DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160221

静电纺丝法制备 CuO/SnO_2 复合材料及其气敏特性研究

顾登宣[1],王 兢[1],孙炎辉[1,2],杜海英[1,2]

(1.大连理工大学 电子科学与技术学院,辽宁 大连 116023; 2.大连民族大学 机电信息工程学院,辽宁 大连 116600)

摘 要:为研究 p 型材料和 n 型材料复合时气敏特性的变化,采用静电纺丝法分别制备了 CuO、SnO_2 以及 3 种比例混合的 CuO/SnO_2 复合纳米纤维材料,并通过 XRD 及 SEM 对其形貌、微观结构等进行表征.测试了该 5 种材料对丙酮、甲醛、甲醇、乙醇、甲苯等 VOC 气体的敏感特性.研究表明,$CuO/SnO_2=2:1$ 的复合材料对丙酮、甲苯和乙醇的的响应值有一定提高;$CuO/SnO_2=1:1$ 的复合材料对丙酮具有很高响应的同时,对乙醇和甲苯的响应产生了一定的抑制作用,从而大大提高了材料的选择性.其机理是:半导体材料复合后,在复合材料的表面会有更多的氧吸附,导致更多的 VOC 气体在半导体材料表面发生反应,使材料的电阻值变化更加明显,提高了材料的响应值.

关键词:CuO/SnO_2 复合材料;气体传感器;丙酮;静电纺丝法;机理

中图分类号:TB34 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-0299(2017)01-0076-08

Preparation of CuO/SnO_2 composite materials by electrospinning and gas-sensing properties

GU Dengxuan[1], WANG Jing[1], SUN Yanhui[1,2], DU Haiying[1,2]

(1.School of Electronic Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;
2.College of Mechanical and Electronic Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: In order to study the change of the gas sensitive properties when the p-type and n-type material are composited, CuO, SnO_2 and CuO/SnO_2 composite nanofibers materials mixed by 3 kinds proportion are prepared by using the electrospinning. The morphology, microstructure of the as-prepared materials is characterized by XRD and SEM. At the same time, the sensitivity of the 5 materials to acetone, formaldehyde, methanol, ethanol, toluene and other VOC gases was tested. The results indicate that the response values for acetone, toluene and ethanol are greatly improved when the composite proportion CuO/SnO_2 is 2:1. The response value increases from 2.8 to 4.67, from 2.2 to 3.88 and from 2.93 to 3.61 separately. With a high response to acetone with CuO/SnO_2 of 1:1 and inhibiting effect to toluene and ethanol was caused to make a good selectivity of the material. The mechanism may be that, when different materials are composited, more oxygen will be adsorbed at the surface of the materials and more VOC gases will be reacted at the surface of the semiconductor material, which make the material resistance more sharp, leading to the improvement of the response.

Keywords: CuO/SnO_2 composite material; gas sensor; acetone; electrospinning; mechanism

挥发性有机化合物(VOC)气体包括很多种,其中有些气体对人体有害,如甲醛、甲苯、苯等[1].近年来,半导体气体传感器在检测室内 VOC 气体方面的研究较广泛,而改善金属氧化物半导体材料的敏感性能,是改善气体传感器性能的关键[2].

金属氧化物半导体的种类较多,常见的 n 型材料包括 SnO_2、In_2O_3、ZnO 等,常见的 p 型材料有 CuO、NiO、PdO 等.每种材料对不同气体以及敏感参数都有所不同.将两种材料制成复合敏感材料的方法有很多报导,如 $SnO_2-In_2O_3$[3]、

收稿日期:2016-07-08. **网络出版时间**:2017-01-09.
基金项目:国家自然科学基金资助项目(61574025,61131004,61501081);辽宁省自然科学基金资助项目(2015020096).
作者简介:顾登宣(1991—),男,硕士研究生;
王 兢(1955—),女,教授,博士生导师.
通信作者:王 兢,E-mail:wangjing@dlut.edu.cn.

PdO-NiO[4]、ZnO-SnO_2[5]、SnO_2-CuO[6] 等.在各种复合材料中,将 n 型和 p 型材料进行复合的材料体系规律和机理都比较复杂,因此,也倍受关注[7-13].SnO_2 和 CuO 分别是 n 型和 p 型敏感材料中研究最为广泛的,针对二者制成的复合材料气敏性能的研究也有报导.Choi 等将 CuO 和 SnO_2 材料以 1∶9、3∶7 及 5∶5 的比例复合后,发现材料全部为 n 型材料,且比例为 5∶5 时材料对 H_2S 的响应值最高, p-n 结的形成是增强气敏的主要原因[14]. Wang 等将 CuO 和 SnO_2 利用水热合成法复合后,发现复合材料对 H_2S 气体的响应值提高,p-n异质结变成了金-半接触,提高了响应值[15].陈伟根等制备的 CuO-SnO_2 纳米传感器对 H_2 的响应值明显提高,接触到 H_2 后,p-n 异质结的接触变成了肖特基接触,使电阻明显减小,从而提高了响应[16].

