

基于Ag掺杂g-C₃N₄/SnO₂复合材料的低温高响应乙醇气体传感器

郭晓丽, 叶祉旭

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年4月26日; 录用日期: 2026年5月19日; 发布日期: 2026年5月29日

摘要

开发高性能乙醇气体传感器在食品安全、医疗诊断与工业安全等领域具有重要意义。本文通过水热法成功制备了二维层状材料石墨氮化碳(g-C₃N₄)修饰的二氧化锡(SnO₂)复合材料。得益于更小的纳米球状结构提供的丰富活性位点和形成的II型异质结有效促进了界面电荷转移与气体分子吸附过程。所得的5wt% g-C₃N₄/SnO₂传感器在100 ppm乙醇气体检测中表现出高响应值($R_a/R_g = 40.7$), 低检测限(0.3 ppm), 最佳工作温度为200°C以及优异的选择性。相比于SnO₂传感器而言最佳工作温度降低了175°C且响应值翻倍。在将g-C₃N₄成功引入到SnO₂的基础上, 进一步引入粒径Ag纳米颗粒, 所制备的3wt% Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂复合材料展现出最优异的气敏性能, 其最佳工作温度为150°C, 在100 ppm乙醇气氛中的响应值提升至45.6, 与5wt% g-C₃N₄/SnO₂二元复合材料相比, 其最佳工作温度进一步降低了50°C。本研究为开发低工作温度、高灵敏度与高选择性的乙醇气体传感器提供了一种有效的材料设计策略。

关键词

乙醇气体传感器, SnO₂, g-C₃N₄, 异质结, Ag掺杂

Low-Temperature High-Response Ethanol Gas Sensor Based on Ag-Doped g-C₃N₄/SnO₂ Composite

Xiaoli Guo, Zhixu Ye

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: April 26, 2026; accepted: May 19, 2026; published: May 29, 2026

Abstract

The development of high-performance ethanol gas sensors holds significant importance in many

文章引用: 郭晓丽, 叶祉旭. 基于Ag掺杂g-C₃N₄/SnO₂复合材料的低温高响应乙醇气体传感器[J]. 传感器技术与应用, 2026, 14(3): 585-599. DOI: 10.12677/jsta.2026.143058

fields, such as industrial safety, medical diagnostics and food safety. This study successfully synthesized a composite material of tin dioxide (SnO_2) modified with two-dimensional (2D) layered graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) via a hydrothermal method. Benefiting from the abundant active sites of the smaller spherical structure and the formed Type II heterojunction, the resulting 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ sensor exhibits a high response value ($R_a/R_g = 40.7$), low detection limit (0.3 ppm), optimal operating temperature of 200°C , and excellent selectivity. Compared to the pure SnO_2 sensor, its optimal operating temperature was reduced by 175°C and the response value was doubled. On the basis of successfully introducing $\text{g-C}_3\text{N}_4$ into SnO_2 , Ag nanoparticles were further incorporated. 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite exhibited the optimal gas-sensing performance, with an optimal operating temperature of 150°C and a response value of 45.6 toward 100 ppm ethanol. Compared with the 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ binary composite, the optimal operating temperature was reduced by 50°C . This study provides an effective material design strategy for developing ethanol gas sensors with low operating temperatures, high sensitivity, and high selectivity.

Keywords

Ethanol Gas Sensor, SnO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Heterojunction, Ag Doping

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

在众多 VOCs 中, 乙醇作为一种重要的工业原料与有机溶剂, 其应用已广泛渗透至军事、医药、化工及食品工业等诸多领域[1]-[3]。然而, 乙醇的挥发性与易燃性使其在生产、储存和使用过程中潜藏着显著的安全与健康风险[4]。其蒸气不仅易燃易爆, 在接触明火或氧化剂时可能引发事故, 还会对人体神经、血液系统及呼吸道黏膜造成损害[5]。鉴于乙醇对人类健康和工业安全的潜在危害, 职业安全与健康管理局(OSHA)制定了其职业接触限值, 规定乙醇的容许暴露水平(PEL)为 1000 ppm [6] [7]。此外, 在驾驶员呼气酒精浓度(BrAC)快速筛查等场景中, 检测呼气酒精浓度在 260 ppm 就已达到轻微醉酒指标[8]。因此, 实现对乙醇气体的准确、快速检测变得至关重要。在众多气体传感器中, 化学电阻式气体传感器因其制备工艺简单、成本低廉、响应灵敏和使用寿命长等优点, 已成为研究最广泛的气体检测技术之一[9]。这类传感器的核心工作机制基于金属氧化物半导体材料与目标气体接触时发生的电阻变化。当 n 型金属氧化物半导体暴露于还原性气体(如乙醇)时, 气体分子会与表面吸附氧发生反应, 将捕获的电子释放回材料导带, 导致传感器电阻降低, 通过测量这种电阻变化即可实现对目标气体的检测。

二氧化锡(SnO_2)作为一种典型的 n 型宽禁带半导体($E_g \approx 3.6 \text{ eV}$), 因其优异的化学稳定性、高载流子迁移率以及出色的气敏响应特性, 已成为气敏传感领域研究最广泛的材料之一[10] [11]。研究表明, SnO_2 基气体传感器对多种挥发性有机化合物, 包括乙醇、丙酮、甲醛等, 均表现出可检测的气敏响应[12]。然而, 纯 SnO_2 传感器在实际应用中仍存在明显局限性: 其最佳工作温度通常较高, 其对目标气体的选择性较差, 且在低浓度气体环境中的响应值有限[13]。针对这些问题, 研究人员尝试了多种改性策略, 包括贵金属修饰、元素掺杂以及异质结构构建等[14] [15]。

石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)作为一种以碳、氮为主要成分的聚合物半导体材料, 近年来在光催化、能量存储以及化学传感等领域展现出广阔的应用前景[16] [17]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有独特的二维层状结构、丰富的表面官能团、高的化学稳定性以及可调的电子能带结构, 这些特性使其成为气体传感器材料的理想选择[18]。然而,

由范德华力引起的 g-C₃N₄ 纳米片自堆积问题, 导致了其活性位点可利用性差和气体响应缓慢[19]。

近年来, 研究者们通过将石墨相氮化碳(g-C₃N₄)与其他半导体材料复合构建异质结, 有效缓解了其纳米片自堆叠的问题, 并显著提升了其对乙醇气体的传感性能。例如, Meghana 等人通过简单的热处理方法成功制备了 WO₃/g-C₃N₄ 纳米复合材料, 该材料在室温下对乙醇气体表现出优于纯 WO₃ 的响应和显著改善的稳定性, 展现了异质结在提升传感器实用性方面的潜力[20]。

贵金属修饰(如 Ag、Pd、Pt、Au)是提升 SnO₂ 气敏性能最常用的改性策略之一。Dong 等采用水热法合成了不同 Ag 负载量的矩形块状 SnO₂ 纳米材料。研究表明, Ag/SnO₂-2 样品在 300°C 下对 200 ppm 乙醇的响应值高达 80, 响应时间从 52 s 缩短至 29 s, 选择性显著改善。Ag 离子负载产生的高活性位点、加速的电子转移过程以及肖特基异质结的调制作用共同促成了优异的气敏性能[21]。

基于上述分析, 本研究旨在通过将 g-C₃N₄ 与 SnO₂ 复合并进行 Ag 掺杂, 构建高性能乙醇气体传感器。重点研究不同掺杂比例的 g-C₃N₄ (3wt%, 5wt%, 7wt%)对 SnO₂ 气敏性能的影响规律, 系统评价复合材料在不同工作温度(150°C~400°C)下对 100 ppm 乙醇的气敏响应特性, 发现 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 为气敏性能增强最显著的材料。在上述工作的基础上, 通过超声辅助湿化学法引入不同质量分数(2wt%, 3wt%, 4wt%, 5wt%)的 Ag 纳米颗粒(10~15 nm)对 g-C₃N₄/SnO₂ 二元材料进行贵金属修饰, 优化 Ag 的最佳掺杂比例。比较了不同 Ag 掺杂量复合材料在 100°C~400°C 工作温度范围内的气敏响应特性, 确定最佳工作温度与掺杂比例, 测试材料对不同浓度乙醇(1~200 ppm)的动态响应特性、选择性及响应-恢复时间等关键性能参数, 为高性能乙醇气体传感器的开发提供新的材料设计和理论依据。

