

TiO₂/ZnIn₂S₄薄膜异质结制备及室温下NO₂气敏性能研究

孙梦瑾, 高 云*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年3月10日; 录用日期: 2025年5月5日; 发布日期: 2025年5月14日

摘 要

二维(2D)层状金属硫化物因其超薄的纳米片结构、较大的比表面积、丰富的边缘位点以及弱范德华键而备受关注,尤其在低温下气体传感领域展现出巨大潜力。构建异质结构是提升二维硫化物半导体传感性能的有效策略之一。本文通过水热法构建了ZnIn₂S₄纳米墙与TiO₂纳米棒的异质结构,通过优化界面处的电子转移,从而提高了气体传感性能。优化结构在室温下对NO₂具有较高的响应、优异的气体选择性,证明了ZnIn₂S₄在应用于NO₂气体传感方面的巨大潜力。

关键词

二维金属硫化物, 金属氧化物, 硫铟锌, 氧化钛, 二氧化氮气体传感器

Preparation of TiO₂/ZnIn₂S₄ Film Heterojunction and Study of NO₂ Gas Sensitive Properties at Room Temperature

Mengjin Sun, Yun Gao*

College of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Mar. 10th, 2025; accepted: May 5th, 2025; published: May 14th, 2025

Abstract

Two-dimensional (2D) layered metal sulfides have attracted much attention due to their ultra-thin nanosheet structure, large specific surface area, abundant marginal sites and weak van der Waals bonds, especially in the field of gas sensing at low temperatures. Constructing heterogeneous struc-

*通讯作者。

文章引用: 孙梦瑾, 高云. TiO₂/ZnIn₂S₄ 薄膜异质结制备及室温下 NO₂ 气敏性能研究[J]. 纳米技术, 2025, 15(2): 22-33.
DOI: 10.12677/nat.2025.152004

tures is one of the effective strategies to improve the sensing performance of 2D sulfide semiconductors. In this paper, the heterogeneous structure of ZnIn_2S_4 nanowall and TiO_2 nanorods was constructed by hydrothermal method, and the electron transfer at the interface was optimized to improve the gas sensing performance. The optimized structure has a high response to NO_2 at room temperature and excellent gas selectivity, demonstrating the great potential of ZnIn_2S_4 for NO_2 gas sensing applications.

Keywords

Two-Dimensional Metal Sulfide, Metal Oxide, Indium Zinc Sulfide, Titanium Oxide, Nitrogen Dioxide Gas Sensor

Copyright © 2025 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

二氧化氮(NO_2)是一种具有刺激性气味的有毒气体,其主要来源包括化石燃料的燃烧以及汽车尾气的排放。大量文献表明,长期处于高浓度 NO_2 环境中会对人体呼吸系统造成严重影响,甚至危及生命。同时, NO_2 也是酸雨的主要组成成分之一,对生态系统构成了巨大威胁。因此,开发能够在室温下快速检测 NO_2 的先进传感器显得尤为迫切[1]-[3]。

在气体检测领域, ZnO [4]、 SnO_2 [5]和 TiO_2 [6]等金属氧化物半导体因其稳定性好、易制备而被广泛应用于气体的检测。这些金属氧化物传感器的工作原理主要基于金属氧化物表面的电荷相互转移,这一过程与反应气体和金属氧化物表面吸附的氧负离子密切相关。当气体分子吸附在金属氧化物半导体材料上后,气体分子与金属氧化物半导体之间将会发生电荷的转移,进而引起其电导率(电阻值)的变化。对于 n 型金属氧化物半导体,如 ZnO 、 SnO_2 和 TiO_2 ,氧气分子首先发生物理吸附,随后发生化学吸附,电子从半导体转移到吸附氧形成带负电的氧分子或氧负离子;表面氧负离子通过捕获或释放电子与目标气体分子发生氧化还原反应,从而引起电阻或电导的变化,产生气敏响应[7]。在 200°C 以下,电子附着在氧分子上,并不会形成氧负离子;在 250°C 以上,氧分子从金属氧化物中吸取电子,变成氧负离子。由于氧负离子的主导作用,金属氧化物传感器(如 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 等)通常工作温度在($300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$),这不仅提高了器件的功耗,也带来了一定的安全风险[8] [9]。因此,开发能够在室温下工作的高性能气体传感器成为了研究的热点。

二维过渡金属硫化物因其独特的物理化学特性在气体传感领域展现出巨大的应用潜力。二维过渡金属硫化物一旦暴露在反应物气体中,气体分子会被静电力吸附在二维材料的表面。电子转移的方向取决于反应气体的类型。当材料再次暴露在空气中,气体分子会发生解吸附,传感器材料恢复到初始阻值[10]。硫化物基异质结本身具有丰富的活性位点,包括硫缺陷、空位以及边缘位点。二维结构由于其较大的比表面积,能够提供更多的活性位点,有效提高气敏响应[11]-[13]。六方相 ZnIn_2S_4 不仅具有丰富的活性位点和较大的比表面积,而且其沿着 c 轴方向以 S-Zn-S-In-S-In-S-In-S 的结构排布,导致了大量的负价硫原子暴露在外,为其在低温下的传感反应奠定了坚实的基础[14]-[16]。Liu 等[17]改进了包裹在 In_2O_3 纳米球上的 ZnIn_2S_4 纳米片对乙醇的传感; Fan 等[18]合成了富硫空位的 ZnIn_2S_4 ,并研究了其室温(RT)下的三乙胺传感性能; Kranthi 等[19]合成了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 分层异质结构增强了室温下 NH_3 的选择性和敏感性; Han 等[20]首次成功合成了一种新型的 2D/2D $\text{Cu-TCPP@ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料,该材料在室温下对 ppb 量级的

TEA 表现出超高的灵敏度和快速的响应能力，以及良好的抗湿性、选择性和长期稳定性， ZnIn_2S_4 纳米片的引入增加了复合材料的比表面积、提供了丰富的硫空位活性位点，增强了传感器对 TEA 的吸附和传质过程，共同促进了气敏性能的提升。综上所述， ZnIn_2S_4 在气体传感领域具有极大的应用潜力。

本文通过简单的两步水热法在 FTO 玻璃片上制备 TiO_2 纳米棒和 ZnIn_2S_4 纳米墙双层结构，研究了微结构调控对 NO_2 的气敏性能的影响，获得了室温 NO_2 气敏响应，证明了 ZnIn_2S_4 在传感方面的巨大潜力，为开发新型气体传感器提供了重要的实验依据和理论支持。

