

## 溶剂热法制备石墨烯/SnO<sub>2</sub> 及其气敏性

蒋余芳<sup>1</sup> 吴海燕<sup>1</sup> 储向峰<sup>\*1</sup> 梁士明<sup>\*2</sup> 张俊<sup>1</sup> 高奇<sup>1</sup> 汪艳<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243032)

(<sup>2</sup> 临沂大学材料科学与工程学院, 临沂 276005)

**摘要:** 采用溶剂热法制备了石墨烯/SnO<sub>2</sub>(G/SnO<sub>2</sub>)纳米材料,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)等对 G/SnO<sub>2</sub> 进行了表征,研究了石墨烯的量和溶剂热温度对该纳米材料气敏性能的影响。实验结果表明,石墨烯可以调节 SnO<sub>2</sub> 晶体的生长;当石墨烯上清液的量为 1 mL、热处理温度为 160 ℃时,制备的 G/SnO<sub>2</sub> 纳米材料在室温下对氨气具有较好的气敏选择性和较高的灵敏度;且当气体体积浓度为 1 000 μL·L<sup>-1</sup> 时,对 NH<sub>3</sub> 的灵敏度为 266.4,检出限达到了 0.01 μL·L<sup>-1</sup>。

**关键词:** 石墨烯; SnO<sub>2</sub>; 氨气; 溶剂热法; 气敏性能

中图分类号: O614.121; O614.37<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)07-1163-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.124

## Preparation and Gas Sensing Properties of Graphene/SnO<sub>2</sub> by Solvothermal Method

JIANG Yu-Fang<sup>1</sup> WU Hai-Yan<sup>1</sup> CHU Xiang-Feng<sup>\*1</sup>

LIANG Shi-Ming<sup>\*2</sup> ZHANG Jun<sup>1</sup> GAO Qi<sup>1</sup> WANG Yan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243032, China)

(<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi, Shandong 276005, China)

**Abstract:** Graphene/SnO<sub>2</sub> (G/SnO<sub>2</sub>) composites were prepared by solvothermal method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, etc. The effect of the amount of graphene and the solvothermal temperature on the gas sensing properties of G/SnO<sub>2</sub> composites was investigated. The results showed that graphene supernatant can regulate the growth of SnO<sub>2</sub> crystals. The G/SnO<sub>2</sub> nanomaterial obtained with 1 mL supernatant and heat treatment at 160 ℃ for 10 h had good response and selectivity to ammonia at room temperature. The response to 1 000 μL·L<sup>-1</sup> ammonia gas reached 266.4 and the detection limit reached 0.01 μL·L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** graphene; SnO<sub>2</sub>; ammonia; solvothermal method; gas sensing properties

## 0 引 言

氨气是一种有毒且具有刺激性气味的气体,常被用作化工原料。长期接触氨气,对人体有害<sup>[1]</sup>。因此,有必要监测大气环境中氨气的浓度。目前已有大量文献报道了可用于检测氨气的半导体金属氧化物传感器,但其大多传感器的工作温度较高,因此,制

备低工作温度的氨气传感器是必要的。Toan 等<sup>[2]</sup>制作了 SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 纳米薄膜传感器,在 300 ℃对 NH<sub>3</sub> 有较高的响应。Saoudi 等<sup>[3]</sup>用溶胶凝胶法合成的 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.1</sub>Pb<sub>0.1</sub>Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿纳米材料在 265 ℃对 NH<sub>3</sub> 的响应最佳。Ganesh 等<sup>[4]</sup>制作了 Cu 掺杂 ZnO 纳米传感器,在 150 ℃时对 NH<sub>3</sub> 有良好的选择性。

SnO<sub>2</sub> 是一种常见的气体敏感材料,纯 SnO<sub>2</sub> 气

收稿日期:2019-01-10。收修改稿日期:2019-04-09。

国家自然科学基金(No.61671019)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: maschem@sohu.com, lsmwind@163.com

