

文章编号:1000-2367(2020)02-0066-07

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2020.02.010

# C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料可见光下的甲醛光电气敏性能

崔佳宝,毛婷婷,陈俊霞,潘楠楠,娄向东

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**以水热法合成的 ZnO 纳米棒花为载体,将 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 定量负载在其表面,制备 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料.由于 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 的能级匹配,可有效促进其光生电荷的分离,降低光生电荷复合率,显著提高载流子浓度,使其光电流明显增加.C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 质量比为 2% 的样品(2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO)性能最佳,其光电流在 370 nm 处可达 120 μA,为纯 ZnO 的 2.4 倍.在室温可见光下,2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 样品对 HCHO 的光电气敏响应值可达 122%,比纯 ZnO 高 4 倍左右.结果表明,适量 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的负载有效延长了光生电荷的寿命,使 ZnO 材料在可见光区对 HCHO 气体表现出高效的光电气敏性能.

**关键词:**ZnO;C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;可见光;HCHO;光电气敏

**中图分类号:**O643.36

**文献标志码:**A

众所周知,新房装修过程中产生的 HCHO 气体严重危害人体健康,它对人的眼睛、鼻子和呼吸道的黏膜有刺激性,即使浓度很低,也会引起打喷嚏和咳嗽<sup>[1]</sup>.因此,室内 HCHO 气体的监测受到了人们极大的关注,研究和监测 HCHO 的气体传感器十分必要.从气敏材料的经济性、污染性、灵敏性等多方面因素考虑,金属氧化物半导体是最受欢迎的气敏材料之一.目前,监测室内 HCHO 浓度的传感器材料有 SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 等<sup>[2-8]</sup>.尽管多数金属氧化物半导体都能对外界气体表现出一定的气敏响应,但 ZnO 由于对有毒有害气体有较高的灵敏度以及具有高的电子迁移率而被广泛研究和应用<sup>[9-12]</sup>.然而 ZnO 在室温下对气体的吸附-脱附缓慢,不能满足人们对灵敏度及响应时间的要求.研究发现利用光能激发金属氧化物半导体产生的光生电荷可以活化其表面吸附的氧气等,可以提高其光电气敏性能<sup>[13-14]</sup>.光照下,ZnO 中产生大量的光生电子-空穴对,光生空穴与材料表面吸附的氧负离子反应,使氧负离子脱附.同时光生电子会与氧分子生成光诱导氧负离子.当暴露在 HCHO 氛围中,氧负离子会与 HCHO 发生氧化还原反应释放出电子,使材料的电导增大<sup>[15]</sup>.因此,利用光能代替加热活化材料表面气氛是可行的,可以实现室温对 HCHO 甚至是其他气体的检测.然而 ZnO 的带隙宽度为 3.2 eV,只能吸收紫外光,严重限制了其对光能的利用<sup>[16]</sup>;同时光生电荷在分离迁移过程中极易发生复合,使参与反应的光生电荷浓度大大减少,这些都严重影响 ZnO 对 HCHO 气体的响应度.寻找能带结构合适、能够吸收可见光的材料与 ZnO 复合是解决以上问题的有效途径<sup>[17]</sup>.

在众多窄带隙半导体中,C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有高的热稳定性、化学稳定性,带隙宽度 2.7 eV,且与 ZnO 的能级匹配<sup>[18]</sup>.因此,可以通过在 ZnO 表面负载 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料的方法提高其在可见光下的光电气敏性能.例如,ZHAI<sup>[19]</sup>等采用原位沉淀法制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料,检测其在室温下的乙醇敏感性, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合结构有利于光生载流子的有效分离,复合材料对乙醇的响应比纯 ZnO 高 60 倍.CAO<sup>[20]</sup>等采用水热法合成了蚕茧状 ZnO 修饰的石墨化 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 纳米复合材料对乙醇具有

**收稿日期:**2019-05-22;**修回日期:**2019-09-06.

**基金项目:**国家自然科学基金(21573059);河南省高等学校重点科研项目(18A150033);河南师范大学博士启动基金(qd17121;qd16109).

**作者简介:**崔佳宝(1988-),女,河南巩义人,河南师范大学讲师,博士,主要从事光电功能材料与器件的研究,E-mail:cuijiabao@htu.edu.cn.

**通信作者:**娄向东(1964-),男,河南师范大学教授,E-mail:chemenglxd@126.com.

较低的最佳工作温度和较宽的气体浓度范围内有良好的线性特性。LI<sup>[21]</sup>等采用简单的沉淀-煅烧法制备了分级结构 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO,用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰 ZnO 后,所制得的传感器对 CH<sub>4</sub> 有良好的气敏性能。