2. 实验

本实验中所有化学品均直接使用，无需进一步纯化。

2.1. ZnIn_2S_4 纳米墙的制备

采用典型的水热法在 FTO 的玻璃片上制备 ZnIn_2S_4 薄膜。本实验中水热前驱体的配置过程均在磁力搅拌器搅拌下进行，以确保原料的均匀混合。按照化学计量比 $\text{Zn}:\text{In}:\text{S} = 1:2:4$ 将 0.25 mmol 的 ZnCl_2 、0.5 mmol 的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol 的硫代乙酰胺(TAA)依次加入到烧杯中进行充分的搅拌，直至溶液逐渐变成无色透明液体时，表明搅拌完全。将 FTO 衬底进行超声洗涤，使用玻璃清洗剂、丙酮、乙醇和去离子水作为清洗剂，清洗后的 FTO 衬底需经过干燥处理。将干燥后的 FTO 衬底以 V 字型靠在水热聚四氟乙烯反应釜的内壁上，确保衬底与反应液充分接触，倒入搅拌好的 ZnIn_2S_4 前驱液，然后在 160℃ 的条件下水热 4 h 得到 ZnIn_2S_4 纳米墙薄膜，待反应釜降至室温，将形成的 ZnIn_2S_4 纳米墙薄膜用去离子水冲洗干净，以去除可能残留的反应副产品，清洗后的薄膜在去离子水中浸泡 3 h，以进一步净化和稳定材料结构。最后，在 60℃ 恒温干燥 1 h，得到 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{FTO}$ 薄膜样品。

2.2. TiO_2 纳米棒的制备

采用典型的水热法在 FTO 上制备 TiO_2 纳米棒薄膜。首先，将 28 mL 去离子水和 2 mL 乙醇混合，并在磁力搅拌器下均匀搅拌，以确保两种溶剂充分混合；进一步向混合液中加入 30 mL 盐酸，盐酸的加入有助于调整溶液的酸碱度，为后续的钛前驱体水解提供适宜的条件；最后，将 1 mL 钛酸四丁酯(TBOT)逐渐滴加到前驱液中；在滴加过程中，溶液会由淡黄色透明液体变为澄清透明，这表明 TBOT 已经完全溶解。将制备好的前驱体溶液转移到 200 mL 的反应釜中，确保 FTO 衬底完全浸没在溶液中，在 150℃ 下水热反应 8 h 得到 TiO_2 纳米棒薄膜，反应后按照上述方法清洗干燥后，将清洗干燥后的 TiO_2/FTO 薄膜样品在 400℃ 下退火 20 min，得到 TiO_2/FTO 薄膜样品。

2.3. $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 双层结构的制备

Table 1. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ sample name table
表 1. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 样品命名表

锌源含量(mmol)	水热时间(min)	$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 样品
0.125	120	ZT1
0.5	120	ZT2
0.625	120	ZT3
0.5	90	ZT4
0.5	150	ZT5

将制备好的 TiO_2/FTO 以 V 型靠在聚四氟乙烯反应釜的内壁上, 将搅拌均匀的 ZnIn_2S_4 前驱液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 在 160°C 下进行水热反应, 通过改变加入 Zn 源、In 源以及 S 源的量以及调整水热反应时间来探究不同反应条件下对异质结形成的影响(如表 1), 在不同反应条件下制备的异质结薄膜将被用于 NO_2 的气敏响应测试。图 1 是双层结构制备流程。

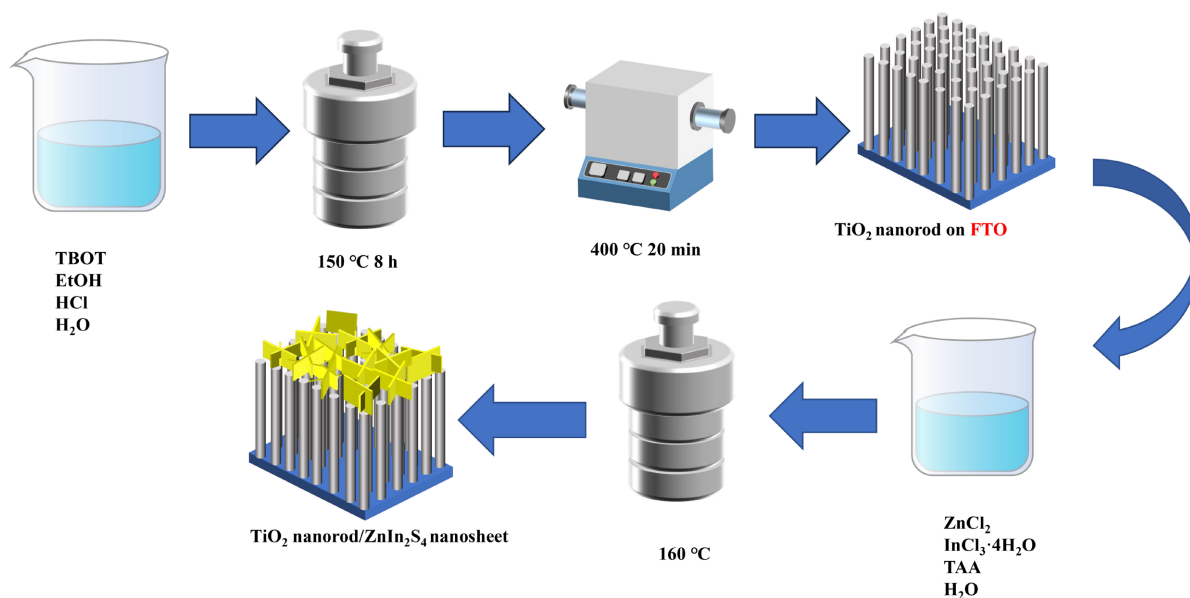


Figure 1. Preparation method of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction

图 1. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 异质结的制备方法

3. 表征方法

利用场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss Sigma500)和能量色散 X 射线能谱仪(EDS)进行微结构形貌和成分检测。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 advanced German, $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)对样品的晶体结构进行了表征。采用紫外-可见分光光度计(日本岛津 UV-33600)进行测定紫外-可见(UV-vis)漫反射光谱, 确定材料的光学带隙。采用 x 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, Thermo Fisher, USA), 以能量为 1486.6 eV 的单色 $\text{Al K}\alpha$ 为 X 射线源, 并校准到表面碳的 284.8 eV C 1 s 峰, 测定结合能, 分析元素价态结构。

4. 传感器的制造与测量

在 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜上, 通过直流磁控溅射制备铂叉指电极, 形成传感器。气体传感试验在密闭气室中进行。通过注射器将不同体积(即不同浓度)的目标气体注入试验室内, 完成气体响应电阻测试。当电阻稳定后, 打开气室盖子, 进行响应回复测试。这里的目标气体 NO_2 为 $0.75\% \text{ NO}_2$ 混合 $99.25\% \text{ Ar}$ 。外接 Keithly 2400 源表测量传感器的电阻变化, 并用测试系统软件记录数据。传感器的气敏响应(R_{res})由下式(1)计算:

$$R_{\text{res}} = \frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \quad (1)$$

