杨佳丽,党小庆,王 赫,等.Co-ZnO 气敏材料对丙酮的响应特性及废气检测 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1320-1330.
Yang J L, Dang X Q, Wang H. Response characteristics of Co-ZnO gas-sensing materials to acetone and waste gas detection [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1320-1330.

Co-ZnO 气敏材料对丙酮的响应特性及废气检测

杨佳丽[1,2],党小庆[1*],王 赫[1,2] (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055；2.陕西省环境工程重点实验室,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要：采用水热法制备了 Co 掺杂的 ZnO 气敏材料,研究了不同 Co 掺杂浓度对其气敏性能的影响,并围绕橡胶硫化过程多组分 VOCs 中丙酮的排放特征,探讨气敏材料对其的实时检测以实现吸附系统达标条件下的低成本运行.结果表明,Co-ZnO-2%在 240℃ 下对 260mg/m^3 丙酮的响应值达 1146.8,响应/恢复时间分别为 16s 和 8s,且对丙酮具有良好的选择性、重复性及长期稳定性.将 Co-ZnO-2%应用于吸附净化 VOCs 模拟实验,实验验证其响应值可有效反映吸附剂的穿透与饱和状态.在多组分吸附条件下,将丙酮作为代表性指标,通过引入预警阈值及浓度预测模型 $X_{丙酮}=(Y-16.89)/4.47$ 进行 VOCs 浓度推断,实现了吸附过程的在线检测与排放状态评估.

关键词：丙酮气体传感器；p-n 异质结；气敏性能；吸附
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1320-11

Response characteristics of Co-ZnO gas-sensing materials to acetone and waste gas detection.

YANG Jia-li[1,2], DANG Xiao-qing[1*], WANG He[1,2] (1.School of Environment & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China；2.Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1320~1330

Abstract：Co-doped ZnO gas-sensitive materials were synthesized via a hydrothermal method, and the influence of varying Co doping concentrations on their gas-sensing properties was systematically investigated. Furthermore, focusing on the emission characteristics of acetone within the multi-component VOCs generated during rubber vulcanization, the feasibility of real-time acetone detection using these materials was explored, aiming to enable cost-effective operation of adsorption systems under compliance conditions. The results indicated that the Co-ZnO-2% sensor achieved a high response value of 1146.8 to 260mg/m^3 acetone at 240°C, with rapid response and recovery times of 16s and 8s, respectively. Additionally, it exhibited excellent selectivity, reproducibility, and long-term stability toward acetone. In a simulated VOC adsorption purification experiment, the Co-ZnO-2% sensor was applied, and its response values were demonstrated to effectively indicate both the breakthrough and saturation states of the adsorbent. Under multi-component adsorption conditions, with acetone as a representative indicator, a warning threshold and a concentration prediction model, $X_{acetone}=(Y-16.89)/4.47$, were established to estimate VOC concentrations. This approach successfully realized online monitoring of the adsorption process and evaluation of the emission status.

Key words：acetone gas sensor；p-n heterojunction；gas-sensitive performance；adsorption

挥发性有机物(VOCs)是大气细颗粒物($PM_{2.5}$)及臭氧(O_3)的主要前体物[1-2].橡胶行业是 VOCs 排放的优先管控行业之一,轮胎制造作为橡胶行业一项重要的工业领域,在轮胎硫化过程中会产生低浓度、大风量的复杂废气,主要成分包括烷烃、含氧有机物(OVOCs)以及二硫化碳等[3].在 VOCs 治理技术中,吸附法凭借工艺简单、能耗低、广谱性等优势,在轮胎废气处理中得到广泛应用[4].但是,VOCs 排放过程具有非稳态的特征,其浓度、风量等运行参数随工况动态变化,极易造成对已饱和吸附剂的延迟更换、解吸不充分、成本增加、不满足排放要求等问题[5-6].因此,需要有效的过程控制以延长吸附剂的使用寿命、保证系统的稳定及低成本运行.

要实现上述目标,需要具备响应快速、稳定可靠并低成本的过程检测方法.以典型轮胎硫化车间为例,VOCs 的主要组分为甲基环己烷、环己烷和丙酮.丙酮极性较强,相比于其他两种组分最先穿透[7-8].故将丙酮作为检测的目标污染物,更有助于判断 VOCs

收稿日期：2025-08-20
基金项目：陕西省重点研发计划重点产业创新链(2024SF-ZDCYL-05-06);国机重装重大科技研发项目(2023ZLKY-13);陕西省重点研发计划(2024SF-YBXM-569);陕西省秦创原"科学家+工程师"(2023KXJ-259)
* 责任作者, 教授, dangxq@163.com

废气的排放达标情况,为判断吸附剂的更换周期和实际使用寿命提供依据.目前针对丙酮的检测方法主要有气相色谱法、质谱法、荧光光谱等传统技术,这些方法检测灵敏度高,但仪器昂贵、操作复杂[9]、难以满足工业现场对实时过程监控与动态调控的需求.相比之下,基于金属氧化物基材料的传感器法成本低、操作简单、实时响应迅速,克服了传统检测方法存在的上述缺陷,有巨大的应用潜力[10].因此,开发高质量和高选择性的丙酮传感器,并将其应用于VOCs 吸附处理过程的在线监测中,对于实现污染治理的高效性、实时性与低成本运行具有重要意义.

金属氧化物半导体(MOS)气敏传感器有导电性强、灵敏度高、稳定性好等优点,在工业生产和环境污染检测等领域得到广泛应用[11].ZnO 是一种具有宽禁带的半导体材料,其稳定性好,制备方便,对多种氧化性和还原性气体具有很好的敏感性能[12].但纯 ZnO 也存在选择性差、工作温度高及灵敏度低等问题[13].目前已有许多研究提出构建异质结构可以显著提高 ZnO 基材料的传感性能.钴廉价易得,且 Co 元素常以 Co^{2+}和 Co^{3+}的形式存在于金属氧化物中,Co^{2+}/Co^{3+}系统具有良好的氧化还原活性.通过其催化作用和对晶格的活化作用,能显著提升 ZnO 的气敏性能[14-15].通过制备得到一维棒状的 ZnO 基体,其一维定向生长晶体结构与规整的表面形貌,可减少 Co 元素在制备过程中的团聚现象,使 CoO_x 均匀分散于棒体表面[16-17],能大幅提升材料对丙酮的响应特性.

本文以对丙酮气体检测为目的,通过水热法制备出不同 Co 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒结构,并以上述材料为敏感层制作气体传感器,研究了不同 Co 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒结构传感器的气敏性能,同时分析了掺杂 Co 元素后 ZnO 传感器的气敏增强机理.并将传感器与吸附法净化 VOCs 相结合,通过检测吸附床出口处丙酮浓度的变化,判断废气是否达标排放,旨在为吸附剂再生周期的优化提供依据,从而提升吸附治理系统的智能化和精细化水平.

1　材料与方法

1.1　材料

二水乙酸锌($(CH_3COO)_2Zn·2H_2O$)、硝酸钴六水合物($Co(NO_3)_2·6H_2O$)、环己烷(C_6H_{12})、甲基环己烷(C_7H_{14}),均为分析纯,购自阿拉丁;丙酮(C_3H_6O)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,购自沪试;十六烷基三甲基溴化铵($C_{19}H_{42}BrN$),分析纯,购自源叶;实验用水为去离子水.

