Zn_2SnO_4-ZnO 微米线的优化制备与氢气气敏特性

朱丽佳，卢　瑞，郦瀚森，沈岩柏

（东北大学资源与土木工程学院，沈阳　110819）

摘要：以 SnO_2、ZnO 及活性炭的混合物为原料，镀金 Si 片为基板，采用碳热还原蒸发法优化制备 Zn_2SnO_4-ZnO 复合气敏材料。结构表征结果表明，反应温度为 1 000℃、反应时间为 1 h、原料物质的量配比为 SnO_2:ZnO:C=2:1:4、O_2/Ar 气体体积配比为 3%，是获得结晶好、长径比高、产量大的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的最佳制备条件。气敏特性结果表明，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对 H_2 表现出优良的气体响应-恢复特性，且响应和恢复时间较短；在工作温度为 300℃时可获得对 H_2 的最大灵敏度；随着 H_2 浓度的增加，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对其灵敏度呈线性上升趋势。

关键词：无机非金属材料；气体传感器；热蒸发；Zn_2SnO_4-ZnO；H_2

中图分类号：TN304.92　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1674-2850(2018)18-1814-09

Optimal synthesis and H_2 sensing property of Zn_2SnO_4-ZnO microwires

ZHU Lijia, LU Rui, LI Hansen, SHEN Yanbai

(*School of Resources and Civil Engineering*, *Northeastern University*, *Shenyang*　110819, *China*)

Abstract: Zn_2SnO_4-ZnO gas-sensing composites were synthesized by carbon thermal reduction evaporation method, where the mixture of SnO_2, ZnO and active carbon powders were used as the source material, and Au-coated Si chips were used as the substrates. Microstructural characterization results showed that Zn_2SnO_4-ZnO composites with good crystallinity, large length-to-diameter ratio, and high yield were obtained under the optimal conditions of reaction temperature of 1 000℃, reaction time of 1 h, SnO_2, ZnO and C with the molar ratio of 2:1:4, and O_2/Ar with volume ratio of 3%. Gas-sensing properties demonstrated that Zn_2SnO_4-ZnO composites showed significant H_2 sensing properties with short response and recovery times. The highest response of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 was found at an operating temperature of 300℃. The response of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 increased linearly with increasing H_2 concentrations.

Key words: inorganic nonmetallic materials; gas sensor; thermal evaporation; Zn_2SnO_4-ZnO; H_2

0　引言

氢气（H_2）是一种重要的工业气体和特种气体，同时作为一种清洁高效的能源而得到日益广泛的重视和应用。然而，氢气是一种易燃易爆气体，且无色无味，与空气混合极易发生爆炸，对人们的生命和财产安全构成了严重威胁[1]。因此，开发高性能的氢气传感器以进行快速、准确的实时检测和监控非常必要。基于金属氧化物半导体材料的气体传感器因具有灵敏度高、响应-恢复速度快、易于集成及价格低廉等优势得到了广泛应用[2]。

基金项目：国家自然科学基金（51674067，51422402）；中央高校基本科研业务费专项资金（N150101001，N160106004，N170106005）

作者简介：朱丽佳（1992—），女，本科生，主要研究方向：矿物材料和无机非金属材料

通信联系人：沈岩柏，教授，主要研究方向：矿物材料、无机非金属材料及其在传感器中的应用、资源微生物技术.

E-mail: shenyanbai@ mail.neu.edu.cn

目前，大部分关于金属氧化物半导体气敏材料的研究主要集中在如 SnO_2[3~5]、ZnO[6~7]、WO_3[8~10]等单一金属氧化物纳米材料上，对于复合氧化物纳米材料的研究则相对较少。Zn_2SnO_4-ZnO 是一种重要的复合氧化物半导体材料，在某些应用领域具有比单一氧化物更优异的性能。此外，与单一氧化物相比，复合氧化物还具有容易利用组分的变化达到有效调节其性能的优点[11~12]。目前，对于 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料作为气敏材料的研究主要集中在检测醇类、NO_2 等气体，关于其作为 H_2 气敏材料的研究报道相对较少[13]。

本文采用碳热还原蒸发法合成 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料，考察反应温度、反应时间、原料配比、气体体积配比等影响因素对 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的产量、形貌和尺寸的影响；采用 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）和扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）对合成的复合材料进行结构表征；随后将这些复合材料涂在平面电极上制备成气体传感元件，考察其在不同工作温度和 H_2 浓度条件下的气敏特性。

