast response-recovery time (21 s/63 s) and a low theoretical detection limit of $0.07\text{ }\mu\text{mol/L}$ for ethanol. The enhanced gas sensing properties of 4% $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ could be attributed to the following factors, i.e., CaFe_2O_4 coupled with Zn_2SnO_4 decreased the electron-hole recombination efficiency, and increased the surface electron density; and the formation of p–n heterojunctions between CaFe_2O_4 and Zn_2SnO_4 increased thickness of Debye electron layer, resulting in a drastic resistance change. The appropriate amount of CaFe_2O_4 coupled with Zn_2SnO_4 could be a promising strategy to enhance the sensing performance of ethanol, having great potentials in manufacturing high response and low detection limit of ethanol sensors.

Keywords zinc stannate; calcium ferrite; heterojunction; ethanol; gas sensor