制备金属氧化物半导体材料及复合材料的方法很多,如水热合成法[17]、生物模板法[18]、静电纺丝法[19]、溶胶-凝胶法[20]等.其中,静电纺丝法可以形成由纳米颗粒构成的分级结构——纳米纤维,此时形貌比较单一,便于比较材料的特性.同时静电纺丝法制备的材料在生长过程中不会形成基本材料之外的物质,如 $CuSnO_3$ 等.

本文采用静电纺丝法制备了不同比例的 p-CuO/n-SnO_2 复合材料,研究了不同比例情况下,复合材料导电类型的转变,对 VOC 气体的响应特性,并初步分析了 p-CuO/n-SnO_2 复合材料的导电机理及 p-n 结的作用.

1　实　验

1.1　样品的制备及表征

本文采用静电纺丝方法制备 CuO、SnO_2 及 CuO/SnO_2 复合纳米纤维材料.称取 1 000 mg $CuCl_2$、$SnCl_2$ 和不同比例的复合材料分别放入 25 mL广口瓶中,再加入 1 000 mg 的 PVP,而后加入 11 mL DMF,搅拌 12 h.将搅拌好的液体加入到一次性注射器中,然后,调整针头和接收板的距离为 12 cm,电压为 20 kV,纺丝时温度为 35 ℃,湿度 50%,利用纺丝液自身的重力,使纺丝液缓缓流出,依靠电场力的拉伸,制备出纤维状的材料.将得到的材料放入到马弗炉中以 1 ℃/min 增加至 300 ℃,保持 2 h,然后以 1 ℃/min 增加至 600 ℃,保持 2 h,再以 2 ℃/min 回复至室温,最终得到纯 CuO,CuO∶SnO_2=3∶1,CuO∶SnO_2=2∶1,CuO∶SnO_2=1∶1,纯 SnO_2 共计 5 种材料.图 1 给出静电纺丝装置的示意图.

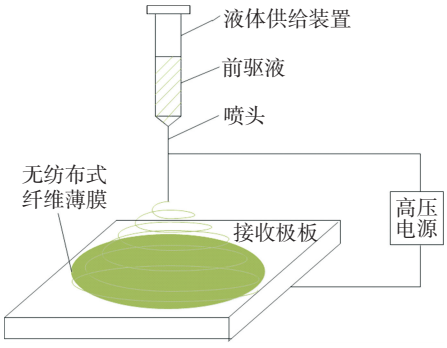


图 1　静电纺丝装置图

Fig.1　The picture of electrospinning device

对制备材料的结构和形貌分别进行 X-射线衍射(XRD)和场发射扫描电镜(FE-SEM)表征.所用的 X-射线衍射仪的型号为 D/MAX-2400 型,辐射源为 Cu Kα 线,λ=0.154 05 nm,日本 Shimadzu 公司;所用的场发射扫描式电子显微镜,型号为 FE-SEM,S-4800 型,日本 Hitachi 公司.

2.1　器件制作与测量

将制备的敏感材料放入到研钵中,加入适量的去离子水,研磨 15 min,形成糊状.用毛笔将研磨后的材料均匀地涂在氧化铝陶瓷管上.然后放入到马弗炉中,300 ℃热处理 120 min,使材料和电极更充分地接触.将陶瓷管的测量电极焊在底座上,然后将 30 Ω 的镍镉合金电阻丝穿过陶瓷管,焊接到底座上.将元件加热到 300 ℃,在空气中老化 7 d.

本文中测试的 VOC 气体是通过相应的有机溶液汽化得到,根据

$$\frac{\rho \times v \times \omega\%}{M} = \frac{V \times c}{22.4 \times (273 + T)/273}, \quad (1)$$

得到配制待测气体浓度 c 时所需注入的有机液体体积(v)为

$$v = \frac{V \times c \times M \times 273}{(273 + T) \times 22.4 \times \rho \times \omega\%}. \quad (2)$$

式中:M 为待测气体的摩尔质量;ρ 为有机液体的密度;ω%为有机液体中待测成分所占的质量分数;V 为测试箱的体积; T 为测试箱的温度.

图 2 给出了气敏测试原理图,在测试回路中,直流恒压源总输出电压为 10 V,R_L 为接在电压和被测元件之间的分压电阻.