1 实验

1.1 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的制备

采用碳热还原蒸发法合成 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料。首先将一定物质的量配比的 SnO_2（99.5%）、ZnO（99%）及活性炭（AR）粉末放入玛瑙研钵中充分研磨混合，然后转移至 Al_2O_3 瓷舟内作为蒸发原材料；随后将镀金 Si 片放置在原材料上方 4 mm 处用以收集产物，再将 Al_2O_3 瓷舟放在真空管式炉的石英管中央；待石英管两端的法兰安装好后，向里面通入一定比例的 O_2 和 Ar 的混合气体；真空管式炉以 10℃/min 的升温速率从室温加热至设定温度，待恒温到指定时间后，关闭真空管式炉电源，自然冷却至室温；取出 Al_2O_3 瓷舟，镀金 Si 片上的线状白色沉积物即为所获产物。在整个实验过程中，所有使用的 Si 片都经过如下处理：使用前分别用中性洗涤液、蒸馏水及无水乙醇在超声波清洗机中进行表面洁净处理，随后立刻用热风吹干，最后用等离子溅射仪在 Si 片上镀金，金膜厚度为 10 nm.

1.2 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的结构表征

对于制备产物 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的结构特性的表征，采用 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪（Cu Kα，λ=0.154 06 nm）分析物相组成，利用 ZEISS Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜观察微观形貌。

1.3 气敏元件的制备

将少量制备得到的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料放入研钵中，加入少量无水乙醇和松油醇，充分研磨后，用毛笔将糊状的样品均匀涂抹在叉指电极上形成气敏材料层。待糊状样品在室温下干燥 30 min 后，将电极样品用电烙铁焊接到传感器底座上制成气敏元件，随后在老化台上于 450℃老化 3 h.

1.4 气敏特性检测

采用郑州炜盛电子科技有限公司研发生产的 WS-30A 气敏测试系统检测气体传感器的气敏性能。气敏元件的性能测试采用静态配气法，用注射器将一定体积的待测气体 H_2 注入体积为 18 L 的透明箱体中，同时开启风扇使之与空气混合均匀并形成一定浓度的被检测气体。在本研究中，灵敏度定义为 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在一定浓度 H_2 中电阻值 R_a 与在干燥空气中的电阻值 R_g 的比值，即 $S = R_a/R_g$.

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为不同反应温度条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及 XRD 图谱。由 SEM 图可以

看出，反应温度对产物的形貌影响较大。当反应温度超过 1 000℃时（如图 1a、图 1b 所示），产物形貌为表面不规则、厚度较大的微米板状结构；在反应温度为 1 000℃时（如图 1c 所示），产物形貌为具有高长径比、表面光滑的微米线，其长度在几十至几百微米，直径在 1～3 μm；当反应温度为 950℃时（如图 1d 所示），产物形貌以可弯曲的微米带为主，其长度在几十微米、宽度在 3 μm 左右。由图 1e 所示的 XRD 图谱可以看出，在不同反应温度条件下所获得的复合材料中的 Zn_2SnO_4（JCPDS PDF#74-2184）和 ZnO（JCPDS PDF#80-0075），其衍射峰的位置均分别与其标准图谱相一致。在图 1e 中，圆点代表立方晶体结构的 Zn_2SnO_4，其衍射峰的三强峰分别为(311)、(440)、(220)，晶体趋向按(311)晶面生长；三角形代表六方晶体结构的 ZnO，其衍射峰的三强峰分别为(101)、(100)、(110)，晶体趋向按(101)晶面生长。在反应温度超过 1 050℃时，产物的衍射图谱中出现了明显的 SnO_2 衍射峰，表明当反应温度过高时，SnO_2 也被蒸发出来并沉积于基板上。当反应温度低于 1 050℃时，产物的衍射图谱中没有发现其他杂质的衍射峰，表明可以获得 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料。