1.2　气敏材料制备

通过水热法制备不同 Co 掺杂的 ZnO 气敏材料.首先,在磁力搅拌下将 0.0347g 十六烷基三甲基溴化铵和 1.2gNaOH 加入到 20mL 去离子水中,搅拌至全部溶解.其次,将 0.878g$(CH_3COO)_2Zn·2H_2O$ 和一定量的 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 加入到 20mL 去离子水中,配制 Co/Zn 原子摩尔比分别为 0%、1%、2%、3%、4%的混合溶液,并搅拌 30min.将混合均匀的溶液缓慢加入到上述碱性溶液中,搅拌 30min 后,倒入体积为 100mL 的聚四氟乙烯内衬反应釜中,在 120℃下反应 10h.冷却后得到沉淀物,用去离子水和无水乙醇交替洗涤离心数次,在 60℃的烘箱中干燥 12h.最后将干燥好的产物移至高温马弗炉内,以 15℃/min 的加热速率升温到 400℃后煅烧 2h,得到 ZnO 及不同 Co 掺杂量的 ZnO,用 ZnO 和 Co−ZnO−X%表示.

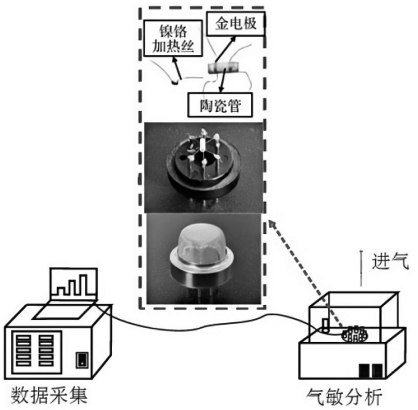


图 1　静态气敏性能测试系统

Fig.1　Static gas sensing performance test system

1.3　气敏材料的表征

使用 X 射线衍射仪(XRD,Panalytical X'pert Pro,Netherlands)分析样品的相结构;使用场发射扫描电子显微镜(FESEM,JEOL JSM−6 490,Japan) 观察微观结构;使用透射电子显微镜(TEM,FEI Talos F200X G2,USA)及高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析样品的形貌尺寸及元素分布,通过处理计算观察到的晶格条纹进一步判断物相组成;使

用 X 射线光电子能谱仪(XPS,Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+,USA)对材料的化学状态进行分析;使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent5800 等离子体发射光谱仪)测定催化剂中钴元素的实际掺杂量;使用氮气吸附-脱附系统(BET, Micromeritics ASAP 2460,USA)测试样品的比表面积和孔径分布.

1.4 气体传感器的制备及测试

以旁热式气敏元件为基础器件制备气体传感器.首先,将带有金电极的陶瓷管通过四个引脚用焊锡焊接到传感器底座上,再将镍铬合金加热丝穿过陶瓷管并焊接在陶瓷管底座上.之后,将制备的样品与适量去离子水研磨形成浆液,用细毛笔将其均匀涂敷在陶瓷管表面并干燥 24 h,随后在电流为 125mA 下通电老化 24h 使其稳定.

气敏性能测试系统示意图如图 1 所示.气体传感器的气敏特性测试在实验室条件下(相对湿度(RH)20%,25℃)由型号 CGS-8 智能气敏分析系统(北京艾立特科技有限公司,中国)进行测量.灵敏度作为体现气敏元件对被测气体的敏感程度的指标,用响应值进行表示.n 型半导体材料气体传感器的响应值(S)为 S=Ra/Rg (Ra:气体传感器在空气中的电阻;Rg:气体传感器在测试 VOCs 气体中的电阻),代表元件的灵敏度.响应/恢复时间是进行气体传感器应用性能的评估的另一重要参数.响应时间被定义为传感器在空气稳定状态下接触目标气体并达到稳定,这个过程中电阻值变化 90%时所消耗的时间;恢复时间被定义为传感器在目标气体稳定状态下接触空气并达到稳定时,传感器的电阻值变化 90%所消耗的时间.

1.5 动态吸附

为评估 Co-ZnO-2%气敏传感器在吸附净化过程中的应用可行性,本研究将静态气敏测试装置与吸附实验平台进行了联通.在空气流量为 3.5L/min、水浴温度为 50℃的条件下,通过注射泵控制气体的浓度,并利用 CGS-8 智能气敏分析系统实时记录传感器的响应值.同时,借助气相色谱仪(GC)同步测定气体浓度.实验系统如图 2 所示.

当出口丙酮浓度升至进口浓度(C_i/C_0)的 5%时,定义为吸附剂开始穿透;当出口丙酮浓度升至进口浓度的 95%时,定义为吸附床达到饱和状态[18-19].

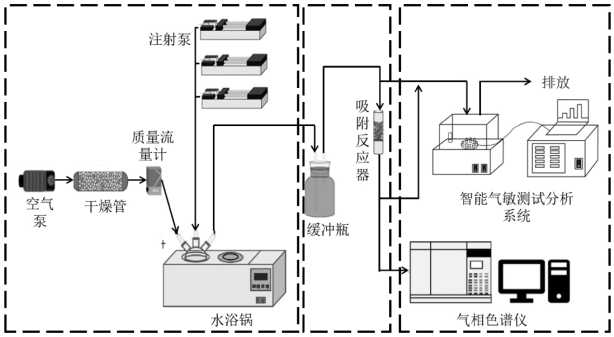


图 2 气敏传感器在吸附丙酮的动态实验系统

Fig.2 Dynamic experimental system diagram of gas-sensitive sensor in adsorption of acetone

2 结果与讨论

2.1 气敏性能测试

2.1.1 工作温度 不同掺杂浓度的气敏材料在不同工作温度(180~340℃)下对 260mg/m^3 丙酮的响应变化趋势如图 3 所示.随着温度的升高,所有传感器的响应值都呈现先增加后减小的趋势.在温度较低时,丙酮分子的扩散性减弱,且处于活性化学状态的分子数较少,丙酮分子的能量不足以克服与氧气反应和表面吸附的活化能垒.随着温度升高,有足够的能量供应以促进丙酮分子超过活化能垒并与表面吸附的氧发生反应,因此响应值逐渐提高到最佳.温度进一步升高时,丙酮分子的解吸速率超过吸附速率,导致传感器的性能显著降低[20-21].

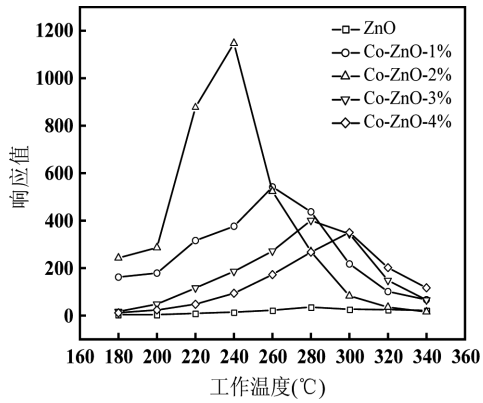


图 3 ZnO 和 Co-ZnO-X%的最佳工作温度

Fig.3 Optimal operating temperature of ZnO and Co-ZnO-X%

由图 3 可知,ZnO 传感器在 280℃下有最高的响应值,为 35.86,Co-ZnO-1%、Co-ZnO-3%、Co-ZnO-4%的最佳工作温度分别为 260, 280, 300℃.而

Co−ZnO−2%在 240℃下对丙酮有最佳的气敏性能,达到 1146.8,相较于 ZnO 传感器其气敏性能提升了 30 倍,且最佳工作温度降低了 40℃.

