

# 精细化工<sup>®</sup>

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

### 报道范围

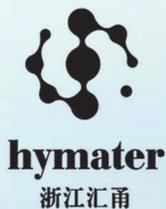
涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

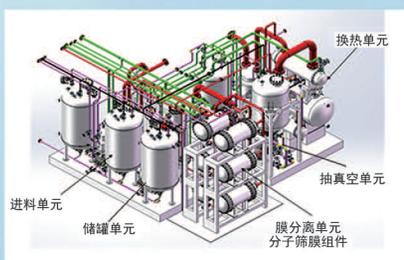
## 《精细化工<sup>®</sup>》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

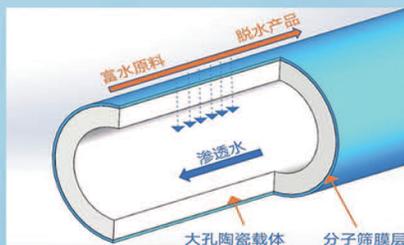


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

功能材料

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 的制备及其光活化下的室温甲醛气敏性能

韩君林, 刘锦梅, 孙建华, 孙丽霞\*, 廖丹葵

(广西大学 化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 以 InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 为原料、尿素为沉淀剂, 采用水热法制备了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、UV-Vis 吸收光谱、XPS、EIS 对其进行了表征, 探究了紫外光活化 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料的气敏性能与传感机制。结果表明, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料在 375 nm 紫外光照射室温 (25 °C) 条件下对质量浓度 50 mg/L 甲醛气体的灵敏度为 298, 与纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.4) 相比灵敏度提高 123 倍, 气敏性能的巨大提升得益于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CuO 形成的 *p-n* 异质结, 协同光活化条件下异质结界面产生的光生电子-空穴与氧物种 (O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 间建立了氧的光活化吸附-解吸循环, 使室温下材料的气体吸附-解吸过程和表面反应增强。

**关键词:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO; 紫外光活化; 室温气敏; *p-n* 异质结; 甲醛; 功能材料

中图分类号: TQ133 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0810-10

## Preparation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO and its room temperature gas-sensitive properties for formaldehyde under photoactivation

HAN Junlin, LIU Jinmei, SUN Jianhua, SUN Lixia\*, LIAO Dankui

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

**Abstract:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO composites were prepared from hydrothermal reaction of InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O with urea as precipitant, characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis absorption spectrum, XPS and EIS, and further evaluated for their gas-sensitive properties and sensing mechanism in UV excitation. The results showed that In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO composites exhibited a sensitivity of 298 for formaldehyde gas with a mass concentration of 50 mg/L at room temperature (25 °C) under 375 nm UV light irradiation, 123 times more sensitive than pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.4). The significant improvement in gas sensitivity was attributed to *p-n* heterojunction formed by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO, while the photogenerated electrons-hole, generated at the heterojunction interface under the synergistic photoactivation conditions, and the oxygen species (O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup>) established a photoactivated adsorption-desorption cycle of oxygen, resulting in the enhancement of gas adsorption-desorption process and surface reaction of the material at room temperature.

**Key words:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO; UV-photoactivation; room temperature gas sensitivity; *p-n* heterojunction; formaldehyde; functional materials

甲醛 (HCHO) 是一种剧毒和致癌的挥发性有机化合物 (VOC) [1]。由于其具有高挥发性及高毒性, 甲醛蒸汽成为污染室内空气环境的罪魁祸首, 因此, 针对此类有害气体进行检测迫在眉睫。传统检测方法如色谱法、光学法、燃烧法等, 需要专业

技术人员及实验设备, 成本高昂、便携性差。设计一种低成本、高灵敏度、低能耗的便携式气体传感器 [2] 具有重要的现实意义。金属氧化物半导体 (MOS) 凭借其低成本、小型化、匹配集成性高等优势在气敏研究领域备受瞩目。但多数 MOS 基传感

收稿日期: 2023-05-15; 定用日期: 2023-07-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230391