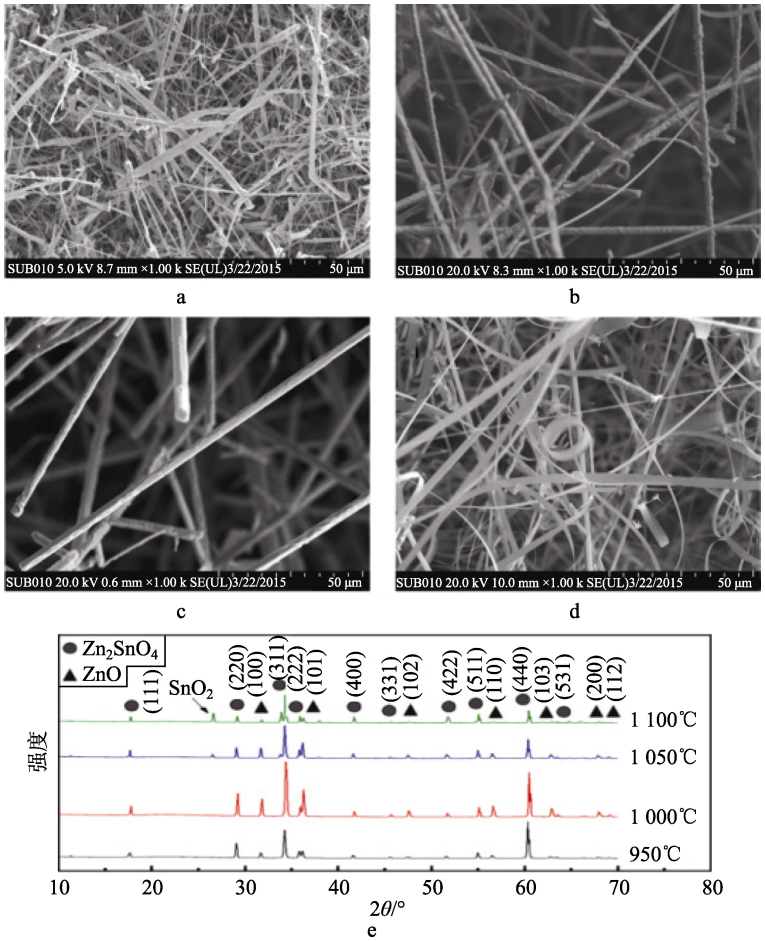


图 1 不同反应温度条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及 XRD 图谱

Fig. 1 SEM images and XRD patterns of Zn_2SnO_4-ZnO composites prepared at various reaction temperatures

a—1 100℃；b—1 050℃；c—1 000℃；d—950℃；e—XRD 图谱

a-1 100℃; b-1 050℃; c-1 000℃; d-950℃; e-XRD patterns

不同反应时间条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及对应的 XRD 图谱如图 2 所示。由 SEM 图可以看出，反应时间为 2.0 h 时，所获产物为表面光滑、棱角分明的微米板状结构，且厚度较大（如图 2a 所示）；反应时间少于 2.0 h 时，能够获得长径比较高、结晶较好、产量较大的 Zn_2SnO_4-ZnO

复合材料，且产物的形貌均为微米线，长度在几十至几百微米，直径在 1～3 μm（如图 2b～图 2d 所示）；在反应时间为 1.0 h 时所获得的微米线相对于 0.5 h 和 1.5 h 的更为均匀规则。由图 2e 所示的 XRD 图谱可以看出，在不同反应时间条件下所获得的复合材料中的 Zn_2SnO_4 和 ZnO 各衍射峰的位置均分别与上述标准图谱相一致。其中，立方晶体结构 Zn_2SnO_4 的三强峰分别为(311)、(440)、(220)，晶体趋向按(311)晶面生长；六方晶体结构的 ZnO 的三强峰分别为(101)、(100)、(110)，晶体趋向按(101)晶面生长。在反应时间为 1.5 h 以上时，产物的 XRD 图谱中出现了微弱的 SnO_2 衍射峰，表明在反应时间较长的情况下，有产物 SnO_2 生成。