2.1.2　响应/恢复时间　图 4(a)为 ZnO 和 Co−ZnO−2%在其最佳工作温度下对 260mg/m^3 丙酮的响应曲线,Co−ZnO−2%的响应值最高.图 4(b)显示 Co−ZnO−2%在 240℃下对 260mg/m^3 丙酮的响应/恢复时间为 16s/8s,即可以实现快速响应和稳定的恢复.

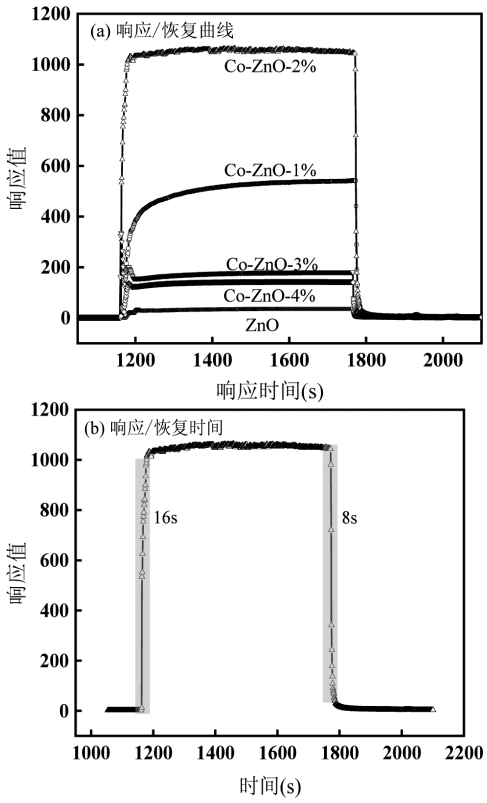


图 4　ZnO 和 Co−ZnO−X%的响应/恢复曲线及时间

Fig.4　Response/recovery curves and times of ZnO and Co−ZnO−X%

(a)响应/恢复曲线; (b)Co−ZnO−2%的响应/恢复时间

2.1.3　检出限　Co−ZnO−2%气体传感器在 240℃下 对 2.6~311mg/m^3 丙酮的动态响应曲线如图 5 所示.Co−ZnO−2%对不同浓度丙酮均有快速响应的特性,且浓度与响应值具有良好的线性关系.随着丙酮浓度的增加,其与吸附在材料表面的负氧离子接触量增多,传感器的灵敏度也随之增大.其对 2.6mg/m^3 丙酮的响应达到 11.93 ,说明 Co−ZnO−2%具有较低的检测限.

2.1.4　选择性　将气体传感器对半钢轮胎硫化车间特征组分的响应情况进行了对比,结果如图 6 所示.在被测气体浓度均为 260mg/m^3 时,Co−ZnO−2%气体传感器对 3 种 VOCs 的响应均有显著提高,且对丙酮的响应比对其他气体的响应高约 23~46 倍,表明其对丙酮具有良好的选择性,对其他气体的干扰有较强的抵抗性.

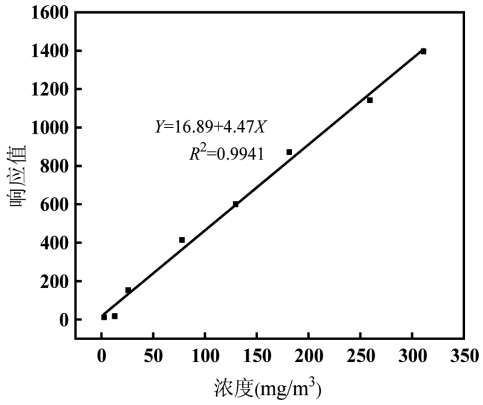


图 5　Co−ZnO−2%灵敏度曲线的拟合

Fig.5　Fitted curves of sensitivity for Co−ZnO−2%

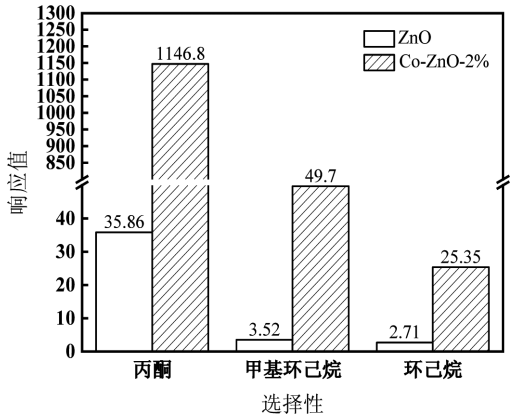


图 6　Co−ZnO−2%的选择性

Fig.6　Selectivity of Co−ZnO−2%

2.1.5　重复性和长期稳定性　在 240℃下进行了 Co−ZnO−2%传感器对 260mg/m^3 丙酮 5 个循环的连续测试,结果如图 7(a)所示.Co−ZnO−2%传感器对丙酮具有高度的可重复性,并且可以实现快速响应和稳定恢复.

图 7(b)为 Co−ZnO−2%气体传感器的长期稳定性测试结果.每隔 1d 在其最佳工作温度下对 260mg/m^3 的丙酮进行测试,持续进行 45d.在 35d 之前,响应值未出现明显变化,基本保持一致,说明传感器具有出色的稳定性,35d 后逐渐出现衰减,衰减程度最大为 36.78%.与不同丙酮气敏传感器的性能相比,Co−ZnO−2%表现出优异的性能.不同丙酮气敏传感器的

性能对比如表 1 所示,Co−ZnO 的最佳工作温度稍高于其他丙酮气敏传感器,但其响应值表现优异,均优于表中的气敏材料.以上结果表明,Co 的掺杂增强了 ZnO 对丙酮的气敏传感性能,包括优异的灵敏度、低检测线、快速的响应/恢复时间、良好的选择性和长期稳定性.

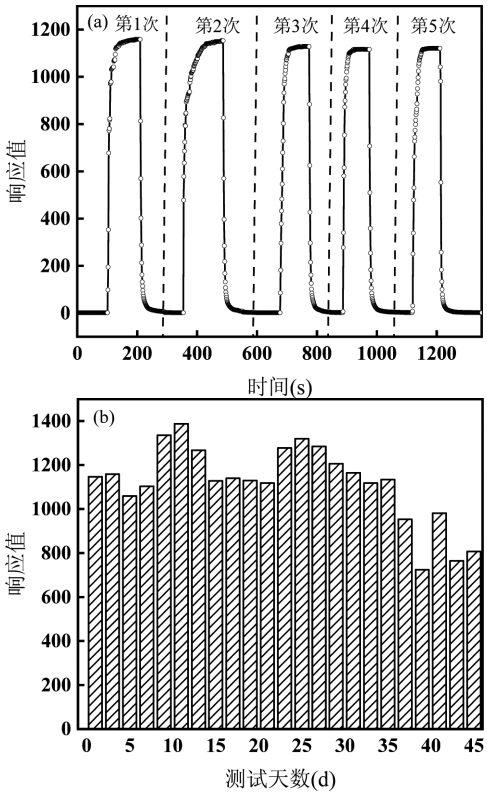


图 7 Co−ZnO−2%的重复性及长期稳定性

Fig.7 Repeatability and long−term stability of Co−ZnO−2%

(a)重复性; (b)长期稳定性

表 1 不同丙酮气敏传感器的性能对比

Table 1 Performance comparison of different acetone gas sensors

气敏传感器	最佳工作温度(℃)	响应值	参考文献
Co−ZnO	240	1146.8	本研究
Mo_3−ZnO	225	31.45	[22]
$ZnCo_2O_4$/rGO/Ag	160	38.5	[23]
Au−$ZnFe_2O_4$	225	92.4	[24]
Co_3O_4/In_2O_3	175	226.1	[25]
SnO_2−CeO_2	100	1.72	[26]

