

# 用于丙酮传感的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>异质结构复合材料

郝静怡

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年3月23日; 录用日期: 2026年4月29日; 发布日期: 2026年5月11日

## 摘要

随着工业化的快速发展和人们健康意识的提升, 对有害气体进行高灵敏度、快速响应的检测需求日益迫切。丙酮作为一种典型的挥发性有机化合物, 不仅是重要的工业溶剂, 其浓度水平更可作为糖尿病等疾病的呼气生物标志物, 尤其在糖尿病患者呼出气体中, 丙酮的诊断阈值仅为1.8 ppm, 远高于健康人群。因此, 开发能够在低浓度(亚ppm级)下对丙酮进行快速、准确检测的高性能气体传感器, 对于环境监测与早期无创疾病诊断具有重要的现实意义。金属氧化物半导体(MOS)气体传感器因其结构简单、成本低廉等优势被广泛应用, 然而仍然存在一些问题如工作温度高、选择性差及检测限较高等。针对上述问题, 本研究以典型n型半导体三氧化钨(WO<sub>3</sub>)为基础, 通过引入二维材料石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)构建异质结构, 旨在提升其对丙酮的气敏性能。优化后的材料具有高响应、更低的工作温度、更短的响应时间并且对丙酮具有更好的选择性, 证明了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>在丙酮传感方面的巨大潜力。

## 关键词

丙酮检测, 二维材料, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, 异质结

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> Heterostructure Composite for Acetone Sensing

Jingyi Hao

College of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: March 23, 2026; accepted: April 29, 2026; published: May 11, 2026

## Abstract

With the rapid development of industrialization and growing public health awareness, there is an increasingly urgent need for highly sensitive and rapid detection of harmful gases. As a typical volatile organic compound, acetone is not only an important industrial solvent, but its concentration levels

can also serve as a breath biomarker for diseases such as diabetes. In particular, the diagnostic threshold for acetone in the exhaled breath of diabetic patients is only 1.8 ppm, which is significantly higher than that in healthy individuals. Therefore, the development of high-performance gas sensors capable of rapidly and accurately detecting acetone at low concentrations (sub-ppm levels) holds significant practical importance for environmental monitoring and early, non-invasive disease diagnosis. Metal-oxide-semiconductor (MOS) gas sensors are widely used due to their simple structure and low cost; however, they still suffer from issues such as high operating temperatures, poor selectivity, and high detection limits. To address these issues, this study utilized the typical n-type semiconductor tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) as a base and constructed a heterostructure by introducing the two-dimensional material graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ), aiming to enhance its gas-sensing performance for acetone. The optimized material exhibits high responsivity, a lower operating temperature, a shorter response time, and improved selectivity toward acetone, demonstrating the significant potential of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  for acetone sensing.

## Keywords

Acetone Detection, Two-Dimensional Materials,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$ , Heterojunction

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

挥发性有机化合物(VOCs)广泛存在于人类生产生活的方方面面中,对环境 and 人类健康构成潜在威胁。对人体呼出的 VOCs 进行检测,以其无创、无痛、快速、经济等优点,已成为现代医学诊断领域的重要研究课题。丙酮是一种重要的工业溶剂,因其高挥发性和易燃性被广泛应用于制药和农药生产。此外,丙酮浓度可以作为许多疾病的生物标志物,包括人类 1 型糖尿病和肺癌[1][2]。然而,基于丙酮的气体传感依旧面临着挑战,主要是由于呼出的挥发性有机化合物的超低浓度(亚 ppm 水平)和复杂的组成[3][4]。这强调了开发具有特殊灵敏度,优越选择性和快速响应动力学的气体传感器的迫切需要,以便在呼吸分析中实现可靠的丙酮定量。

近年来,基于金属氧化物半导体(MOS)的气体传感器在气体检测领域的应用日益广泛,主要得益于其体积小、成本低、制备工艺简单及操作便捷等优势。在各种 MOS 材料中,  $\text{WO}_3$  是一种典型的 n 型半导体(禁带宽度约 2.6 eV),具有丰富的晶体结构[5]。 $\text{WO}_3$  具有高熔点、良好的化学稳定性和显著的耐腐蚀性,使其对  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和丙酮等有毒气体的检测特别有效[6][7]。然而,原始的  $\text{WO}_3$  有时不能满足目前严格的丙酮检测标准,特别是当涉及到低检测限和高选择性等要求,所以经常需要通过形貌调控、元素掺杂、贵金属修饰及异质结构筑等策略进一步提升其气敏性能[8]-[10]。

与此同时,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  作为一种新型二维材料,表现出优异的热稳定性,使其成为一种有希望改善高温下传感性能的添加剂。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  是一种无金属层状二维共轭聚合物,具有优异的氧吸附能力。此外,通过超声剥离大块  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  可以很容易地制备单层或多层  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片的禁带宽度约为 2.7 eV [11],与块状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  不同,剥离的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的载流子迁移率随着厚度的减小而增强,纳米片结构不仅缩短了电荷迁移途径,而且抑制了体内重组[12]。这种性质使得  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片和金属氧化物更容易结合起来形成复合材料。基于此,本论文以采用典型的 n 型金属氧化物半导体材料  $\text{WO}_3$  作为研究对象,利用二维材料  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{WO}_3$  复合形成异质结构,并研究其气敏性能与气敏机理。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