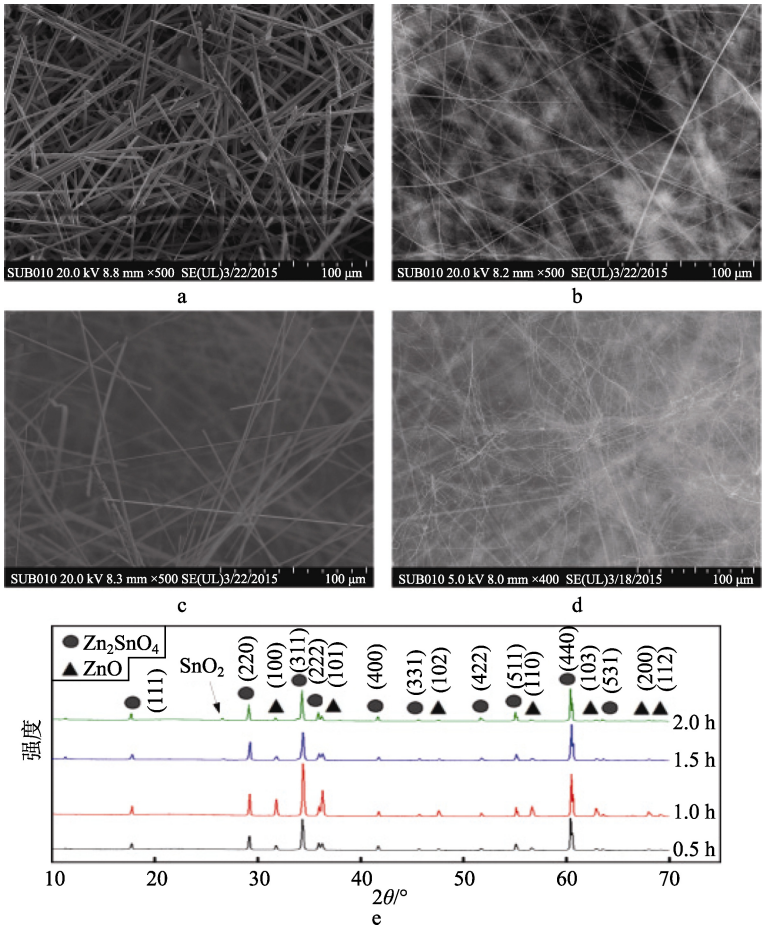


图 2 不同反应时间条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及 XRD 图谱

Fig. 2 SEM images and XRD patterns of Zn_2SnO_4-ZnO composites prepared at various reaction times

a—2.0 h；b—1.5 h；c—1.0 h；d—0.5 h；e—XRD 图谱

a-2.0 h; b-1.5 h; c-1.0 h; d-0.5 h; e-XRD patterns

图 3 为不同原料配比条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及对应的 XRD 图谱。由图 3a ～图 3d 可以看出，在原料配比为 SnO_2:ZnO:C=2:1:4 时，产物的长径比最大，且形貌是均匀的微米线状；在其他原料配比时所获产物的形貌均为不规则、表面粗糙的产物。由 XRD 图谱（如图 3e 所示）可以看出，立方晶体结构 Zn_2SnO_4 的三强峰分别为(311)、(440)、(220)，晶体趋向按(311)晶面生长；六方晶体结构 ZnO 的三强峰分别为(101)、(100)、(110)，晶体趋向按(101)晶面生长；在不同原料配比条件下，衍射峰的位置基本相同，且强度相差不大，而且图谱中没有杂质的衍射峰出现，表明在不同原料配比条件下均能获得 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料。

不同 O_2/Ar 气体体积配比条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及对应的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4a～图 4d 可以看出，只有在 O_2/Ar 气体体积配比为 3%时，才能够获得长径比高、表面光滑均匀的微米线；在 O_2/Ar 气体体积配比为 0%和 8%时，得到形貌不规则的球状体和似地衣状产物；在 O_2/Ar 气体体积配比为 5%时，所获产物为表面形貌不规则、尺寸较大的微米棒，产物长径比较小。由图 4e 的 XRD 图谱可以看出，在 O_2/Ar 气体体积配比为 0%时，由于没有 O_2 参与反应，使得 SnO_2、ZnO 及活性炭不能充分反应，因此 XRD 图谱的衍射峰为 Si 基板表面氧化层 SiO_2 和可能优先蒸发的 SnO_2 的衍射峰；在 O_2/Ar 气体体积配比为 3%时，图谱中所有的衍射峰均可以归结为 Zn_2SnO_4 和 ZnO 的衍射峰，表明获得 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料；在 O_2/Ar 气体体积配比为 5%时，由于生成的 Zn_2SnO_4 和 ZnO 产物相对较少，导致 XRD 图谱中有强度较弱的 SiO_2 衍射峰；而在 O_2/Ar 气体体积配比为 8%时，只生成了 ZnO 产物，且因其相对较少，所以 XRD 图谱大部分为 SiO_2 的衍射峰。因此，适宜的 O_2 含量是合成 Zn_2SnO_4-ZnO 微米线复合材料的必备条件。