2.2 气敏材料的表征分析

图 8(a)~(b)为 ZnO 的 SEM 图片,ZnO 呈现为纳米棒状结构且表面光滑.图 8(c)~(f)为 Co−ZnO−2%样品的 SEM 和 TEM 图片,经 Co 掺杂后的 ZnO 仍为棒状结构,整体形貌未发生大的改变,Co_3O_4 以小颗粒形式分散在 ZnO 表面.由图 8(f)的 TEM 照片可见,Co−ZnO−2%的晶格结构对应 XRD 图谱中 ZnO(101)晶面和 Co_3O_4(220)晶面,说明合成的气敏材料 Co−ZnO−2%的结晶度较高,并且 ZnO 与 Co_3O_4 界面连接紧密,证实了 p−n 异质结的形成.此外, 图 8(g)~(j)为 Co−ZnO−2%的 EDS 图谱,证明了 O、Co、Zn 元素的均匀分布.

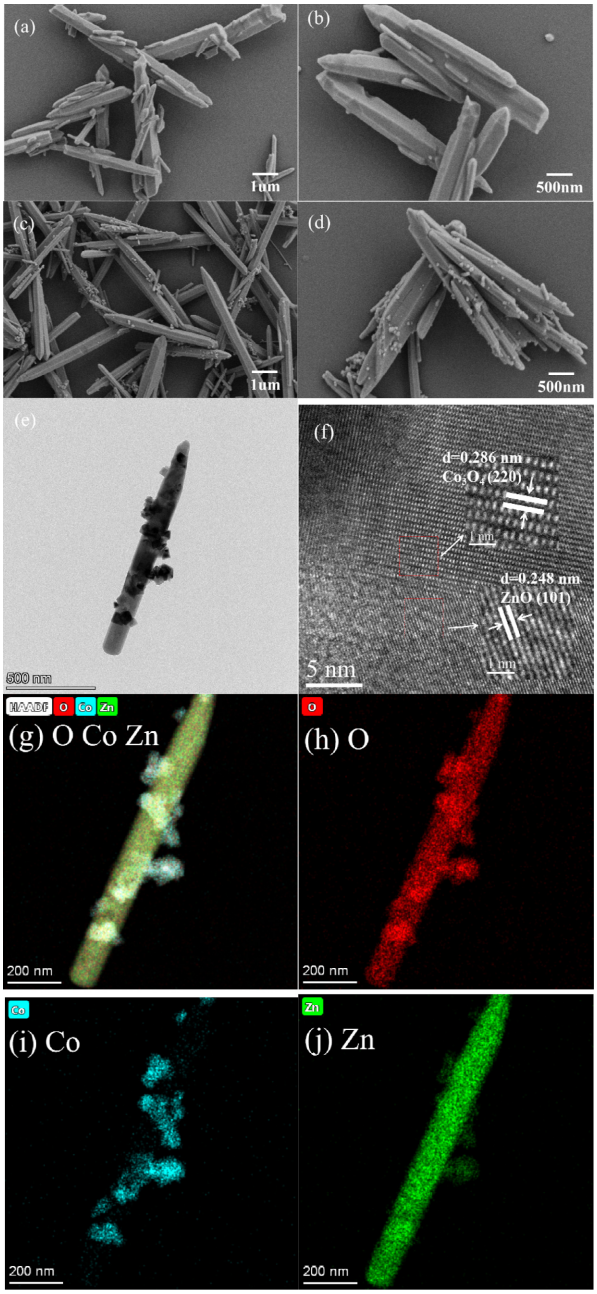


图 8 ZnO、Co−ZnO−2%的 SEM 图像和 TEM 图像

Fig.8 SEM and TEM images of ZnO and Co−ZnO−2%

(a~b) ZnO 的 SEM 图; (c~f) Co−ZnO−2%的 SEM 图、TEM 图及高分辨 TEM 图; (g~j) Co−ZnO−2%的 EDS 图谱

X 射线衍射(XRD)表征结果如图 9 所示.结果表明,不同 Co 掺杂量的 Co−ZnO 材料的衍射峰位置基本一致,Co 掺杂并未改变 ZnO 的晶体结构,材料的特征峰均符合 ZnO 的六方纤锌矿结构(pdf:99−0111),具有良好的结晶度.Co−ZnO−X%未观察到与 Co 相关的特征峰,这可能是因为材料中 Co 元素的浓度较低且分散较为均匀,达不到检测限[27].同时由 ICP−OES 得到 Co−ZnO−2%中Co的质量百分比为1.464%,与目标掺杂比例一致,证实钴元素已成功掺杂入 ZnO 且含量较低.此外,Co−ZnO−X%的峰强度有不同程度的衰减,这可能是因为 Co 离子进入 ZnO 晶格,引起局部结构变化,导致晶面的有序度下降,影响了 X 射线的衍射强度[28].

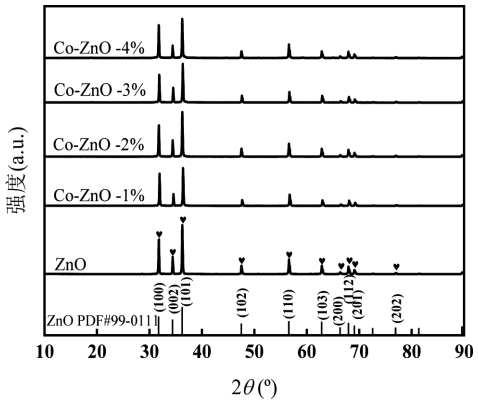


图 9　ZnO 和 Co−ZnO−X%的 XRD 图谱

Fig.9　XRD patterns of ZnO and Co−ZnO−X%

ZnO 和 Co−ZnO−2%比表面积及孔径分析结果如图 10 所示.ZnO 和 Co−ZnO−2%的 BET 图均为Ⅳ型(Brunauer Deming Deming Teller(BDDT)分类)等温线,说明材料以介孔为主,同时兼具一定的微孔特征[29].ZnO 和 Co−ZnO−2%的比表面积分别为 3.84、7.75m^2/g,掺杂改性增大了材料的比表面积,使其能更有效地与目标气体相互作用,从而提高材料的气敏性能[30].由 BJH 孔径分布图可知 ZnO 和 Co−ZnO−2%的平均孔径分别为 30.08, 22.42nm,样品主要由微介孔组成,均具有多孔结构.