其中 R_{gas} 和 R_{air} 分别为 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 传感器在 NO_2 和空气中的电阻。响应时间(τ_{res})和恢复时间(τ_{recov})定义为在气体响应和回复过程中电阻变化 ΔR 达到 90% 所对应的时间。

5. 实验结果与讨论

5.1. 结构与形貌分析

图 2(a)~(c)为场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征的 ZnIn_2S_4 在 FTO 衬底上生长的薄膜的表面和截面微观形貌。 ZnIn_2S_4 层由超薄的 ZnIn_2S_4 纳米片组成纳米墙结构, 均匀致密地分布在 FTO 衬底上, 纳米墙高度平均值为 $1.3\ \mu\text{m}$ 。这种结构具有大的比表面积, 为气体分子提供了更多的活性位点, 为增强其在气体传感响应提供可能。图 2(d)~(f)为在 FTO 衬底上生长的 TiO_2 纳米棒阵列(TiO_2 -NRs) [21] [22]。图 2(g)~(i)为 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ -NRs 的表面形貌和截面形貌。 ZnIn_2S_4 纳米片生长覆盖在 TiO_2 纳米棒表面, 与在 FTO 上生长的形貌相一致。截面图显示, ZnIn_2S_4 的纳米片填充嵌入 TiO_2 纳米棒的缝隙中, 有效形成了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ -NRs 异质界面, 这种结构不仅增强了异质结的机械稳定性, 还有利于电子的传输和转移, 对于提高传感器的响应速度和灵敏度具有重要意义[23] [24]。

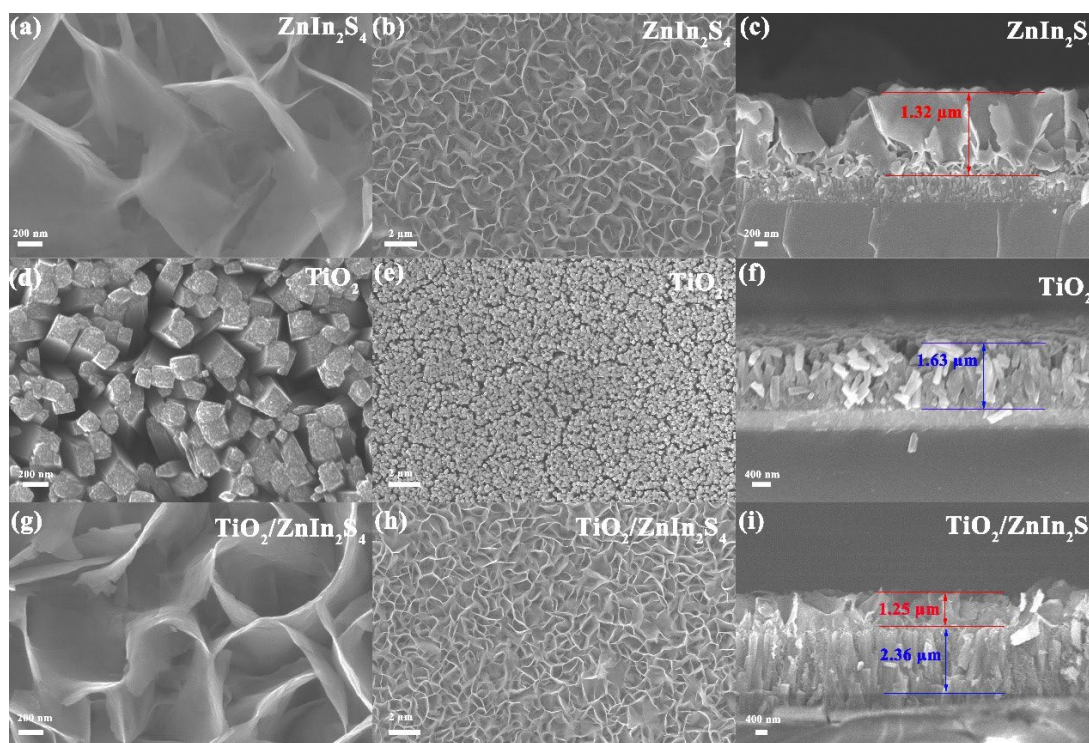


Figure 2. SEM image of (a~c) ZnIn_2S_4 ; (d~f) TiO_2 (g~i) ZT2 (0.005 M 2 h)

图 2. SEM 图(a~c) ZnIn_2S_4 ; (d~f) TiO_2 ; (g~i) ZT2 (0.005 M 2 h)

图 3(a)为样品的 XRD 图谱。 TiO_2 薄膜为金红石结构, 沿(002)晶面方向取向生长, 这与 SEM 结果观察到的 TiO_2 纳米棒结构一致。FTO 衬底上生长的 ZnIn_2S_4 薄膜样品在 27.7° 和 47.2° 出现两个 XRD 衍射峰, 对应于六方相 ZnIn_2S_4 的(102)和(110)衍射晶面, 证明表面生长的 ZnIn_2S_4 纳米墙结构薄膜具备六方相 ZnIn_2S_4 晶体结构。图 3(b)为拉曼光谱图, 在 $244\ \text{cm}^{-1}$ 处的振动峰对应于 ZnIn_2S_4 的 F2g 振动模式, 这是由金属($\text{M} = \text{Zn}, \text{In}$)与硫(S)之间的分子振动引起的; 而在 $356\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于 ZnIn_2S_4 的 A1g 振动模式, 这是由于八面体结构中 S-S 键的对称伸缩引起的[25] [26]。对于 TiO_2 来说, 位于 $241\ \text{cm}^{-1}$ 、 $448\ \text{cm}^{-1}$ 和 $608\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰分别对应于多声子散射过程, Eg 振动和 A1g 振动, 这些特征峰与金红石相 TiO_2 的特征相符合[27] [28]; 在 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 异质结的拉曼光谱中, ZnIn_2S_4 和 TiO_2 的拉曼特征峰同时存在, 进一步证明成功制备了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 结构。