敏元件具有工作温度高和选择性低等缺点,一般通过复合和掺杂提高其气敏性能<sup>[9]</sup>。石墨烯因其大的表面积和优良的电性能而被广泛用来掺杂和复合<sup>[6]</sup>。目前关于石墨烯掺杂  $\text{SnO}_2$  并制作的气体传感器大多用于检测  $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 。Wang 等<sup>[7]</sup>通过微波水热法合成了  $\text{RGO}/\text{SnO}_2$  纳米材料,其在  $270^\circ\text{C}$  对  $0.35\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NO}_2$  灵敏度为 250。Srivastava 等<sup>[8]</sup>通过溶胶凝胶法合成的  $\text{G}/\text{SnO}_2$  纳米材料在室温下对  $20\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NO}_2$  灵敏度为 9。Zhang 等<sup>[9]</sup>通过水热法在石墨烯上长了一层  $\text{SnO}_2$ ,得到了可在室温下检测丙酮气体的气敏材料。Kooti 等<sup>[10]</sup>通过 CVD 法合成的多孔石墨烯/ $\text{SnO}_2$  纳米材料在  $150^\circ\text{C}$  对  $1\ 000\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CH}_4$  的灵敏度为 25。由此可见,方法的不同明显改变了材料的气敏特性。也有关于石墨烯掺杂  $\text{SnO}_2$  并制作作为气体传感器用于检测  $\text{NH}_3$  的研究。例如, Lin 等<sup>[11]</sup>通过水热法合成了石墨烯/ $\text{SnO}_2$  纳米材料对  $50\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气响应为 15.9%,检出限为  $10\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Ghosh 等<sup>[12]</sup>通过水热法合成了  $\text{RGO}/\text{SnO}_2$  纳米材料对  $1\ 000\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气灵敏度为 6,检出限为  $25\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。但以上材料的响应低、检出限高,且没有对氨气的选择性进行研究。

本文通过改进 Hummers 方法制备了氧化石墨,然后经过超声和回流制备了粒径为 30~50 nm 的石墨烯,通过溶剂热法合成了  $\text{G}/\text{SnO}_2$  复合材料并制备了氨气传感器。结果表明在室温下该复合材料对氨气具有高灵敏度、低检出限和良好的选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及表征仪器

实验中所用的化学试剂均为分析纯(上海化学试剂公司);天然鳞片石墨(325 目,含碳量 99.95%,青岛持久密封制品有限公司);去离子水为自制(实验室超纯水机,上海和泰仪器有限公司)。

X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance), 以  $\text{Cu K}\alpha$  为辐射源( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ),扫描速率为  $15^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800),加速电压为 10 kV。纳米粒度仪(马尔文 ZS90)。拉曼光谱仪(Raman, Renishaw Invia),激发波长为 532 nm,扫描范围为  $100\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 。高倍透射电子显微镜(HRTEM, JEM-1200EX),加速电压为 200 kV。热重分析仪(Netzsch STA449F3),加热速率为  $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,加热温度从  $25\sim 800^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 氧化石墨的制备

如参考文献<sup>[13]</sup>中所述,通过改进的 Hummers 方法由天然鳞片石墨合成氧化石墨。将 1.0 g 石墨粉末和 23 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%~98%(w/w))加入 500 mL 烧杯中,并放入冰水浴中搅拌 30 min。然后,将 3.0 g  $\text{KMnO}_4$  缓慢加入悬浮液中,并搅拌 30 min,温度保持在  $20^\circ\text{C}$  以下。接着,将溶液在  $35^\circ\text{C}$  下搅拌 30 min 后缓慢加入 40 mL 蒸馏水,随后将混合物在  $\sim 95^\circ\text{C}$  下保持 45 min,再加入 140 mL 蒸馏水和 10 mL 30%(w/w)  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液反应 1 h 以终止反应。反应结束后,将混合物离心并用 5%(w/w)  $\text{HCl}$  水溶液和蒸馏水洗涤数次,直到用  $\text{BaCl}_2$  检测不到硫酸根离子,最后将所得产物在  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥过夜。

### 1.3 石墨烯的合成

具体工艺流程与 Václav štengl<sup>[14]</sup>报道相似。首先,将 540 mg 氧化石墨悬浮在 100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中超声处理 1 h 以制备氧化石墨烯(GO)。然后,将悬浮液转移到圆底烧瓶中, $154^\circ\text{C}$  回流 24 h。反应结束后,冷却至室温,离心( $10\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )获得含有石墨烯的上清液。