本研究所有的化学物质, 包括氯化钨( $\text{WCl}_6$ , RG, >99.5%)、乙醇( $\text{AR} \geq 99.7\%$ )、尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ )均无需进一步纯化。

### 2.2. 样品制备

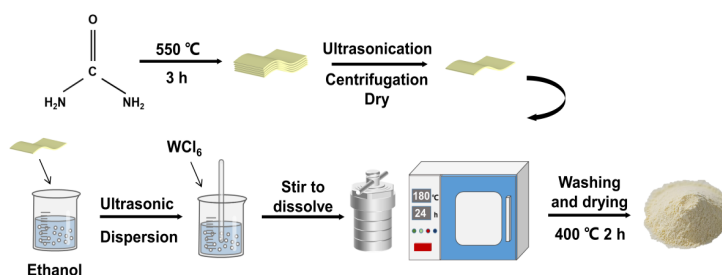


Figure 1. Flowchart for the preparation of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  composites

图 1.  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料制备流程图

图 1 展示了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  以及  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  的制备过程。首先进行  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品的制备, 取一定量的尿素在管式炉中以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率条件下升温至  $550^\circ\text{C}$ , 保持该温度煅烧 3 h, 冷却至室温后, 最终获得块状黄色  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末。随后取 15 mg 上述产物加入到 15 mL 异丙醇溶剂中, 于室温下进行持续 4 h 的超声剥离处理(超声功率 300 W, 频率 40 kHz)。通过离心分离及  $60^\circ\text{C}$  恒温干燥 8 h 后, 成功制备出单层或多层的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片材料。

接着进行  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  样品的制备。首先将 60 mL 乙醇和一定量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末在 100 mL 烧杯中混合, 然后将悬浮液超声处理 10 min。随后将 0.43 g  $\text{WCl}_6$  均匀分散在悬浮液中, 形成黄色透明溶液, 连续搅拌 1 h, 溶液变为蓝色。然后将得到的蓝色溶液置于 100 ml 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中, 在  $180^\circ\text{C}$  下保持 24 h。待到时间后自然冷却, 去除上清液, 得到的蓝色沉淀物分别用去离子水和无水乙醇清洗 5 次以上, 离心后的沉淀物在  $70^\circ\text{C}$  下干燥 10 h。最后将得到的产物在马弗炉中在  $400^\circ\text{C}$  下以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率煅烧 2 h, 冷却至室温后收集得到淡黄色粉末状的  $\text{WO}_3$  材料。通过调整  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  悬浮液的浓度, 成功合成了含不同  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量百分比(1、2 和 3 wt%)的复合材料。所得样品分别标记为 1 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 、2 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  和 3 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 。

### 2.3. 传感器元件的制备

气敏传感元件由氧化铝基板、叉指电极和传感材料组成, 叉指电极以在指状或梳状的周期性模式排列在氧化铝基板上。具体制备步骤如下: 首先将制备好的粉末材料放入玛瑙研钵中, 进行充分的研磨, 获得成分均匀的细粉。随后按粉末与乙醇质量比 4:1 的比例加入乙醇, 使其分散成均匀的糊状物, 然后用小刷子蘸取浆糊将其均匀涂在平坦的带有 Au 电极的氧化铝基板的正面。接着将制备好的传感器放入  $60^\circ\text{C}$  的烘箱干燥以蒸发剩余的乙醇溶液, 形成敏感膜, 完成气体传感元件的制作。制作完成的传感器经过 12 h 老化后方可开始测试。

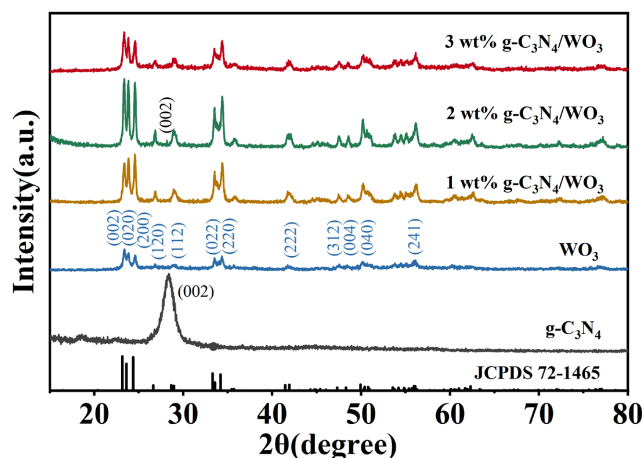
### 2.4. 气敏测试系统

气体的检测主要是由传感元器件、气敏测试系统、加热系统以及数据收集系统完成的, 各部分协同工作, 以实现高效、准确的气敏分析。制备的传感器采用 CGS-MT 智能气体分析系统(北京中聚高科技有