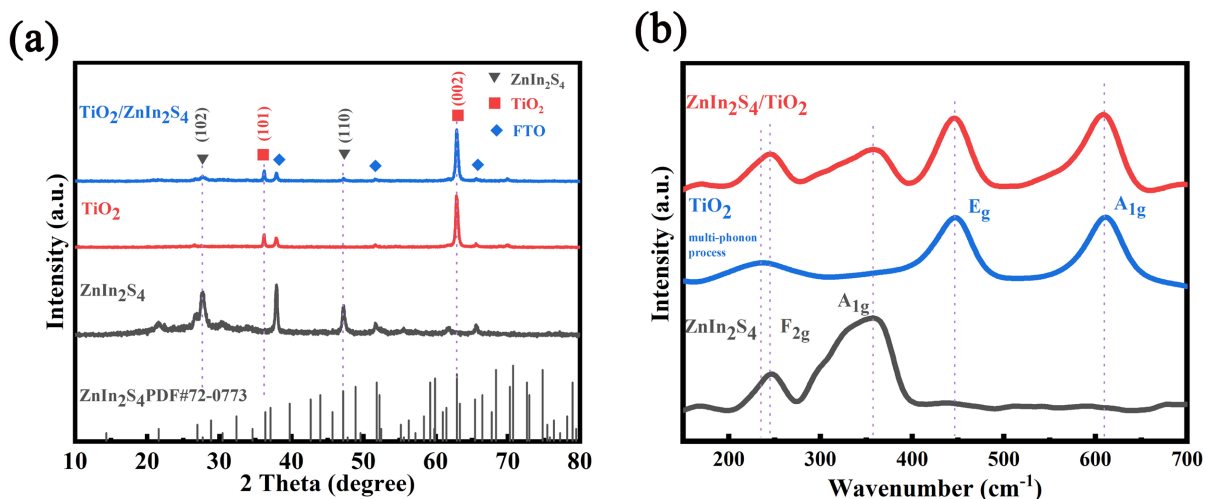


Figure 3. (a) XRD of TiO_2 ; ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$; (b) Raman of TiO_2 ; ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$

图 3. (a) TiO_2 、 ZnIn_2S_4 以及 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图; (b) TiO_2 、 ZnIn_2S_4 以及 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 的拉曼光谱图

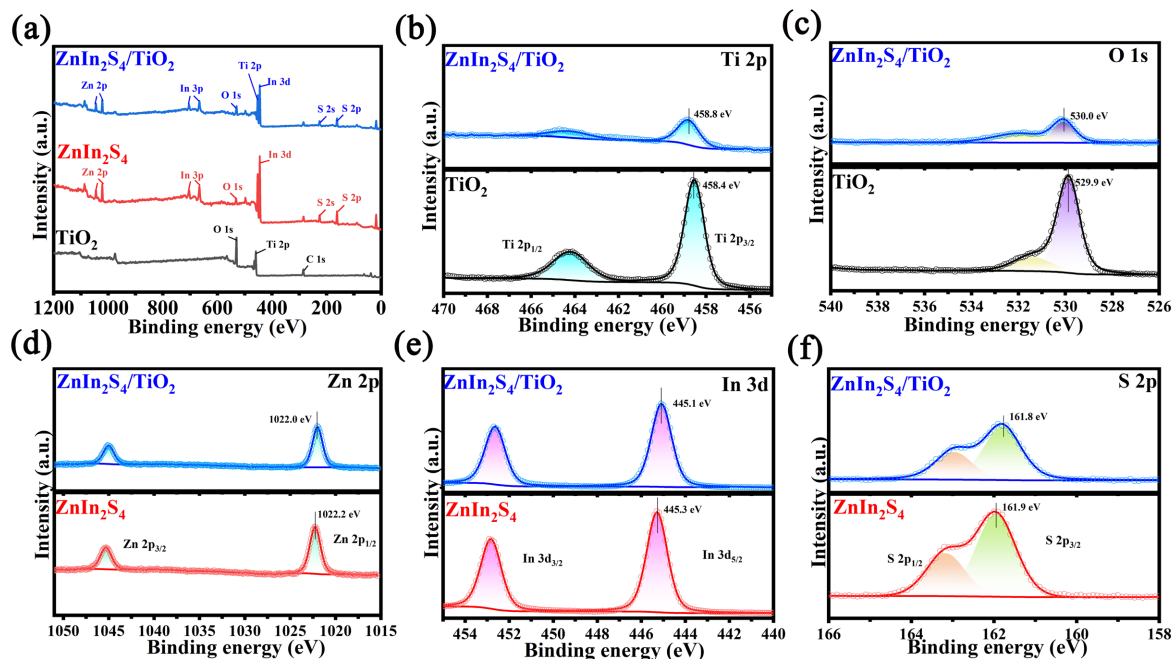


Figure 4. XPS of (a) All spectrum; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) Zn 2p; (e) In 3d; (f) S 2p

图 4. XPS 图(a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) Zn 2p; (e) In 3d; (f) S 2p

图 4 为 X 射线光电子能谱(XPS), 用于分析 TiO_2 、 ZnIn_2S_4 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 双层结构表面元素组成和电子化学状态。XPS 全谱显示, 在 $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料中可以检测到 Ti、O、Zn、In 和 S 元素的存在。由于 XPS 的探测深度较浅, 选择低浓度制备的 ZnIn_2S_4 层, 以确保能够检测到底层的 TiO_2 。Ti 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰分别位于 458.4 eV 和 464.1 eV; 氧 O 1s 特征峰可以分解成两个峰, 位于 529.9 eV 和 531.5 eV, 分别对应于晶格氧 Ti-O 键和表面羟基基团[29]; Zn 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰对应于 1022.2 eV 和 1045.4 eV, 结合能相差 23.2 eV, 与 ZnIn_2S_4 中 Zn^{2+} 的结合能差一致[30]; In 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 处于 445.3 eV 和 452.7 eV, 对应于 +3 价价态[30]; S 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 位于 161.9 eV 和 163.2 eV, 证明 S 为负二价[30]。比较 TiO_2 、

ZnIn₂S₄ 和 ZnIn₂S₄/TiO₂ 双层复合材料的 XPS 元素峰位, 双层结构 Ti、O 元素的结合能相比纯 TiO₂ 向高结合能方向移动, 而 Zn、In、S 元素的结合能相比纯 ZnIn₂S₄ 向低结合能方向移动, 表明 TiO₂ 失去了电子, 而 ZnIn₂S₄ 得到了电子, 证明 ZnIn₂S₄/TiO₂ 的形成了异质结界面结构, 产生了较强的相互作用[31]。电子由 TiO₂ 转移到 ZnIn₂S₄。