### 1.4 $\text{G}/\text{SnO}_2$ 复合材料的制备

量取 0.5、1、3、5 和 7 mL 石墨烯上清液,并加入 DMF 形成 20 mL 溶液,超声处理 30 min。将 1.163 2 g  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 10 mL DMF,再与上述石墨烯上清液混合搅拌 1 h。随后加入 0.837 6 g 尿素,超声处理 30 min,尿素在溶液中缓慢分解并释放出  $\text{NH}_3$ ,促进了水热反应中  $\text{SnCl}_4$  向  $\text{SnO}_2$  的转化<sup>[15]</sup>。最后将溶液转移到 50 mL Teflon 衬里的不锈钢高压釜中,在不同温度( $140$ 、 $160$ 、 $180^\circ\text{C}$ )下加热 10 h。反应完成后,冷却至室温,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤过滤, $80^\circ\text{C}$  下干燥 12 h 得到最终产物。其中使用 0.5、1、3、5 和 7 mL 石墨烯上清液在  $160^\circ\text{C}$  下加热 10 h 制备得到的产物分别标记为  $\text{G}/\text{SnO}_2$ -1、 $\text{G}/\text{SnO}_2$ -2、 $\text{G}/\text{SnO}_2$ -3、 $\text{G}/\text{SnO}_2$ -4 和  $\text{G}/\text{SnO}_2$ -5。纯  $\text{SnO}_2$  纳米材料按上述相同方法制备。

### 1.5 气体传感器的制造和传感特性的测量

取适量  $\text{G}/\text{SnO}_2$  粉体放于研钵中,并加入适量的粘合剂(聚乙烯醇),然后将其均匀涂覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管(长 8 mm,外径 2 mm,内径 1.6 mm)的外壁上, $80^\circ\text{C}$  干燥 12 h 以除去聚乙烯醇。将 Ni-Cr 合金加热丝插入氧化铝管中,制成旁热式气敏元件。通过调节加热丝两端功率来控制工作温度,元件的灵敏度  $R$  定义为:

$$R=R_a/R_g$$

其中,  $R_a$ 、 $R_g$  分别为元件在空气中和被测气体中稳定阻值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 G/SnO<sub>2</sub> 复合材料的相组成

图1是纯SnO<sub>2</sub>和G/SnO<sub>2</sub>复合材料的XRD图。图1表明添加了石墨烯后,在 $2\theta=12.9^\circ$ 处存在1个强度很弱的衍射峰,归属于石墨烯的特征峰,其他衍射峰均与四方SnO<sub>2</sub>标准图(PDF No.41-1445)基本一

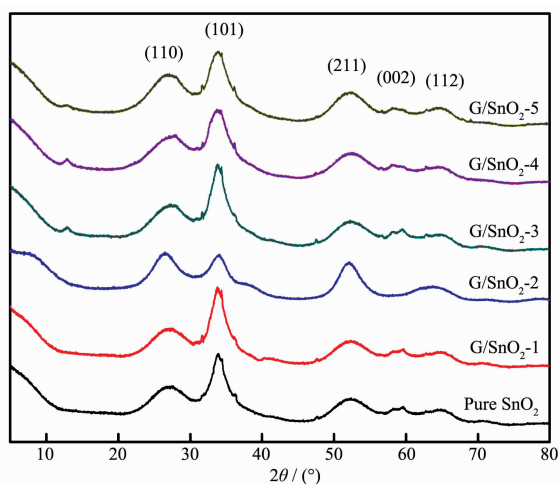


图1 纯SnO<sub>2</sub>和G/SnO<sub>2</sub>复合材料的XRD图

Fig.1 XRD patterns of SnO<sub>2</sub> and G/SnO<sub>2</sub> composites

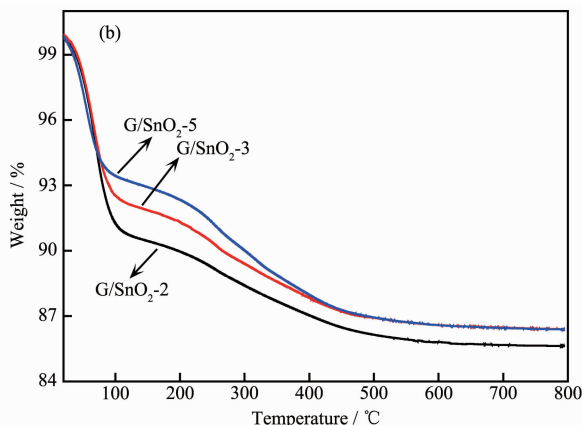
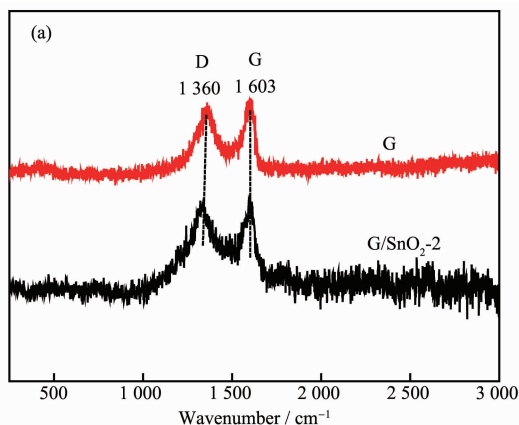