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22165001, 52002088); 广西自然科学基金项目 (2018GXNSFAA294001)

作者简介: 韩君林 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 1531503541@qq.com。联系人: 孙丽霞 (1984—), 女, 博士, 讲师, E-mail: binglin0628@163.com。

器工作温度通常在 100~400 °C 左右, 能耗高且存在风险, 如易造成火灾等。因此, 开发低工作温度、高灵敏度和短恢复时间等传感性能的气体传感器用于甲醛检测刻不容缓<sup>[3]</sup>。

然而, 如何提升 MOS 基气体传感器灵敏度的同时并降低其工作温度依然充满挑战<sup>[4]</sup>。近年来, 气敏研究者采取贵金属修饰<sup>[5]</sup>、光活化<sup>[6]</sup>、聚合物掺杂<sup>[7]</sup>等策略, 实现降低传感材料工作温度的目的。但贵金属修饰存在成本高昂且易发生催化剂中毒等问题, 聚合物掺杂难以避免掺杂剂升华或聚集。而光活化因其方法更温和、成本较小、能耗更低深受青睐。如  $\text{TiO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[9]</sup> 和  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup> 等具有光催化效应的金属氧化物, 通过紫外光 (UV) 照射可显著改善其传感性能。其中,  $\text{In}_2\text{O}_3$  是种特殊的  $n$  型半导体, 带隙约为 2.9 eV, 在紫外光活化和室温下可对还原性气体产生响应<sup>[10]</sup>。另外,  $\text{CuO}$  作为典型  $p$  型半导体, 带隙为 1.2~1.9 eV, 对一些 VOC 选择性氧化方面表现出优异的催化性能。ZHU 等<sup>[11]</sup>通过原子层沉积法制备了基于异质结构的  $p\text{-CuO}/n\text{-SnO}_2$  核壳纳米线 (NWs) 的甲醛气体传感器。在 250 °C 检测 50 mg/L 甲醛气体灵敏度为 2.42。文晓慧等<sup>[12]</sup>采用水热法制备了基于  $p\text{-n}$  异质结构的  $\text{CuO-CeO}_2$  复合材料, 在 250 °C 时对 100 mg/L 丙酮灵敏度达 95。CAO 等<sup>[13]</sup>制备了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$  核/壳分层异质结构, 在 180 °C 下对 100 mg/L 甲醛灵敏度为 16.7, 气体传感性能的提升归因于  $p\text{-n}$  异质结的形成。上述研究尽管在一定程度上提升了材料的灵敏度, 但工作温度依然较高。于是, 在构建异质结的基础上引入光活化可进一步降低传感器工作温度。ZHANG 等<sup>[8]</sup>采用水浴法制备异质结构的  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$  空心双层纳米球, 在紫外光活化及室温下对 1 mg/L 甲醛的灵敏度为 3.8。

一方面, 可通过将  $p$  型或  $n$  型 MOS 材料两两复合, 在界面处产生  $p\text{-n}/n\text{-n}$  异质结, 拓宽电子耗尽层 (EDL) 宽度, 提高吸附氧含量, 使灵敏度得到显著提升<sup>[14]</sup>。另一方面, 可采用紫外光活化产生光生电子-空穴对, 促进材料表面还原氧化反应, 调控气敏性能, 降低工作温度。因此, 异质结的构建结

合光活化策略是探索超高灵敏度、低工作温度气体传感器的有效途径。然而, 目前基于  $\text{In}_2\text{O}_3$  构建  $p\text{-n}$  异质结复合材料采取光活化策略, 用于 VOC 检测的传感材料的报道相对较少。综上所述, 本文基于  $n$  型半导体  $\text{In}_2\text{O}_3$  的光敏特性与  $p$  型半导体  $\text{CuO}$  优异的催化效应, 选取  $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为金属盐, 以水热法制备具有  $p\text{-n}$  异质结的  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  复合材料。采用紫外光活化策略达到室温下对甲醛气体实现高灵敏度检测的目的, 并探究室温条件下光活化气敏强化机制。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四水合三氯化铟 ( $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、三水合硝酸铜 [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ], AR, 麦克林集团化学试剂有限公司; 尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], AR, 阿拉丁试剂有限公司; 去离子水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 自制; 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), AR, 广东光华科技有限公司; 陶瓷基板 Ag-Pd 梳状电极, 北京艾利特科技有限公司。