5.2. 气敏性能测试

对样品进行 NO₂ 气敏响应测试, FTO 衬底上单独生长的 ZnIn₂S₄ 和 TiO₂ 薄膜均无响应, 而 ZnIn₂S₄/TiO₂ 双层复合薄膜具有优良的 NO₂ 响应特性。保持相同的 120 分钟水热反应时间, 改变第二层水热反应中 ZnIn₂S₄ 的前驱体溶液浓度, 薄膜的初始电阻随浓度增加而增大, 且均对 NO₂ 产生响应(图 5(a)~(c))所示, 响应度随浓度增加先增大后减小, 当浓度为 0.005 M (记为 ZT2)时薄膜具有最佳 NO₂ 气敏响应。保持最佳浓度 0.005 M, 进一步优化水热反应时间, 薄膜初始电阻随反应时间增加而逐渐减小。减少或延长水热反应时间均引起气敏响应性能下降(图 5(d)~5(f))。因此, ZT2 样品具有最优气敏响应, 在 1 ppm NO₂ 浓度下响应度为 2.37, 在 300 ppm NO₂ 响应度为 30。结合扫描电子显微镜(SEM)分析, ZnIn₂S₄ 纳米片填满了 TiO₂ 纳米棒间隙位置, 形成紧密交叉结合的 ZnIn₂S₄/TiO₂ 异质结结构, 建立了良好的电子传输通道, 有利于电子在异质结中的传输, 从而提高了对 NO₂ 的气敏响应。水热反应中的前驱体浓度和反应时间改变了异质结结合的界面密度和 ZnIn₂S₄ 纳米墙结构孔隙的大小, 影响最终的响应性能。

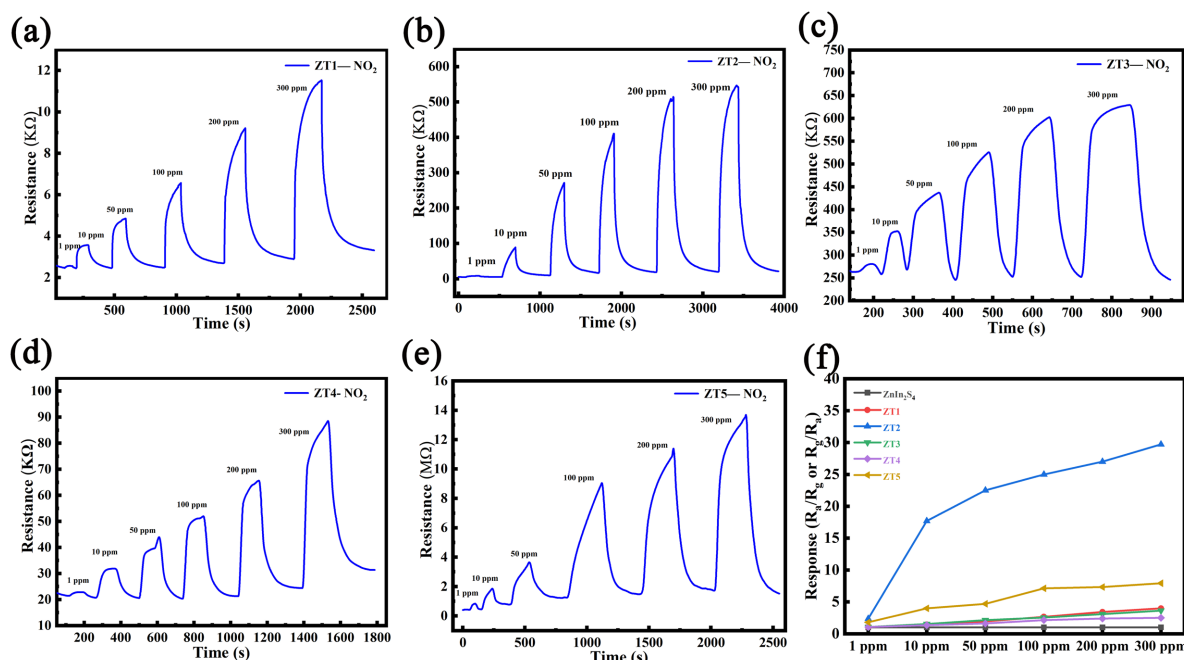


Figure 5. Dynamic response curves of (a) ZT1; (b) ZT2; (c) ZT3; (d) ZT4; (e) ZT5; (f) Comparison of gas-sensitive responses of different samples at different NO₂ concentrations

图 5. 动态响应曲线(a) ZT1; (b) ZT2; (c) ZT3; (d) ZT4; (e) ZT5; (f) 不同样品在不同 NO₂ 浓度下的气敏响应对比

对最优化样品 ZT2 进行重复性及选择性测试。图 6(a)为样品对 100 ppm NO₂ 气体的 5 次周期性重复性测试, 表明具有良好的可重复性响应。为研究器件对其他气体的抗干扰性, 比较了其在 1000 ppm 的 H₂、CO、CH₄ 以及 100 ppm 的乙醇中的气敏响应, 其间对于 100 ppm NO₂ 响应度为 25, 而对其他气体的响应度均低于 3, 表现出优异的选择性(图 6(b)):

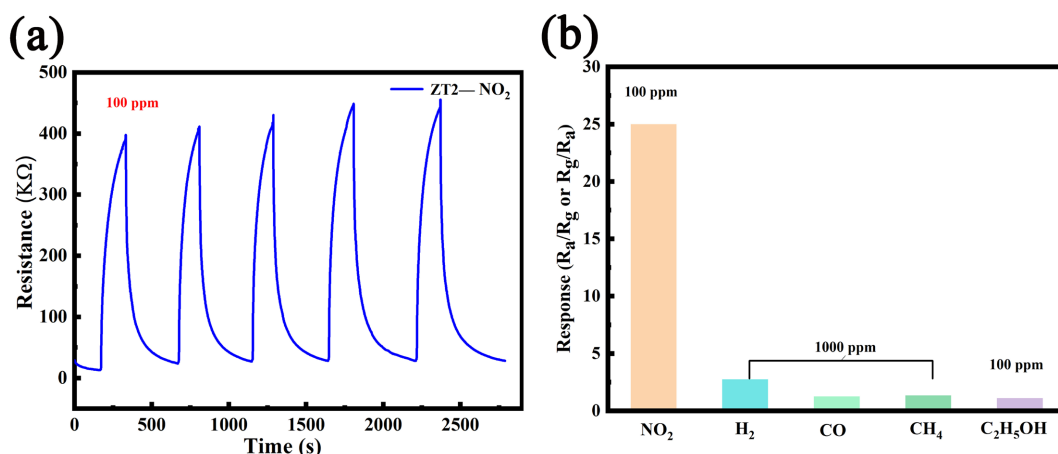


Figure 6. The dynamic response curves of ZT2 (a) Cyclic stability, (b) Selectivity
图 6. ZT2 的动态响应曲线(a) 循环稳定性, (b) 选择性