图2 (a) 石墨烯与G/SnO<sub>2</sub>-2的拉曼光谱图; (b) G/SnO<sub>2</sub>-2、G/SnO<sub>2</sub>-3、G/SnO<sub>2</sub>-5复合材料的热重曲线

Fig.2 (a) Raman spectra of graphene and G/SnO<sub>2</sub>-2; (b) TG curves of G/SnO<sub>2</sub>-2, G/SnO<sub>2</sub>-3, G/SnO<sub>2</sub>-5 composites

### 2.3 SEM和HRTEM分析

为了更好的研究和观测材料的结构形貌,对G/SnO<sub>2</sub>复合材料进行SEM和TEM分析。图3(a~e)表明G/SnO<sub>2</sub>复合材料是由许多纳米晶粒堆叠在一起形成的颗粒,颗粒尺寸范围从几百纳米到几微米。相比之下,G/SnO<sub>2</sub>-2(图3(b,f))样品晶粒大小均匀且颗粒尺寸更小,颗粒之间有很多空隙,这些空隙可以作

致。SnO<sub>2</sub>的衍射峰出现了微弱的展宽,可能是制备的样品中存在无定形的小尺寸石墨烯<sup>[16]</sup>。G/SnO<sub>2</sub>-2样品的(110)晶面衍射峰强度比其它复合材料和纯SnO<sub>2</sub>都要高,但(101)晶面强度低。研究表明,SnO<sub>2</sub>的(101)晶面相对于其它晶面更具还原性,这对于进一步提高基于SnO<sub>2</sub>的传感器对还原性气体的传感性能至关重要<sup>[17]</sup>。其中(002)晶面的衍射峰几乎在G/SnO<sub>2</sub>-2样品中消失,随着前体溶液中石墨烯量的进一步增加,SnO<sub>2</sub>的(002)晶面又出现,表明适量的石墨烯会影响SnO<sub>2</sub>(110)、(101)和(002)晶面的生长。

### 2.2 Raman和热分析

图2(a)是石墨烯和G/SnO<sub>2</sub>-2的拉曼光谱图,图中可以看到D峰(~1360 cm<sup>-1</sup>)和G峰(~1603 cm<sup>-1</sup>)两个特征峰。D峰与sp<sup>2</sup>杂化碳原子的破坏和sp<sup>3</sup>杂化碳原子的形成有关,G峰则代表sp<sup>2</sup>杂化的碳原子的E<sub>2g</sub>振动模,与石墨烯的二维六方晶格中sp<sup>2</sup>杂化碳原子的振动有关<sup>[18]</sup>。由图可知石墨烯与SnO<sub>2</sub>成功的复合在一起。图2(b)是热重分析图,由图知复合材料失重大致分为2个阶段:100~200℃、200~500℃。第一阶段主要是由于样品的水含量的损失<sup>[19]</sup>。第二阶段主要是石墨烯的重量损失,通过计算得出G/SnO<sub>2</sub>-2、G/SnO<sub>2</sub>-3、G/SnO<sub>2</sub>-5复合材料中石墨烯的含量分别为3.8%、4.3%和5.4%(w/w)。

为被测气体的通道,从而有利于气体的吸附,增强其气敏性能<sup>[20]</sup>。Hu等<sup>[21]</sup>发现石墨烯具有分配效应,合成过程中引入石墨烯有助于抑制高温下纳米晶粒的聚集。图4为G/SnO<sub>2</sub>-2的HRTEM图,SnO<sub>2</sub>的粒径大约在5 nm,晶格间距0.327 nm,与SnO<sub>2</sub>(110)晶面对应<sup>[22]</sup>。插图为石墨烯的粒径分布,可以看出石墨烯的平均尺寸~36 nm。