对 p 型材料,气体的响应值(S)定义为元件在有机气体中的电阻值 R_g 和元件在空气中的电阻值 R_a 之比,即

$$S = \frac{R_g}{R_a} = \frac{U_g R_L/(10 - U_g)}{U_a R_L/(10 - U_a)} = \frac{U_g(10 - U_a)}{U_a(10 - U_g)}. \quad (3)$$

对 n 型材料,气体的响应值(S)定义为元件

在空气中的电阻值 R_a 和元件在有机气体中的电阻值 R_g 之比，即

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{U_a R_L/(10 - U_a)}{U_g R_L/(10 - U_g)} = \frac{U_a(10 - U_g)}{U_g(10 - U_a)}. \quad (4)$$

式中：U_a 和 U_g 分别为被测元件在空气中和有机气体中通过静态测试系统测量出的电压值.

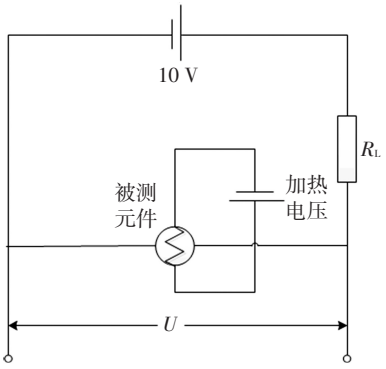


图 2 气敏测试的电路原理图

Fig.2 The circuit principle diagram of gas-sensitive testing

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

图 3 给出了纯 CuO、纯 SnO_2 以及 CuO：SnO_2 分别为 3∶1、2∶1 和 1∶1 的 5 种敏感材料的 XRD 谱.经过与标准卡(21-0917)比对后发现，制备的 CuO 和 SnO_2 衍射峰与标准卡相符.

当不同比例的 CuO 和 SnO_2 复合后，并没有形成新的物质，是 CuO 与 SnO_2 同时存在于纳米纤维中，因此，复合材料 CuO/SnO_2 中 p 型材料和 n 型材料是同时存在的.根据谢乐公式

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

可计算出晶粒的平均粒径.式中：D 为晶粒尺寸；K 为 Scherrer 常数，其值为 0.89；λ 为 X 射线波长，为 0.15 nm；β 为积分半高宽度；θ 为衍射角.利用 Jade 自带的软件进行计算，可以直接得到各个衍射峰的平均粒径.计算结果列于表 1.从表 1 可以看出，随着 SnO_2 含量的增加，晶粒尺寸减小，当复合比例为 1∶1 时，晶粒尺寸达到最小值.

图 4 分别给出 CuO、CuO：SnO_2 = 3∶1、CuO：SnO_2 = 2∶1、CuO：SnO_2 = 1∶1 及纯 SnO_2 的 5 种材料的 SEM 形貌.

从图 4 可以看出，静电纺丝法制备的纯 CuO 颗粒比较大，无法形成纳米纤维，但随着 SnO_2 含量的增多，晶粒尺寸会明显降低，这与 XRD 的计算结果相一致.分析原因可能是 SnO_2 和 CuO 分子之间相互作用，使晶粒的尺寸减小.

形貌差异的解释为：$CuCl_2$ 在空气中容易潮解，在纺丝过程中会吸收空气中的水蒸气，从而使制备得到的纤维状的材料形貌发生改变；当向纺丝液中加入 $SnCl_2$ 后，稀释了 $CuCl_2$ 的含量，从而降低了由于 $CuCl_2$ 潮解对材料形貌的破坏，因而复合后材料的纤维化变得更加明显.

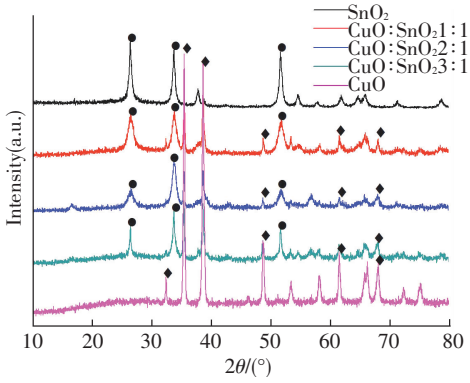


图 3 不同比例 CuO 和 SnO_2 复合的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectrum of different proportions of CuO and SnO_2

表 1 制备的 5 种材料平均粒径

Table 1 The average particle size of five kinds of materials

材料	粒径/nm
CuO	55.2
CuO：SnO_2 = 3∶1	27.8
CuO：SnO_2 = 2∶1	16.3
CuO：SnO_2 = 1∶1	12.8
SnO_2	14.6

2.2 气敏特性测试

半导体会吸附气体，但对于特定的气体，不同的工作温度下灵敏度不同，因此，首先要了解各种材料的最佳工作温度.图 5 给出本实验制备的 5 种材料在不同温度下对 20.53 mg/m^3 乙醇气体的响应.由图 5 可以看出，不同材料的最佳工作温度不同，纯 CuO 的最佳工作温度为 275 ℃，纯 SnO_2 的最佳工作温度为 375 ℃，而 3 种复合材料的最佳工作温度均为 300 ℃，介于纯 CuO 和纯 SnO_2 之间.