限公司), 使用静态注射法进行评估测试。

### 3. 材料的表征

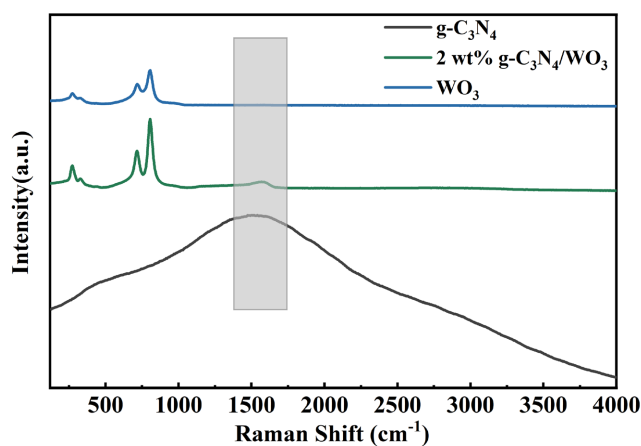
#### 3.1. X 射线衍射(XRD)表征分析



**Figure 2.** XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, and composites doped with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different mass fractions  
**图 2.** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、WO<sub>3</sub> 以及掺杂不同质量百分比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合材料的 XRD 图谱

图 2 展示了所有样品的 XRD 衍射图谱, 其中 27.7° 处出现的明显衍射峰对应于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(002)晶面, 该峰由层间共轭芳香环的堆叠结构所致。不同掺杂比例(0 wt%、1 wt%、2 wt%和 3 wt%)的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料 XRD 图谱与 WO<sub>3</sub> 标准衍射卡片(JCPDS NO. 72-1465)高度一致。23.1°、23.6°、24.3°、26.8°、28.9°、33.5°、34.3°、41.7°、47.4°、48.4°、50.3°和 56.2°的衍射峰分别对应于 WO<sub>3</sub> 的(002)、(020)、(200)、(120)、(112)、(022)、(220)、(222)、(312)、(004)、(040)和(241)晶面。此外, 相比纯 WO<sub>3</sub>, 其它三个 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料中除了指向 WO<sub>3</sub> 的衍射峰外, 在 2θ 角为 27.7° 处均出现了衍射峰, 对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(002)晶面。除此之外并未观察到杂质峰。证明了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料的成功合成。

#### 3.2. 拉曼(Raman)表征分析

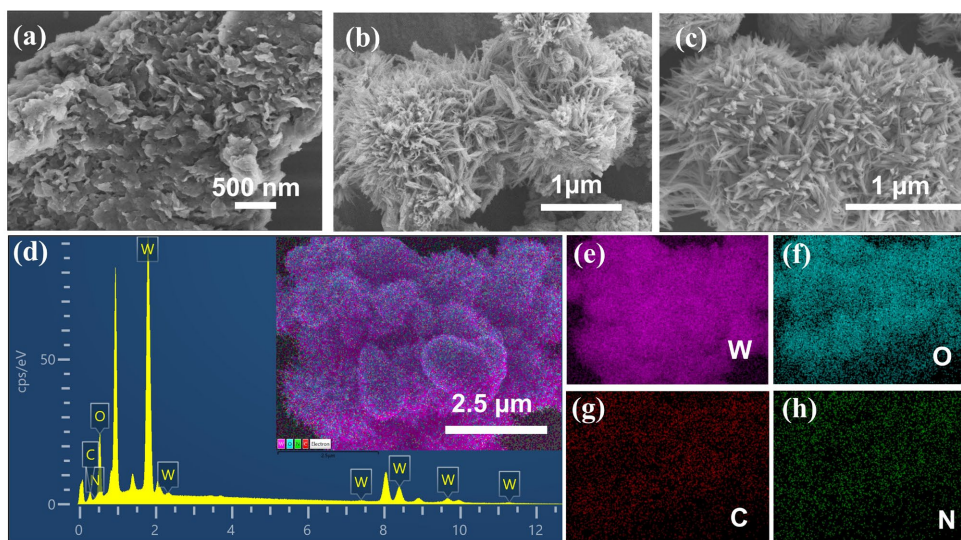


**Figure 3.** Raman spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, and 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>  
**图 3.** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、WO<sub>3</sub> 及 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 的拉曼光谱

接着对材料进行了拉曼测试, 图 3 分别是  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{WO}_3$  及 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合样品的拉曼光谱。在  $\text{WO}_3$  光谱中,  $272.74\text{ cm}^{-1}$  和  $716.59\text{ cm}^{-1}$  的峰值归因于 W-O-W 键的弯曲振动, 而  $803.64\text{ cm}^{-1}$  的峰值则对应于 W-O 键的伸缩振动[13]。对于纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $1516.17\text{ cm}^{-1}$  处的峰值源于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中三亚吡啶环单元 C=N 伸缩振动, 是该材料石墨相结构的特征拉曼响应。在 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料的特征模式中,  $\text{WO}_3$  峰值出现在  $271.66\text{ cm}^{-1}$ 、 $715.52\text{ cm}^{-1}$  和  $804.72\text{ cm}^{-1}$  处, 同时清晰观测到  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的特征峰, 两种材料特征峰在复合物拉曼光谱中的共存, 证实了  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料的成功形成。值得注意的是,  $\text{WO}_3$  峰位的位移表明两种材料存在显著的界面接触, 暗示形成了促进有效载流子传输的异质结。