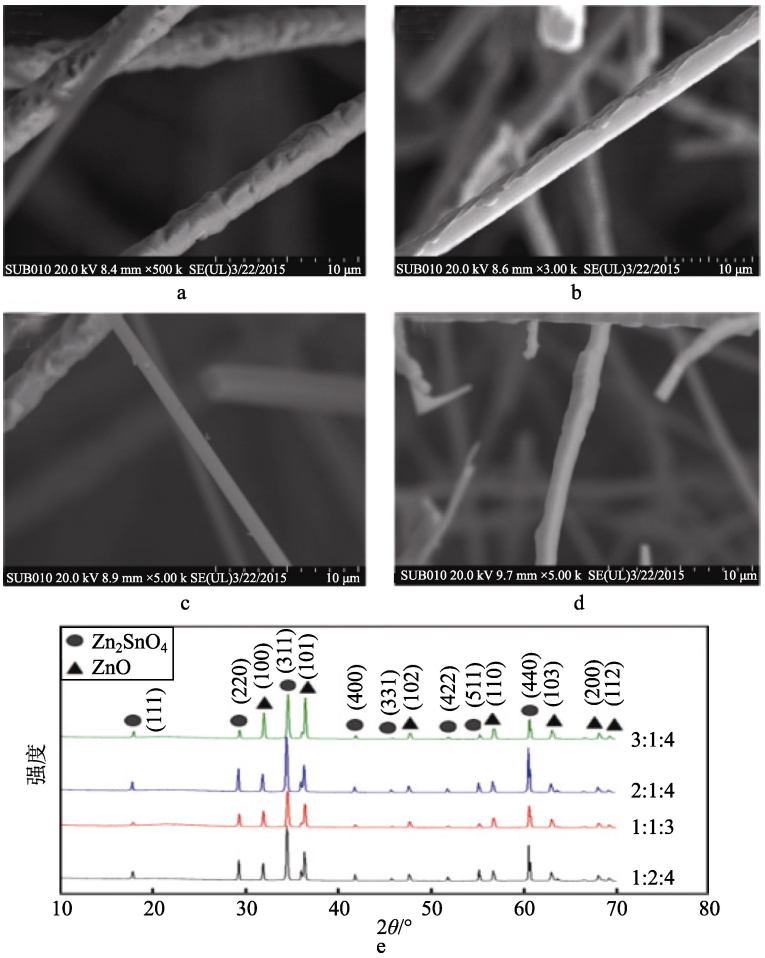


图 3 不同原料配比条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及 XRD 图谱

Fig. 3 SEM images and XRD patterns of Zn_2SnO_4-ZnO composites prepared at various raw material ratios

a—3:1:4；b—2:1:4；c—1:1:3；d—1:2:4；e—XRD 图谱

a-3:1:4; b-2:1:4; c-1:1:3; d-1:2:4; e-XRD patterns

综上可以得出，获得结晶好、形貌规则均匀、长径比高的 Zn_2SnO_4-ZnO 微米线复合材料的最佳制备条件为：反应温度 1 000℃、反应时间 1.0 h、原料配比 SnO_2:ZnO:C=2:1:4、O_2/Ar 气体体积配比 3%.

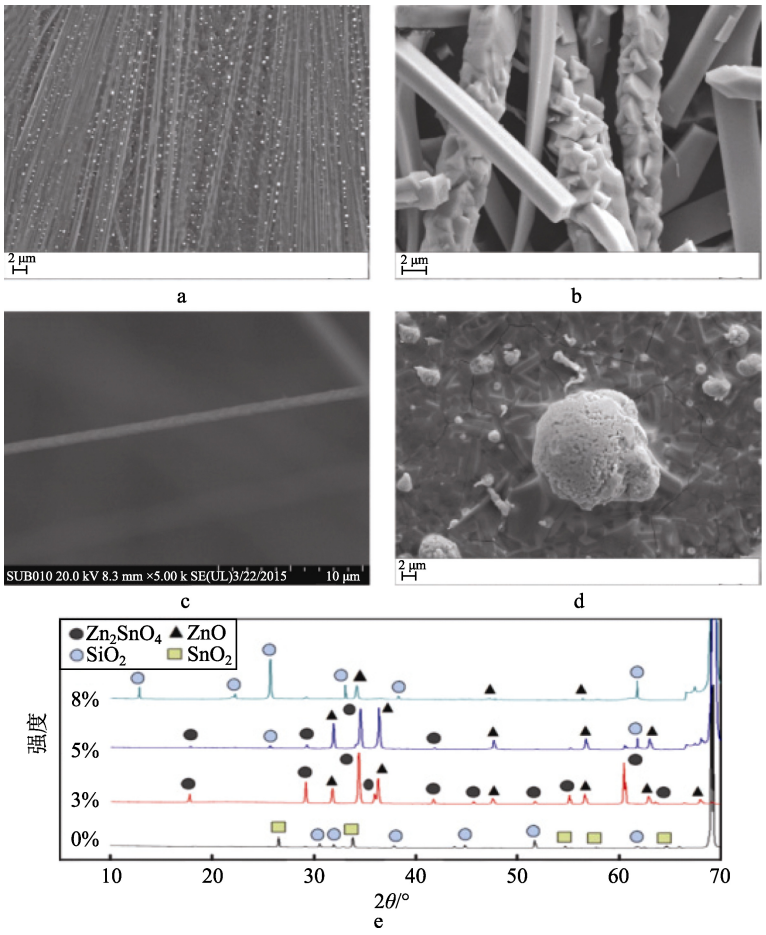


图 4 不同 O_2/Ar 气体体积配比条件下合成的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的 SEM 图及 XRD 图谱

Fig. 4 SEM images and XRD patterns of Zn_2SnO_4-ZnO composites prepared at various O_2/Ar volume ratios

a—8%；b—5%；c—3%；d—0%；e—XRD 图谱

a-8%; b-5%; c-3%; d-0%; e-XRD patterns

2.2 气敏性能

对上述最优化条件下制备的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料所组装的气敏元件进行了气敏性能的研究，考察了工作温度和 H_2 浓度与 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的灵敏度、响应-恢复时间之间的关系。