图 6 给出不同材料在各自的最佳工作温度的条件下对 41.07 mg/m^3 甲苯、20.53 mg/m^3 乙醇、25.89 mg/m^3 丙酮、13.39 mg/m^3 甲醛及 14.29 mg/m^3 甲醇气体的响应，可以看出，5 种材料对甲醛和甲醇的响应基本相同，但对甲苯、丙酮和乙醇有很大区别.CuO：SnO_2 比例为 2∶1 的复合材料，对甲苯、丙酮的响应明显增大，而 CuO：SnO_2 比例为 1∶1 的复合材料对丙酮响应最高.说明复合的方法有效地提高了敏感材料的响应值.

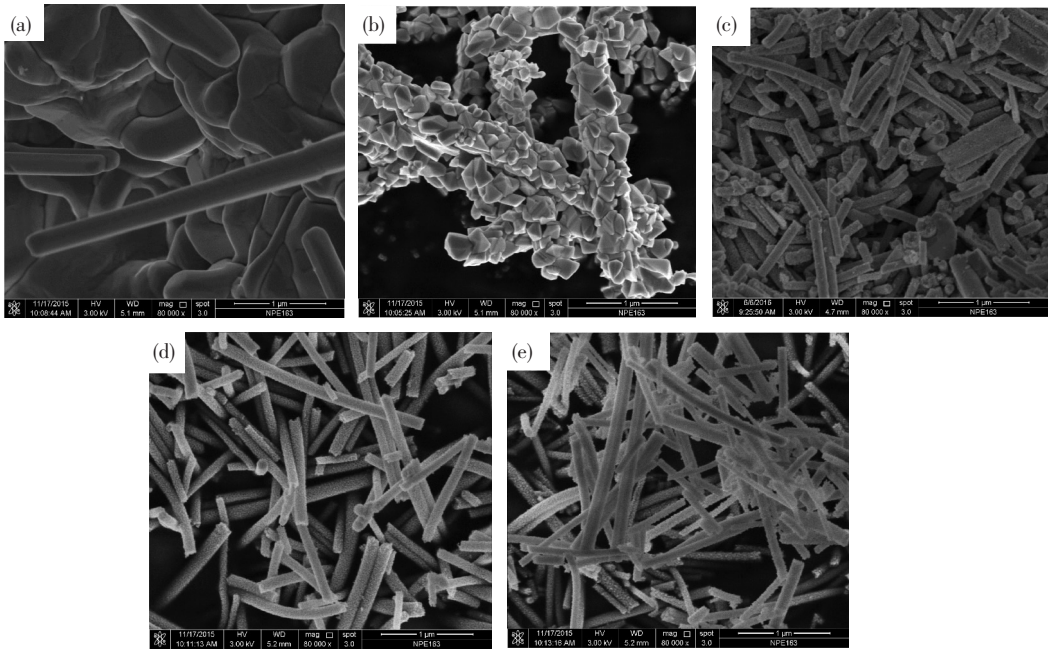


图 4　5 种材料的 SEM 形貌

Fig.4　SEM microstructure of five kinds of materials: (a) CuO ;(b) CuO :SnO_2=3 :1 ;(c) CuO :SnO_2=2 :1; (d) CuO :SnO_2=1 :1 ;(e) SnO_2

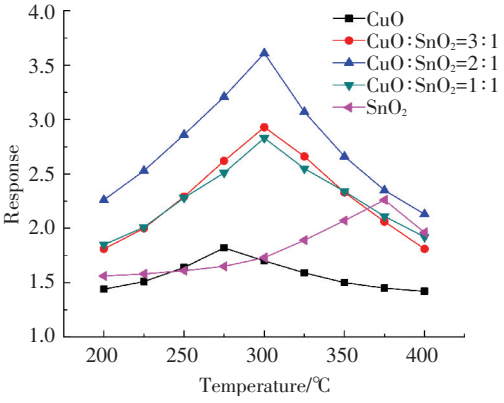


图 5　不同材料的最佳工作温度

Fig.5　Optimum working temperatures of different materials

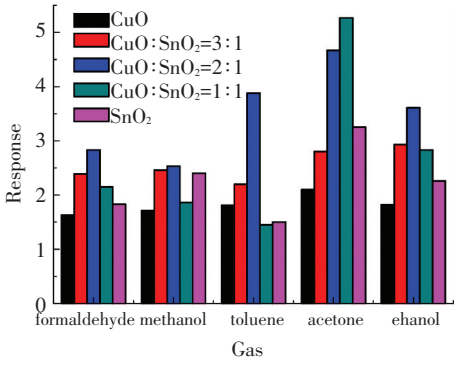


图 6　不同材料对不同气体的响应

Fig.6　The response of different gas on different materials

敏感材料的选择性是指材料对一种气体响应与对其他气体响应的差别,这种差别越大,说明其选择性越好.从图 6 可以看出,CuO :SnO_2 = 1 :1 的复合材料对丙酮的响应远高于对甲醛、甲醇、甲苯、乙醇等几种气体的响应,因此,这种复合材料具有较好的选择性.