本文采用水热法合成 ZnO 纳米棒花,将 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 通过沉淀法负载在 ZnO 表面,制备成 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料。通过一系列测试方法,对于所制备样品的组成、形貌、结构、光学性能、光电气敏性能等进行表征。研究发现,C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料在光学性能及光电气敏性能方面具有良好的效果。样品 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 在 370 nm 处的光电流的强度最大可达 120 μA,为纯 ZnO 的 2.4 倍,其光电流的响应范围可以拓展到 600 nm。在可见光下,其对甲醛的光电气敏响应度可高达 122%,比纯 ZnO 高 4 倍左右。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

ZnO 纳米棒花的合成:取 2.400 0 g 氢氧化钠溶于 30 mL 高纯水中制备氢氧化钠溶液,取 0.878 0 g 醋酸锌溶于 50 mL 高纯水中制备醋酸锌溶液,将氢氧化钠溶液逐滴滴入醋酸锌溶液中,剧烈搅拌 10 min。之后将得到的溶液转移至 100 mL 反应釜中,160 °C 水热反应 10 h。反应完成后降至室温,将所得的白色粉末用高纯水与乙醇交替离心洗涤数次,60 °C 下干燥 10 h,即可得 ZnO 纳米棒花。

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备:取一定量的三聚氰胺置于马弗炉中 550 °C 煅烧 3 h,自然冷却至室温,所得淡黄色固体即为 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

ZnO 纳米棒花负载 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:分别将 0.000 5 g、0.001 0 g、0.001 5 g C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 置于 3 个 100 mL 的烧杯中,并分别加入 30 mL 甲醇,超声 90 min。之后称取 3 份 0.050 0 g 上述水热反应过程中得到的 ZnO 粉末分别倒入烧杯中,剧烈搅拌 24 h。将所得的淡黄色粉末用高纯水与乙醇交替离心洗涤数次,真空干燥 10 h。将干燥后的样品在马弗炉中 400 °C 煅烧 1 h。得到的负载 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 纳米棒花分别标记为 1% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO, 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO, 3% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO。

### 1.2 样品的表征

采用德国 Bruker X 射线衍射仪(XRD;D8 Advance,Cu K $\alpha$ 1 辐射, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$ ,电压 40 kV,电流 100 mA)表征合成样品的晶体结构;扫描电子显微镜(Shimadzu,SS-550)和透射电子显微镜(TECNAIG2,FEI Company)观察样品的微观形貌和结构;紫外光分光光度计(UV3600,Shimadzu)测试紫外-可见漫反射光谱;傅里叶红外变换光谱仪(Nicolet Avatar 360,Thermo Nicolet)测试样品的红外光谱;瞬态光电压(TPV)测试样品的光电性能,其测试系统是由激光器(Nd/YAG,激光脉冲为 5 ns,波长为 355 nm)、数字荧光示波器(TDS5954,Tektronix)和样品池构成。激光通过棱镜分成两束光,一束射入电子倍增管,产生的信号被记录作为参比信号,另一束射到样品池,产生的信号通过放大器放大后进入数字荧光示波器输出。

### 1.3 气敏元件的制备及测试系统

光电气体传感测试系统包括:光源、气敏元件、测试室、电化学工作站(CHI630b,上海辰华仪器公司)。将适量的样品粉末与高纯水在玛瑙砂浆中轻轻研磨,形成浆料。然后将形成的浆液滴在 ITO 梳状电极上,保持在 50 °C 下 2 h。最后,得到光电气体传感器元件。

采用电化学工作站系统实时记录电流强度的方式对气敏性能进行测试(梳状 ITO 电极两端由电化学工作站施加 10 V 的电压)。在此过程中,空气作为参考气体,气敏材料受光激发后产生光电流并在一定时间后达到稳定值  $I_a$ 。而后在挡光状态下,用注射器取一定量的甲醛液体注射到测试室内,完全挥发后被空气稀释得到一系列不同浓度的 HCHO 气体,再对气敏材料进行光照,经同样的时间得到稳定的光电流  $I_b$ 。所有测量均在室温下进行。气敏响应度  $S$  即为:
$$S = (I_b - I_a) / I_a \times 100\%$$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品的组成、结构和形貌表征

图 1 所示为 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,ZnO 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的 XRD 谱图。纯 ZnO 样品的衍射峰符合纤锌矿型结构 ZnO(JCP-DS36-1451)标准卡片。纯 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品在 13.0° 和 27.5° 有特征峰。此外,经 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载后的样品都表现出和纯