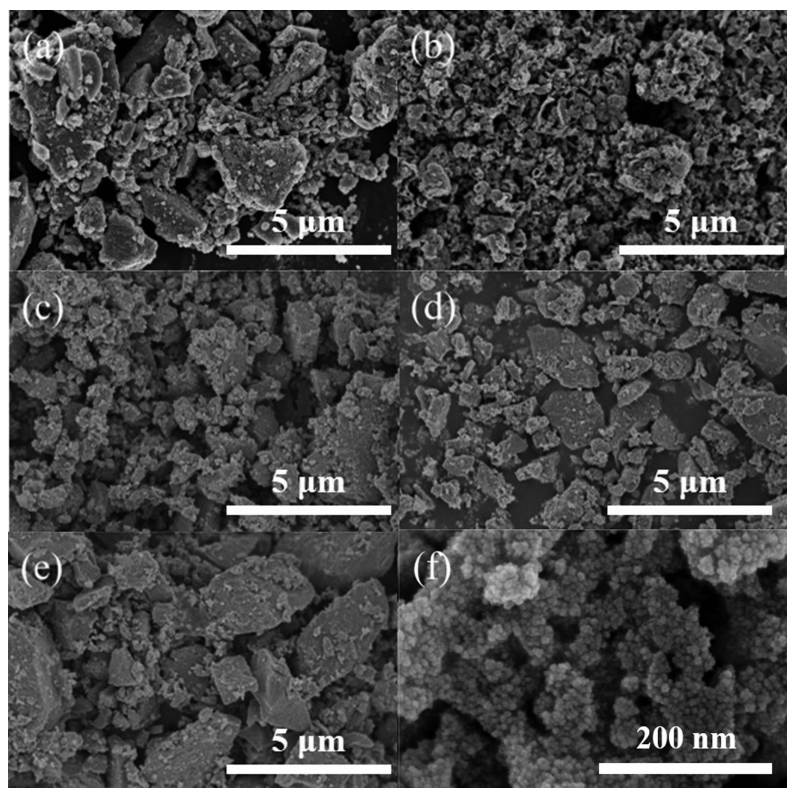
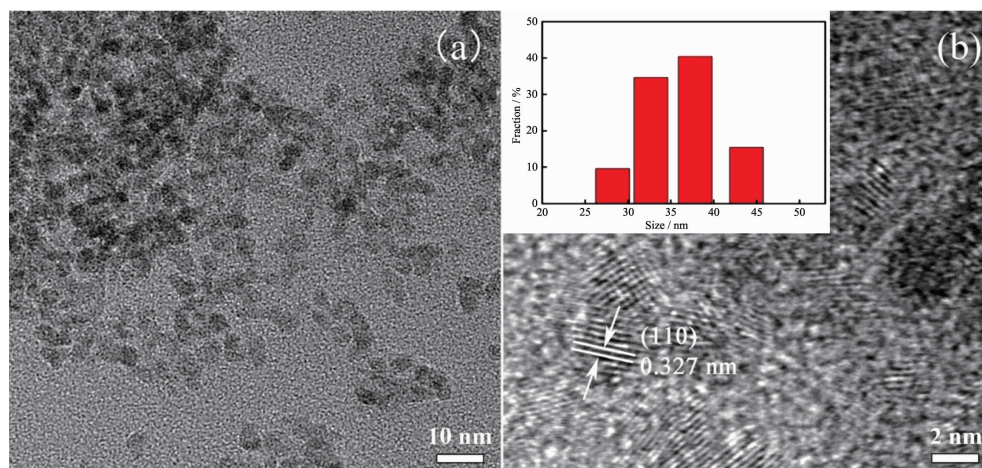


图 3 G/SnO<sub>2</sub>-1 (a)、G/SnO<sub>2</sub>-2 (b)、G/SnO<sub>2</sub>-3 (c)、G/SnO<sub>2</sub>-4 (d) 和 G/SnO<sub>2</sub>-5 (e) 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of G/SnO<sub>2</sub>-1 (a), G/SnO<sub>2</sub>-2 (b), G/SnO<sub>2</sub>-3 (c), G/SnO<sub>2</sub>-4 (d) and G/SnO<sub>2</sub>-5 (e)



Inset: particle size distribution of graphene

图 4 G/SnO<sub>2</sub>-2 复合材料的 HRTEM 图像

Fig.4 HRTEM images of the G/SnO<sub>2</sub>-2 composite

## 2.4 G/SnO<sub>2</sub> 复合材料的气敏性能

图 5(a)是 G/SnO<sub>2</sub> 复合材料制作的元件在不同工作温度(25~250 °C)下对 1 000 μL·L<sup>-1</sup> 氨气的灵敏度曲线。如图所示,纯 SnO<sub>2</sub> 仅在室温下对氨气有响应,响应值约 2.1。G/SnO<sub>2</sub>-1、G/SnO<sub>2</sub>-2、G/SnO<sub>2</sub>-3、G/SnO<sub>2</sub>-4 和 G/SnO<sub>2</sub>-5 均在室温下对氨气灵敏度最佳。石墨烯掺杂量为 1 mL 时,G/SnO<sub>2</sub>-2 样品元件在室