2. 实验部分

2.1. 材料与试剂

本文研究中所有用到的化学药品或试剂的名称、参数和生产厂家, 如下表 1 所示, 若无特殊说明, 这些化学药品试剂可直接使用, 均不需要提纯精炼。

Table 1. Materials and reagents

表 1. 实验药品与材料

试剂名称	规格	生产公司
去离子水	-	实验室自制
无水乙醇(C ₂ H ₅ OH)	分析纯 AR	天津市风船化学试剂科技有限公司
尿素(CH ₄ N ₂ O)	99%	天津麦丁科技有限公司
三水合锡酸钠(Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	分析纯 AR	天津麦丁科技有限公司
纳米银溶液	1000 ppm	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

2.2. SnO₂ 基复合材料的制备

将尿素在流动的氮气气氛中以 2°C/min 的加热速度在 550°C 下进行热退火, 然后在管式炉中保持 2 小时, 冷却至室温后生成 g-C₃N₄ 粉末。将合成的 g-C₃N₄ 粉末按不同掺杂比例(3wt%, 5wt%, 7wt%)与 50 mL 去离子水混合并搅拌 40 min 后施加超声 1 h 以产生均匀分散体。然后加入 2.6674 g Na₂SnO₃·3H₂O 粉末继续搅拌 1 h 得到均匀混合溶液, 向混合溶液中加入 20 mL 乙醇后将上述溶液放置在涂有聚四氟乙烯的钢制高压釜中加热至 180°C 并保持 24 h, 冷却后离心并在 60°C 下干燥 12 h 后收集粉末。使用与上述相同的过程来合成原始 SnO₂, 而不涉及 g-C₃N₄。

在合成的 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料基础上, 通过溶液搅拌法进一步引入 Ag 纳米颗粒制备 Ag- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 三元复合材料。所用 Ag 纳米颗粒为商业购买, 粒径 10~15 nm, 以乙醇溶液形式保存。首先, 将适量已合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 粉末加入去离子水中, 超声处理 20 min 使其分散均匀。随后, 按预设掺杂比例(2wt%, 3wt%, 4wt%, 5wt%)分别加入对应量的 Ag 纳米颗粒溶液, 在室温下持续搅拌 3 h。搅拌结束后, 将混合溶液离心分离, 收集沉淀并用去离子水和无水乙醇交替洗涤 2~3 次以去除未负载的 Ag 颗粒。最后, 将洗涤后的产物置于 60°C 干燥箱中干燥 24 h, 得到三元复合材料 Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 。

2.3. 传感器的制备和测试

以 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料传感器为例, 将合成的材料与去离子水混合制成均匀的糊状物, 接着将浆料沿着 Au 叉指电极均匀涂敷在陶瓷基板上, 等待基材自然干燥后, 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 化学电阻传感器, 完整制备过程如图 1 所示。

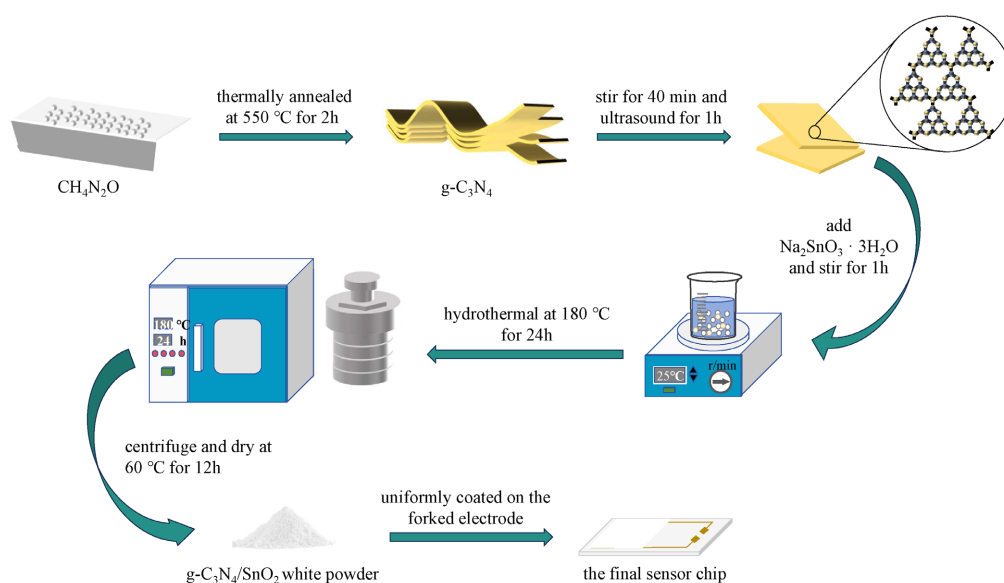


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process for the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ sensor
图 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的合成过程示意图

气敏性能测试在室温环境下, 利用 Sino Aggtech 公司的 CGS-MTD Mini 型多功能探针台系统完成。该平台为一个集成化的测试单元, 核心包括一个容积约为 5 L 的密闭腔体、一个精密四探针座、一个高精度温控模块以及标准的气路接口。具体测试过程如下: 将制备的传感器件安装于样品台, 并确保其电极与系统的四探针形成良好欧姆接触。通过系统软件设定器件的工作温度。采用静态测试法, 向腔体内注入特定浓度的目标气体, 同时利用外接的精密源表的恒定偏压持续测量器件的电流信号, 并通过 LabVIEW 软件实时采集数据。器件的响应值(Response)定义为 R_a/R_g , 其中 R_a 和 R_g 分别为器件在空气和目标气体中的稳定电阻值, 电阻达到其平衡电阻的 90% 所需的时间分别称为响应时间和恢复时间。

3. 结果和讨论

3.1. 材料结构表征

图 2(a)展示了纯 SnO_2 、5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 及 3wt% Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 X 射线衍射(XRD)图谱。所有样品的衍射峰均与四方金红石相 SnO_2 标准卡片(PDF# 41-1445)高度吻合。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 Ag 的引入并

未破坏 SnO_2 的金红石结构, 材料保持了良好的结晶性。未检测到金属 Ag 的明显衍射峰, 原因可归因于两种材料掺杂量较少且分散均匀。值得注意的是, 与纯 SnO_2 和 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 相比, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品的衍射峰呈现出规律性变化: 所有衍射峰均向高角度方向发生轻微右移, 表明晶格常数减小。与此同时, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的衍射峰明显宽化, 根据 Scherrer 公式计算, 其平均晶粒尺寸较 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 有所减小, 这与 SEM 观测到的颗粒变细的结果一致。

为了确认 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的化学结构和官能团, 我们对其进行了傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析, 结果如图 2(b) 所示。复合材料的光谱呈现出四个明显的特征吸收带。首先, 在 629.13 cm^{-1} 处观察到一个强而宽的吸收峰这归属于 SnO_2 晶格中 Sn-O-Sn 键的伸缩振动模式。该峰的显著强度和宽度证实了 SnO_2 作为复合材料主体的成功合成与结晶。其次, 在 1384.40 cm^{-1} 和 1642.95 cm^{-1} 处出现了两个关键的特征峰, 它们分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 芳香环结构中的 C-N 伸缩振动和 C=N 伸缩振动[22]。这两个峰的存在为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 已成功复合到 SnO_2 基质中提供了确凿的证据。最后, 在 3422.11 cm^{-1} 处存在一个宽而强的吸收带, 该峰的存在表明传感材料表面可能吸附了少量水分子, 这通常源于材料表面吸附水分子中的 O-H 伸缩振动或 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 边缘未完全缩合的 N-H 基团[23]。对比而言, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品的 FTIR 光谱发生了一些变化。首先, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰有轻微位移, 峰形显得更为波折。这种峰形变化可能源于 Ag 纳米颗粒与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的界面电子耦合作用: Ag 的引入调制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂环的电子云分布, 导致部分化学键的振动模式发生极化或分裂, 从而使吸收峰形复杂化。此外, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品中 Sn-O-Sn 特征吸收峰较 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 明显宽化。这一现象与 XRD 观察到的晶格收缩及峰宽化结果相吻合, 进一步证实了 Ag 的引入对 SnO_2 晶格场产生了扰动, 诱导了表面晶格畸变和无序度增加。以上结果表明 Ag 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间存在较强的界面电子相互作用, 且 Ag 的引入同时影响了 SnO_2 的晶格振动状态。这种界面耦合效应有利于异质界面处的电荷分离与转移, 结合 Ag 诱导的晶格畸变, 有望共同提升复合材料的气敏响应特性。