图 5 为不同工作温度条件下 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对气体浓度为 5×10^{-4} H_2 的响应-恢复特性曲线。可以看出，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对 H_2 具有较好的响应与恢复特性。当被检测气体 H_2 通入后，该气敏材料的电阻值迅速降低并逐渐达到稳定状态；而当被检测气体 H_2 排出以后，该气敏材料的电阻又可以迅速恢复到其初始值，表现出了较好的响应-恢复特性。在不同的工作温度条件下，H_2 通入后引起的电阻变化情况有所不同；在工作温度 300℃ 时，电阻变化最大，表明在该工作温度条件下获得的灵敏

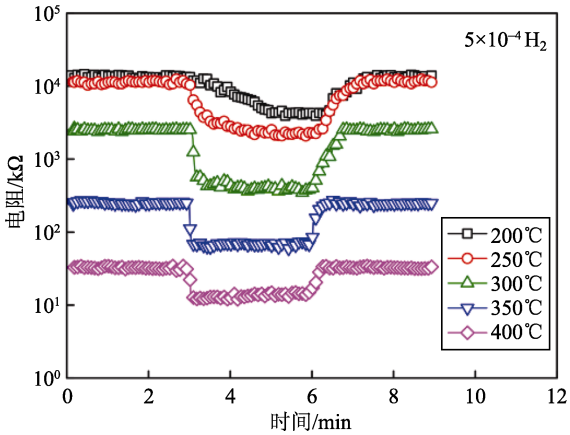


图 5 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在不同工作温度条件下对 H_2 的响应-恢复特性曲线

Fig. 5 Response-recovery characteristic curves of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 at various operating temperatures

度值最佳。此外，还可以明显看出，Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料在空气中的电阻 R_a 随着工作温度的升高而呈现下降趋势，这与 n 型半导体材料的特性相一致。而随着工作温度的升高，响应时间和恢复时间呈现逐渐减少趋势，即高温有利于该气敏材料对被检测 H_2 的迅速检测及恢复。

Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的灵敏度与工作温度之间的关系如图 6 所示，其中 H_2 浓度为 5×10^{-4}. 可以看出，在工作温度为 200℃时，该复合材料对 H_2 的灵敏度为 4.16；随着工作温度的升高，灵敏度逐渐增大，并在工作温度为 300℃时获得灵敏度最大值 6.53；之后随着工作温度的继续升高，灵敏度迅速下降。因此，Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料在工作温度为 300℃时获得对 H_2 灵敏度的最大峰值。这是由于 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的气敏性能不仅与复合材料本身有关，还与气体和复合材料的表面吸附/解吸作用有很大的关系。当工作温度较低时，复合材料表面的化学吸附氧较少，活性也较低，导致其与 H_2 吸附作用较弱，因而灵敏度较低；当工作温度过高时，复合材料表面的反应速度过快，限制了 H_2 的扩散，使得复合材料表面被吸附的气体浓度较小，同样会引起灵敏度下降，因此会出现一个获得最大灵敏度的工作温度。

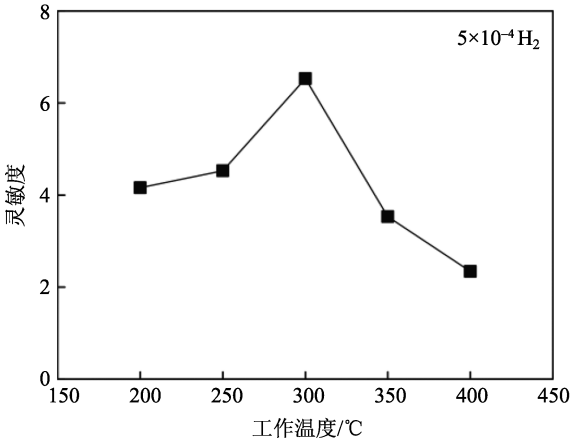


图 6 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在不同工作温度条件下对 H_2 的灵敏度

Fig. 6 Sensitivity of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 at various operating temperatures

Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对浓度为 5×10^{-4} H_2 的响应及恢复时间随工作温度变化的情况如图 7 所示。由图 7a 可以看出，在 H_2 浓度为 5×10^{-4} 时，Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料对 H_2 的响应时间随着工作温度的升高而逐渐变短，从 200℃时的 108 s 下降到 400℃时的 15 s. 当工作温度较低时，通入的 H_2 分子的活性较低，分散速度相对较慢，因此在 Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料表面发生气敏反应也相对较慢，导致响应时间较长；而随着工作温度的不断升高，H_2 分子和 Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料的活性均不断增加，有效改善了气敏反应的速度，因此响应时间逐渐减小。Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料对 H_2 分子的恢复时间与相应的响应时间相似。由图 7b 可以看出，随着工作温度的升高，Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料对 H_2 的恢复时间也逐渐变短，从 200℃时的 57 s 下降到 400℃时的 15 s. 恢复时间随着工作温度的变化而变化，这主要是由于氧化物半导体材料对被检测气体的恢复同样是一个复杂的物理化学过程，包括表面解吸、氧在微晶间的扩散、气体在孔间的扩散等，工作温度升高会促使这一过程加速。