Smartab 9 kW 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD), 日本理学公司; Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国卡尔蔡司有限公司; Jeol-2100F 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; UV-2501PC 型紫外分光光度计, 日本岛津公司; K-Alpha 型 X 射线光电能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; Ivium-n-Stat 型多通道电化学工作站, 荷兰 Ivium 公司; AZ2000 型马弗炉, 洛阳市威达高温仪器有限公司; DGL-III 型气体浓度自动配比装置, 北京艾利特科技有限公司。

### 1.2 制备方法

称量 0.5865 g (2 mmol)  $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.9664 g (4 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  及 1.5 g (40 mmol) 尿素溶于 60 mL 去离子水中, 磁力搅拌 1 h 后超声 0.5 h, 转移至 100 mL 高压反应釜中 180 °C 反应 18 h, 待其自然冷却至室温后, 用 8 mL 去离子水与 8 mL 无水乙醇交替离心洗涤 6 次。

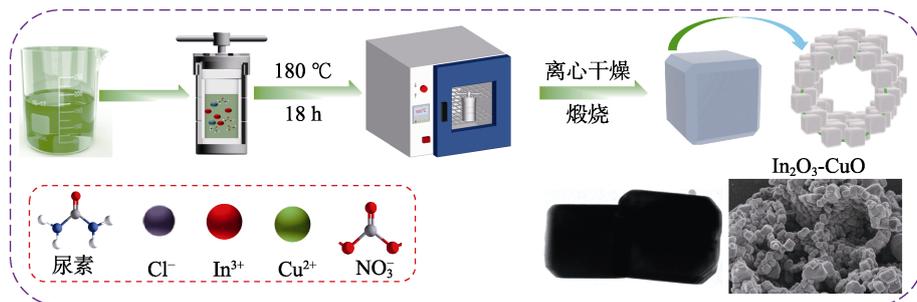


图 1 水热法制备  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  复合材料的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  composites prepared by hydrothermal method

将所得样品置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 制得 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料前驱体, 将前驱体材料置于马弗炉中在 500 °C 下煅烧 2 h, 升温速率为 3 °C/min, 制得 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料。保持总物质的量为 6 mmol, 调整两种金属盐物质的量比例, In 与 Cu 物质的量的比为  $n(\text{In}) : n(\text{Cu}) = 6 : 0, 0 : 6, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$ , 将对应材料分别命名为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、InCu-1、InCu-2、InCu-3。

### 1.3 材料表征

采用 XRD 进行样品物相结构分析, 测试条件为 Cu 靶, 入射波长为 0.1540 nm, 管电压为 45 kV, 管电流 200 mA, 扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 20°~80°; 采用 SEM 观察样品微观形貌; 采用 TEM 表征样品晶体结构及异质结构特征, 工作电压为 200 kV; 采用 UV-Vis 分析样品紫外光谱与禁带宽度, 紫外漫反射扫描波长范围 200~800 nm; 采用 XPS 研究样品元素组成及价态信息, 选取 Al 靶作为测试靶源 ( $K_{\alpha}$  线能量为 1486.6 eV), 测试数据采用 C 1s ( $h\nu = 284.8$  eV) 进行电荷校正; 采用电化学工作站测试材料的交流阻抗谱 (EIS), 获取样品电荷传输电阻特性信息, 测试莫特肖特基曲线 (M-S) 获取材料半导体类型信息, 测试条件: 波幅为 10 mV, 扫描频率为 0.1~100 kHz。