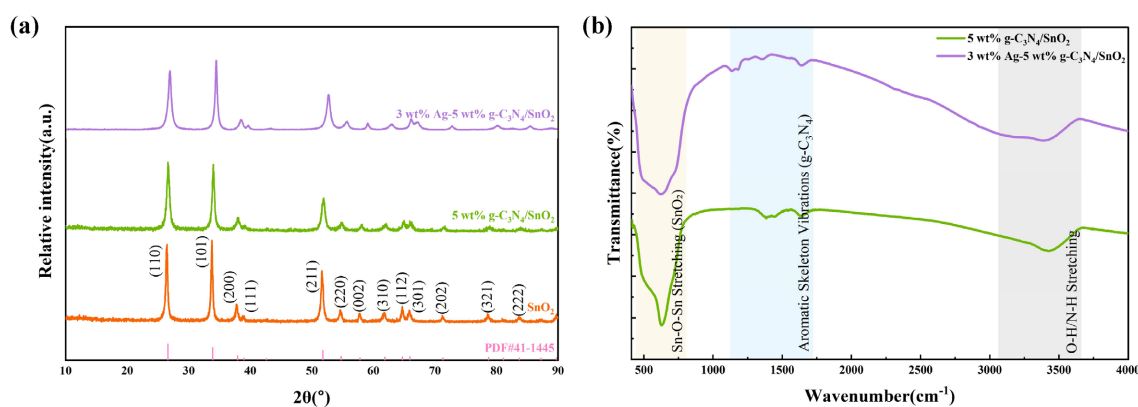


Figure 2. (a) XRD patterns of SnO_2 -based materials; (b) FTIR spectra of SnO_2 -based composites

图 2. (a) SnO_2 基材料的 XRD 图谱; (b) SnO_2 基复合材料的 FTIR 光谱

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 SnO_2 以及 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的微观形貌进行了表征, 结果如图 3 所示。图 3(a) 显示了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图像, 其呈现出典型且未受破坏的层状堆积结构, 这种二维薄层结构赋予了材料较大的比表面积。图 3(b)、图 3(c) 显示 SnO_2 则主要由均匀的纳米球团聚而成, 这些纳米球直径约为 500 nm, 表面光滑, 存在少量分散的单独纳米球。然而, 在引入 5wt% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后, 复合材料的形貌发生了显著变化, 如图 3(d)、图 3(e) 所示。引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后 SnO_2 纳米球尺寸减小, 形成疏松多孔结构。这种优化的微观形貌对于气体传感器性能至关重要: 一方面, 减小的颗粒尺寸和增大的比

表面积为气体分子的吸附提供了更多的活性位点；另一方面，发达的多孔结构不仅促进了目标气体在材料体内的扩散与传输，也为气体反应后的脱附过程提供了便利，从而有望显著提升传感器的气敏响应速度、灵敏度与恢复特性。图 3(f) 的 TEM 图像清晰地展示了 SnO_2 纳米颗粒与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片之间的紧密接触与复合状态。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析被用于进一步探究 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的微观晶体结构与界面特性，图 3(g) 结果清晰显示了间距分别为 0.18 nm 和 0.32 nm 的两组显著晶格条纹，它们分别对应于 SnO_2 的(101)晶面与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)晶面，更为关键的是观测到这两类晶格区域紧密相邻并形成了清晰的异质结界面，这一结果直接证实了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 SnO_2 之间成功构建了紧密的异质结构，而非简单的物理混合。图 3(h)~(l) 显示了 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的 EDS 元素分布图像，揭示了元素 Sn、O、C、N 的存在且均匀分布在复合材料上。

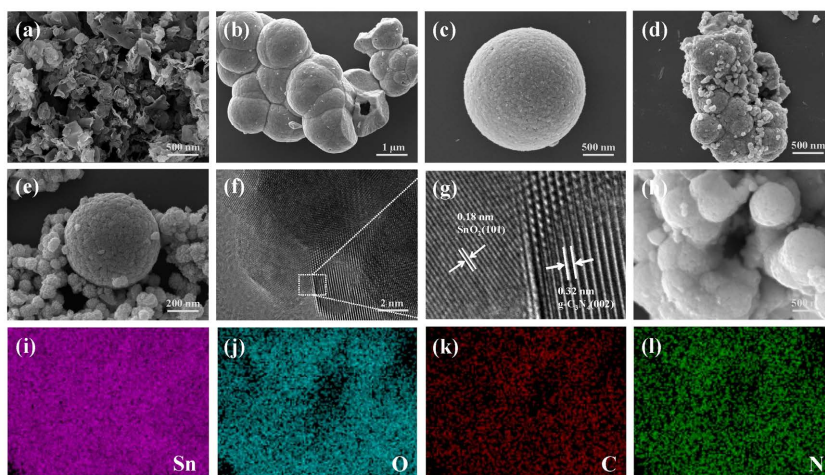


Figure 3. SEM images of (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b-c) SnO_2 ; (d-e) 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (f-g) TEM images of 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (h) EDS mapping images of the 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$; (i-l) elemental distribution of Sn, O, C and N

图 3. (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (b~c) SnO_2 ; (d~e) 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 SEM 图像; (f~g) 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 TEM 图像; (h) 5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 EDS 面扫描图像; (i~l) Sn、O、C 和 N 的元素分布图

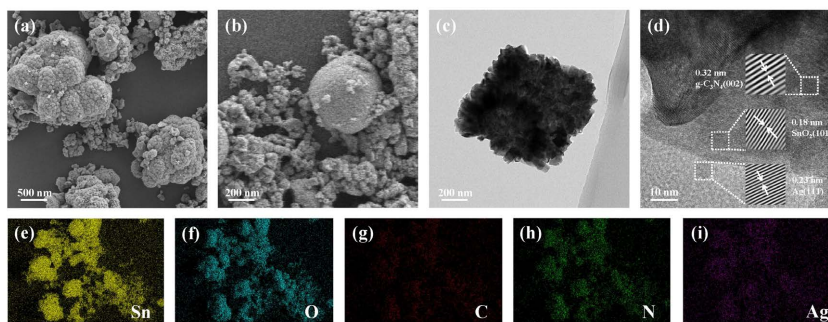


Figure 4. 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ (a~b) SEM images; (c~d) TEM images; (e~i) elemental distribution of Sn, O, C, N and Ag

图 4. 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 (a~b) SEM 图像; (c~d) TEM 图像; (e~i) Sn、O、C、N 和 Ag 的元素分布

图 4(a)、图 4(b) 展示了 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 材料在不同放大倍数下的 SEM 图像，可以看出颗粒尺寸明显细化，分散性显著提高。这一现象主要归因于制备过程中的超声处理，超声波的机械剪切力有效破碎了 SnO_2 团聚体；同时，Ag 纳米粒子(10 nm~15 nm)在干燥过程中起到物理隔离作用，抑制了颗粒的再团聚，从而获得了细小且分散的微观结构。通过 TEM 进一步观察 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$

的微观结构, 图 4(d)显示样品呈现清晰的晶格条纹, 可以明显的看到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 SnO_2 的晶格条纹, 以及间距为 0.24 nm 的晶格条纹归属于金属 Ag 的(111)晶面。三种晶格条纹紧密接触, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 SnO_2 与 Ag 纳米粒子之间形成了良好的异质界面。采用能量色散 X 射线光谱(EDS)对 3wt% Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 样品进行元素面扫描分析, 图 4(e)~(i)展示了 C、N、O、Sn、Ag 五种元素的分布图像, 所有元素均呈现均匀分布状态。这种超声辅助 Ag 掺杂诱导的颗粒细化、三元异质界面的成功构建以及各组分的均匀分布, 为增强气体吸附和界面电荷转移提供了有利的结构基础。