ZnO 一样的特征峰,没有出现  $C_3N_4$  的峰,这可能是由于负载量过少,未能检测到对应的特征峰。

图 2 所示分别为纯 ZnO 纳米棒花的扫描电镜图和 2%  $C_3N_4$ /ZnO 的透射电镜图。由图 2(a) 可看出纯 ZnO 是由纳米棒组成的花状结构,其纳米棒的长度约  $5\ \mu\text{m}$ ,直径约  $500\ \text{nm}$ 。以 2%  $C_3N_4$ /ZnO 样品为例,其透射电镜图 2(b) 和 2(c) 可看出 ZnO 的棒状形态,  $C_3N_4$  沉积在其表面,对比 2(b) 和 2(c) 发现  $C_3N_4$  部分聚集、在 ZnO 表面分散不均,这可能是超声时间短的原因。同时可看出  $C_3N_4$  呈薄片状,长度约为  $250\sim 350\ \text{nm}$ 。

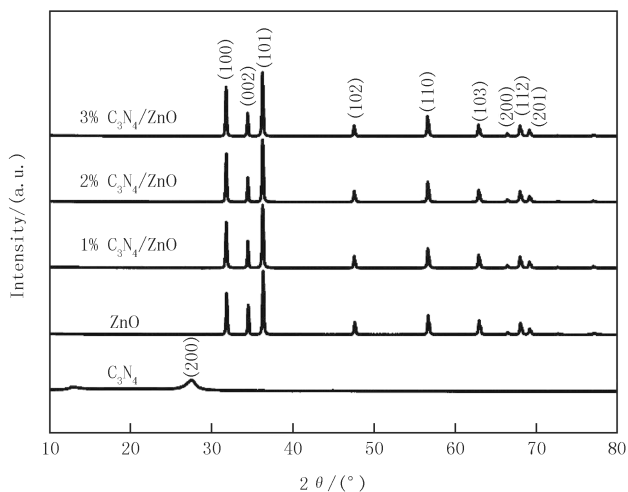


图 1  $C_3N_4$ , ZnO 和  $C_3N_4$ /ZnO 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $C_3N_4$ , ZnO,  $C_3N_4$ /ZnO nanorods

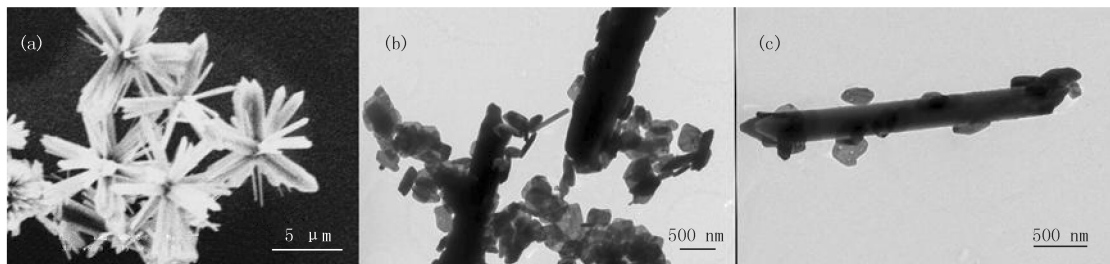


图 2 ZnO 的扫描电镜图 (a), 2%  $C_3N_4$ /ZnO 的透射电镜图 (b, c)

Fig. 2 SEM image of ZnO (a), TEM images of 2%  $C_3N_4$ /ZnO (b, c)

## 2.2 样品的光学性能

如图 3 是样品的紫外-可见漫反射吸收谱图, ZnO 样品在小于  $400\ \text{nm}$  波长的范围内对光有吸收, 这个吸收所对应的是 ZnO 带带跃迁的本征吸收。  $C_3N_4$  在  $300\sim 600\ \text{nm}$  间均有吸收。纯 ZnO 样品在负载  $C_3N_4$  后在  $400\sim 450\ \text{nm}$  处有吸收, 是因为  $C_3N_4$  拓宽了对光的吸收范围。故负载后的样品对光的吸收会发生“红移”现象。随着  $C_3N_4$  负载量的增加, 样品对光的吸收范围增宽。