图 7 为不同材料在各自的最佳工作温度下对不同浓度的丙酮的响应值的变化,可以看出,当 CuO :SnO_2 = 1 :1 时,对丙酮气体的响应值最高.

图 8 给出了 5 种材料对 25.89 mg/m^3丙酮气体的响应值随时间变化特性曲线.从图 8 可以得到 5 种材料对 25.89 mg/m^3丙酮气体的响应、恢复时间,并列于表 2.从表 2 可以看出,当 CuO :SnO_2 的复合比例为 1:1 时,响应和恢复时间最短.

SnO_2是典型的 n 型半导体材料,而 CuO 呈现 p 型电导特性.当这两种不同导电类型材料以不同比例混合时,其复合材料的导电类型呈现何种变化趋势也是一个重要问题.

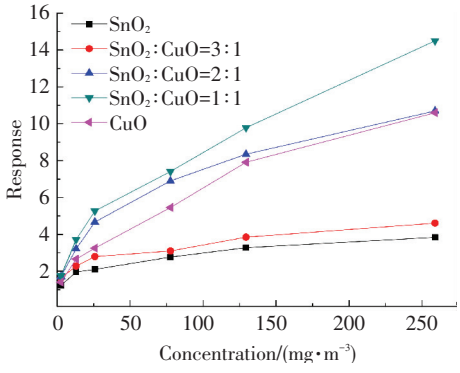


图 7　5 种材料对丙酮响应与浓度的关系

Fig.7　The relation between acetone concentration and response of five materials

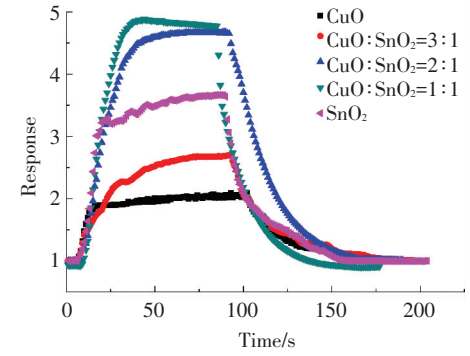


图 8　5 种材料对 25.89 mg/m³丙酮的响应随时间变化

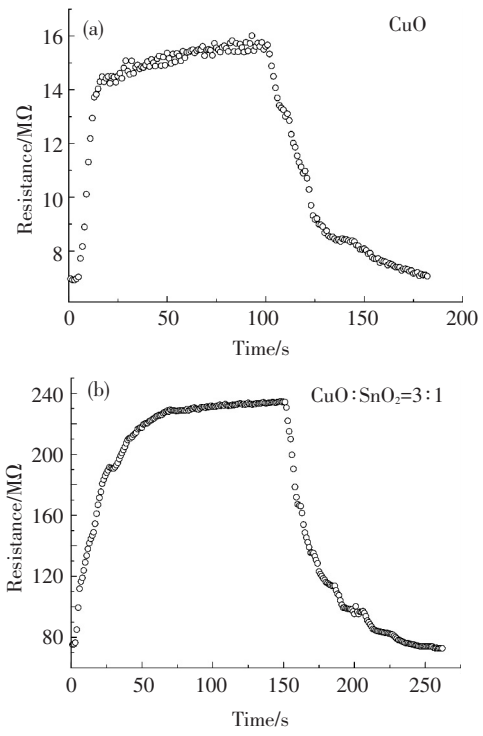
Fig.8　The response of five materials to acetone according to time change

表 2　不同材料的响应恢复时间(s)

Table 2　The response recovery time of different materials(s)

材料	响应/恢复
CuO	23/52
$CuO:SnO_2=3:1$	30/59
$CuO:SnO_2=2:1$	23/47
$CuO:SnO_2=1:1$	18/33
SnO_2	27/36

图 9 分别给出 5 种材料在空气和 25.89 mg/m³丙酮气体中的电阻随时间变化的关系曲线,即响应-恢复瞬态特性.从图 9 可以看出,纯 CuO 以及 $CuO:SnO_2=3:1$ 时,复合材料呈现出 p 型材料的特性;当 $Cu:SnO_2$的比例为 2:1 后,复合材料就表现出 n 型材料的特性,且 $CuO:SnO_2$复合材料的电阻值随着 SnO_2比例的增加呈现先增加后减小的趋势.