温下对氨气的灵敏度达到 266.4,随着石墨烯掺杂量的增加,灵敏度又逐渐降低,表明适量的石墨烯掺杂有利于 SnO<sub>2</sub> 气敏性能的增加。图 5(b)是不同溶剂热温度(140、160 和 180 °C)下添加 1 mL 石墨烯上清液制备的 G/SnO<sub>2</sub> 元件对 1 000 μL·L<sup>-1</sup> 氨气的灵敏度曲线。由图可知,元件的最佳工作温度都在室温,且溶剂热温度为 160 °C 时样品元件对氨气的灵敏度最

高。这可能是由于反应温度过低不利于 SnO<sub>2</sub>(101)晶面生长,过高则容易使 SnO<sub>2</sub> 晶粒团聚,从而抑制了材料的气敏性能。

图 6(a)是 G/SnO<sub>2</sub>-2 元件在不同工作温度下对 6 种气体(1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )的灵敏度曲线。在室温下对氨气、三甲胺和甲醛气体的响应分别为 266.4、90.6 和 12.3,对氨气的响应值是三甲胺的 3 倍,是甲醛的 22 倍。结果表明,G/SnO<sub>2</sub>-2 元件在室温下对氨气具有良好的选择性。图 6(b)比较了纯 SnO<sub>2</sub> 和 G/SnO<sub>2</sub>-2 在室温下对 6 种气体(1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )的响应。纯 SnO<sub>2</sub> 元件对氨气、三甲胺、丙酮、甲醛、乙醇和乙醛的响应分别为 2.1、56.6、7.3、2.3、14.0 和 4.0。G/SnO<sub>2</sub>-2 元件对这 6 种气体的响应分别为 266.4、90.6、1、12.3、1.0 和 1.7。由图可知,石墨烯的掺杂明显提高了 SnO<sub>2</sub> 半导

体材料的气敏性能。

图 7 为室温下 G/SnO<sub>2</sub>-2 元件对不同浓度氨气的响应恢复曲线。从图可知,元件在室温下对 1 000、100、10、1、0.1、0.01  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气响应分别为 266.4、35.5、28.8、11.7、8.0 和 2.5。元件对 0.01  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气的响应达到 2.5,表明该元件的检出限达到了 0.01  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。插图显示了 G/SnO<sub>2</sub>-2 元件随氨气浓度变化的响应值,该图表明响应值与氨气浓度之间呈线性关系,线性关系式为  $y=0.347\ 2x+1.139\ 5$ ,相关系数  $R^2$  为 0.947 35,其中  $x$  为氨气浓度的对数形式, $y$  为气敏灵敏度的对数形式。

SnO<sub>2</sub> 的传感特性在于其高自由载流子浓度<sup>[23-25]</sup>,SnO<sub>2</sub> 的气体传感机制遵循表面控制型。当元件 G/SnO<sub>2</sub> 暴露在空气中时,氧分子吸附在其表面上