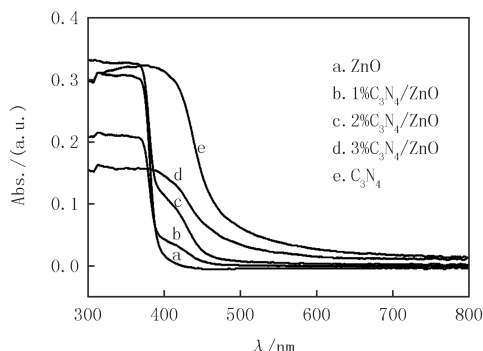


图 3  $C_3N_4$ , ZnO 和  $C_3N_4$ /ZnO 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 3 UV-vis diffuse reflectance spectra of  $C_3N_4$ , ZnO and  $C_3N_4$ /ZnO nanorods

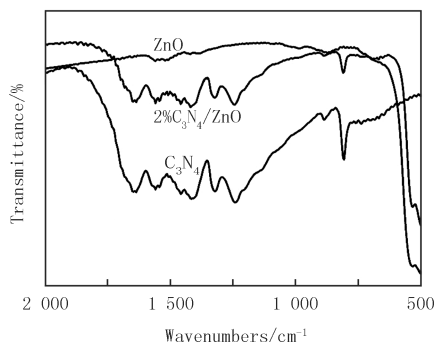


图 4  $C_3N_4$ , ZnO 和 2%  $C_3N_4$ /ZnO 的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of the prepared of  $C_3N_4$ , ZnO and 2%  $C_3N_4$ /ZnO

图 4 显示了  $C_3N_4$ , ZnO 和 2%  $C_3N_4$ /ZnO 的红外吸收光谱图。对于 ZnO, 位于  $500\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰表示金属氧化物的存在。  $C_3N_4$  的红外图谱中  $800\ \text{cm}^{-1}$  处的弯曲振荡峰是 C-N 的三嗪环,  $1250\sim 1500\ \text{cm}^{-1}$

处均代表 C—N 的特征峰,1 600 cm<sup>-1</sup> 处为 C=N 的压缩振荡峰.这些特征峰的位置与先前文献报道的一致<sup>[22]</sup>.2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的红外图谱中同时存在 ZnO 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰,说明 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成功已负载在 ZnO 纳米棒花上.

### 2.3 样品的光电性能测试

对于光电气体传感器而言,其检测机理与材料表面电荷传输行为有关.通过光电流的测试,检验 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载对于 ZnO 光生电荷传输行为的影响.C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载 ZnO 纳米棒花的光电流谱如图 5 所示,随着 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的负载,样品的光电流强度在 350~400 nm 范围内显著提高,2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 样品在 370 nm 处光电流强度可达 120 μA,为纯 ZnO 的 2.4 倍.因为负载 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后 ZnO 的光电流响应范围向可见光范围扩展且 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 能级匹配,可抑制电荷的复合率,促进光生电荷的分离,载流子浓度增加,使电流增大.此外,随着 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载量的增加,光电流强度先增大后减小,因为适量 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载有利于电流的升高,但负载过量反而覆盖 ZnO 表面活性位点从而抑制 ZnO 对于紫外光的吸收.由此可见 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的负载并不是越多越好,最佳负载量为 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO.

为了进一步了解 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 样品的光生电荷分离、转移特性和寿命,进行了 TPV 测量.在 355 nm 光照下,样品在纳秒级的时间尺度上的光伏响应信号如图 6 所示.其中,2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的瞬态光电压信号最强,纯 ZnO 出现信号较小,而 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 则几乎观察不到信号响应.ZnO 与 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 在 TPV 图中均出现两个峰,第一个峰的起峰时间分别为  $8 \times 10^{-6}$  s 和  $4 \times 10^{-6}$  s,此时 TPV 信号随激光脉冲上升,这是表面空间电荷区内置电场作用下载流子快速分离的过程,是典型的漂流光电压特征.负载 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后的样品起峰时间比 ZnO 早,说明光生电荷分离速率更快.第二个峰是典型的扩散光电压特征.ZnO 的 TPV 信号被延迟至  $2 \times 10^{-3}$  s,此后信号发生衰减,这表明此时光生电荷发生复合,而 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的信号则延迟至  $3 \times 10^{-3}$  s.2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的延迟时间比 ZnO 长,表明光生电子与空穴的复合速率更慢.长时间范围的 TPV 信号意味着光生电荷寿命的延长,降低光生电子与空穴的复合率,这也意味着光生电子或空穴有更充分的时间与样品表面吸附的气体发生反应.由此可得,适量的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载可有效提高光生电荷分离效率,抑制其复合,使更多的光生电荷参与 HCHO 的反应,提高样品光电气敏性能<sup>[15,23-24]</sup>.