5.3. 气敏机理

为了探究样品气敏响应机理,采用紫外光电子能谱(UPS)测量功函数,紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)分析光吸收性能,构建 ZnIn_2S_4 和 TiO_2 复合材料的能带结构。 ZnIn_2S_4 和 TiO_2 均为直接带隙半导体,根据光吸收谱(图 7(a))可得到 ZnIn_2S_4 的光学带隙值为 2.52 eV, TiO_2 的带隙值为 3.08 eV,这与文献报道基本一致[32]-[35]。功函数是指把一个电子从固体内部转移到物体表面所需的最少的能量(即费米能级到真空能级的距离)。在 UPS 测试中,其左边为费米边,右边为二次电子截止边,功函数的计算公式为: $\Phi = h\nu - E_b^0$,其中 E_b^0 为二次电子截止边, $h\nu$ 为 21.22 eV。如图 7(b)所示确定 ZnIn_2S_4 的功函数为 5.05 eV,价带最大值比费米能级低 1.28 eV,根据已知带隙可以确定 ZnIn_2S_4 的导带位置比费米能级高 1.24 eV;同理得到 TiO_2 的功函数为 5.71 eV,价带最大值比费米能级低 1.59 eV,根据已知带隙可以确定 TiO_2 的导带位置比费米能级高 1.49 eV。图 7(c)为所构建的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 异质结能带结构图。

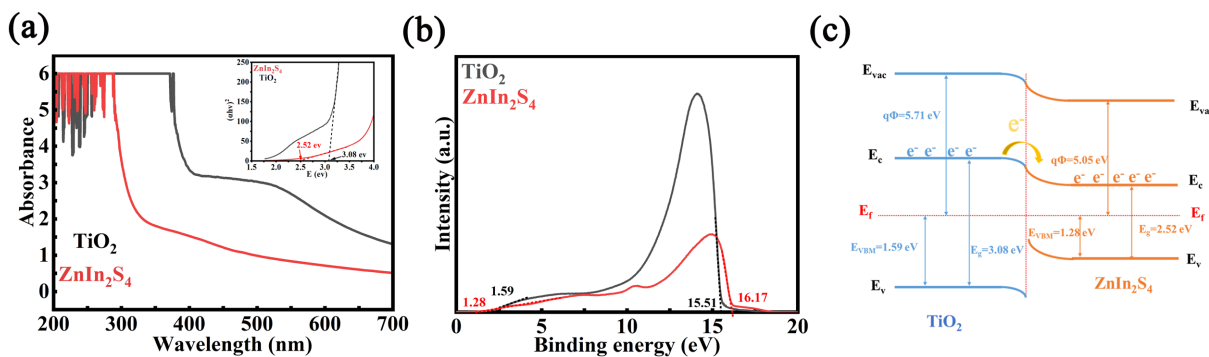


Figure 7. (a) UV and Tauc of TiO_2 and ZnIn_2S_4 ; (b) UPS of TiO_2 and ZnIn_2S_4 ; (c) Energy band structure diagram of $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

图 7. (a) TiO_2 和 ZnIn_2S_4 的 UV 以及 Tauc 图; (b) TiO_2 和 ZnIn_2S_4 的 UPS 图; (c) $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结能带结构图

NO_2 传感的机理示意图如图 8 所示,当异质结界面形成时,电子从 TiO_2 转移到 ZnIn_2S_4 表面。由于异质结特性 ZnIn_2S_4 界面处形成带正电的空穴积累层(HAL),而 TiO_2 表面形成电子耗尽层(EDL)。当复合材料暴露在空气中时,室温下空气中的氧分子会被 ZnIn_2S_4 表面自由电子捕获形成 O_2^- ,在氧分子与 ZnIn_2S_4 吸附界面形成电子耗尽层(EDL)。 TiO_2 中电子不断流入 ZnIn_2S_4 补充其电子的消耗,直至与 ZnIn_2S_4 界面

正电荷形成的电场达到平衡为止。负氧分子在 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 界面正电荷的静电吸附作用下深入填充 ZnIn_2S_4 纳米墙表面, 提高了表面负氧分子的吸附能力。当通入 NO_2 时, NO_2 作为极性气体正电核偏向 O 原子, 由于静电吸引与表面吸附 O_2^- 靠近发生电荷交换, 引起表面吸附分子发生置换。原表面吸附 O_2 解吸附, 而 NO_2 化学吸附在半导体表面。由于 NO_2 化学吸附需要更多的电子转移到 NO_2 分子, 因此, 半导体表面的电子进一步向 NO_2 分子转移, 更多电子从 TiO_2 流入 ZnIn_2S_4 , 导致半导体异质结中电子进一步减少, EDL 进一步扩宽, 气敏响应电阻上升。当测试腔盖子打开时, 表面吸附的 NO_2^- 由于浓度梯度的驱动从表面解离, 同时周围的氧分子重新在表面电荷作用下被吸附到表面, 部分电子释放回流到导带, 减小了 EDL 宽度, 引起电阻下降[36]-[39]。相应的反应方程式如公式(2~5)所示:

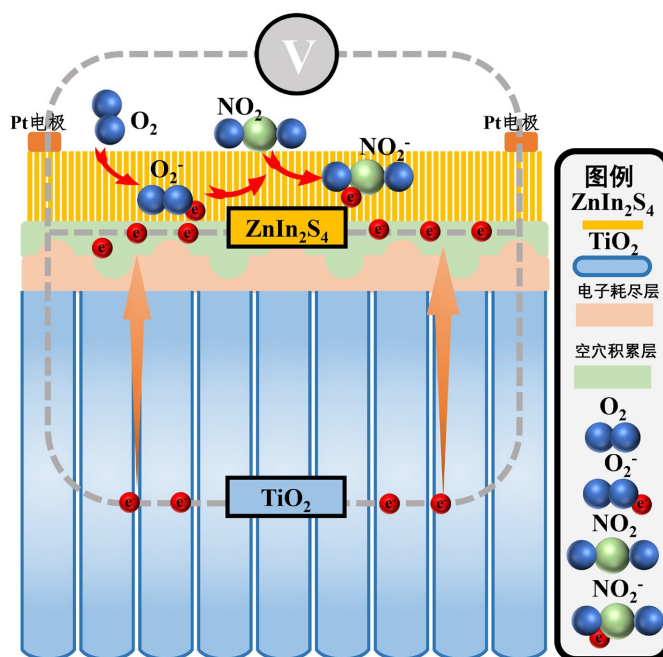


Figure 8. The schematic illustration of the sensing process
图 8. 传感过程的示意图



此外, 表面金属 Pt 电极的存在增强了材料的电催化活性, 加快电子载体的捕获和释放, 从而进一步提高了气敏响应性能。

6. 总结

本文通过两步水热法构建 ZnIn_2S_4 纳米墙/ TiO_2 纳米棒异质结构薄膜, 优化器件结构, 用于对 NO_2 的气敏响应探测。研究表明, 单纯 ZnIn_2S_4 纳米墙和 TiO_2 纳米棒均没有 NO_2 气敏响应。而异质结构对 NO_2 具有良好的室温气敏响应、循环稳定性、及优异的 NO_2 气敏选择性。优化样品 ZT2 在室温下对 300 ppm 的 NO_2 的响应达 30, 显示出优异的气敏性能。通过构建异质结能带结构图, 分析了载流子转移路径,