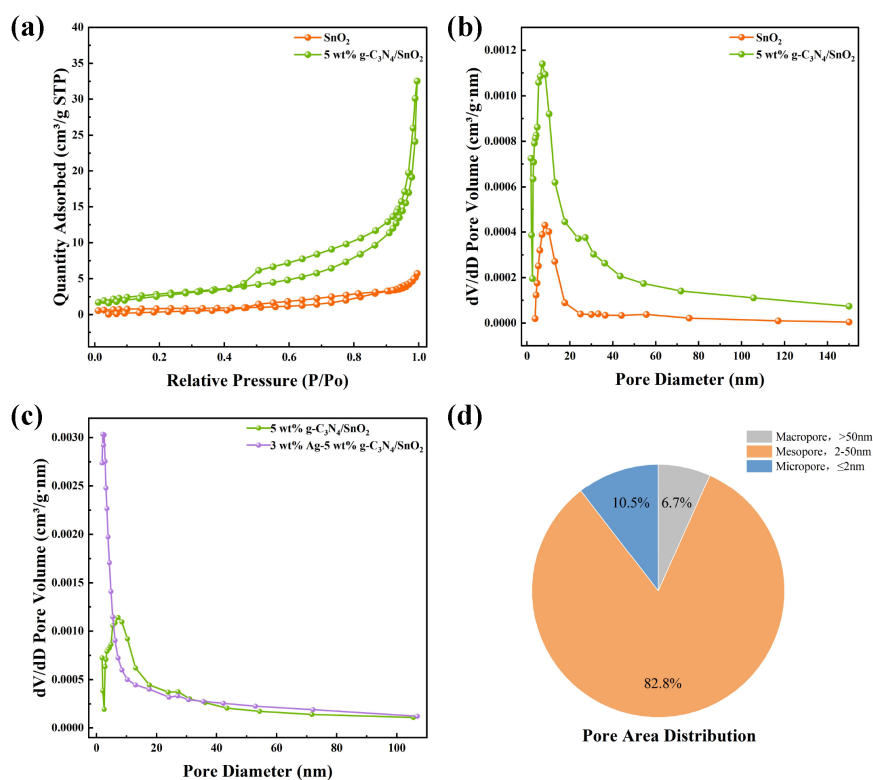


Figure 5. (a) N_2 adsorption–desorption isotherm curves; (b) pore size distribution of SnO_2 and 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite; (c) pore size distribution of 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ and 3wt% Ag–5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composites; (d) pore volume contribution of three types of pores in the 3wt% Ag–5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composite

图 5. (a) 氮吸附–解吸等温线曲线; (b) SnO_2 和 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的孔径分布; (c) 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 和 3wt% Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的孔径分布; (d) 3wt% Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的三种孔径贡献

通过氮气吸附–脱附测试, 我们对纯 SnO_2 基复合材料的微观结构进行了分析。如图 5(a)所示, 所有样品均呈现典型的 IV 型等温线及 H3 型滞后环[24]。进一步证实了材料以介孔为主并存在粒子间堆积形成的大孔。比表面积测试结果显示, 纯 SnO_2 的比表面积仅为 $3.1009 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料的比表面积显著增加至 $10.3938 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 SnO_2 材料的三倍。这一显著提升直接归因于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合, 其为 SnO_2 引入了更为开放和多孔的框架结构。图 5(b)的孔径分布图进一步揭示了复合材料的结构优势: 纯 SnO_2 的最可几孔径位于 8 nm, 其对应的 BJH 吸附累积孔体积为 $0.0004 \text{ cm}^3/\text{g}$; 而复合材料的最可几孔径略微移至 7 nm, 但其孔体积高达 $0.0015 \text{ cm}^3/\text{g}$, 约为 SnO_2 的 3.75 倍。这不仅表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的引入细化了材料的孔结构, 更重要的是极大地增加了其孔容。综上所述, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的成功复合显著优化了 SnO_2 的微观结构, 共同造就了更大的比表面积、更丰富的孔体积以及由片层堆叠形成的典型介孔结构。如图 5(c) 所示 3wt% Ag-5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的比表面积达到 $17.8176 \text{ m}^2/\text{g}$, 显著高于 5wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的 10.3938

m^2/g 。这一比表面积的提升与 SEM 观察到的颗粒细化现象高度吻合, 增加了材料的有效吸附面积。从孔径分布来看, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的最可几孔径略微前移至 3 nm 左右, 孔体积显著增大至 $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。孔体积的成倍增加进一步证实了 Ag 掺杂诱导的孔隙结构发育。如图 5(d)所示, 根据孔径贡献分析, 3 wt% Ag-5 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 的比表面积中, 微孔贡献约占 10.5%, 介孔贡献约占 82.8%, 大孔贡献约占 6.7%, 表明介孔是比表面积的主要来源。综上所述, Ag 的引入显著提升了复合材料的比表面积并优化了孔结构, 这种高比表面积与多级孔分布的协同作用, 为气体吸附提供了更多的活性位点, 有利于提升材料的气敏响应性能。

3.2. 气敏性能

为系统评估 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂对二氧化锡(SnO_2)气体传感器性能的影响, 本研究对比测试了纯 SnO_2 及不同比例 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料对 100 ppm 乙醇的气敏性能。测试结果如图 6(a)所示, 纯 SnO_2 传感器的最佳工作温度为 375°C , 此时响应值为 21.2。引入 3wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成的异质结初步提升了材料表面的气体反应活性, 使其在 375°C 下的响应值提高至 31.2。而性能最为优异的 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料, 由于形成了最为优化的异质结结构, 极大地促进了电荷分离并提供了更多的活性位点, 其最佳工作温度显著降低至 200°C , 同时响应值高达 40.7, 其灵敏度达到纯 SnO_2 的约 1.92 倍, 实现了高灵敏度与低工作温度的完美结合。然而, 当掺杂比例进一步增加至 7wt%时, 过量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可能部分覆盖了 SnO_2 的有效活性表面, 反而抑制了气敏反应, 导致其最佳工作温度回升至 300°C , 响应值也回落至 22.4。如图 6(b)、图 6(c)所示我们在其最佳工作温度(200°C)下, 对比测试了纯 SnO_2 与最优的 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料对 100 ppm 乙醇气体的动态响应-恢复特性。两种传感器的响应/恢复动力学过程存在显著差异。纯 SnO_2 传感器的响应时间和恢复时间分别为 39 秒和 118 秒, 表明其对乙醇气体的吸附与脱附过程相对缓慢。相比之下, 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料表现出更快的反应速率, 其响应时间和恢复时间分别为 16 秒和 108 秒, 缩短了 23 秒和 10 秒。这一结果清晰地表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的优化掺杂不仅极大地提升了传感器的灵敏度, 还有效改善了其响应/恢复动力学性能。响应速度的加快可归因于异质结界面处增强的电荷分离效率, 促进了气体分子与传感材料之间的电子交换; 而恢复时间的改善则可能与复合材料表面氧物种的活化及脱附能力的增强有关。

为确定最佳 Ag 掺杂比例及工作温度, 测试了不同 Ag 掺杂量(2wt%、3wt%、4wt%和 5wt%)的 Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 三元复合材料在 100 ppm 乙醇气氛下、工作温度 $125^\circ\text{C}\sim 275^\circ\text{C}$ 范围内的气敏响应特性, 结果如图 6(d)所示。2wt% Ag 样品在整个测试区间内响应值普遍较低, 气敏性能不佳, 3wt% Ag 样品在 150°C 达到最高响应值 45.6, 高于 150°C 后响应逐渐下降; 4wt% Ag 样品的最佳工作温度为 225°C , 响应值为 45.1, 且在 $175^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 宽温区内保持较高响应, 展现出优异的工作温度宽容性; 5wt% Ag 样品虽然响应值最高但他的最佳工作温度后移至 250°C 。综合比较, 3wt% Ag 和 4wt% Ag 掺杂样品均表现出优异的气敏性能, 但 3wt% Ag 样品能够在更低的工作温度(150°C)下实现 45.6 的高响应值, 这一低温工作特性对于降低传感器功耗、提高长期稳定性具有重要意义, 因此后续将重点围绕 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料开展系统的气敏性能研究。图 6(e)展示了纯 SnO_2 、5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 及 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 在 100 ppm 乙醇气氛下、工作温度 $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 范围内的气敏响应特性。相较于二元复合材料, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料进一步将最佳工作温度降低至 150°C , 响应值高达 45.6。相较于二元材料, Ag 的引入使最佳工作温度降低了 50°C , 同时响应值继续提升了约 12%。图 6(f)展示了 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料在 150°C 最佳工作温度下对 100 ppm 乙醇的响应-恢复曲线。该材料的响应时间约为 50 s, 恢复时间约为 375 s。与 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料相比, 三元复合材料的响应和恢复时间均有明显延长。这一“高响应-慢恢复”的权衡关系主要源于以下几个方面: 首先是工作温度的降低:

响应与恢复过程本质上依赖于气体分子的吸附、反应及脱附动力学, 温度是影响这些过程速率的关键因素。从 200°C 降至 150°C, 表面化学反应的活化能不足以维持快速的氧化还原进程, 导致响应和恢复时间延长。其次, Ag 的催化路径变化: Ag 纳米颗粒通过“化学敏化”和“电子敏化”降低了乙醇氧化的活化能, 使得低温反应成为可能。然而, 反应中间体(如乙醛、乙酸)在 Ag 表面的强吸附以及向 SnO₂ 基底的“溢流”过程需要较长时间, 尤其是在低温下, 中间体的脱附速率显著下降, 延长了恢复时间。除此之外, 多孔结构的扩散效应: BET 结果显示, 三元材料具有更高的比表面积(17.82 m²/g)和更丰富的介孔结构。虽然这提供了更多活性位点, 但也增加了气体分子在孔道内的扩散路径长度, 导致响应和恢复过程中气体进入和逸出的时间增加。