### 3.3. 扫描电镜(SEM)表征分析

图 4 展示了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、原始  $\text{WO}_3$  以及 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料的扫描电子显微镜图像。图 4(a)中可见  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  呈现簇状且褶皱的纳米片结构。图 4(b)显示原始  $\text{WO}_3$  具有海胆状纳米球微观结构, 直径约  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。如图 4(c)所示, 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料保留了海胆状微纳结构, 其中  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片部分附着于  $\text{WO}_3$  表面, 相比单一的  $\text{WO}_3$  纳米球, 其表面更加粗糙, 表面缺陷的存在可以增多气体的传递通道, 有利于气体进入与材料发生反应, 进而提高气敏性能。此外, 图 4(d)~(h)是能量分散 X 射线光谱(EDS)元素映射图像, 显示 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  样品中 W、O、C、N 元素分布均匀, 证实本研究采用的溶剂热法能有效将  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  掺杂到  $\text{WO}_3$  纳米球中。



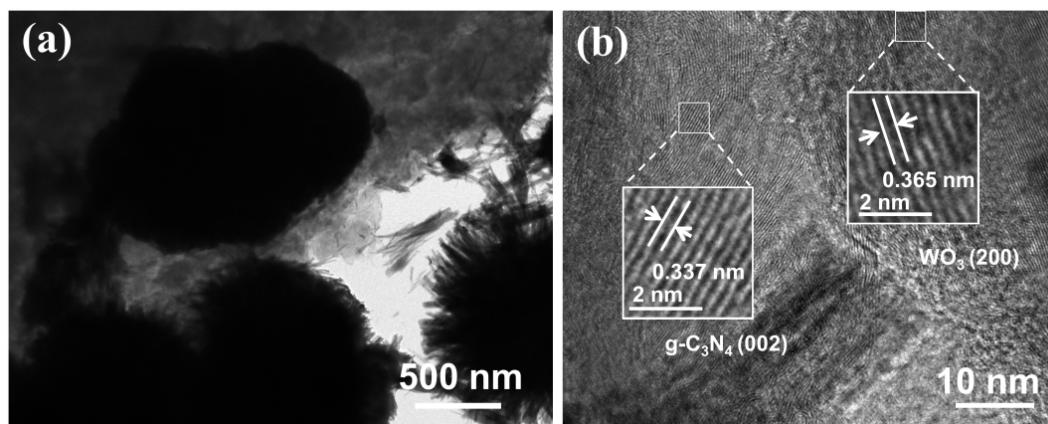
**Figure 4.** (a) SEM images of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{WO}_3$ , and (c) 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ; (d)~(h) EDS spectra and elemental mapping of 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

**图 4.** (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{WO}_3$  和 (c) 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  的 SEM 图像; (d)~(h) 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  的 EDS 光谱和元素映射图

### 3.4. 透射电镜(TEM)表征分析

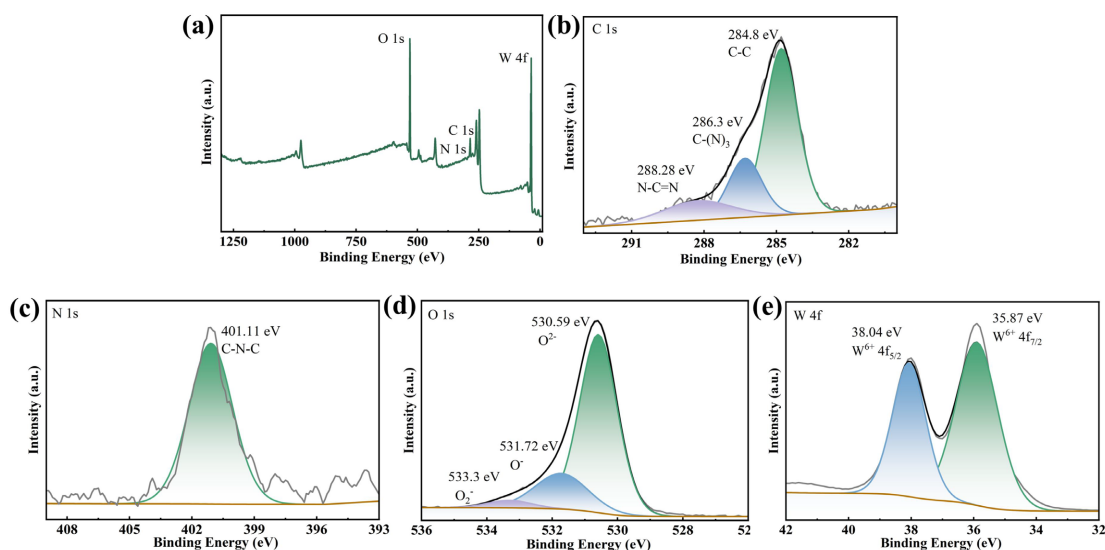
通过透射电子显微镜进一步观察 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料样品的形态特征。如图 5(a)所示, TEM 图像证实了样品的三维结构, 并且可以看出通过该方法制备出的材料是由纳米棒堆积而来, 这一发现与 SEM 结果一致, 进一步验证了材料的成功制备。此外, 图 5(b)展示了 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料的高分辨率透射电子显微镜图像。图中可以清晰地观察到两种均匀的晶格条纹: 其中图像右侧晶面间距  $d = 0.365\text{ nm}$  的条纹对应于  $\text{WO}_3$  的(200)晶面, 而图像左侧  $d = 0.337\text{ nm}$  的晶面间距与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的(002)晶面高度吻