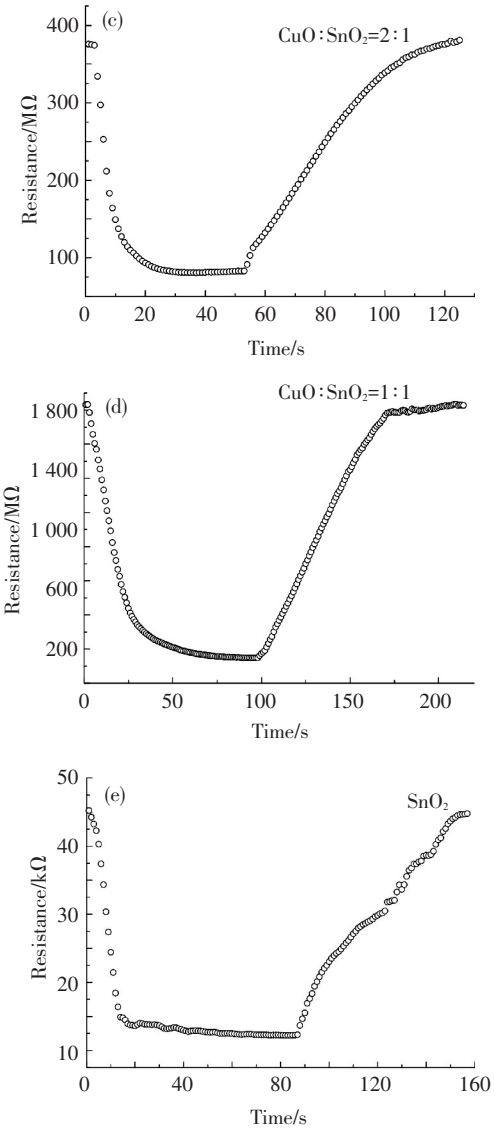


图 9　5 种材料电阻对 25.89 mg/m³丙酮的响应-恢复特性曲线

Fig.9　25.89 mg/m³ acetone's response-recovery characteristic curve of five materials

2.3　敏感机理分析

由于 CuO/SnO_2复合材料体系是 p 型材料和 n 型材料的复合,复合材料中的 p-n 结在感应气体时起什么作用十分重要.为此,分别测量了 3 种复合材料在空气和在 25.89 mg/m³丙酮气体中的电流-电压(I-V)曲线.测试结果表明,3 种复合材料的 I-V 特性曲线基本一致.图 10 给出 $CuO:SnO_2=1:1$ 的复合材料在空气和 25.89 mg/m³丙酮气体中的 I-V 特性曲线.Normal、Air、Gas 分别表示未加热的元件在空气中、加热的元件在空气中及加热的元件在丙酮气体中的 I-V 曲线.从图 10 可以看出,复合材料在空气中的 I-V 特性和在丙酮中的 I-V 特性曲线几乎重合.这说明待测气体没有影响复合材料的 I-V 特性.分析

其原因,在复合材料内部,p 型材料和 n 型材料的接触并不是有序的,而是呈现出杂乱无章的随机排列,导致 p-n 结的特性互相抵消,在对气体的敏感过程中没有起主要作用.

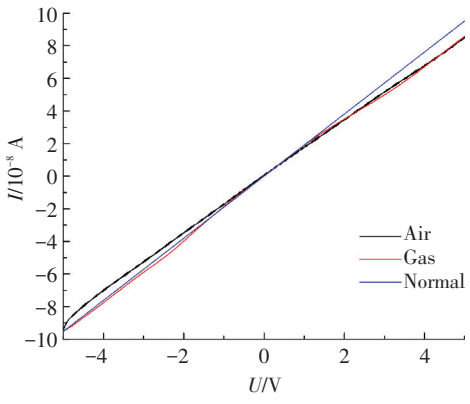


图 10　CuO :SnO_2 = 1 :1 复合材料的 *I*–*V* 曲线

Fig.10　*I*–*V* curve of CuO–SnO_2 composite material

在空气中,SnO_2分子会吸附空气中的 O_2,从而形成一个高电阻的电子耗尽层和一个低阻性的半导性核;而 CuO 则恰恰相反,在空气中形成一个低电阻的空穴积累层和一个高阻性的绝缘性核[21].化学方程式为

$$\text{p 型:}\begin{cases} O_2(ads)\rightarrow O_2^-(ads)+h+ \\ O_2^-(ads)\rightarrow O-(ads)+h+ \end{cases}$$

$$\text{n 型:}\begin{cases} O_2(ads)+e-\longrightarrow O_2^-(ads) \\ O_2^-(ads)+e-\longrightarrow O^-(ads) \end{cases}$$

当 CuO 和 SnO_2两种分子接触复合后,p 型 CuO 晶粒表面的空穴积累层与 n 型 SnO_2晶粒表面的电子耗尽层接触甚至重叠.存在于 CuO 的空穴积累层中的空穴会向 SnO_2中的电子耗尽层移动,并与耗尽层中的电子发生复合,使空穴积累层和电子耗尽层的多数载流子浓度减小(如图 11 所示),从而使 CuO/SnO_2复合材料表现出更大的电阻特性.由图 10 可以看出,当 CuO/SnO_2复合材料由 p 型材料转变成 n 型材料时,复合材料并未达到最大电阻,当 CuO/SnO_2复合材料的比例为 1 :1时,复合材料的电阻远远大于 3:1 和 2:1 时的电阻,这是由于此时更多的 CuO 和 SnO_2材料发生接触,载流子浓度减小的更加明显.