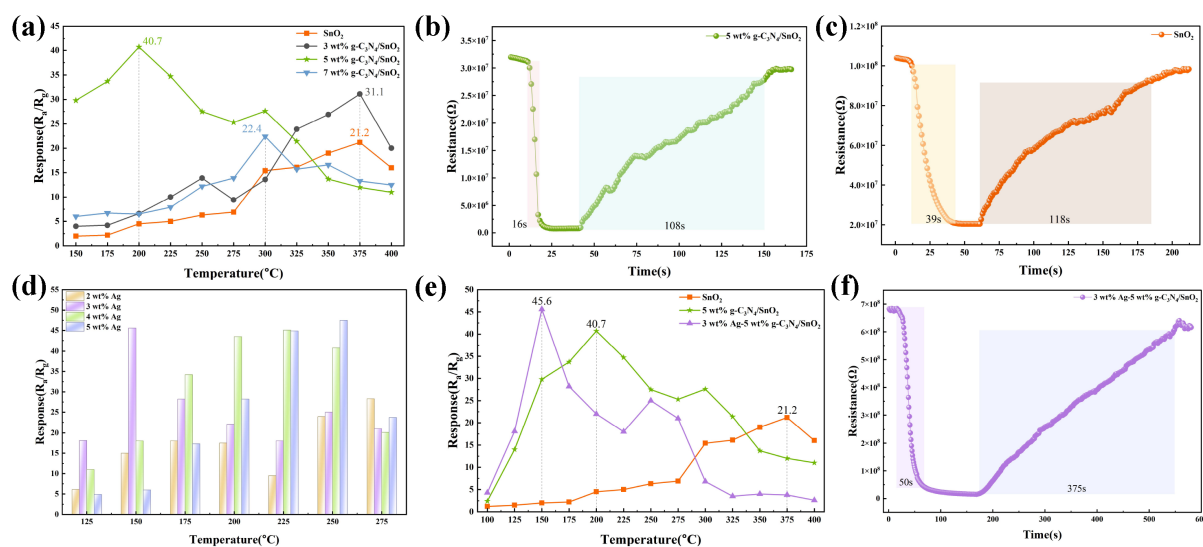


Figure 6. (a) The response of SnO₂-based sensors to 100 ppm of ethanol at the working temperature 150°C~400°C; (b) The response-recovery curves of 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ sensors to ethanol at 200°C; (c) The response-recovery curves of SnO₂ sensors to ethanol at 200°C; (d) Response of Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ sensors with different doping ratios to 100 ppm ethanol; (e) Response of SnO₂-based sensors to 100 ppm ethanol at operating temperatures ranging from 100°C to 400°C; (f) Response-recovery curve of the 3wt% Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ sensor to 100 ppm ethanol at 150°C

图 6. (a) SnO₂ 基传感器在 150°C~400°C 的工作温度下对 100 ppm 乙醇的响应; (b) 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 传感器在 200°C 下对乙醇的响应 - 恢复曲线; (c) SnO₂ 传感器对乙醇的响应 - 恢复曲线; (d) 不同掺杂比例的 Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 传感器对 100 ppm 乙醇的响应; (e) SnO₂ 基传感器在 100°C~400°C 的工作温度下对 100 ppm 乙醇的响应; (f) 150°C 下 3wt% Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 传感器对 100 ppm 乙醇的响应 - 恢复曲线

为了评估最优传感器的可靠性, 我们对 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 复合材料在 200°C 下进行了连续五个周期的循环测试, 结果如图 7(a) 所示。传感器在五个周期内的响应值均稳定维持在 40 左右, 波动极小。这一结果充分证明了该气体传感器在面对周期性气体暴露时, 具备优异的结构稳定性与信号重复性。

为了评估传感器在实际应用中的检测能力, 我们系统测试了纯 SnO₂ 与最优的 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 二元复合材料在 200°C 下对不同浓度乙醇气体(1 ppm~200 ppm)的响应特性, 其响应曲线与拟合关系如图 7(b) 所示。两种传感器的响应值均随乙醇浓度的升高而单调递增, 表现出良好的浓度依赖性。而且, 复合材料在所有浓度点均展现出远高于纯 SnO₂ 的响应灵敏度。在低浓度区(1 ppm), 纯 SnO₂ 的响应值仅为 1.3, 而 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 的响应值已达到 2.5 且具有 0.3 ppm 的低检测限, 这表明复合材料对痕量乙醇气体具有更优异的探测能力。随着浓度升高, 二者的性能差距依旧明显, 复合材料在宽浓度范围中始终保持着远高于纯 SnO₂ 的响应。

由于化学电阻式传感器在宽浓度范围内通常呈现非线性响应特性, 我们采用对数变换对数据进行线

性化处理, 建立 $\ln(\text{Response})$ 与 $\ln(\text{Concentration})$ 的线性关系模型如图 7(c) 所示。复合材料拟合直线中更大的斜率和相关系数表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入显著提升了材料灵敏度与线性响应特性, 这归因于异质结构促进的电荷转移和额外活性位点的提供, 为实际传感器应用提供了更可靠的检测性能。

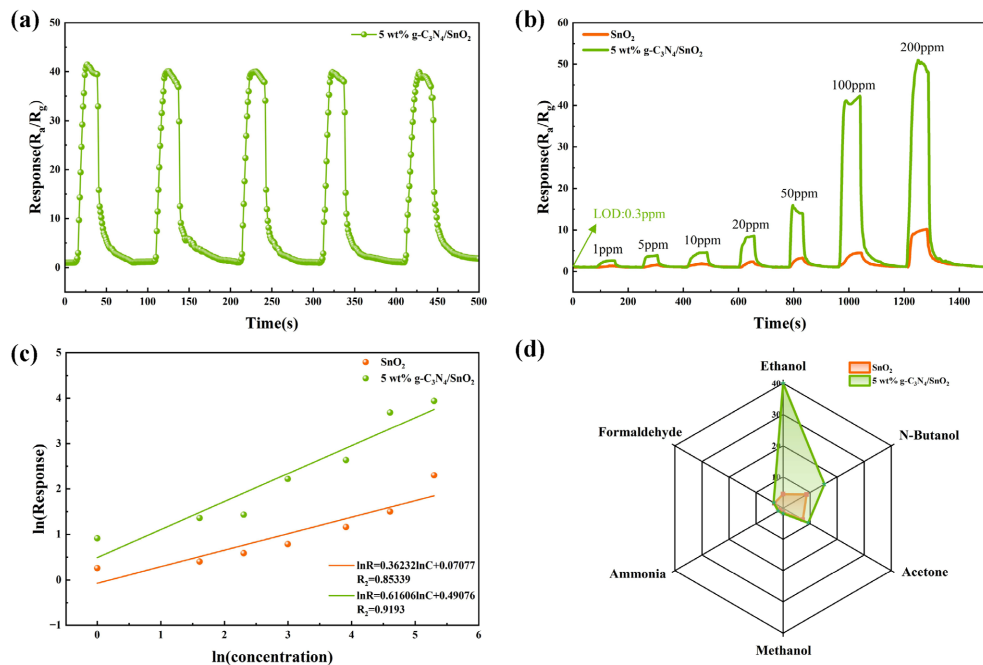


Figure 7. (a) repeatability of the 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ sensor to 100 ppm ethanol within 5 cycles at 200°C ; (b) response-recovery of the sensors toward different ethanol concentrations at 200°C ; (c) the logarithmic relationship between $\ln(\text{Response})$ and $\ln(\text{concentration})$; (d) Response of the sensors to 100 ppm different gases at 200°C

图 7. (a) 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 传感器在 200°C 下对 100 ppm 乙醇的 5 次循环重复性; (b) 传感器在 200°C 下对不同浓度乙醇的响应 - 恢复曲线; (c) $\ln(\text{响应})$ 与 $\ln(\text{浓度})$ 之间的对数线性关系; (d) 传感器在 200°C 下对 100 ppm 不同气体的响应