合。TEM 图像表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{WO}_3$  在晶体界面处成功形成了异质结。异质结的形成有助于调节材料的电子结构和能带结构，从而提高其性能。



**Figure 5.** (a) TEM image of 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  and (b) HRTEM image  
**图 5.** (a) 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  的 TEM 和 (b) HRTEM 图像

### 3.5. X 射线光电电子能谱(XPS)表征分析



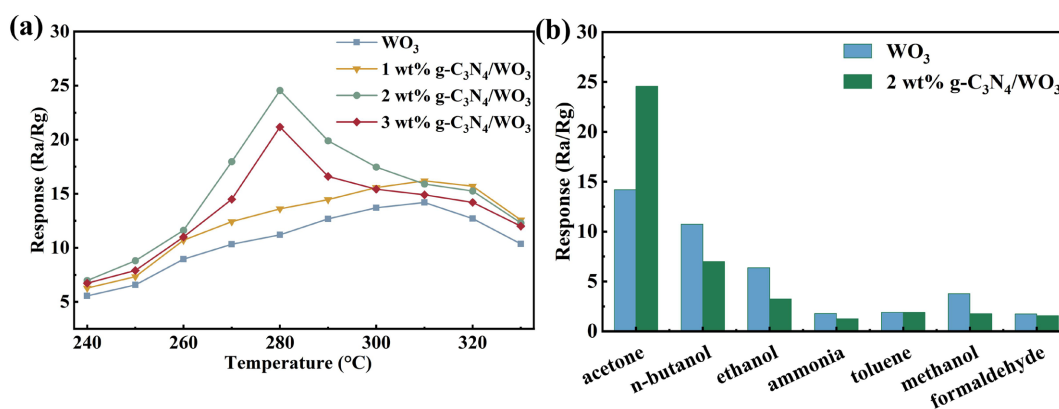
**Figure 6.** XPS spectra of 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ : (a) full survey spectrum; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) W 4f  
**图 6.** 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  的 XPS 能谱图: (a) 总谱图; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) W 4f

通过 X 射线电子能谱对元素的电子态和结合能进行了进一步分析。图 6(a) 的 XPS 全谱扫描显示了 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  体系中含有 C、N、O 和 W 四个元素，没有出现明显的杂质峰，说明样品纯度较高。高分辨率 C 1s 谱图(图 6(b))呈现三个特征峰，分别位于 284.8 eV、286.3 eV 和 288.28 eV，对应  $sp^2$  杂化 C-C 键、C-(N)<sub>3</sub> 基团及 N-C=N 键构型[14]。图 6(c) 所示的 N 1s 谱中 401.11 eV 处的峰值对应 C-N-C 键的主峰。随后通过 O 1s 谱分析 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合样品的氧含量。如图 6(d) 所示，复合材料的 O 1s 能谱通过三个组分拟合：分别为 530.59 eV (晶格氧， $O_L$ )、531.72 eV (空位氧， $O_V$ )和 533.3 eV (化学吸附氧， $O_C$ )。通常认为  $O_L$  不具反应性且不参与气体传感反应，而  $O_V$  与氧空位及间隙氧相关，可促进气体脱附 -

吸附过程,  $O_C$  则代表材料表面化学吸附的氧物种。2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  中拥有丰富的  $O_V$  和  $O_C$  物种, 有效增强了表面氧的化学吸附, 从而促进了传感层与丙酮分子间的反应。此外, 图 6(e) 的  $W 4f$  谱显示出清晰的自旋轨道分裂双峰, 其中结合能位于 35.87 eV 的峰归属于  $W 4f_{7/2}$  轨道, 位于 38.04 eV 的峰归属于  $W 4f_{5/2}$  轨道[15]。这与  $WO_3$  中  $W^{6+}$  离子的标准值吻合良好, 即  $WO_3$  的主体晶格结构在复合过程中得到了良好保持。自旋轨道分裂时,  $W 4f_{5/2}$  能级与  $W 4f_{7/2}$  能级的结合能差约为 2.17 eV, 与文献报道一致。