当复合材料与还原性气体接触时,敏感材料表面吸附的氧离子会与还原性气体发生氧化还原反应,如图 12 所示.还原性气体丙酮(CH_3COCH_3)在 p 型和 n 型材料表面的反应过程可描述为:

在 p 型材料表面的反应,

$$CH_3COCH_3+8h^++8O^-=3CO_2+3H_2O\ ;$$

在 n 型材料表面的反应,

$$CH_3COCH_3+8O^-=3CO_2+3H_2O+8e^-.$$

可以看出,随着氧化还原反应的进行,p 型材料中自由空穴数量会明显减少,因此,p 型半导体材料在遇到还原性气体后,电阻会明显增加;而 n 型材料则刚好相反,随着氧化还原反应的进行,自由电子数量显著增加,因此,材料的电阻明显降低.

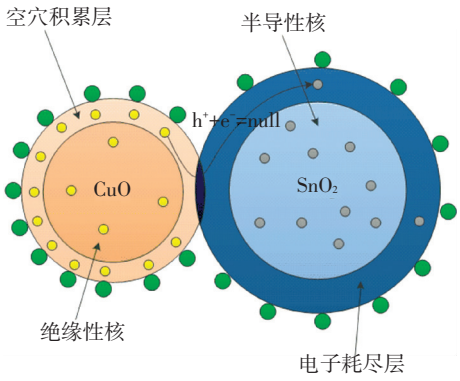


图 11　复合材料产生异质结接触的原理示意图

Fig.11　Principle diagram of the heterojunction contact of composite material

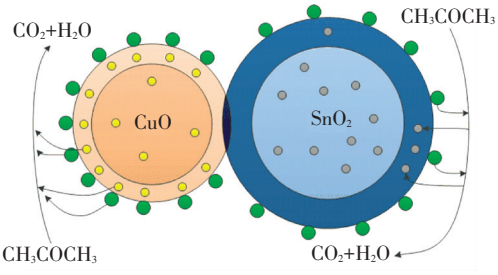


图 12　CuO/SnO_2复合材料和还原性气体的反应原理示意图

Fig.12　Reaction principle diagram of CuO/SnO_2 composite material and reducing gas

当 CuO/SnO_2复合材料呈现为 p 型导电类型时,空穴是复合材料中主要的载流子,为了使半导体材料保持着热平衡状态,则 CuO 材料会吸附更多的氧离子,同时释放出更多的空穴.当这类材料接触还原性气体时,还原性气体会与 p 型材料吸附的氧离子发生反应,使空穴浓度降低,复合材料的电阻增大得更加明显,从而提高了对还原性气体的响应值.此时 p 型材料成为了主相材料[22],决定了材料的导电类型;n 型材料则起到了某种催化剂的作用,促进 p 型材料对氧气的吸附.

当 CuO/SnO_2复合材料呈现为 n 型导电类型时,电子是复合材料中主要的载流子.为了使半导体材料保持热平衡状态,半导体材料中的部分电子—空穴对会重新电离,由于材料内自由电子的增多,SnO_2材料会吸附更多的氧离子.当接触还原

气体时,还原性气体会与 n 型材料吸附的氧离子发生反应,使吸附的氧离子将消耗的电子释放出来,使电阻明显的降低,提高了响应值.此时,n 型材料成为主相材料,决定导电类型,p 型材料则起到某种催化作用,促进 n 型材料对氧气的吸附.

由于选择性变化的机理比较复杂,本文尝试初步分析如下:当 CuO 和 SnO_2 复合后,会形成异质结,异质结的存在对酮基的吸收具有一定促进作用,因此,随着异质结的增多,丙酮的响应值越来越高;同时异质结会降低对醛基及羟基的吸收,当比例为 2∶1 时,在没有形成异质结的分子上有大量的醇或者醛进行反应,然后,吸附的 O^- 离子会从异质结中转移过来继续促进反应.当比例为 1∶1时,由于大量的分子都形成了异质结,因此,醇和醛很难在分子表面进行反应,故响应值明显降低.

3 结 论

利用静电纺丝法制备了纯 CuO、纯 SnO_2 及 CuO∶SnO_2 比例为 3∶1、2∶1、1∶1 的复合材料.测试结果表明,CuO 和 SnO_2 材料复合后,半导体的气敏特性可以得到明显提升.当复合比例为1∶1时,材料对丙酮的响应值最高,响应恢复时间最短,同时选择性最好.分析原因是由于材料复合后,更多的氧气会吸附在复合材料的表面,当遇到 VOC 气体后,有更多的 VOC 气体在复合材料的表面与吸附的氧气发生反应,使材料的电阻变化地更加明显,从而提升了材料对 VOC 气体的响应值.