### 1.4 传感器的制备及气敏性能测试

将 10 mg 样品与 2 mL 乙醇混合研磨成糊状, 用软笔刷涂到陶瓷基板 Ag-Pd 梳状电极上, 将制得的传感器在 160 °C 下老化 10 h。采用北京艾利特有限公司 DGL-III 配气系统和 CGS-MT 智能分析系统对传感器进行气敏性能测试。 $n$  型半导体和  $p$  型半导体传感器灵敏度分别采用公式 (1) 和公式 (2) 进行计算:

$$S_n = \frac{R_a}{R_g} \quad (1)$$

$$S_p = \frac{R_g}{R_a} \quad (2)$$

式中:  $R_a$  为材料在空气中达到稳定时的电阻,  $\Omega$ ;  $R_g$  为材料与目标气体反应后达到稳定时的电阻,  $\Omega$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 物相结构分析

采用 XRD 对样品的物相结构进行表征, 结果见图 2。如图 2 所示, 纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 InCu-1、InCu-2、InCu-3 在  $2\theta = 21.53^\circ, 30.58^\circ, 33.1^\circ, 35.47^\circ, 51.14^\circ, 60.75^\circ$  处有明显的衍射峰, 与立方晶系结构 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准卡片

(PDF#06-0416) 的 (211)、(222)、(321)、(400)、(440)、(622) 晶面相对应。InCu-1、InCu-2、InCu-3 与 CuO 在  $2\theta = 32.63^\circ, 35.54^\circ, 38.85^\circ$  和  $48.86^\circ$  处的衍射峰与纯 CuO 的标准卡片 (PDF#65-2309) 的 (110)、(111)、(202) 晶面相吻合, 表明成功合成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料。

此外, 随着 Cu 配比增加, InCu-1、InCu-2、InCu-3 的 (211)、(400) 晶面衍射峰强度逐渐减弱; 同时, 其 (222) 晶面对应衍射峰向高角度偏移, 这是由于在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中掺杂了比  $\text{In}^{3+}$  (0.081 nm) 离子半径小的  $\text{Cu}^{2+}$  (0.073 nm) [15], 根据布拉格方程  $[2d\sin\theta = \lambda]$ , 其中:  $d$  为晶面间距, nm;  $\theta$  为 X 射线与晶面的夹角, ( $^\circ$ );  $\lambda$  为 X 射线波长, nm] 可知衍射峰会向高角度偏移, 表明 Cu 成功地掺入 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中 [16]。CuO (111) 晶面对应衍射峰强度增高且产生偏移, 表明 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 两者之间发生相互作用 [17]。根据 Debye-Scherrer 方程 [18] 计算样品的晶粒尺寸, 得出纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平均晶粒尺寸为 22.65 nm, 纯 CuO 的平均晶粒尺寸为 31.82 nm, InCu-1、InCu-2、InCu-3 的晶粒尺寸分别为 35.86、36.74、39.42 nm。随着 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料中 Cu 配比增加, 复合材料晶粒尺寸相比于纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皆增大, 这是由于离子半径较小的  $\text{Cu}^{2+}$  导致 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格变形, 从而降低复合纳米颗粒的成核与生长速度 [16] 产生大晶粒。

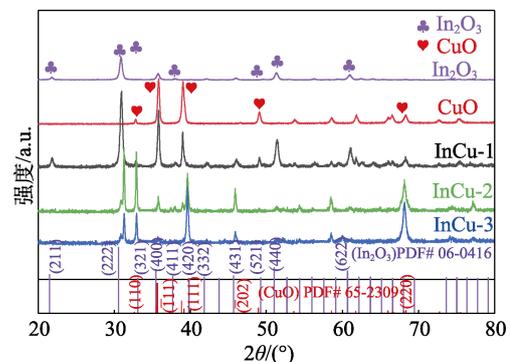


图 2 InCu-1、InCu-2、InCu-3 和纯 CuO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of InCu-1, InCu-2, InCu-3 and pure CuO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.2 微观形貌分析