#### 4. 气敏性能测试

为评估气敏材料的气敏性能, 通过 CGS-MT 智能气体分析系统对  $WO_3$ 、1 wt%、2 wt% 和 3 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  四个材料进行测试。传感器的响应度  $Res$  定义为  $Res = R_a/R_g$ , 其中  $R_g$  为目标气体注入后稳定瞬态电阻曲线中的电阻值,  $R_a$  为目标气体注入前的电阻值。传感器的电阻值在响应过程(目标气体注入后)和恢复过程(目标气体释放后)中达到 90% 变化量所需的时间, 分别用响应时间( $T_{res}$ )和恢复时间( $T_{rec}$ )表示。



**Figure 7.** (a) Response of  $WO_3$ -based sensors to 100 ppm acetone at different operating temperatures; (b) Response of  $WO_3$  and 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  sensors to 100 ppm acetone and other interfering gases

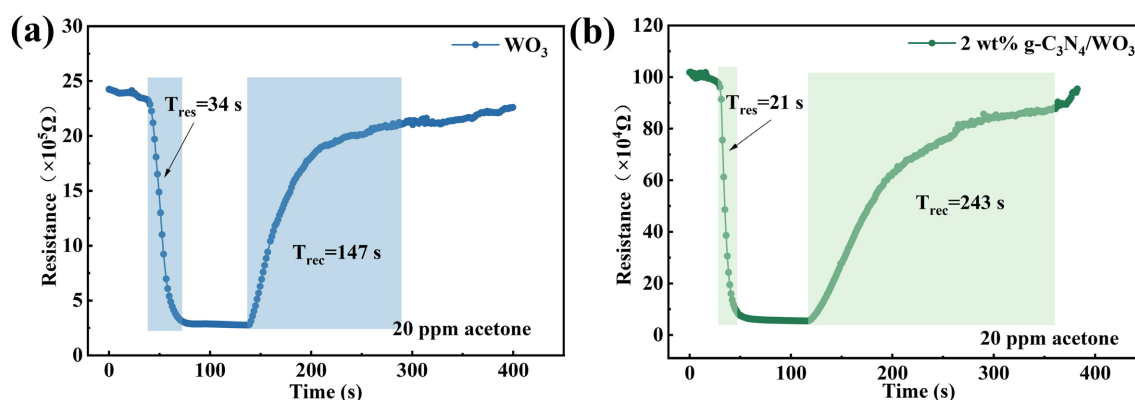
**图 7.** (a) 不同工作温度下  $WO_3$  基传感器对 100 ppm 丙酮的响应; (b)  $WO_3$  和 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  传感器对 100 ppm 丙酮和其他干扰气体的响应

由于工作温度直接控制着敏感材料对目标气体的反应强度, 显著影响电子迁移率并对材料气敏性能产生重要影响, 因此确定最佳工作温度对于气体传感器至关重要。图 7(a)展示了四种传感器在不同工作温度下对 100 ppm 丙酮的响应变化。随着温度升高, 传感器响应呈现出规律性变化趋势。在所有测试温度中, 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  传感器均表现出最高的响应值, 并在 280°C 达到峰值(24.55), 该温度被确定为后续测试的最佳工作温度。值得注意的是, 该传感器在比纯  $WO_3$  低 30°C 的工作温度下, 响应值约为后者的两倍, 这证实了  $g-C_3N_4$  的引入既能增强对丙酮的响应能力, 又可降低系统能耗。

选择性是实际传感器应用的另一个关键因素。系统评估了  $WO_3$  和 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  传感器 280°C 下对 100 ppm 丙酮、甲醇、乙醇、正丁醇、甲苯、氨和甲醛的灵敏度。如图 7(b)所示, 原始  $WO_3$  除对丙酮外, 对乙醇、正丁醇和甲醇也表现出可测响应; 而 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  传感器对丙酮的响应增强了 73%, 同时抑制了对干扰气体的响应。计算得出  $WO_3$  与 2 wt%  $g-C_3N_4/WO_3$  传感器的选择性系数值( $Res_{acetone}/Res_{ethanol}$ )分别为 2.27 和 7.6, 表明后者对丙酮具有更好的选择性。由此可见,  $g-C_3N_4/WO_3$  有望成为丙酮蒸气选择性检测的理想传感材料。

气体传感器的响应/恢复时间直接决定信号实时性能, 更短的响应时间可在连续监测过程中实现准确稳定的电阻信号输出, 从而提升传感器稳定性和可靠性。如图 8(a)、图 8(b)所示, 当暴露于丙酮气体时, 传感器电阻急剧下降, 随后在重新暴露于空气时逐渐恢复至基线水平。图 8(a)、图 8(b)分别展示了原始