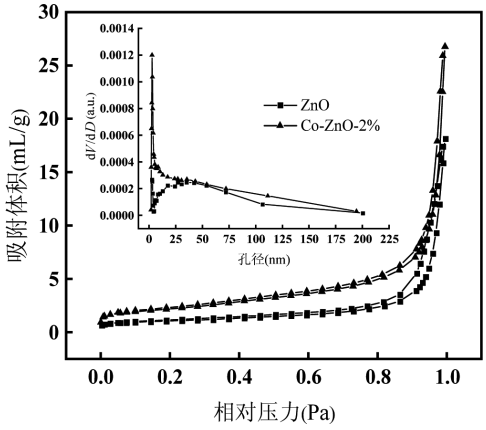
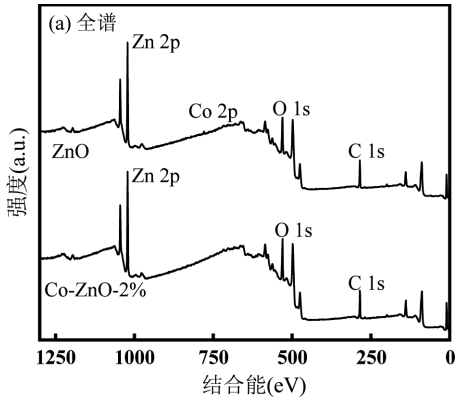
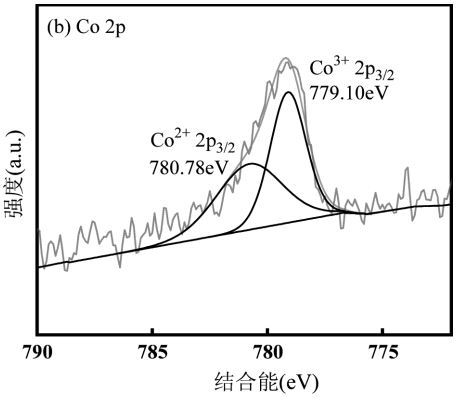


图 10　ZnO 和 Co−ZnO−2%的 N_2 吸脱附曲线及孔径分布

Fig.10　N_2 adsorption−desorption isotherms and pore size distribution of ZnO and Co−ZnO−2%

图 11(a)表明,材料由 Zn、Co、O 组成,且未观察到杂质峰.图 11(b)~(d)分别为 Co2p、Zn2p、O1s 的高分辨率光谱.Co−ZnO−2%的 Co2p 拟合曲线卷积成 2 个峰,分别位于 779.10 和 780.78eV,对应于 $Co^{3+}2p_{3/2}$ 和 $Co^{2+}2p_{3/2}$,证明材料中存在 Co^{3+}和 Co^{2+}.Zn2p 的分峰图谱显示 Co−ZnO−2% 有 2 个以 1021.72eV 和 1044.69eV 为中心的峰 (图 11(c)),与 ZnO 的峰相比(1021.82eV 和 1044.79eV),峰发生了轻微的负偏移,这可以归因于 Co_3O_4−ZnO 异质结的形成并发生了电荷载流子转移[31-32].此外,从 O1s 图谱(图 11(d))可见,530.28eV 和 530.29eV 处显示 2 个峰对应 ZnO 的晶格氧,531.97eV 和 532.06eV 处显示 2 个峰对应 ZnO 的氧空位.ZnO 和 Co−ZnO−2%的氧空位含量分别为 42.89% 和 35.12%,即掺杂后材料的氧空位含量减少,可能是由于纳米颗粒团聚堵塞了缺陷位点所致[33].这表明钴掺杂引入的非氧空位效应(如活性位点、电子结构调控等)可能是性能提升的主要原因.





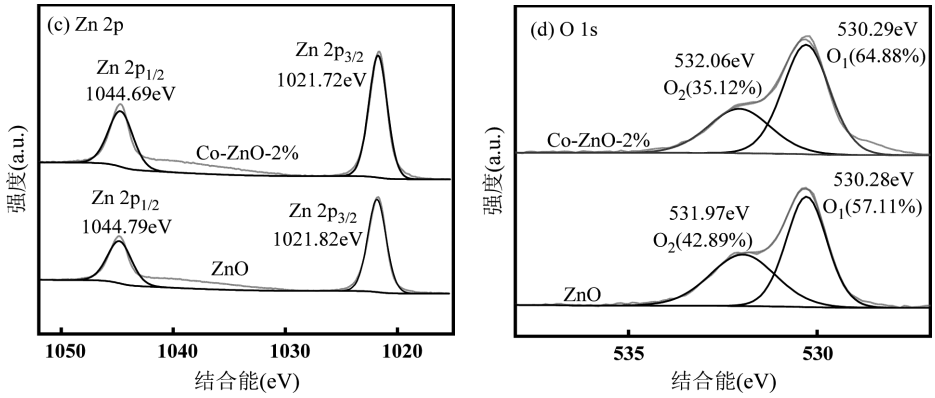
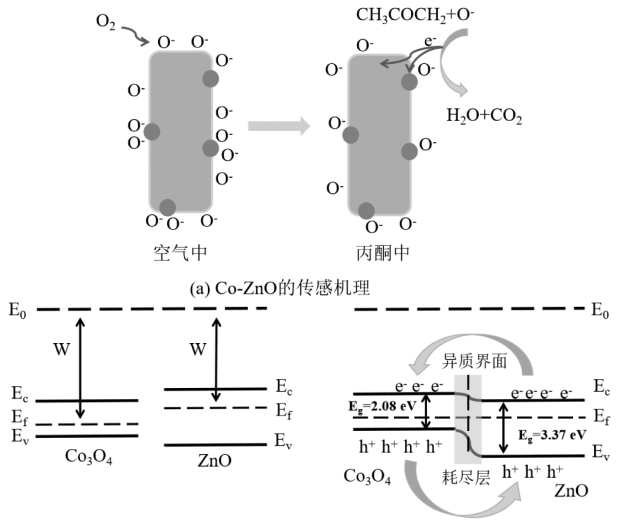


图 11 ZnO 和 Co−ZnO−2%的 XPS 图谱

Fig.11 XPS spectra of ZnO and Co−ZnO−2%

2.3 气敏元件工作机理分析



(b) Co-ZnO费米能级平衡前后能带结构示意

图 12 传感机理示意

Fig.12 Schematic diagram of sensing mechanism

ZnO 是典型的 n 型半导体材料,具有较高的电子迁移率和较低的电子浓度,其表面容易吸附氧分子并形成氧离子(O_2^-、O^-或 O^{2-})[34].如图 12(a)所示,当 ZnO 暴露在空气中时,氧分子从 ZnO 的导带中捕获电子,使表面形成电子耗尽层,此时材料的导电性降低.当目标气体丙酮引入时,丙酮分子与表面吸附的氧离子反应,释放出电子并将它们填充回 ZnO 的导带中,进而提升了材料的导电性[35].而 Co_3O_4 是一种 p 型半导体材料,具有与 ZnO 互补的电子特性.Co_3O_4 的催化和高氧吸附特性也是复合材料提高气体灵敏度的主要原因[36].由于 Co^{3+}的电子密度相对较低,对氧气有较强的吸附能力,被吸附的氧分子获取 Co_3O_4 的电子形成氧离子,增加了材料表面活性氧物种的数量,为丙酮的氧化反应提供了更多活性位点,促进了氧化还原反应.从已有结果可以看到,基于 Co−ZnO 的传感器表现出 n 型响应,表明灵敏度主要由 ZnO 的电子浓度的变化控制.此外,在两者形成的异质结界面中会产生载流子浓度梯度,如图 12(b).电子从 ZnO 向 Co_3O_4 扩散,空穴则从 Co_3O_4 向 ZnO 扩散,载流子转移会导致异质结界面的能带弯曲,直到系统达到费米能级均衡在非均匀区域形成更宽的电子和空穴的耗尽层[37-38],使得材料的导电性显著降低,进一步提高了复合材料的气敏性能.