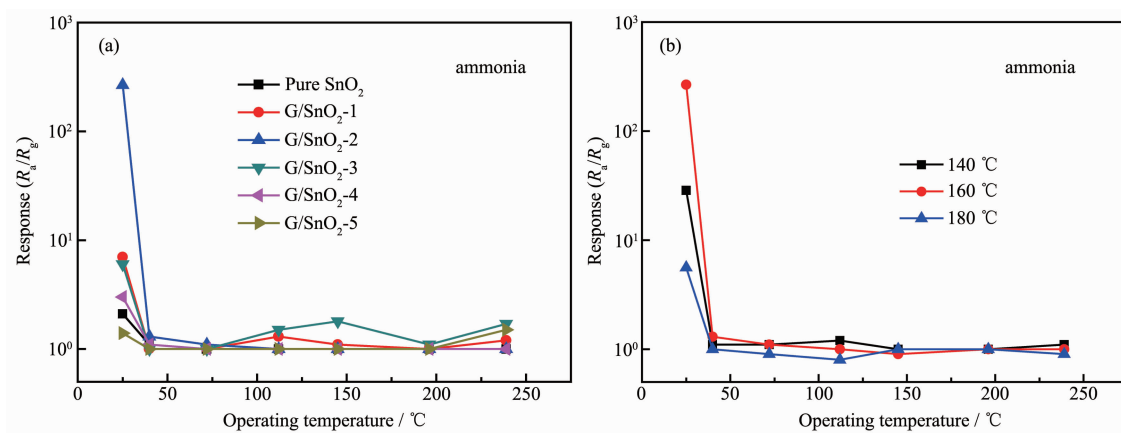


图 5 (a) 不同工作温度下,纯 SnO<sub>2</sub> 和 G/SnO<sub>2</sub>-1、G/SnO<sub>2</sub>-2、G/SnO<sub>2</sub>-3、G/SnO<sub>2</sub>-4 和 G/SnO<sub>2</sub>-5 传感器对 1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气的响应; (b) 溶剂热温度为 140、160 和 180 °C 时 G/SnO<sub>2</sub> 传感器对 1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  氨气的响应

Fig.5 (a) Response of pure SnO<sub>2</sub> and G/SnO<sub>2</sub>-1, G/SnO<sub>2</sub>-2, G/SnO<sub>2</sub>-3, G/SnO<sub>2</sub>-4 and G/SnO<sub>2</sub>-5 sensor to 1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  ammonia at different operating temperatures; (b) Response of G/SnO<sub>2</sub> sensor to 1 000  $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  ammonia at solvothermal temperatures of 140, 160 and 180 °C

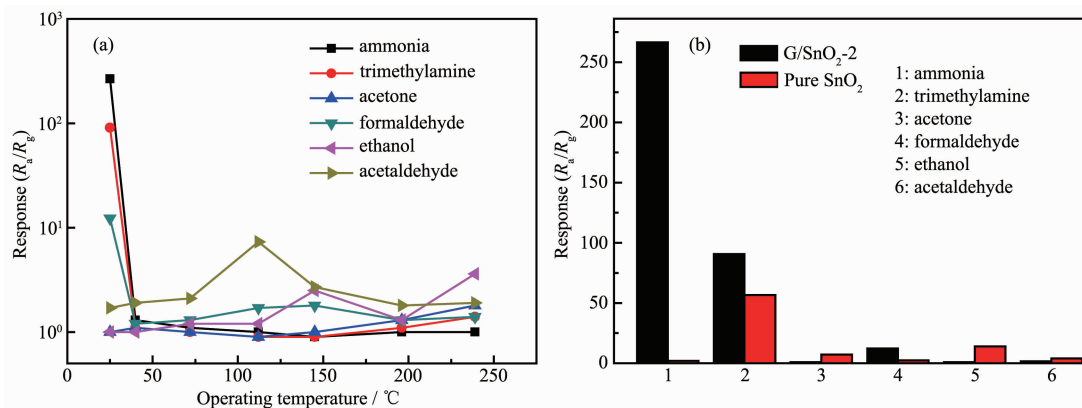


图 6 (a) G/SnO<sub>2</sub>-2 元件在不同工作温度下对 6 种气体的响应; (b) 纯 SnO<sub>2</sub> 和 G/SnO<sub>2</sub>-2 在室温下对 6 种气体的响应

Fig.6 (a) Response of the G/SnO<sub>2</sub>-2 sensor to six gases at different operating temperatures; (b) Response of pure SnO<sub>2</sub> and G/SnO<sub>2</sub>-2 sensor to six gases at room temperature

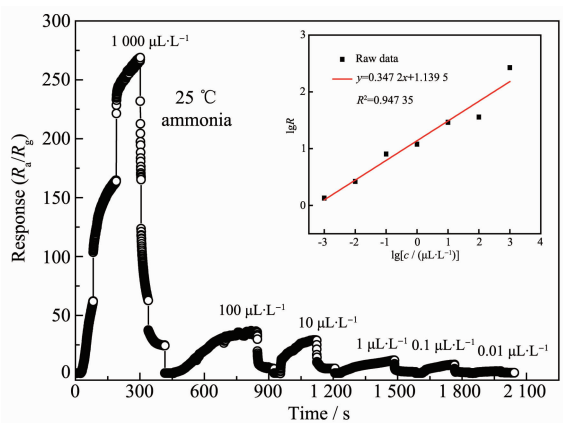
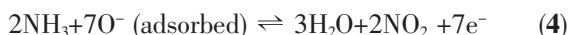
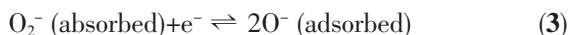
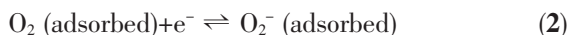
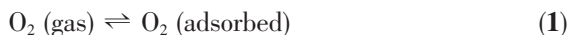