采取 SEM、TEM 和 HRTEM 对纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及复合材料 InCu-2 微观形貌进行观测, 结果如图 3 所示。图 3a 为纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 图, 可观察到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈现出由 30~40 nm 左右纳米颗粒, 按一定规则排列进而形成 3~4  $\mu\text{m}$  规则的圆柱型长棒状结构, 且颗粒间存在间隙。图 3b 为 InCu-2 的 SEM 图, 结合其内插图观察到 InCu-2 复合材料呈现由棱长 240 nm 左右的立方体按一定规则排布成具有孔道的特殊结构, 独特

的孔道结构有利于气体的扩散和气体接触反应<sup>[19]</sup>。立方体表面存在凸起的微小颗粒,与纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  相比形貌结构发生显著改变。图 3c 为复合材料 InCu-2 的 TEM 图,形貌与 SEM 一致均为立方多面体。图 3d 为复合材料 InCu-2 的 HRTEM 图,晶格条纹间距 0.412、0.291 和 0.176 nm 分别对应  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 (211)、(222) 和 (440) 晶面<sup>[20-21]</sup>,晶格条纹间距 0.276、0.251 nm 对应 CuO 的 (110) 与 ( $\bar{1}11$ ) 晶面。两者晶格条纹清晰且存在交叉位错,如图中白色线框所示,表明  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 CuO 之间形成 *p-n* 异质结<sup>[22]</sup>,使载流子通过  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  的异质界面产生强烈的迁移<sup>[23]</sup>。图 3e~g 为 InCu-2 的元素面扫描图,观察到 In、O、Cu 元素均分布在材料表面。综上所述,成功制备  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  异质结复合材料。

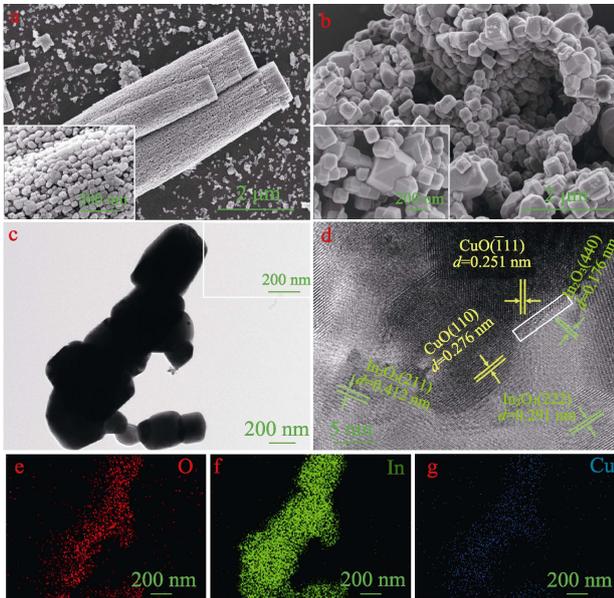


图 3  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a)、InCu-2 (b) 的 SEM 图; InCu-2 的 TEM、HRTEM 图 (c、d); InCu-2 (O、In、Cu) 元素面扫描 (e~g)

Fig. 3 SEM images of  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a) and InCu-2 (b); TEM and HRTEM image of InCu-2 (c, d); Mapping diagram of InCu-2 (O, In, Cu) (e~g)

### 2.1.3 紫外光谱与能带结构分析

采用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 测试了  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、CuO 和复合材料 InCu-1、InCu-2、InCu-3 的光学特性和能带结构,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出,纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  的吸收边缘约在 450 nm 处,由氧空位带 ( $V_{\text{O}}$ ) 的供体和受体的铜空位 ( $V_{\text{In}}$ ) 的重组引起的<sup>[24]</sup>。纯 CuO 在可见光区 700 nm 附近有较强吸收,由于 CuO 的带隙为 1.29 eV 的窄带隙,CuO 的引入产生更广泛的光吸收能力,横跨紫外-可见范围<sup>[25]</sup>。复合材料 InCu-2 吸光度明显高于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,吸收边缘向长波方向移动,电子结构发生改变<sup>[26]</sup>,因此,观察到 InCu-2 较大的带隙红移。