2.4 Co−ZnO−2%气体传感器在吸附净化 VOCs 的模拟应用

2.4.1 单组分动态吸附 图 13 为丙酮穿透曲线与灵敏度曲线对比.丙酮气体初始浓度为 260mg/m^3,随着吸附时间的延长,穿透值逐渐升高,传感器的响应值随之同步上升,且二者的趋势保持高度的一致性.在 10min 时,C_i/C_0 达到 6.62%,代表吸附剂开始穿透,此时传感器的响应值为 77.60;在 80min 时,C_i/C_0 达到 97.87%,代表已吸附饱和,此时响应值为 1105.98.吸附过程中的数值均满足上述所建立的线性关系,证明传感器能有效地指示吸附剂的穿透情况及饱和程度.

2.4.2 双组分动态吸附 如图 14(a)所示,在 10min 时丙酮的 C_i/C_0 达到 7.69%开始穿透,而后浓度快速上升,且穿透曲线在 70~170min 出现较明显的“驼峰”,这是由于丙酮和环己烷在活性炭上出现竞争吸附,丙酮相较于环己烷为弱吸附质,因此环己烷取代了丙酮原先占据的吸附位点,丙酮从活性炭上脱附,导致浓度上升,出现“驼峰”[39-40],而后丙酮浓度逐渐稳定,达到吸附平衡.环己烷在 50min 时 C_i/C_0 达到

7.86%开始穿透,并在 250min 达到吸附平衡.在混合气体吸附过程中,传感器的响应趋势仍随丙酮的浓度变化,对环己烷的响应不明显.由图 14(b)可以看出,丙酮与甲基环己烷的混合气体在吸附过程中出现了与图 14(a)相似的结果,丙酮与甲基环己烷分别在 10,70min 开始穿透,丙酮被取代后出现明显的“驼峰”,且传感器的响应趋势仍随丙酮的浓度变化.因此,可以将丙酮作为混合 VOCs 监测的指标,利用传感器响应变化的趋势,间接评估废气的达标情况和吸附剂的使用状态.

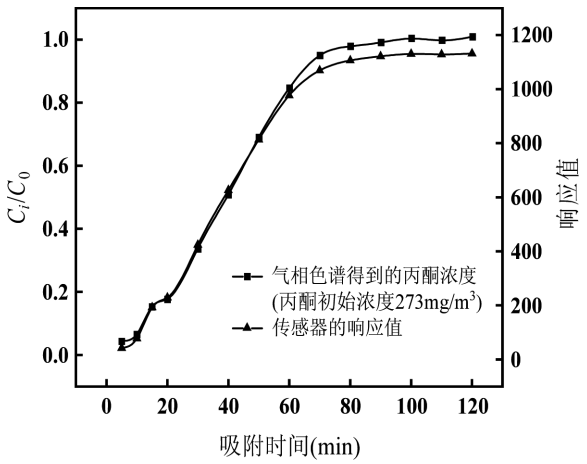


图 13　丙酮穿透曲线与灵敏度曲线对比

Fig.13　Comparison of breakthrough curves and sensitivity curves for acetone

2.4.3　三组分动态吸附　图 15 展示了丙酮、环己烷、甲基环己烷按质量浓度比为 1:2:2 混合后,在活性炭吸附过程中的穿透曲线与灵敏度曲线的对比.丙酮在 5min 时开始穿透,出口浓度快速上升.环己烷在 15min 时穿透,丙酮与环己烷在浓度达到最高点后逐渐下降,随后趋于稳定并出现“驼峰”现象,且丙酮相较于环己烷更早地出现了“驼峰”.而甲基环己烷的浓度则呈现均匀上升的趋势,当达到接近初始浓度的水平后逐渐趋于平稳.这一现象表明,在活性炭上,这 3 种 VOCs 组分之间存在着竞争吸附的现象.但在竞争吸附过程中,传感器的变化仍与丙酮的出口浓度变化一致,因此,可通过传感器的响应值,间接评估废气是否达标排放以及吸附剂的使用状态.

为了实现提前预警,本文将排放限值的 90%设定为预警阈值.即在出口处丙酮占比为 20%的情况下,当出口丙酮浓度达到预警阈值的 20%时,此时可判断总 VOCs 排放浓度已超出排放限值.因此,通过单一传感器实时检测丙酮,可在穿透初期实现超标预警.通过前期浓度梯度实验,建立了传感器响应值与丙酮浓度之间的线性关系,如图 5 所示:

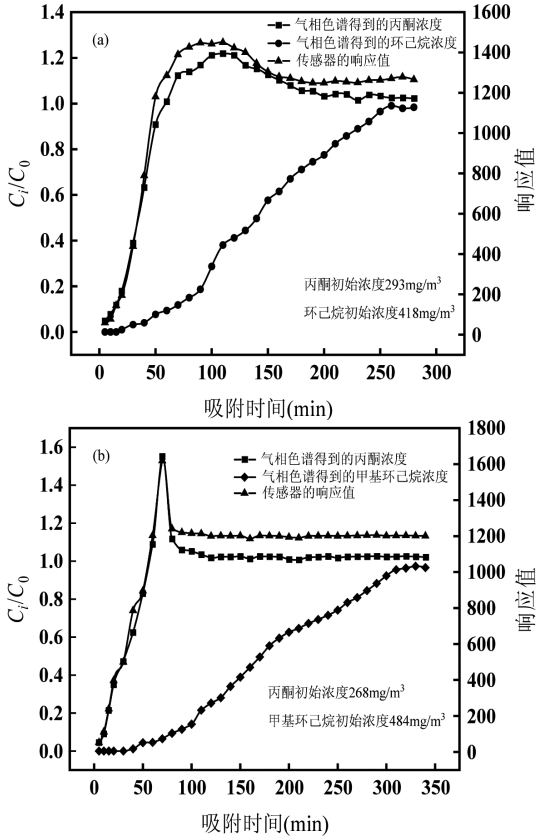


图 14　双组分穿透曲线与灵敏度曲线对比

Fig.14　Comparison of breakthrough curves and sensitivity curves for binary components

(a)丙酮与环己烷; (b)丙酮与甲基环己烷

$$Y = 16.89 + 4.47X \qquad R^2 = 0.9941 \tag{1}$$

式中:Y 为传感器的响应值;X 为丙酮的浓度,mg/m^3.则判断是否达标的理论模型为:

$$X_{丙酮} = \frac{(Y - 16.89)}{4.47} \tag{2}$$

式中:Y 为传感器的响应值;$X_{丙酮}$为通过响应值计算的出口处的丙酮浓度,mg/m^3.

由图 16 可见,在吸附时间为 5min 时,传感器检测到的丙酮浓度已达到 10.09mg/m^3,超过预警值,提示丙酮已发生穿透,VOCs 浓度超过预警阈值.为量化评估传感器在实际应用中的准确性,将传感器测得的丙酮浓度与气相色谱的测量结果进行了对比,

如图 17 所示.所有数据点均分布在 $Y=X$ 理想曲线附近,显示出良好的相关性,且通过计算得到二者在整个穿透曲线过程中的均方根误差(RMSE)为 7.92mg/m^3,这充分验证了此传感器具有良好的测量精度和可靠性.