此外气体传感器的实际应用价值在很大程度上取决于其对目标气体的选择性。为此, 我们在 200°C 下对比测试了纯 SnO_2 与 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料对 100 ppm 的多种干扰气体(包括乙醇、正丁醇、丙酮、甲醇、氨水和甲醛)的响应性能, 其结果如图 7(d) 所示。纯 SnO_2 传感器对所有测试气体的响应普遍较低, 这表明其表面反应缺乏特异性, 难以在实际复杂环境中准确识别乙醇。相比之下, 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料展现出了截然不同的选择性特征, 其对乙醇的响应值远高于其他所有干扰气体, 呈现出一个非常突出的响应角。具体而言, 该复合材料对乙醇的响应值分别约为其第二大干扰物正丁醇(15.3)的 2.6 倍、丙酮(9.3)的 4.3 倍, 而对甲醇、氨水和甲醛的响应则非常微弱(1.7~3.5)。这种卓越的选择性提升可归因于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂后形成的异质界面, 该界面可能优化了材料表面的化学反应路径, 降低了乙醇分子氧化分解的活化能, 从而使其在多种气体共存的环境中能优先并与乙醇发生高效、特异性的反应。

图 8(a) 展示了 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 与 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料在最佳工作温度下对 1~200 ppm 乙醇的浓度梯度响应特性。两种材料的响应值均随浓度升高而持续增长。在低浓度区(1 ppm~50 ppm), 二者响应值较为接近, 表明 Ag 的引入在低温条件下仍能维持与二元材料高温工作时相当的敏感能力。当浓度升至 100 ppm 时, 3wt% Ag-5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ (45.6) 略高于 5wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ (41.7), 而在 200 ppm 高浓度下, 响应值急剧攀升至 120 是未掺 Ag 时的 2.35 倍。这一结果表明, Ag 的修饰在高浓度乙醇检测场景下展现出显著的增强效应, 可归因于 Ag 纳米粒子的催化活性与三元异质结的协同作用在高气体浓

度下得以充分发挥, 使三元复合材料在大气量乙醇暴露时具有更优异的敏感能力。

选择性是评价气敏材料抗干扰能力的重要指标。在 150℃最佳工作温度下, 测试了 3 wt% Ag-5 wt% g-C₃N₄/SnO₂ 复合材料对 100 ppm 乙醇、正丁醇、丙酮、甲醇、氨水及甲醛的响应值, 结果如图 8(b)所示。与上一章中 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 复合材料相比, 掺 Ag 后复合材料对各类测试气体的响应均有不同程度提升, 其中对甲醛的提升尤为显著, 响应值达到 35, 远高于二元材料对甲醛的微弱响应。尽管三元材料对乙醇的响应(45.6)仍为最高, 但由于其对甲醛等干扰气体的响应明显增强。这种选择性特征的转变, 意味着三元复合材料在保持高乙醇响应的同时, 拓展了对其他挥发性有机化合物的检测潜力, 适用于需要多气体响应或甲醛检测的场景。

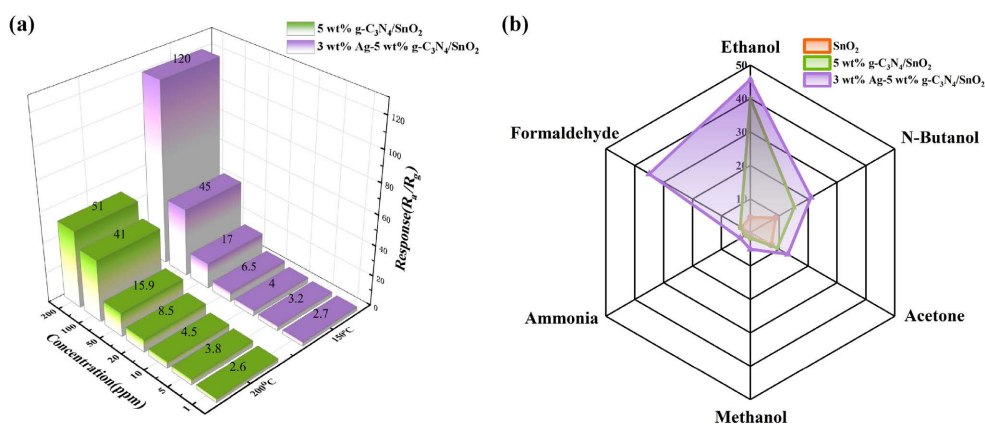


Figure 8. Responses of the 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ and 3wt% Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ sensors; (a) to different concentrations of ethanol; (b) to various gases at 100 ppm

图 8. 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 和 3wt% Ag-5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 传感器 (a) 对不同浓度乙醇的响应; (b) 对 100 ppm 不同气体的响应

3.3. 气敏机制

本研究制备的纯 SnO₂ 与 5wt% g-C₃N₄/SnO₂ 复合材料对乙醇气体的敏感特性, 遵循典型的表面控制型 n 型半导体传感机制。如图 9(a)所示, 其核心在于传感器暴露于空气和目标气体时, 表面发生的氧化还原反应所引起的材料电导率变化。未经修饰的纯 SnO₂ 在空气中时, 氧气分子会吸附在其表面并从导带捕获自由电子, 形成化学吸附氧物种(如 O₂⁻, O⁻, O²⁻), 此过程在 SnO₂ 颗粒表面形成一个电子耗尽层, 导致晶界势垒增高, 传感器处于高电阻状态(R_a)。当暴露于乙醇气体时, 乙醇分子与这些吸附氧离子发生表面反应, 并将捕获的电子释放回半导体导带。这导致耗尽层变薄、势垒降低, 从而使传感器电阻减小(R_g), 响应值 $S = R_a/R_g$ 即反映了这一电阻变化的幅度。

g-C₃N₄ 的引入通过构建紧密的异质结, 从根本上调控了 SnO₂ 的电子结构与表面反应动力学, 这是性能得以全面提升的关键。如图 8(b)所示, 从能带结构角度分析, SnO₂ 作为一种功函数较宽(4.9 eV)的 n 型半导体, 与功函数较窄(4.1 eV)的 g-C₃N₄ 接触时, 为了达到费米能级平衡, 电子会自发地从 g-C₃N₄ 流向 SnO₂ [25]。这一电荷转移过程在界面处形成了一个从 g-C₃N₄ 指向 SnO₂ 的内建电场, 并导致能带弯曲, 在 SnO₂ 一侧形成电子积累层, 而在 g-C₃N₄ 一侧形成空穴积累层。该内建电场的存在, 极大地优化了气敏过程。

在空气中, 复合材料表现出比纯 SnO₂ 更低的初始电阻(R_a), 这归因于其有利的多孔结构以及异质结界面产生的导电特性。该界面处的内建电场在气敏过程中起关键作用。暴露于乙醇气氛时, 表面反应释放的电子迅速注入 SnO₂ 内部, 而空穴在该电场的驱动下向 g-C₃N₄ 一侧迁移。这种高效的电荷分离不仅

加快了响应动力学, 使响应时间从 39 s 缩短至 16 s, 而且显著放大了电导率变化, 从而在较低基线电阻下仍获得更高的响应值(R_a/R_g)。同时, $g-C_3N_4$ 的引入增强了在较低温度下活化并解离氧分子的能力, 即使在降低的工作温度下也能提供足够浓度的活性物种(O^- , O_2^-), 这合理地解释了最佳工作温度从 375°C 大幅降至 200°C 的现象。

此外, 异质结界面势垒本身在乙醇响应过程中也受到调制。乙醇分子反应后向 SnO_2 注入电子, 等效于对异质结施加了一个正向偏压, 从而降低了界面势垒高度。这种势垒高度的动态变化对电阻的下降贡献巨大, 其调制作用远强于纯 SnO_2 中单一的晶界势垒变化。同时 5wt% 的掺杂被证明是最优值, 因为它能与 SnO_2 形成均匀且充分的异质结分布, 最大化上述协同增强效应。而过量掺杂则会因 $g-C_3N_4$ 覆盖过多活性位点并可能成为主导的导电路径, 反而阻碍电子传输与表面反应, 导致性能衰减。

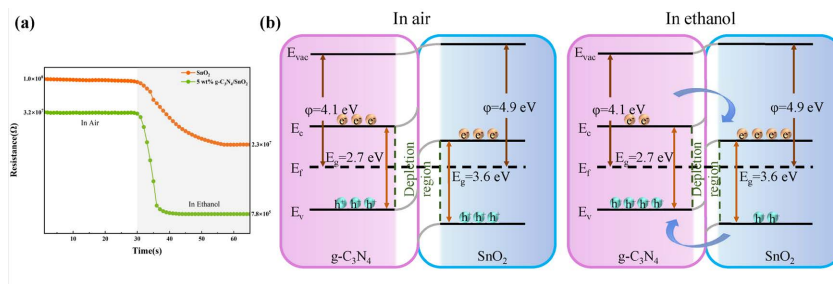


Figure 9. (a) Resistance of SnO_2 and 5wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$ in Air and Ethanol Gas at 200°C ; (b) The schematic band diagram of 5 wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$ heterojunction before and after detecting ethanol vapor