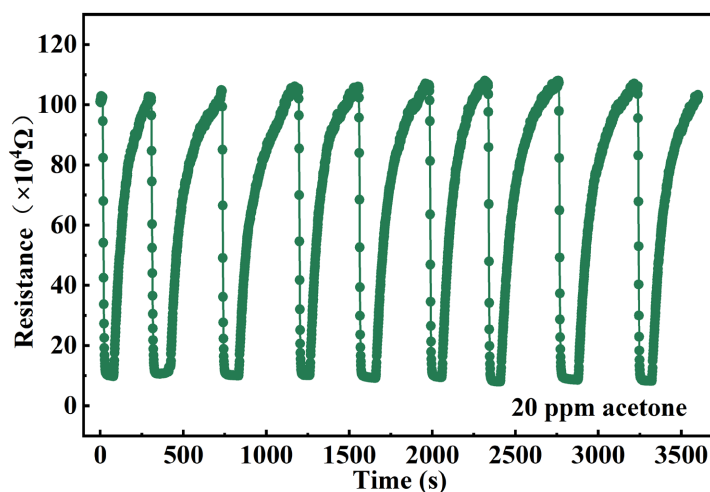
WO<sub>3</sub> 纳米球与 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料在各自最佳工作温度下对 20 ppm 的丙酮响应/恢复曲线，二者的响应/恢复分别为 34 s/187 s 和 21 s/243 s。由于丙酮分子的解吸速度较慢，传感器的恢复时间明显长于响应时间。前述分析表明，引入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 促进复合材料异质结的形成。这种结构改性在显著提升复合材料内载流子迁移率的同时，也增加了氧空位浓度。协同效应提供了丰富的吸附位点，从而诱导与目标气体分子更强的化学吸附作用。这些改变使气体传感反应中响应值更高、响应时间更短，但同时也导致气体分子吸附过于牢固，需要更高能量或更长时间才能脱附。



**Figure 8.** (a) Response recovery curve of pure WO<sub>3</sub> at 310°C for 20 ppm acetone; (b) Response recovery curve of 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> at 280°C for 20 ppm acetone

**图 8.** (a) 纯 WO<sub>3</sub> 在 310°C 对 20 ppm 丙酮的响应恢复曲线; (b) 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 在 280°C 下对 20 ppm 丙酮的响应恢复曲线

传感器的重复性是评价其实际应用可行性的另一项核心指标，良好的重复性能够避免因测试周期内响应性能波动导致的检测误差，重复性测试如图 9 所示，在 280°C 的最佳工作温度下，对 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料传感器进行连续多次 20 ppm 丙酮气体暴露 - 恢复循环测试，观察发现，多次循环过程中，传感器的响应/恢复曲线形态保持高度一致，且响应幅度波动控制在 5% 以内，表明该复合材料传感器具有出色的测量重复性。



**Figure 9.** Repeatability testing of a 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> composite at 280°C using 20 ppm acetone

**图 9.** 2 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料在 280°C 下对 20 ppm 丙酮的重复性测试

## 5. 气敏机理分析

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  基气体传感器的气体传感机制被广泛认为是基于氧气在传感器表面吸附/脱附引起的电阻变化[16]。当  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  在适当工作温度下暴露于空气中时, 氧分子吸附于其表面, 导带电子被  $\text{O}_2$  捕获形成负氧物种( $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}^-$ 和  $\text{O}^{2-}$ )。这些反应形成厚电子耗尽区, 导致传感器电阻升高。当  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  传感器暴露于目标气体时, 丙酮分子吸附于材料表面, 并被氧自由基氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。根据上述分析, 在  $280^\circ\text{C}$  下,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  中吸附的主导氧自由基为  $\text{O}^-$ 。因此, 电子被释放回材料的导带, 显著提高载流子浓度并缩小电子耗尽层。这降低了材料电阻, 最终产生传感响应信号。一旦传感器暴露于空气环境中, 氧气吸收反应将再次增加电阻值, 直至建立新的平衡状态。

值得注意的是,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合结构形成 n-n 异质结, 提高了丙酮的传感性能。由于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的功函数( $\Phi = 4.3 \text{ eV}$ )小于  $\text{WO}_3$  的功函数( $\Phi = 4.8 \text{ eV}$ ) [17],  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中的电子在与  $\text{WO}_3$  接触后迁移到  $\text{WO}_3$ , 直到费米能级稳定。在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  一侧形成电子耗尽层, 而在  $\text{WO}_3$  一侧引入电子积累层。因此, 在堆积层进一步增加了界面处的势垒, 从而增强了氧吸附和脱附过程中的电阻变化。这大大提高了传感器的响应特性。此外,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的高载流子迁移率促进了载流子在复合材料内部的迁移, 改变了复合材料的表面孔隙特征, 从而提高了复合材料的气敏性能。

## 6. 结论

本研究成功制备了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、纯  $\text{WO}_3$  和不同质量百分比  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  掺杂  $\text{WO}_3$  的复合纳米材料, 并制成了可用于丙酮气体检测的  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  基丙酮传感器, 通过 XRD、SEM、Raman、XPS 等多种手段深入研究了材料的结构和形貌, 深入探讨了气敏性能, 并对其可能的气敏机理进行了分析。结果表明,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在纳米复合材料中的最佳质量分数为 2 wt%, 且传感器在  $280^\circ\text{C}$  时达到峰值性能, 最佳工作温度比纯  $\text{WO}_3$  降低了  $30^\circ\text{C}$ 。另外, 与纯  $\text{WO}_3$  相比, 2 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  纳米复合传感器对 20 ppm 丙酮的响应值更高 (11.87), 是纯  $\text{WO}_3$  的 1.7 倍。响应时间由 34 s 降低到了 21 s。另外,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  复合材料对丙酮具有更好的选择性以及优秀的重复性, 有望成为丙酮蒸气选择性检测的理想传感材料。