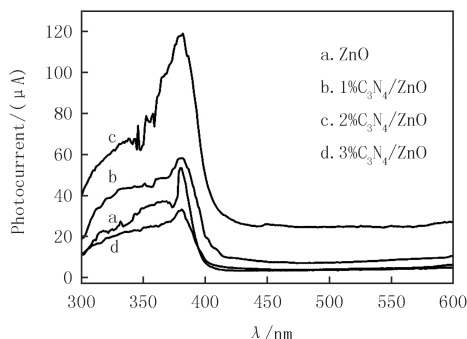


图 5 ZnO 和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的光电流谱图

Fig. 5 Photocurrent spectra of ZnO and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO

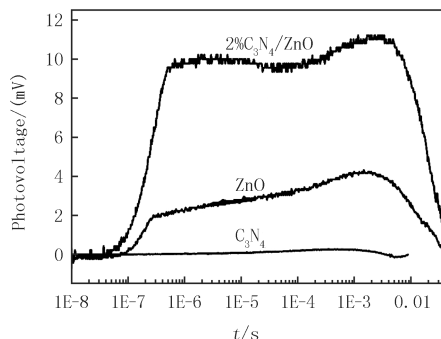


图 6 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO 和 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的 TPV 图

Fig. 6 TPV of the as-prepared C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO and 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO

### 2.4 样品的光电气敏性能测试

图 7 所示的传感器对不同浓度 HCHO 的气敏响应曲线,是在室温可见光照射下测定的.可见光的来源由 500 W 的氙灯和 420 nm 的滤光片组成.此外,实验中所检测不同浓度的 HCHO 气体是通过 HCHO 液体汽化得到的,因此,水蒸气浓度也会随着 HCHO 浓度的增加而增加.本课题组曾报道过水蒸气的增多对 HCHO 气体响应的影响是可以忽略的<sup>[25]</sup>,因此此处材料的气敏响应主要是由 HCHO 引起的.由图 7 可看出,所有样品的光电流信号都随着 HCHO 体积分数的增加而显著增加.其中 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 样品光电流信号受甲醛影响增加更为显著,这是由于在可见光照射下,C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有合适的带隙(2.7 eV)并发生电子空穴的分离.而这些 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光生电子直接注入到 ZnO 的导带中,可有效促进光生电荷的分离,抑制电荷复合率,增加载流子浓度,使其光电流增加,更多的光生电子在 ZnO 表面参与到气敏反应中,提高材料的光电气敏性能.其中 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 样品的 HCHO 光电流响应变化幅度最强,而 3% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的光电流响应变化幅度却有

所减弱,可能是因为过量的  $C_3N_4$  负载在 ZnO 表面阻碍了 HCHO 在 ZnO 表面的氧化还原反应,与光电流谱图结果分析一致。 $C_3N_4$  的负载量会影响样品对 HCHO 的光电流响应,为了更明确地观察样品对 HCHO 的光电气敏性能,计算了样品对 HCHO 气体的气敏响应值。