图 9. (a) SnO_2 和 5wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$ 在 200°C 空气及乙醇气体中的电阻; (b) 5wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$ 异质结在检测乙醇蒸气前后的能带示意图

在此基础上, Ag 纳米粒子的引入进一步带来了双重增强效应——即电子敏化与化学敏化的协同作用。**图 10** 展示了三种材料的能带结构及电子转移路径, 当传感器材料接触时, 电子从催化增强层中的 Ag 纳米颗粒和电子供应层中的 $g-C_3N_4$ 纳米片流向 SnO_2 , 因为 Ag 纳米颗粒和 $g-C_3N_4$ 纳米片的功函数均小于气敏层 SnO_2 的功函数, 这一过程一直持续到三个实体的费米能级达到平衡[105] [26]。随着电子转移, 在材料界面处产生内部电场, 电场的方向与电子转移方向相反, 阻碍电子运动, 这一过程即是势垒的形成。具体而言, $g-C_3N_4$ 与 SnO_2 接触后, 电子从 $g-C_3N_4$ 流向 SnO_2 , 在界面处形成 II 型异质结和耗尽层, 导致 SnO_2 表面电子浓度降低、基础电阻升高; Ag 纳米颗粒与 SnO_2 接触时, 电子同样从 Ag 流向 SnO_2 , 在界面处形成电子累积层。这种多级界面电子再分布协同调控了 SnO_2 的表面电子状态, 为后续气体吸附与反应奠定了有利基础。

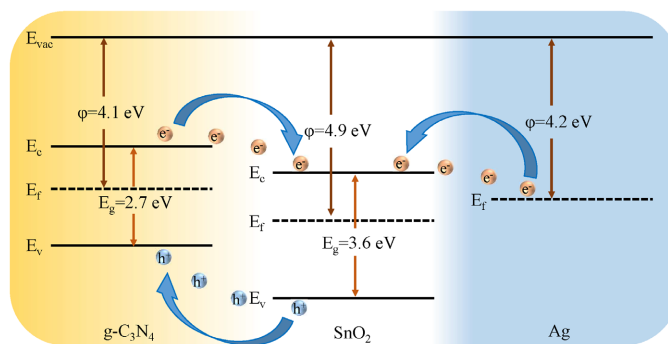


Figure 10. Band structure diagram of 3 wt% Ag -5 wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$

图 10. 3wt% Ag -5wt% $g-C_3N_4/\text{SnO}_2$ 能带结构图

图 11 示意了复合材料在空气中和乙醇气氛下的气敏反应过程。在空气中, Ag 纳米颗粒作为贵金属催化剂发挥了化学敏化作用, Ag 的存在极大地降低了氧气分子的解离活化能, 使得空气中更多的氧分子优先吸附在 Ag 表面及其周围, 捕获半导体导带中的电子并形成高活性的吸附氧物种(O^{2-}/O^-) [27]。Ag 提供的活性氧效应与 XRD 观察到的晶格畸变、BET 比表面积增大等结构特征相吻合, 颗粒细化和表面缺陷增加为氧吸附提供了更多活性位点, 而 Ag 的催化作用则进一步提升了氧物种的生成效率。当通入乙醇气体时, Ag 的双重通道机制被激活, 乙醇分子优先吸附在 Ag 纳米颗粒表面, 在 Ag 的催化作用下于较低温度(150℃)发生脱氢反应生成活性中间体, 大幅降低了乙醇氧化反应的活化能; 随后通过溢流效应, 这些活性中间体迁移至 SnO_2 或 $g-C_3N_4$ 表面, 与预先吸附的氧负离子迅速反应生成 CO_2 和 H_2O , 反应过程中被束缚在吸附氧上的电子则通过 Ag 纳米颗粒作为“电子桥”快速回注到 SnO_2 的导带, 大幅降低材料的电阻(R_g)。由于初始 R_a 较高而 R_g 较低, 最终实现了高达 45.6 的响应值, 且最佳工作温度较未掺 Ag 复合材料降低了 50℃。

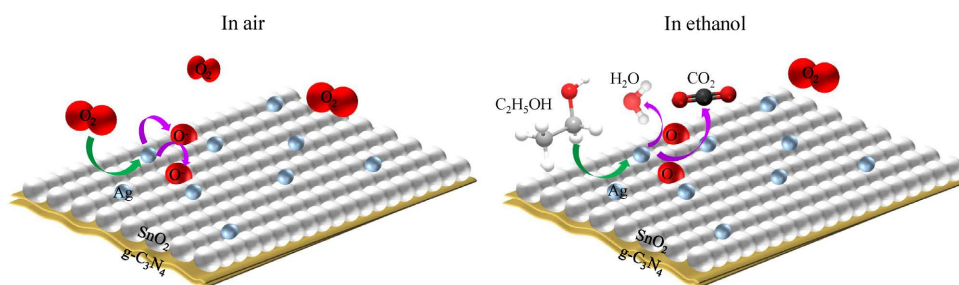


Figure 11. Schematic diagram of the gas-sensing reaction process in air and under ethanol atmosphere
图 11. 空气中与乙醇气氛下的气敏反应过程示意图

基于上述机理模型, 可以对前述实验现象进行合理解释。在浓度梯度测试中, 低浓度范围(1~50 ppm)内三元材料与二元材料响应值接近, 表明有限的乙醇分子数量下 Ag 的催化优势尚未充分发挥; 而当浓度达到 200 ppm 时, Ag 的催化位点被充分利用, 溢流效应达到饱和状态, 大量电子通过 Ag 纳米颗粒快速回注, 导致响应值急剧攀升至二元材料的 2.35 倍, 印证了 Ag 在高浓度气体检测中的关键作用。在选择性测试中, Ag 的引入对甲醛的响应提升尤为显著(从微弱响应增至 35), 这是因为甲醛分子较小、更容易在 Ag 表面吸附并参与催化反应; 但同时由于 Ag 对多种还原性气体的普遍催化活性, 导致材料的选择性因子较二元材料有所下降, 这反映了从“高选择性”向“广谱敏感”的功能转变。在光照测试中, 紫光照射下 Ag 的局域表面等离子体共振效应产生高能热电子提前注入半导体导带, 导致基础电阻 R_a 大幅下降、耗尽层厚度削弱; 虽然这一过程使常规响应值降低, 但恰恰从反面证实了 Ag 与半导体之间存在强烈的电子相互作用。

4. 总结

本研究以提升 SnO_2 基材料对乙醇气体的传感性能为目标, 针对纯 SnO_2 传感器工作温度高、响应值低、选择性差等问题, 采用异质结构建与贵金属修饰相结合的协同改性策略, 先后完成了 $g-C_3N_4/SnO_2$ 二元复合材料和 $Ag-g-C_3N_4/SnO_2$ 三元复合材料的设计制备、结构表征与气敏性能研究, 系统揭示了材料微观结构、化学组成与气敏性能之间的关系。

采用水热法将二维层状 $g-C_3N_4$ 与 SnO_2 复合, 成功构建了 $g-C_3N_4/SnO_2$ 异质结构。通过 XRD、FTIR、SEM、TEM、BET 等技术对材料的结构形貌进行了系统表征, 证实了 $g-C_3N_4$ 的引入并未破坏 SnO_2 的金红石结构, 复合材料的 SnO_2 纳米球直径明显减小, 比表面积也扩大到原来的三倍, 孔结构更为丰富, 空

位氧和吸附氧比例增加,二者之间形成了良好的II型异质结界面。气敏性能测试结果表明,5wt% g-C₃N₄/SnO₂复合材料在100 ppm乙醇气氛中的最佳工作温度由纯SnO₂的375℃降至200℃,响应值由21.2提升至40.7,约为纯SnO₂在最佳工作温度下响应值的1.9倍。在200℃下,复合材料的响应值在20 ppm乙醇的环境中约为纯SnO₂的3.9倍、50 ppm浓度达到纯SnO₂的5.3倍,100 ppm浓度下达到纯SnO₂的9倍,同时复合材料的检测限低至0.3 ppm。性能提升可归因于g-C₃N₄与SnO₂之间形成的异质结有效促进了界面电荷转移,优化了表面电子状态,同时二维g-C₃N₄提供了更多的气体吸附活性位点。