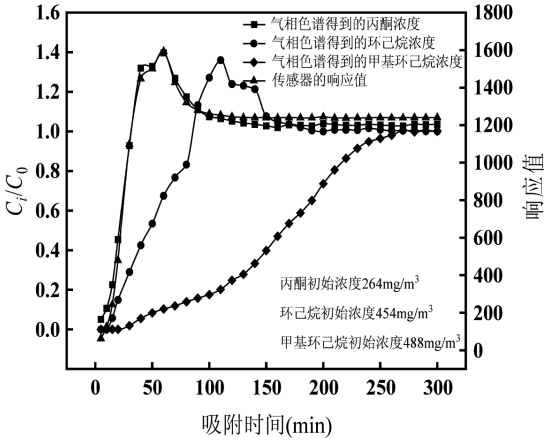


图 15 三组分穿透曲线与灵敏度曲线对比

Fig.15 Comparison of breakthrough curves and sensitivity curves for ternary components

此外,采用传感器对吸附净化过程中的丙酮组分进行在线检测,并通过丙酮进出口浓度计算吸附效率,可辅助判断活性炭的吸附状态与再生周期,有效避免过早或过迟再生,既保障了净化效率,也实现了达标条件下的低成本运行.在固定床吸附工艺中,通常以吸附效率下降至约 90%作为判断标准,认为吸附剂已基本失效.如图 16 所示,当丙酮进口浓度为 273mg/m^3,在 15min 时,吸附效率已下降到 81.46%,此时活性炭需要再生或更换.

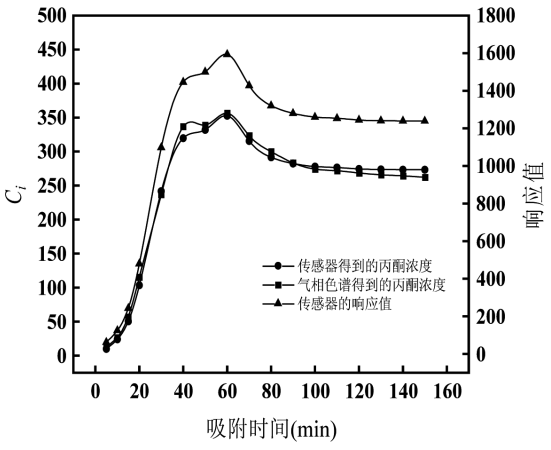


图 16 通过传感器得到的丙酮浓度曲线

Fig.16 Acetone concentration curve detected by sensor

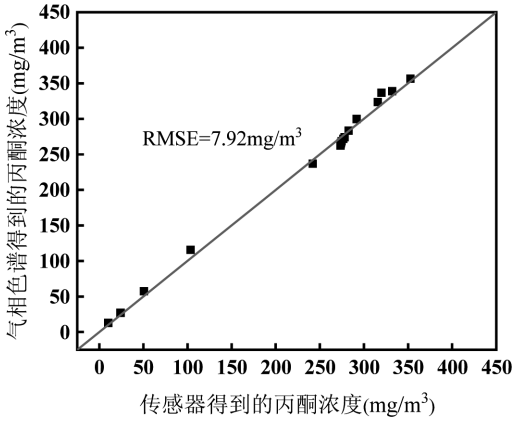


图 17 传感器测量值与气相色谱测量值的相关性对比

Fig.17 Correlation comparison of measured values based on sensor and gas chromatography

3 结论

3.1 通过水热法合成了不同 Co 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒结构,Co−ZnO−2%传感器在 240 ℃下对 260mg/m^3 丙酮的响应值达 1146.8,是纯 ZnO 的约 30 倍,且响应/恢复时间短,表现出优异的气敏性能.

3.2 表征结果显示 Co 掺杂后的 ZnO 仍为棒状结构,Co_3O_4 以小颗粒形式分散在 ZnO 表面,且 Co_3O 与 ZnO 纳米棒界面结合紧密,这种独特的复合形貌有利于增大材料的比表面积.

3.3 将传感器应用于吸附净化 VOCs 系统,在多组分 VOCs 条件下,其响应值能同步反映丙酮的吸附穿透过程.将丙酮作为混合气体吸附中的代表性监测指标,通过引入预警阈值及浓度预测模型 $X_{丙酮}=(Y-16.89)/4.47$ 进行 VOCs 浓度推断,可作为 VOCs 排放是否达标及吸附剂更换周期的辅助判断依据.

参考文献:

[1] 蔡晓倩,杨 宏,刘雪婷,等.西北典型炼化园区 VOCs 浓度特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4152−4162.
Cai X Q, Yang H, Liu X T, et al. Characteristics and source analysis of VOCs concentration in a typical petrochemical parks in Northwest China [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4152−4162.

[2] 徐遵主,熊红红,张宇威,等.江苏省典型工业源挥发性有机物排污特征与减排潜力分析 [J]. 环境工程学报, 2024,18(2):547−559.
Xu Z Z, Xiong H H, Zhang Y W, et al. Emission characteristics and emission reduction potential of volatile organic compounds from typical industrial sources in Jiangsu Province [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024,18(2):547−559.

[3] 董 静,李顺姬,党小庆,等.关中地区典型行业 VOCs 排放源成分谱及环境影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):619−628.

Dong J, Li S J, Dang X Q, et al. Source composition spectrum and environmental impact of VOCs emission from typical industries in Guanzhong Region [J]. China Environmental Science, 2025,45(2): 619−628.

[4] 王　博.橡胶行业挥发性有机废气处理工艺综述 [J]. 橡塑技术与装备, 2020,46(11):36−39.
Wang B. Summarization of volatile organic waste gas treatment process in rubber industry [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2020,46(11):36−39.

[5] 王士满,郑召双,张　宇.活性炭吸附在塑料行业有机废气治理中的实际应用 [J]. 山东化工, 2025,54(13):169−171,176.
Wang S M, Zheng Z S, Zhang Y, et al. The practical application of activated carbon adsorption in the treatment of organic waste gas in the plastic industry [J]. Shandong Chemical Industry, 2025,54(13): 169−171,176.

[6] 党小庆,王　琪,曹　利,等.吸附法净化工业 VOCs 的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2021,15(11):3479−3492.
Dang X Q, Wang Q, Cao L, et al. Research progress on purification of VOCs in industrial gas by adsorption [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021,15(11):3479−3492.

[7] 王海林,辛国兴,朱立敏,等.典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境影响 [J]. 环境科学, 2021,42(11):5193−5200.
Wang H L, Xin G X, Zhu L M, et al. Emission characteristics and environment impacts of VOCs from typical rubber manufacture [J]. Environmental Science, 2021,42(11):5193−5200.

[8] 白红祥,魏　巍,王雅婷,等.基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征 [J]. 环境科学, 2019,40(7):2994−3000.
Bai H X, Wei W, Wang Y T, et al. Characteristics of VOCs emitted from the rubber tire manufacturing industry based on the inverse−dispersion calculation method [J]. Environmental Science, 2019,40(7): 2994−3000.

[9] Guo J, Li Y W, Jiang B, et al. Xylene gas sensing properties of hydrothermal synthesized SnO_2−Co_3O_4 microstructure [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020,310:127780.

[10] 焦思琪,吕帅帅,张　骋,等.金属氧化物基丙酮气体传感器研究进展 [J]. 微纳电子技术, 2023,60(11):1715−1727.
Jiao S Q, Lü S S, Zhang C, et al. Research progress of metal oxide−based acetone gas sensors [J]. Micronanoelectronic Technology, 2023, 60(11):1715−1727.

[11] Liu K, Ma C, Ye G Y, et al. Advances in metal oxide semiconductor gas sensors for trace gas detection: From material fundamentals to device engineering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025: 183053.