明确了 ZnIn_2S_4 纳米墙对 NO_2 气体吸附起主导作用, TiO_2 纳米棒提供气体吸附所需的电子, 对气敏响应电阻变化的调节起重要作用。

基金项目

感谢国家自然科学基金(编号: 12174092)和湖北省科技重点研发项目(编号: 2023BEBO02)的资助。

参考文献

- [1] Sun, K., Zhan, G., Zhang, L., Wang, Z. and Lin, S. (2023) Highly Sensitive NO_2 Gas Sensor Based on ZnO Nanorod Array Modulated by Oxygen Vacancy with Ce Doping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **379**, Article ID: 133294. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133294>
- [2] Sik Choi, M., Young Kim, M., Mirzaei, A., Kim, H., Kim, S., Baek, S., *et al.* (2021) Selective, Sensitive, and Stable NO_2 Gas Sensor Based on Porous ZnO Nanosheets. *Applied Surface Science*, **568**, Article ID: 150910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150910>
- [3] Orellano, P., Reynoso, J., Quaranta, N., Bardach, A. and Ciapponi, A. (2020) Short-Term Exposure to Particulate Matter (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$), Nitrogen Dioxide (NO_2), and Ozone (O_3) and All-Cause and Cause-Specific Mortality: Systematic Review and Meta-Analysis. *Environment International*, **142**, Article ID: 105876. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105876>
- [4] Atkinson, R.W., Butland, B.K., Anderson, H.R. and Maynard, R.L. (2018) Long-term Concentrations of Nitrogen Dioxide and Mortality: A Meta-Analysis of Cohort Studies. *Epidemiology*, **29**, 460-472. <https://doi.org/10.1097/ede.0000000000000847>
- [5] Wang, J., Fan, S., Xia, Y., Yang, C. and Komarneni, S. (2020) Room-Temperature Gas Sensors Based on ZnO Nanorod/ Au Hybrids: Visible-Light-Modulated Dual Selectivity to NO_2 and NH_3 . *Journal of Hazardous Materials*, **381**, Article ID: 120919. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120919>
- [6] Cao, S., Sui, N., Zhang, P., Zhou, T., Tu, J. and Zhang, T. (2022) TiO_2 Nanostructures with Different Crystal Phases for Sensitive Acetone Gas Sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **607**, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.215>
- [7] Moon, J., Park, J., Lee, S., Zyung, T. and Kim, I. (2010) Pd-Doped TiO_2 Nanofiber Networks for Gas Sensor Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **149**, 301-305. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.033>
- [8] Staerz, A., Weimar, U. and Barsan, N. (2022) Current State of Knowledge on the Metal Oxide Based Gas Sensing Mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **358**, Article ID: 131531. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131531>
- [9] Goel, N., Kunal, K., Kushwaha, A. and Kumar, M. (2022) Metal Oxide Semiconductors for Gas Sensing. *Engineering Reports*, **5**, e12604. <https://doi.org/10.1002/eng2.12604>
- [10] Lee, E., Yoon, Y.S. and Kim, D. (2018) Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing. *ACS Sensors*, **3**, 2045-2060. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01077>
- [11] Li, W., Zhang, Y., Long, X., Cao, J., Xin, X., Guan, X., *et al.* (2019) Gas Sensors Based on Mechanically Exfoliated MoS_2 Nanosheets for Room-Temperature NO_2 Detection. *Sensors*, **19**, Article 2123. <https://doi.org/10.3390/s19092123>
- [12] Wang, Y., Liu, J., Wang, M., Pei, C., Liu, B., Yuan, Y., *et al.* (2017) Enhancing the Sensing Properties of TiO_2 Nanosheets with Exposed {001} Facets by a Hydrogenation and Sensing Mechanism. *Inorganic Chemistry*, **56**, 1504-1510. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02603>
- [13] Liu, X., Yin, P., Kulinich, S.A., Zhou, Y., Mao, J., Ling, T., *et al.* (2016) Arrays of Ultrathin CdS Nanoflakes with High-Energy Surface for Efficient Gas Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 602-609. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13601>
- [14] Lee, J., Kim, H., Lee, T., Jang, W., Lee, K.H. and Soon, A. (2019) Revisiting Polytypism in Hexagonal Ternary Sulfide ZnIn_2S_4 for Photocatalytic Hydrogen Production within the Z-Scheme. *Chemistry of Materials*, **31**, 9148-9155. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03539>
- [15] Kumar, Y., Kumar, R., Raizada, P., Khan, A.A.P., Le, Q.V., Singh, P., *et al.* (2021) Novel Z-Scheme ZnIn_2S_4 -Based Photocatalysts for Solar-Driven Environmental and Energy Applications: Progress and Perspectives. *Journal of Materials Science & Technology*, **87**, 234-257. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.051>
- [16] Zheng, X., Song, Y., Liu, Y., Yang, Y., Wu, D., Yang, Y., *et al.* (2023) ZnIn_2S_4 -Based Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution via Water Splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, **475**, Article ID: 214898. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214898>
- [17] Liu, H., Xu, J., Wang, L., Qian, Y., Fu, H., Huang, M., *et al.* (2022) Sensitivity Enhanced and Selectivity Improved