图 7 在室温下 G/SnO<sub>2</sub>-2 元件对氨气的响应恢复曲线和随氨气浓度变化的响应值

Fig.7 Response-recovery of G/SnO<sub>2</sub>-2 sensor to different concentrations of ammonia and sensor response varied with ammonia concentration at room temperature

形成吸附态的 O<sub>2</sub>(方程(1)), 并从 SnO<sub>2</sub> 的导带捕获电子形成吸附态的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>和吸附态的 O<sup>-</sup>(方程(2、3))<sup>[25]</sup>。随后将元件放置在氨气中时, 表面 O<sup>-</sup>会与氨气反应(方程(4))。具体过程如下:



### 3 结 论

采用溶剂热法成功合成了 G/SnO<sub>2</sub> 复合材料, 研究了溶剂热温度和石墨烯的量对材料气敏性能的影响。当溶剂热温度为 160 °C, 石墨烯上清液的量为 1 mL 时, G/SnO<sub>2</sub> 复合材料相比于纯 SnO<sub>2</sub> 对氨气的响应增加了~127 倍, 对其它一些气体的响应也有所增加。对 0.01 μL·L<sup>-1</sup> 氨气的响应值为 2.5, 检出限低至 0.01 μL·L<sup>-1</sup>。研究发现适量掺杂石墨烯能够显著提升 SnO<sub>2</sub> 的气敏性能。该元件具有灵敏度较高、选择性较好、工作温度低和检测限低等优点。

#### 参考文献:

- [1] ZENG Yan(曾艳), HUA Zhong-Qiu(花中秋), TIAN Xue-Min(田学民), et al. *Journal of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, **2018**, *46*(1):71-77
- [2] Toan N V, Hung N V, Duy N V, et al. *Mater. Sci. Eng. B*,

**2017**, *224*:163-170

- [3] Saoudi H, Benali A, Bejar M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, *731*:655-661
- [4] Ganesh R S, Durgadevi E, Navaneethan M, et al. *Sens. Actuators A*, **2018**, *269*:331-341
- [5] DU Guo-Fang(杜国芳), YANG Hai-Yan(杨海燕), YANG Hai-Tao(杨海涛), et al. *Electronic Components and Materials(电子元件与材料)*, **2018**, *37*(12):18-24
- [6] JIANG Li-Li(姜丽丽), TU Si-Hao(涂思豪), HOU Xin-Gang(侯新刚), et al. *China Metallurgy(中国冶金)*, **2018**, *28*(10):1-4
- [7] Wang Z Y, Jia Z G, Li Q L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *537*:228-237
- [8] Srivastava V, Jain K. *Mater. Lett.*, **2016**, *169*:28-32
- [9] Zhang D Z, Liu A M, Chang H G, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(4):3016-3022
- [10] Kooti M, Keshtkar S, Askarieh M, et al. *Sens. Actuators B*, **2019**, *281*:96-106
- [11] Lin Q Q, Li Y, Yang M J. *Sens. Actuators B*, **2012**, *173*(10):139-147
- [12] Ghosh R, Nayak A K, Santra S, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(62):50165-50173
- [13] Jr W S H, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*(6):1339
- [14] Štengl V, Bakardjieva S, Henych J, et al. *Carbon*, **2013**, *63*:537-546
- [15] Song H J, Zhang L C, He C L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(16):5972-5977
- [16] Song H W, Li N, Cui H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(26):7558-7562
- [17] Zeng W, Liu T M, Lei X F. *Physica B*, **2010**, *405*(16):3458-3462
- [18] Wu X, Tian F, Wang W X, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*:4676-4684
- [19] Barzegar F, Bello A, Fabiane M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**, *77*(4):139-145
- [20] Kim K M, Choi K I, Jeong H M, et al. *Sens. Actuators A*, **2012**, *166/167*:733-738
- [21] Hu T, Chu X F, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**, *34*:146-153
- [22] Liu X J, Pan L K, Chen T Q, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*(7):1805-1809
- [23] Cheng L, Ma S Y, Li X B, et al. *Sens. Actuators B*, **2014**, *200*(9):181-190
- [24] Tulliani J M, Cavalieri A, Musso S, et al. *Sens. Actuators B*, **2011**, *152*(2):144-154
- [25] Guo P, Pan H. *Sens. Actuators B*, **2006**, *114*(2):762-767