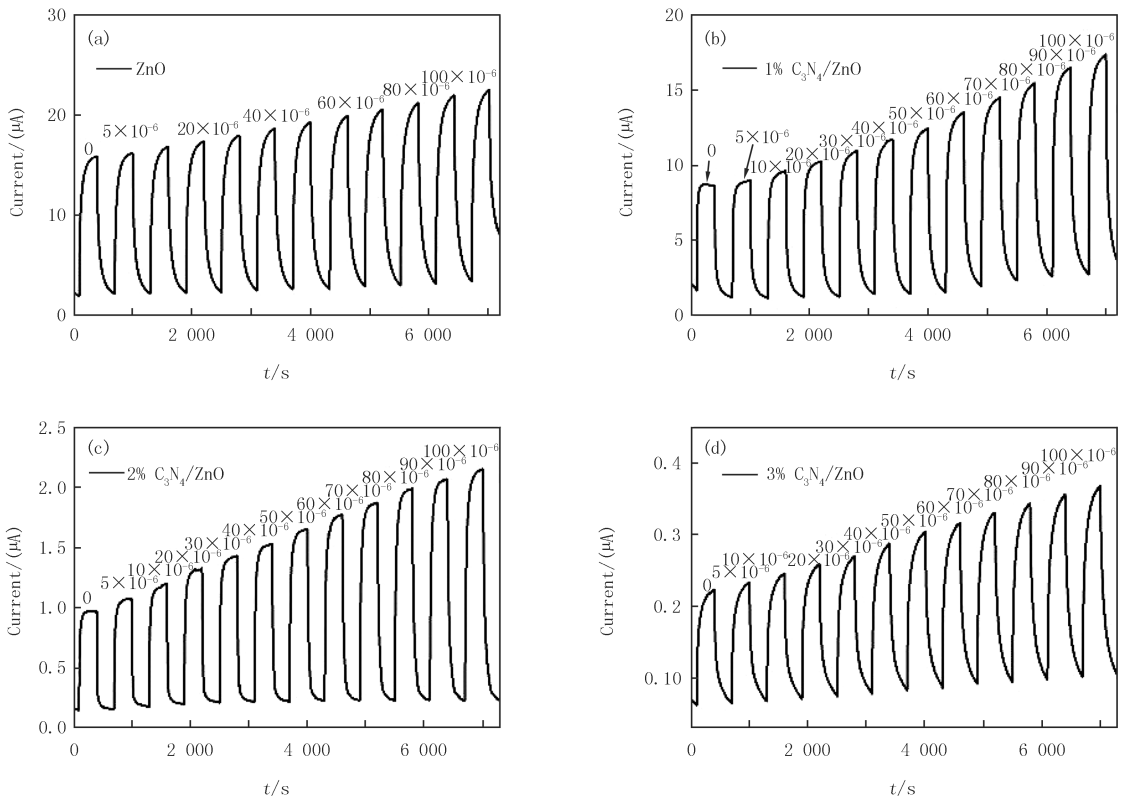


图7 ZnO(a)和 $C_3N_4$ /ZnO(b-d)在可见光照射下10 V偏置电压时对不同体积分数HCHO的电流和气体传感响应  
Fig. 7 The current and gas sensing response of ZnO(a) and  $C_3N_4$ /ZnO(b-d) to different concentrations of HCHO with a bias voltage of 10 V under visible light irradiation

图8所示为样品在不同HCHO体积分数下的气敏响应度.随着HCHO体积分数的增加,各样品的气敏响应度均有所增加.与纯ZnO相比,负载 $C_3N_4$ 后的ZnO气敏性能都有不同程度的提高.其中2% $C_3N_4$ /ZnO样品对HCHO有最好的气敏响应.当HCHO体积分数为 $20 \times 10^{-6}$ 、 $40 \times 10^{-6}$ 、 $60 \times 10^{-6}$ 、 $80 \times 10^{-6}$ 和 $100 \times 10^{-6}$ 时,其气敏响应度分别为40%、59%、85%、110%和122%.但是3% $C_3N_4$ /ZnO样品的响应度与2% $C_3N_4$ /ZnO样品相比却开始降低,与前述的光电流的响应呈现出一样的趋势,这表明 $C_3N_4$ 负载量对ZnO纳米棒花的气敏响应有明显的影响,最佳负载量为2% $C_3N_4$ /ZnO.

由紫外-可见漫反射吸收谱图和光电流谱图可知,所有样品均在370 nm处具有最强吸收且光电流最大,故而在紫外光下测试光电气敏性时选用此波长的单色光作为激发光源.图9所示的是在370 nm光照射下, $C_3N_4$ /ZnO对不同体积分数HCHO气体传感响应.与可见光下所测的气敏响应度不同,负载 $C_3N_4$ 后的样品与纯ZnO相比,在紫外光照射下的气敏响应度反而有所下降.这是由于 $C_3N_4$ 的气敏活性并不高,并且 $C_3N_4$ 负载在ZnO的表面,占据了本属于ZnO的表面活性位点,阻碍了HCHO气体与ZnO的反应;同时 $C_3N_4$ 的负载也影响了ZnO对光的吸收.因此, $C_3N_4$ 负载量越多,气敏响应降低幅度越大.

### 3 结论

采用水热法合成ZnO纳米棒花,并将 $C_3N_4$ 负载在其表面制备 $C_3N_4$ /ZnO复合材料.通过XRD、SEM、TEM、UV-vis、TPV等一系列测试方法,对样品的形貌结构、光电流强度、气敏性能进行表征.研究表明,负载 $C_3N_4$ 后的ZnO纳米棒花的光电性能与可见光下的气敏性能得到了显著的提高.在最佳负载量2%

$C_3N_4/ZnO$  下, 370 nm 处的光电流的强度最大可达  $120 \mu A$ , 为纯 ZnO 的 2.4 倍, 其光电流的响应范围可拓宽到 600 nm. 在可见光下, 2%  $C_3N_4/ZnO$  样品对甲醛的光电气敏响应度可高达 122%, 比纯 ZnO 高 4 倍左右. 这归结于  $C_3N_4$  可与 ZnO 形成能级匹配, 有效促进光生电荷的分离与传输, 降低光生电荷复合率, 增加载流子的浓度, 使更多的光生电子参与到气敏反应中去. ZnO 纳米棒花负载  $C_3N_4$  的复合材料作为一种高效的室温 HCHO 检测传感材料具有一定的可行性.