参考文献:

[1] 张成芬. 室内甲醛污染的危害及测定方法的研究[J]. 化学教学, 2007, 1: 8-10.
ZHANG Chengfen. Research of harm of the indoor formaldehyde pollution and determination method[J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2007,1:8-10.

[2] 李平, 余萍. 气敏传感器的近期展望[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 126-128.
LI Ping, YU Ping. Recent prospect of gas sensors[J]. Functional Materials, 1999, 30(2): 126-128.

[3] McCUE J T, YING J Y. $SnO_2-In_2O_3$ Nanocomposites as semiconductor gas sensors for CO and NO_x detection [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(5): 1009-1015.

[4] WANG L, LOU Z, WANG R, et al. Ring-like PdO-NiO with lamellar structure for gas sensor application[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (25): 12453-12456.

[5] SONG X, WANG Z, LIU Y, et al. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO_2 nanofibers[J]. Nanotechnology, 2009, 20(7): 075501.

[6] DEVI G S, MANORAMA S, RAO V J. Gas sensitivity of SnO_2/CuO heterocontacts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(8): 2754-2757.

[7] CHEN W G, LI Q Z, GAN H L, et al. Study of CuO-SnO_2 heterojunction nanostructures for enhanced CO gas sensing properties [J]. Advances in Applied Ceramics, 2014, 113(3): 139-146.

[8] LEE J H, KATOCH A, CHOI S W, et al. Extraordinary improvement of gas-sensing performances in SnO_2 nanofibers due to creation of local p-n heterojunctions by loading reduced graphene oxide Nanosheets [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(5): 3101-3109.

[9] ZHANG Y B, YIN J, LI L, et al. Enhanced ethanol gas-sensing properties of flower-like p-CuO/n-ZnO heterojunction nanorods [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 500-507.

[10] TAMAKI J, SHIMANOE K, YAMADA Y. Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO_2 thin film prepared by low-pressure evaporation method[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998,49(1-2): 121-125.

[11] SUN G J, CHOI S W, KATOCH A, et al. Bi-functional mechanism of H_2S detection using CuO-SnO_2 nanowires [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(35): 5454-5462.

[12] HU Y, ZHOU X, HAN Q, et al. Sensing properties of CuO-ZnO heterojunction gas sensors [J]. Materials Science and Engineering: B, 2003, 99(1): 41-43.

[13] WANG X, WANG W, LI H, et al. Development of a SnO_2/CuO-coated surface acoustic wave-based H_2S sensor with switch-like response and recovery[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 169: 10-16.

[14] CHOI S W, KATOCH A, ZHANG J, et al. Electrospun nanofibers of CuO-SnO_2 nanocomposite as semiconductor gas sensors for H_2S detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 585-591.

[15] WANG L, KANG Y, WANG Y, et al. CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H_2S detection[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(7): 2079-2085.

[16] 陈伟根,李倩竹,徐苓娜,等. CuO-SnO_2纳米传感器的 H_2检测特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34 (10): 2244-2250.
CHEN Weigeng, LI Qianzhu, XU Lingna, et al. Study

on H_2 detection characteristics of CuO-SnO_2 nanoparticle gas sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013, 34(10): 2244-2250.

[17] DING X, ZENG D, XIE C. Controlled growth of SnO_2 nanorods clusters via Zn doping and its influence on gas-sensing properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149(2): 336-344.

[18] 何琴,黄保军,李颖颖,等.生物模板法制备微纳米二氧化锡[J]. 化工新型材料, 2012, 40(5): 151-153.
HE Qin, HUANG Baojun, LI Yingying, et al. Biosynthesis of SnO_2 with micro/nano structure from biological templates[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(5): 151-153.

[19] ZHANG Y, HE X, LI J, et al. Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO_2 nanofibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 132(1): 67-73.

[20] 贾锐军,彭同江,孙红娟,等. SnO_2纳米薄膜的溶胶-凝胶法制备及气敏性能[J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 15-16.
JIA Ruijun, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan, et al. The sol-gel synthesis and gas sensitivity of SnO_2 thin film[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(1): 15-16.

[21] KIM H J, LEE J H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 192: 607-627.

[22] 唐伟, 王兢. 金属氧化物异质结气体传感器气敏增强机理[J]. 物理化学学报, 2016, 32(5): 1087-1104.
TANG Wei, WANG Jing. Overview of enhanced gas sensing mechanisms of metal oxide heterojunction gas sensors[J]. Acta Phusico-Chimica Sinica, 2016, 32(5): 1087-1104.

(编辑　吕雪梅)