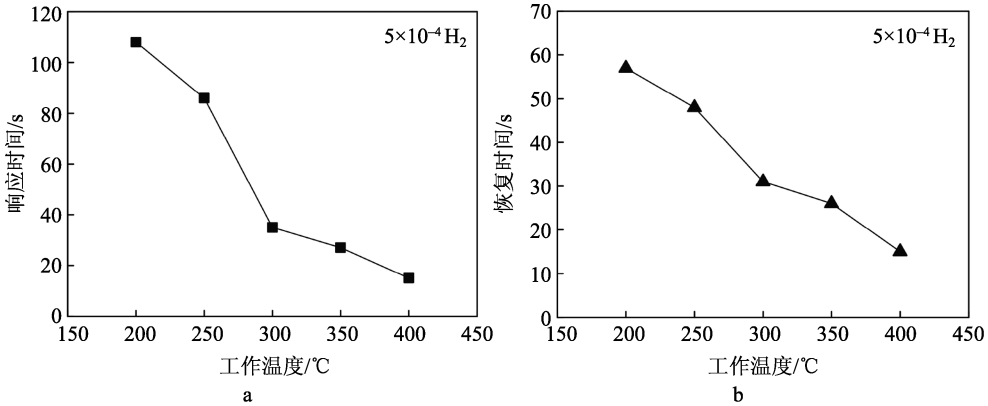


图 7 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在不同工作温度条件下对 H_2 的响应时间（a）及恢复时间（b）

Fig. 7 Response time (a) and recovery time (b) of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 at various operating temperatures

为进一步探讨 Zn_2SnO_4-ZnO 气敏材料的气敏特性，还考察了其在工作温度 300℃时对不同浓度 H_2 气体的响应-恢复情况及相应的灵敏度，结果如图 8 所示。由图 8a 可以看出，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在工作温度为 300℃时，对 H_2 表现出了良好的气敏反应特性。当通入一定浓度的 H_2 后，复合材料的电阻迅速减小，表现出了较快的响应速度；当任意浓度的 H_2 被排除后，电阻值均能迅速恢复至初始值，表现出了较快的恢复速度，同时表明该气敏反应在多个检测周期具有良好的可逆性。随着通入 H_2 浓度的逐渐增加，其电阻的相对变化情况也越发明显，表明随着 H_2 浓度的增加，气体灵敏度也呈现增加的趋势，且响应和恢复时间呈现逐渐减小的趋势。由图 8b 可以看出，随着 H_2 气体浓度的增加，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对 H_2 的灵敏度呈线性增加趋势，从 H_2 浓度 1×10^{-4} 时的 2.8 增加到 H_2 浓度 1×10^{-3} 时的 9.63. 结果表明，可以利用该图中灵敏度与 H_2 浓度的线性关系，根据灵敏度的数值来分析被检测 H_2 的浓度大小。

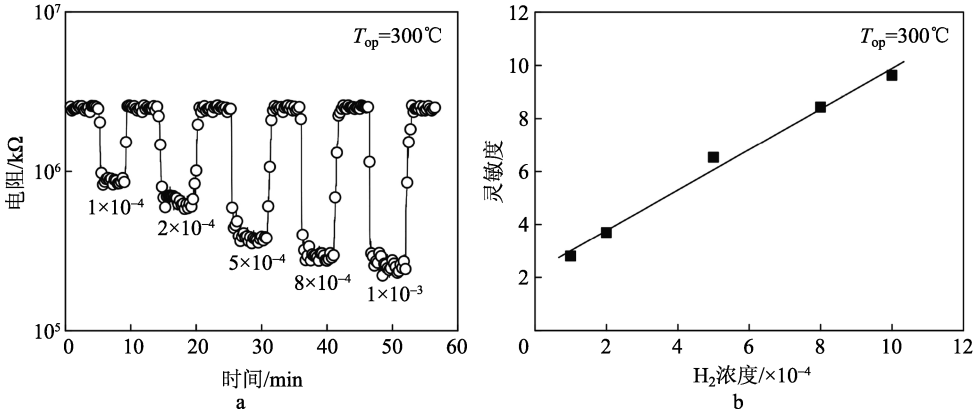


图 8 工作温度 300℃时，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在不同 H_2 浓度时的响应-恢复特性曲线（a）及灵敏度与 H_2 浓度的关系曲线（b）