引入Ag纳米颗粒(10 nm~15 nm)对g-C₃N₄/SnO₂二元材料进行贵金属修饰,成功构建了Ag-g-C₃N₄/SnO₂三元复合材料。XRD、FTIR、SEM、TEM、BET等表征结果显示,Ag的引入导致SnO₂晶格收缩与晶粒细化,比表面积由10.39 m²/g增至17.82 m²/g,孔结构更为丰富,且Ag-g-C₃N₄与SnO₂之间形成了良好的异质界面。气敏性能测试表明,3wt% Ag为最佳掺杂比例,其在100 ppm乙醇气氛中的最佳工作温度由二元材料的200℃进一步降至150℃,响应值提升至45.6,在200 ppm高浓度下响应值高达120,约为二元材料的2.35倍。性能增强可归因于Ag与g-C₃N₄向SnO₂的电子转移构建的多级异质界面、Ag的化学敏化作用降低反应活化能、以及Ag作为“电子桥”促进反应电子快速回注的协同机制。此外,基于Ag的LSPR效应初步探索了光照对气敏性能的影响,证实了Ag与半导体之间的强电子相互作用。

致谢

感谢导师的指导及实验室同门的帮助。

基金项目

本研究得到天津市自然科学基金(项目编号:25JCZDJC00430)以及天津市企业科技特派员项目“天津市科技创新专项引导项目”(项目编号:25YDTPJC00170)的联合资助。

参考文献

- [1] Wang, P., Wang, S.Z., Kang, Y.R., Sun, Z.S., *et al.* (2021) Cauliflower-Shaped Bi₂O₃-ZnO Heterojunction with Superior Sensing Performance towards Ethanol. *Journal of Alloys and Compounds*, **854**, Article 157152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157152>
- [2] Zhang, Y., Duan, Z., Zou, H. and Ma, M. (2018) Fabrication of Electrospun LaFeO₃ Nanotubes via Annealing Technique for Fast Ethanol Detection. *Materials Letters*, **215**, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.062>
- [3] Chakraborty, U., Bhanjana, G., Adam, J., Mishra, Y.K., Kaur, G., Chaudhary, G.R., *et al.* (2020) A Flower-Like ZnO-Ag₂O Nanocomposite for Label and Mediator Free Direct Sensing of Dinitrotoluene. *RSC Advances*, **10**, 27764-27774. <https://doi.org/10.1039/d0ra02826f>
- [4] Mao, J.N., Hong, B., Chen, H.D., Gao, M.H., Xu, J.C., Han, Y.B., *et al.* (2020) Highly Improved Ethanol Gas Response of N-Type A-Fe₂O₃ Bunched Nanowires Sensor with High-Valence Donor-Doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **827**, Article 154248. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154248>
- [5] Na, C.W., Woo, H.S., Kim, I.D. and Lee, J.H. (2011) Selective Detection of NO₂ and C₂H₅OH Using a Co₃O₄-Decorated ZnO Nanowire Network Sensor. *Chemical Communications*, **47**, Article 5148. <https://doi.org/10.1039/c0cc05256f>
- [6] Zhou, Y., Ding, Q., Li, J., Wang, Y., Wang, B., Zhu, W., *et al.* (2019) Enhanced Sensing Performance of TiO₂/Ag₂V₄O₁₁ Nanoheterostructures to Ethanol Gas. *Journal of Alloys and Compounds*, **811**, Article 151958. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151958>
- [7] Salimi kuchi, P., Roshan, H. and Sheikhi, M.H. (2020) A Novel Room Temperature Ethanol Sensor Based on PbS: SnS₂ Nanocomposite with Enhanced Ethanol Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **816**, Article 152666. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152666>
- [8] Gai, L.Y., Lai, R.P., Dong, X.H., Wu, X., Luan, Q.T., *et al.* (2022) Recent Advances in Ethanol Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductor Heterojunctions. *Rare Metals*, **41**, 1818-1842. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01937-4>
- [9] Hu, B. (2023) Mass Spectrometric Analysis of Exhaled Breath: Recent Advances and Future Perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **168**, Article 117320. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117320>

- [10] Kim, H.J. and Lee, J.H. (2014) Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using P-Type Oxide Semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192**, 607-627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
- [11] Das, S. and Jayaraman, V. (2014) SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Progress in Materials Science*, **66**, 112-255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
- [12] Awchi, M., Singh, K.D., Brenner, S.B., Burckhardt, M., Hess, M., Zeng, J., *et al.* (2024) Metabolic Trajectories of Diabetic Ketoacidosis Onset Described by Breath Analysis. *Frontiers in Endocrinology*, **15**, Article 1360989. <https://doi.org/10.3389/fendo.2024.1360989>
- [13] Ding, X., Lin, G., Wang, P., Chen, H., Li, N., Yang, Z., *et al.* (2023) Diagnosis of Primary Lung Cancer and Benign Pulmonary Nodules: A Comparison of the Breath Test and 18F-FDG PET-CT. *Frontiers in Oncology*, **13**, Article 1204435. <https://doi.org/10.3389/fonc.2023.1204435>
- [14] Wieczorek, M., Weston, A., Ledenko, M., Thomas, J.N., Carter, R. and Patel, T. (2022) A Deep Learning Approach for Detecting Liver Cirrhosis from Volatolomic Analysis of Exhaled Breath. *Frontiers in Medicine*, **9**, Article 992703. <https://doi.org/10.3389/fmed.2022.992703>
- [15] Miller, D.R., Akbar, S.A. and Morris, P.A. (2014) Nanoscale Metal Oxide-Based Heterojunctions for Gas Sensing: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **204**, 250-272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>
- [16] Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T. and Chai, S.P. (2016) Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, **116**, 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [17] Cao, S., Low, J., Yu, J. and Jaroniec, M. (2015) Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials*, **27**, 2150-2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
- [18] Zhu, J., Xiao, P., Li, H. and Carabineiro, S.A.C. (2014) Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 16449-16465. <https://doi.org/10.1021/am502925j>
- [19] Zhao, Y., Shai, X., Zhou, Q. and Shen, K. (2025) Construction of a Novel Mott-Schottky Heterostructure Gas Sensor G-C₃N₄/SnO₂ with Layered Nanorods Array for High-Sensitivity Acetone Detection. *Applied Surface Science*, **680**, Article 161333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161333>
- [20] Meghana, N., Zimba, V. and Nayak, J. (2025) Enhancement of Room Temperature Sensitivity and Reduction of Baseline Drift in WO₃/g-C₃N₄ Nanocomposite Based Volatile Organic Compound Gas Sensors. *Ceramics International*, **51**, 6233-6243. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.067>
- [21] Dong, J., Guo, J., Shao, T., Kou, H., Cheng, Y., Zhang, F., *et al.* (2025) Enhanced Ethanol Gas Sensing Performance of Ag/SnO₂ Composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **423**, Article 136721. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136721>
- [22] Absalan, S., Nasresfahani, S. and Sheikhi, M.H. (2019) High-Performance Carbon Monoxide Gas Sensor Based on Palladium/Tin Oxide/Porous Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, **795**, 79-90. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.187>
- [23] Zhang, Y., Liu, J., Chu, X., Liang, S. and Kong, L. (2020) Preparation of g-C₃N₄-SnO₂ Composites for Application as Acetic Acid Sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, **832**, Article 153355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153355>
- [24] Wu, H.H., Chang, C.W., Lu, D., Maeda, K. and Hu, C. (2019) Synergistic Effect of Hydrochloric Acid and Phytic Acid Doping on Polyaniline-Coupled g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Cr(VI) Reduction and Dye Degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 35702-35712. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10555>
- [25] Ikram, M., Lv, H., Liu, Z., Khan, M., Liu, L., Raziq, F., *et al.* (2020) Rational Design of MoS₂/C₃N₄ Hybrid Aerogel with Abundant Exposed Edges for Highly Sensitive NO₂ Detection at Room Temperature. *Chemistry of Materials*, **32**, 7215-7225. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01468>
- [26] Mohanta, D. and Ahmaruzzaman, M. (2021) Novel Ag-SnO₂-βC₃N₄ Ternary Nanocomposite Based Gas Sensor for Enhanced Low-Concentration NO₂ Sensing at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **326**, Article 128910. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128910>
- [27] Shen, X., Liu, W., Gao, X., Lu, Z., Wu, X. and Gao, X. (2015) Mechanisms of Oxidase and Superoxide Dismutation-Like Activities of Gold, Silver, Platinum, and Palladium, and Their Alloys: A General Way to the Activation of Molecular Oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 15882-15891. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10346>