- Ethanol Sensor Based on ZnIn₂S₄ Nanosheet-Coated In₂O₃ Nanosphere Core-Shell Heterostructure. *Journal of Alloys and Compounds*, **898**, Article ID: 163000. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163000>
- [18] Fan, Y., Wang, W., Guan, H., Liu, C., Li, X., Chen, Y., *et al.* (2023) Sulfur Vacancy-Rich ZnIn₂S₄ Microflower with {0001} Facets for Rapid Sensing of Triethylamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **374**, Article ID: 132826. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132826>
- [19] Bedala, K.K., Gonugunta, P., Soleimani, M., Mádaí, E., Taheri, P., Padamati, S.K., *et al.* (2023) Facile Synthesis of ZnIn₂S₄/Cu₂O Hierarchical Heterostructures for Enhanced Selectivity and Sensitivity of NH₃ Gas at Room Temperature. *Applied Surface Science*, **640**, Article ID: 158315. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158315>
- [20] Han, S., Qiao, X., Zhao, Q., Guo, J., Yu, D., Xu, J., *et al.* (2024) Ultrafast and Parts-Per-Billion-Level MEMS Gas Sensors by Hetero-Interface Engineering of 2D/2D Cu-TCPP@ZnIn₂S₄ with Enriched Surface Sulfur Vacancies. *Nano Letters*, **24**, 7389-7396. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c01555>
- [21] Wei, W., Zhang, H., Tao, T., Xia, X., Bao, Y., Lourenço, M., *et al.* (2023) A CuO/TiO₂ Heterojunction Based Co Sensor with High Response and Selectivity. *Energy & Environmental Materials*, **6**, e12570. <https://doi.org/10.1002/ceem2.12570>
- [22] Zhang, H., Wei, W., Tao, T., Li, X., Xia, X., Bao, Y., *et al.* (2023) Hierarchical NiO/TiO₂ Heterojunction-Based Conductometric Hydrogen Sensor with Anti-Co-Interference. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **380**, Article ID: 133321. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133321>
- [23] Liu, Q., Lu, H., Shi, Z., Wu, F., Guo, J., Deng, K., *et al.* (2014) 2D ZnIn₂S₄ Nanosheet/1D TiO₂ Nanorod Heterostructure Arrays for Improved Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 17200-17207. <https://doi.org/10.1021/am505015j>
- [24] Mahadik, M.A., Shinde, P.S., Cho, M. and Jang, J.S. (2016) Metal Oxide Top Layer as an Interfacial Promoter on a ZnIn₂S₄/TiO₂ Heterostructure Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **184**, 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.001>
- [25] Xu, W., Gao, W., Meng, L., Tian, W. and Li, L. (2021) Incorporation of Sulfate Anions and Sulfur Vacancies in ZnIn₂S₄ Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2101181. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101181>
- [26] Wang, X., Wang, X., Huang, J., Li, S., Meng, A. and Li, Z. (2021) Interfacial Chemical Bond and Internal Electric Field Modulated Z-Scheme Sv-ZnIn₂S₄/MoSe₂ Photocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution. *Nature Communications*, **12**, Article No. 4112. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24511-z>
- [27] Wang, J., Zhang, Y., Liu, G., Zhang, T., Zhang, C., Zhang, Y., *et al.* (2023) Improvements in the Magnesium Ion Transport Properties of Graphene/CNT-Wrapped TiO₂-B Nanoflowers by Nickel Doping. *Small*, **20**, Article ID: 2304969. <https://doi.org/10.1002/sml.202304969>
- [28] Zhang, N., Li, X., Guo, Y., Guo, Y., Dai, Q., Wang, L., *et al.* (2023) Crystal Engineering of TiO₂ for Enhanced Catalytic Oxidation of 1, 2-Dichloroethane on a Pt/TiO₂ Catalyst. *Environmental Science & Technology*, **57**, 7086-7096. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00165>
- [29] Li, J., Wu, C., Li, J., Dong, B., Zhao, L. and Wang, S. (2022) 1D/2D TiO₂/ZnIn₂S₄ S-Scheme Heterojunction Photocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 339-349. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63875-5](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63875-5)
- [30] Wang, L., Cheng, B., Zhang, L. and Yu, J. (2021) *In Situ* Irradiated XPS Investigation on S-Scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Small*, **17**, Article ID: 2103447. <https://doi.org/10.1002/sml.202103447>
- [31] Zhang, P., Li, Y., Zhang, Y., Hou, R., Zhang, X., Xue, C., *et al.* (2020) Photogenerated Electron Transfer Process in Heterojunctions: *In Situ* Irradiation XPS. *Small Methods*, **4**, Article ID: 2000214. <https://doi.org/10.1002/smt.202000214>
- [32] Liu, S., Zhou, X., Yang, C., Wei, C. and Hu, Y. (2023) Cu Atoms on UiO-66-NH₂/ZnIn₂S₄ Nanosheets Enhance Photocatalytic Performance for Recovering Hydrogen Energy from Organic Wastewater Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **330**, Article ID: 122572. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122572>
- [33] Hu, Q., Yin, S., Chen, Y., Wang, B., Li, M., Ding, Y., *et al.* (2020) Construction of MIL-125(Ti)/ZnIn₂S₄ Composites with Accelerated Interfacial Charge Transfer for Boosting Visible Light Photoreactivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **585**, Article ID: 124078. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124078>
- [34] Liu, S., Jiang, X., Waterhouse, G.I.N., Zhang, Z. and Yu, L. (2022) A Novel Z-Scheme NH₂-MIL-125(Ti)/Ti₃C₂ QDs/ZnIn₂S₄ Photocatalyst with Fast Interfacial Electron Transfer Properties for Visible Light-Driven Antibiotic Degradation and Hydrogen Evolution. *Separation and Purification Technology*, **294**, Article ID: 121094. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121094>
- [35] Tan, M., Ma, Y., Yu, C., Luan, Q., Li, J., Liu, C., *et al.* (2021) Boosting Photocatalytic Hydrogen Production via Interfacial Engineering on 2D Ultrathin Z-scheme ZnIn₂S₄/G-C₃N₄ Heterojunction. *Advanced Functional Materials*, **32**, Ar-

ticle ID: 2111740. <https://doi.org/10.1002/adfm.202111740>

- [36] Li, X., He, H., Tan, T., Zou, Z., Tian, Z., Zhou, W., *et al.* (2023) Annealing Effect on the Methane Sensing Performance of Pt-SnO₂/ZnO Double Layer Sensor. *Applied Surface Science*, **640**, Article ID: 158428. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158428>
- [37] Wang, S., Hu, H., Tan, T., Li, X., Zhou, W., Tian, Z., *et al.* (2025) Enhancing NO₂ Sensing Performance through Interface Engineering in Cs₂AgBiBr₆/SnO₂/ZnO-NRs Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **422**, Article ID: 136654. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136654>
- [38] Tan, T., Hang, Z., Li, X., Wang, S., Homewood, K., Xia, X., *et al.* (2024) Ultra-High-Response Heat Free H₂ Sensor Based on a WO₃/Pt-ZnO Thin Film. *Journal of Alloys and Compounds*, **979**, Article ID: 173527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173527>
- [39] Li, X., Hu, H., Tan, T., Sun, M., Bao, Y., Huang, Z., *et al.* (2024) Enhancing Methane Gas Sensing through Defect Engineering in Ag-Ru Co-Doped ZnO Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 26395-26405. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c03252>