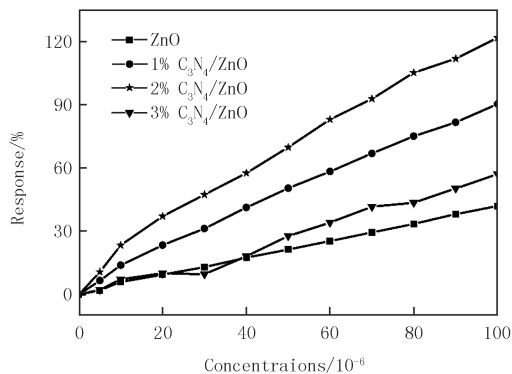


图 8  $C_3N_4/ZnO$  在可见光照射下 10 V 偏置电压时对不同体积分数的 HCHO 气体传感响应

Fig.8 The gas sensing response of  $C_3N_4/ZnO$  to different concentrations of HCHO with a bias voltage of 10 V under visible light irradiation

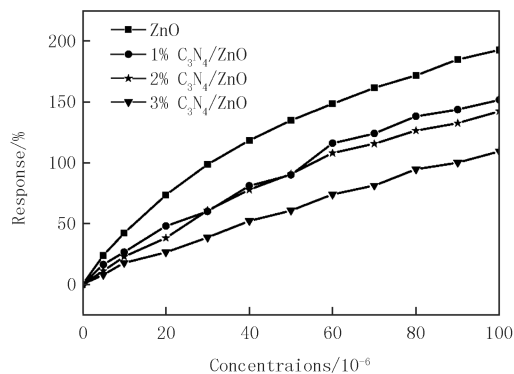


图 9  $C_3N_4/ZnO$  在 370 nm 光照射下偏置电压为 10 V 时不同体积分数的 HCHO 气体传感响应

Fig.9 The gas sensing response of  $C_3N_4/ZnO$  to different concentrations of HCHO with a bias voltage of 10 V under 370 nm light irradiation

## 参 考 文 献

- [1] JIAO Z, LUO P C, WU Y T, et al. Absorption of lean formaldehyde from air with  $Na_2SO_3$  solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1/2/3): 176-182.
- [2] 王龙南. 基于  $Fe_2O_3/Ag$  纳米材料的甲醛气体传感器研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.  
WANG L N. Study on Formaldehyde Gas Sensor Based on the Nano-materials of  $Fe_2O_3/Ag$ [D]. Jilin: Jilin University, 2017.
- [3] 刘子骥, 杨留方, 王悦. 甲醛气体传感器的研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2017, 26(2): 159-161.  
LIU Z Q, YANG L F, WANG Y. Study of the formaldehyde gas sensor[J]. Journal of Yunnan Minzu University(Natural Sciences Edition), 2017, 26(2): 159-161.
- [4] PARK H J, HONG S Y, CHUN D H, et al. A highly susceptible mesoporous hematite microcube architecture for sustainable P-type formaldehyde gas sensors[J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2019, 287: 437-444.
- [5] GAO X, ZHANG T. An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors[J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2018, 277: 604-633.
- [6] 吕品, 邱巍, 岳成君, 等. 电阻型半导体甲醛传感器研究进展[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(12): 1-5.  
LYU P, QIU W, YUE C J, et al. Research progress of resistance-type semiconductor formaldehyde sensors[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2016, 35(12): 67-69.
- [7] MA H N, YU L M, YUAN X, et al. Room temperature photoelectric  $NO_2$  gas sensor based on direct growth of walnut-like  $In_2O_3$  nanostructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 1121-1126.
- [8] TIE Y, MA S Y, YANG G J, et al. Improved formaldehyde sensor of  $Zn_2SnO_4/SnO_2$  microcubes by compositional evolution and  $Y_2O_3$  decoration[J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 5384-5391.
- [9] 徐甲强, 师瑛, 董喆, 等. 单分散  $Au/ZnO$  纳米球的可控制备及其气敏性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(1): 62-68.  
XU J Q, SHI Y, DONG Z, et al. Monodispersed  $Au/ZnO$  nanospheres: controllable preparation and gas sensing properties[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science), 2019, 47(1): 62-68.
- [10] LI Y J, WANG S M, HAO P, et al. Soft-templated formation of double-shelled ZnO hollow microspheres for acetone gas sensing at low concentration/near room temperature[J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2018, 273: 751-759.
- [11] 孔令青. 氧化锌纳米阵列的制备及其气敏性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
KONG L Q. Fabrication and Gas Sensing Properties of ZnO Nanoarrays[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [12] WANG S M, CAO J, CUI W, et al. Constructing chinky zinc oxide hierarchical hexahedrons for highly sensitive formaldehyde gas detection