Fig. 8 Response-recovery characteristic curve of Zn_2SnO_4-ZnO composites to H_2 with different concentrations (a) and relationship between the response of the sensitivity and H_2 concentrations (b) at operating temperature of 300℃

3 结论

本文通过采用碳热还原蒸发法对 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料的优化制备条件进行了系统的研究分析，并考察了最佳制备条件下 Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对 H_2 的气敏性能，得出如下结论：

1)碳热还原蒸发法制备 Zn_2SnO_4-ZnO 复合气敏材料的最优化条件为反应温度 1 000℃、反应时间 1.0 h、原料物质的量配比 SnO_2:ZnO:C=2:1:4、O_2/Ar 气体体积配比 3%. 在此条件下，可获得结晶好、形貌规则均匀、长径比高的 Zn_2SnO_4-ZnO 微米线复合材料。

2）Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在不同工作温度条件下气敏特性的考察结果表明，该复合材料在不同检测工作温度下对 H_2 具有良好的反应可逆性，且响应和恢复速度较快；Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料在工作温度 300℃时，可获得对浓度为 5×10^{-4} H_2 的最佳灵敏度峰值 6.53；随着被检测 H_2 浓度的增加，Zn_2SnO_4-ZnO 复合材料对 H_2 的灵敏度呈线性增加趋势。

3）本文研究结果表明，通过碳热还原蒸发法优化制备的 Zn_2SnO_4-ZnO 复合气敏材料是一种优良的气敏材料，可作为今后新型气体传感器的潜在气敏原材料。

[参考文献] (References)

[1] 郭雪原，詹青燃，金贵新，等. 高选择性的 In_2O_3 基热线型氢气传感器[J]. 稀有金属材料与工程，2016，45(11)：3010-3014.
GUO X Y, ZHAN Q R, JIN G X, et al. Highly selective In_2O_3-based hot-wire hydrogen gas sensor[J]. Rare Metal Materials

and Engineering, 2016, 45(11): 3010-3014. (in Chinese)

[2] 沈岩柏，范安锋，张宝庆，等. 磁控溅射 WO_3 薄膜的制备及其 NO_2 气敏特性研究[J]. 功能材料，2015，46（7）：7118-7121.
SHEN Y B, FAN A F, ZHANG B Q, et al. Preparation and NO_2 sensing of sputtered WO_3 thin films[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(7): 7118-7121. (in Chinese)

[3] SHEN Y B, ZHANG B Q, CAO X M, et al. Enhanced H_2 sensing of SnO_2 nanowires functionalized with Pt and Pd catalyst nanoparticles[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 633-634: 15-20.

[4] SUMAN P H, FELIX A A, TULLER H L, et al. Comparative gas sensor response of SnO_2, SnO and Sn_3O_4 nanobelts to NO_2 and potential interferents[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 208: 122-127.

[5] 张战营，阿茹娜，哈日巴拉. 水热法制备纳米 SnO_2 及其气敏性能[J]. 硅酸盐学报，2014，42（12）：1507-1512.
ZHANG Z Y, A R N, HARI B L. Preparation of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method and its gas-sensing property[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(12): 1507-1512. (in Chinese)

[6] SONKER R K, SABHAJEET S R, SINGH S, et al. Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO_2 gas sensor[J]. Materials Letters, 2015, 152: 189-191.

[7] 宣天美，尹桂林，葛美英，等. 纳米 ZnO 气敏传感器研究进展[J]. 材料导报，2015，29（1）：132-136.
XUAN T M, YIN G L, GE M Y, et al. Research progress on nano-ZnO gas sensors[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 132-136. (in Chinese)

[8] MENG D, YAMAZAKI T, SHEN Y B, et al. Preparation of WO_3 nanoparticles and application to NO_2 sensor[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(4): 1050-1053.

[9] 桂阳海，东方红，田俊峰，等. 纳米 WO_3 中空球的制备及其气敏性能研究[J]. 人工晶体学报，2013，42（10）：2009-2103.
GUI Y H, DONG F H, TIAN J F, et al. Preparation and gas sensing properties of the nano-WO_3 hollow microsphere[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(10): 2009-2103.

[10] SHEN Y B, ZHANG B Q, CAO X M, et al. Microstructure and enhanced H_2S sensing properties of Pt-loaded WO_3 thin films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193(3): 273-279.

[11] YOON D H, YU J H, CHOI G M. CO gas sensing properties of ZnO-CuO composite[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 46(1): 15-23.

[12] YU J H, CHOI G M. Electrical and CO gas sensing properties of ZnO-SnO_2 composites[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 52(3): 251-256.

[13] FAN H, XU S C, CAO X M, et al. Ultra-long Zn_2SnO_4-ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection[J]. Applied Surface Science, 2017, 400: 440-445.