[12] Zhang Y H, Liu Y C, Liu J L, et al. Anti−humidity and high sensitivity sensor for detecting acetone with Ce−ZnO nanosheets [J]. Ceramics International, 2024,50(17):29787−29798.

[13] 赵慧怡,刘雪梅,韦启铭,等.ZnO−NiO 纳米纤维的丙酮气敏性能研究 [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2023,48(5):1237−1246.
Zhao H Y, Liu X M, Wei Q M, et al. Acetone gas−sensitive properties of ZnO−NiO nanofibers [J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2023,48(5):1237−1246.

[14] 陶国清,程知萱,张　丹,等.双金属 MOF 衍生的 Co 掺杂氧化锌多孔材料制备及其气敏性能 [J]. 功能材料, 2020,51(9): 9185−9192.
Tao G Q, Cheng Z X, Zhang D, et al. Preparation and gas sensing properties of Co−doped ZnO porous materials derived by bimetal MOF [J]. Journal of Functional Materials, 2020,51(9): 9185−9192.

[15] Begi A N, Hussain S, Liu M, et al. Highly sensitive SnO_2/Co_3O_4 nanocomposite materials for H_2S gas sensor application [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Korea), 2025.

[16] Li Z N, Li Y, Song G L, et al. Enhanced triethylamine sensing performance of Co−doped ZnO nanorods prepared using a solvothermal method [J]. Transactions of Materials Research, 2025,1 (4):100080.

[17] 王潇璇,卢文栋,徐春祥.一维 ZnO 核壳结构的精准构建和光电功能 [J]. 发光学报, 2025,46(3):383−398.
Wang X X, Lu W D, Xu C X. Precise preparation and optoelectronic function of one−dimensional ZnO core−shell structure [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2025,46(3):383−398.

[18] Zhang H, Yang Z, Cao E, et al. Direct activation and hydrophobic modification of biomass−derived hierarchical porous carbon for toluene adsorption under high humidity [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,490:151817.

[19] Wang Y C, Yang L, Liu J, et al. In situ dual−utilize of $ZnCl_2$for preparation of ZIF−8functionalized biomass−based porous carbon for adsorption removal of volatile organic compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,500:157540.

[20] Xiao J, Diao K D, Zheng Z, et al. MOF−derived porous ZnO/Co_3O_4nanocomposites for high performance acetone gas sensing [J]. Journal of Materials Science. Materials in Electronics, 2018,29(10): 8535−8546.

[21] Yang W, Fang B J, Xiao X, et al. Hierarchical core−shell heterostructures of α−MoO_3 nanorods@NiO nanosheets for significant detection of ethyl acetate vapor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022,358:131457.

[22] 罗翠线,李　奇,黄玉蓉,等.基于钼掺杂氧化锌微米花的高灵敏和快响应丙酮气体传感器研究 [J]. 传感技术学报, 2024,37(7):1126−1134.
Luo C X, Li Q, Huang Y R, et al. High sensitivity and fast response acetone gas sensor based on molybdenum doped zinc oxide micron flower [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2024,37(7): 1126−1134.

[23] Ebrahimifar M, Kazeminezhad I. Enhanced acetone gas sensor based on $ZnCo_2O_4$/rGO/Ag composite: morphology and concentration effects [J]. Materials Science & Engineering. B, Solid−state Materials for Advanced Technology, 2025,322:118587.

[24] Liu W L, Yang Z W, Zhang H, et al. Au−functionalized $ZnFe_2O_4$ spheres for acetone sensors with high response and low detection limit [J]. Vacuum, 2025,238:114315.

[25] Liu N, Bu W Y, Zhou Y, et al. Hetero−interface enabled highly responsive acetone gas sensor based on MOF−derived Co_3O_4/In_2O_3 composite [J]. Vacuum, 2025,233:113974.

[26] Juang F R, Tsai M C. Development of an acetone gas sensor based on SnO_2−CeO_2 nanostructures with enhanced sensitivity at low temperature [J]. Materials Science & Engineering. B, Solid−State Materials for Advanced Technology, 2025,321:118494.

[27] Wang L, Huang H L, Zhang D D, et al. Highly sensitive triethylamine

sensors enabled by Co_3O_4/ZnO p−n heterojunctions [J]. Applied Surface Science, 2025,699:163092.

[28] Yin X T, Zhou W D, Dastan D V, et al. Selectivity sensing response of ZnO−xCo_3O_4 based sensor to CO against CH_4 [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022,149:106883.

[29] Zhou Y T, Jia X H, Qiao L, et al. Highly sensitive and moisture resistance ethanol gas sensor based on ZIF−8derived ZnO@C−ZIF composite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025,444:138481.

[30] 杨俊超,潘 勇,秦墨林,等.金属氧化物半导体气敏传感器研究进展 [J]. 化学传感器, 2022,42(2):10−18.
Yang J C, Pan Y, Qin M L, et al. Research progress of metal oxide semiconductor gas sensor [J]. Chemical Sensors, 2022,42(2):10−18.

[31] Cheng Q L, Wang X D, Huang D D, et al. Highly sensitive and fast response acetone gas sensor based on Co_3O_4−ZnO heterojunction assembled by porous nanoflowers [J]. Journal of Materials Science. Materials in Electronics, 2023,34(2):128.

[32] Cao G L, Hui G Z, Liu Y. Enhancing toluene gas sensing performance using Co_3O_4/ZnO hollow porous flower−like material [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2024,180:108549.

[33] Wan Y Z, Liu Y P, Huang Y X, et al. Realizing fast response speed and enhanced selectivity for ethanol gas sensors with Au modified NiO/ZnO heterostructures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025,444:138521.

[34] Zhu M C, Chen G L, Song K, et al. Dual−selectivity and high−sensitivity sensor for dibutylamine and diisopropylamine detection using ZnO nanoparticles with tetragonal dipyramidal morphology [J]. Applied Surface Science, 2025,701:163322.

[35] Chen M, Li X, Li Y X, et al. MOF−derived Co_3O_4 nanoparticles over direct grown ZnO nanoflower on ceramic for CO sensor with high selectivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024,401:134951.

[36] Wang G D, Chen T Y, Guo L L, et al. Chemiresistive n−butanol gas sensors based on Co_3O_4@ZnO hollow−sphere−array thin films prepared by template−assisted magnetron sputtering [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024,413:135862.

[37] Mo Y F, Shi F, Qin S W, et al. Facile fabrication of mesoporous hierarchical Co−doped ZnO for highly sensitive ethanol detection [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019,58(19):8061−8071.

[38] Dhariwal N, Yadav P, Panda S, et al. Highly sensitive and selective room temperature triethylamine gas sensor based on novel BiOCl/ZnO heterojunction [J]. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 2025:167086.

[39] 寇永康,党小庆,曹 利,等.氧化镁掺杂改性活性炭的制备及其对彩板印刷 VOCs 废气的吸附性能及机理 [J]. 环境工程学报, 2024, 18(6):1559−1569.
Kou Y K, Dang X Q, Cao L, et al. Preparation of magnesium oxide doped modified activated carbon and its adsorption properties and mechanism toward color plates printing VOCs [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024,18(6):1559−1569.

[40] Guo J X, He S L, Liu X X, et al. Hydrophobic modification of walnut shell biomass−derived porous carbon for the adsorption of VOCs at high humidity [J]. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 2024,488:150792.

作者简介：杨佳丽(2001−),女,四川眉山人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事大气污染控制的研究.18828359573@163.com.