- [J].Journal of Alloys and Compounds,2019,775:402-410.
- [13] FAN S W,SRIVASTAVA A K,DRAVID V P.UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO[J].Applied Physics Letters,2009,95(14):142106-142109.
- [14] HASSAN N K,HASHIM M R,ALLAM N K.Low power UV photodetection characteristics of cross-linked ZnO nanorods/nanotetrapods grown on silicon chip[J].Sensors and Actuators A-Physical,2013,192:124-129.
- [15] 崔佳宝.一维 ZnO 纳米材料甲醛光电气敏性能的研究[D].吉林:吉林大学,2016.
- CUI J B.Study of Photoelectric Gas-sensing to HCHO Based on One-dimensional ZnO[D].Jilin:Jilin University,2016.
- [16] LIANG M J,CHEN L,YANG Z Y,et al.Enhancing visible light photocatalytic activity of bismuth vanadate with the loading of zinc oxide [J].Functional Materials Letters,2019,12(1):1-4.
- [17] 翟佳丽.氧化锌纳米复合材料的光电气敏性质研究[D].吉林:吉林大学,2012.
- ZHAI J L.Study of photoelectric gas sensing properties of ZnO nano-composites[D].Jilin:Jilin University,2012.
- [18] RAVICHANDRAN K,SINDHUJA E.Fabrication of cost effective g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ag activated ZnO photocatalyst in thin film form for enhanced visible light responsive dye degradation[J].Materials Chemistry and Physics,2019,221:203-215.
- [19] ZHAI J L,WANG T,WANG C,et al.UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composites at room temperature [J].Accepted Manuscript,2018,441:317-323.
- [20] CAO J L,GONG Y X,WANG Y,et al.Cocoon-like ZnO decorated graphitic carbon nitride nanocomposite:Hydrothermal synthesis and ethanol gas sensing application[J].Materials Letters,2017,198:76-80.
- [21] LI X J,LI Y W,SUN G,et al.Synthesis of a Flower-Like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO Hierarchical Structure with Improved CH<sub>4</sub> Sensing Properties[J].Nanomaterials,2019,9(5):1-16.
- [22] 王森.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基核壳结构复合光催化剂制备、表征及活性评价研究[D].天津:天津大学,2017.
- WANG M.Synthesis,Characterization and Activity Assess of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Core-shell Structure Composite Photocatalyst[D].Tianjin:Tianjin University,2017.
- [23] BI L L,GAO X P,ZHANG L J,et al.Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution of NiCoP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Improved Separation Efficiency and Charge Transfer Efficiency[J].Chem Sus Chem,2018,11(1):276-284.
- [24] LU Y C,LIN Y H,XIE T F,et al.Enhancement of visible-light-driven photoresponse of Mn/ZnO system:photogenerated charge transfer properties and photocatalytic activity[J].Nanoscale,2012,4(20):6393-6400.
- [25] CUI J B,SHI L Q,XIE T F,et al.UV-light illumination room temperature HCHO gas-sensing mechanism of ZnO with different nano-structures[J].Sensors and Actuators B:Chemical,2016,227:220-226.

## Visible light induced photoelectric gas-sensing of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composites for formaldehyde

Cui Jiabao, Mao Tingting, Chen Junxia, Pan Nannan, Lou Xiangdong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** ZnO nanorod flowers was prepared by using hydrothermal method, different amounts of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loaded on its surface and then C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite materials were fabricated. Since the energy level matching between ZnO and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the composite can effectively promote the separation of photogenerated charge, reduce the photogenerated charge recombination rate and significantly increase the carrier concentration, these make the photocurrent of the composite increase dramatically. The C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO sample with the mass ratio of 2% (2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO) demonstrated the best performance, its photocurrent can achieve 120 μA at 370 nm, that is 2.4 times than pure ZnO. At room temperature and under visible light irradiated, the photoelectric gas-sensing response value of 2% C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO sample to HCHO can attain 122%, which is about 4 times higher than that of pure ZnO. The results show that the appropriate amount of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loaded can effectively prolong the life of photogenerated charge and enable ZnO material to exhibit high photoelectric gas-sensing to HCHO in the visible region.

**Keywords:** ZnO; C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; visible light; HCHO; photoelectric gas-sensing