## 基金项目

感谢天津市自然科学基金(项目编号: 25JCZDJC00430)的资助。

## 参考文献

- [1] Jia, Q., Ji, H., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, X. and Jin, Z. (2014) Rapid and Selective Detection of Acetone Using Hierarchical ZnO Gas Sensor for Hazardous Odor Markers Application. *Journal of Hazardous Materials*, **276**, 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.044>
- [2] Wang, H., Wei, X., Wu, Y., Zhang, B., Chen, Q., Fu, W., et al. (2023) A Combined Screening Study for Evaluating the Potential of Exhaled Acetone, Isoprene, and Nitric Oxide as Biomarkers of Lung Cancer. *RSC Advances*, **13**, 31835-31843. <https://doi.org/10.1039/d3ra04522f>
- [3] Afreen, S. and Zhu, J. (2019) Rethinking EBAD: Evolution of Smart Noninvasive Detection of Diabetes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **118**, 477-487. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.011>
- [4] Wang, T., Zhang, S., Yu, Q., Wang, S., Sun, P., Lu, H., et al. (2018) Novel Self-Assembly Route Assisted Ultra-Fast Trace Volatile Organic Compounds Gas Sensing Based on Three-Dimensional Opal Microspheres Composites for Diabetes Diagnosis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 32913-32921. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13010>
- [5] Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A. and Kalantar-Zadeh, K. (2011) Nanostructured Tungsten Oxide—Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, **21**, 2175-2196. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- [6] Zhou, C., Zhang, H., Liu, S., Cao, H., Jia, X., Jia, J., et al. (2023)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  Quantum Dots Supported on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocages for Acetone Detection at Room Temperature. *ACS Applied Nano Materials*, **6**, 23313-23323.

- <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c04668>
- [7] Liu, X., Han, J., Qiao, X., Cai, H., Zhao, Y., Zhang, Z., *et al.* (2024) Bimetallic Au and Pd Nanoparticles Modified WO<sub>3</sub> Nanosheets for Enhancing the Sensitivity and Selectivity of Formaldehyde Assessment in Aquatic Products. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 22155-22165. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02211>
- [8] Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., *et al.* (2019) Advances in Designs and Mechanisms of Semiconducting Metal Oxide Nanostructures for High-Precision Gas Sensors Operated at Room Temperature. *Materials Horizons*, **6**, 470-506. <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>
- [9] Qin, Q., Li, A., Fan, Y. and Zhang, X. (2022) A ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> N-N Heterojunction and Au Loading Synergistically Improve the Sensing Performance of Acetone. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 5663-5672. <https://doi.org/10.1039/d2qi01517j>
- [10] Yan, S., Song, W., Wu, D., Jin, S., Dong, S., Hao, H., *et al.* (2022) Assembly of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Decorated NiO Nanosheets Heterostructures and Their Enhanced Gas Sensing Characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, **896**, Article ID: 162887. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162887>
- [11] Wu, K., Qiu, X., Luo, Y. and Zhang, C. (2024) Oxygen Vacancy Mediated-Bismuth Molybdate/Graphitic Carbon Nitride Type II Heterojunction Chemiresistor for Efficient NH<sub>3</sub> Detection at Room Temperature. *ACS Sensors*, **9**, 6698-6708. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c02307>
- [12] Chen, L., Maigbay, M.A., Li, M. and Qiu, X. (2024) Synthesis and Modification Strategies of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for Photocatalytic Applications. *Advanced Powder Materials*, **3**, Article ID: 100150. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100150>
- [13] Tahir, B., Tahir, M. and Nawawi, M.G.M. (2020) Highly Stable 3D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-Scheme Heterojunction for Stimulating Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> to CO and CH<sub>4</sub> under Visible Light. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **41**, Article ID: 101270. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101270>
- [14] Song, J., Wang, X., Ma, J., Wang, X., Wang, J., Xia, S., *et al.* (2018) Removal of Microcystis Aeruginosa and Microcystin-Lr Using a Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Floating Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.182>
- [15] Vijayakumar, S. and Vadivel, S. (2019) Fiber Optic Ethanol Gas Sensor Based WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>/Gc<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites by a Novel Microwave Technique. *Optics & Laser Technology*, **118**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.04.040>
- [16] Hu, J., Xiong, X., Guan, W., Long, H., Zhang, L. and Wang, H. (2022) Self-Templated Flower-Like WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Microspheres for Conductometric Acetone Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **361**, Article ID: 131705. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131705>
- [17] Zou, Z., Zhao, Z., Zhang, Z., Tian, W., Yang, C., Jin, X., *et al.* (2023) Room-Temperature Optoelectronic Gas Sensor Based on Core-Shell G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@WO<sub>3</sub> Heterocomposites for Efficient Ammonia Detection. *Analytical Chemistry*, **95**, 2110-2118. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c05143>