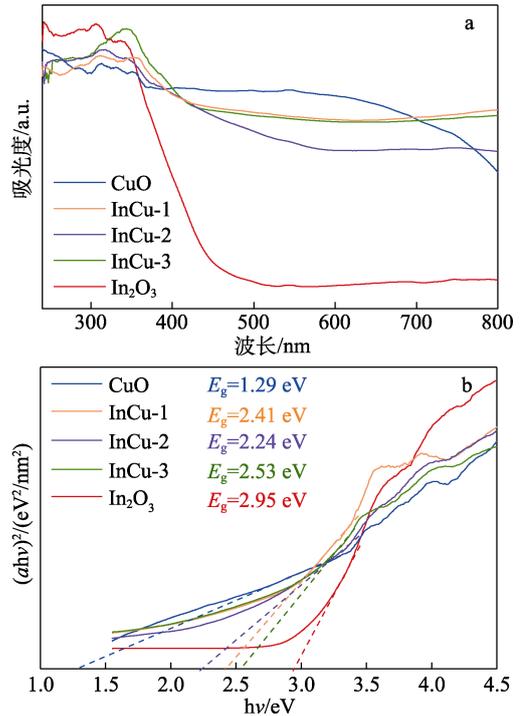


图 4 纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、CuO 及 InCu-1、InCu-2、InCu-3 的 UV-Vis 谱图 (a); 纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、CuO 及 InCu-1、InCu-2、InCu-3 的禁带宽度图 (b)

Fig. 4 UV-Vis spectra of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$ , CuO and InCu-1, InCu-2, InCu-3 (a); Forbidden band widths of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$ , CuO and InCu-1, InCu-2, InCu-3 (b)

根据 UV-Vis DRS 的结果,通过 Taucplot 法估算  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、CuO、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  的禁带宽度<sup>[27]</sup>。如图 4b 所示,纯 CuO 和纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  的禁带宽度分别为 1.29、2.95 eV,复合材料 InCu-1、InCu-2、InCu-3 的禁带宽度分别为 2.41、2.24、2.53 eV,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  的禁带宽度较之于  $\text{In}_2\text{O}_3$  呈现减小趋势,禁带宽度的降低促进材料中电子跃迁及电荷转移势垒的形成<sup>[28]</sup>,且  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  吸收低能可见光光子的能力增强。同时,InCu-2 (2.24 eV) 的禁带宽度小于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  (2.95 eV),大于 CuO (1.29 eV),表明 CuO 的引入影响了复合材料的能级跃迁,原因在于材料的能量屏障与带隙正相关<sup>[29]</sup>。因此,InCu-2 带隙降低,  $\text{O}_2$  更易从 InCu-2 的导带获得电子,产生更多化学吸附氧<sup>[30]</sup>进而提升气敏性能。

### 2.1.4 表面元素及价态分析

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、InCu-1 及 InCu-2 复合材料的表面成分进行分析,结果如图 5 所示。从图 5a 可以看出,所有复合样品的 XPS 全谱中均可以观察到 In、O 和 Cu 元素的峰,表明成功制备  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  复合材料。图 5b 中 InCu-2 材料 Cu 2p 高分辨 XPS 谱,位于 933.3 和 953.2 eV 处的两个峰,间距为 19.9 eV,分别对应 Cu 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ ,可判定为氧化态的  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[31]</sup>。图 5c 中纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  中的 In 3d 光谱,显示两个对称峰,分别位于 444.4

和 451.9 eV, 对应于  $\text{In } 3d_{5/2}$  和  $\text{In } 3d_{3/2}$ , 能级分裂为 7.5 eV, 与文献值一致<sup>[23]</sup>。与纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  相比,  $\text{InCu-2}$  的  $\text{In}3d_{3/2}$  的结合能蓝移 (由 451.9 移至 452.1 eV), 表明  $\text{In}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  物种之间通过  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$  之间的异质界面存在相互作用<sup>[23]</sup>, 导致  $\text{Cu}$  核中电子密度的增加, 但  $\text{In}$  核中电子密度的减少, 在表面留下更多的空穴。

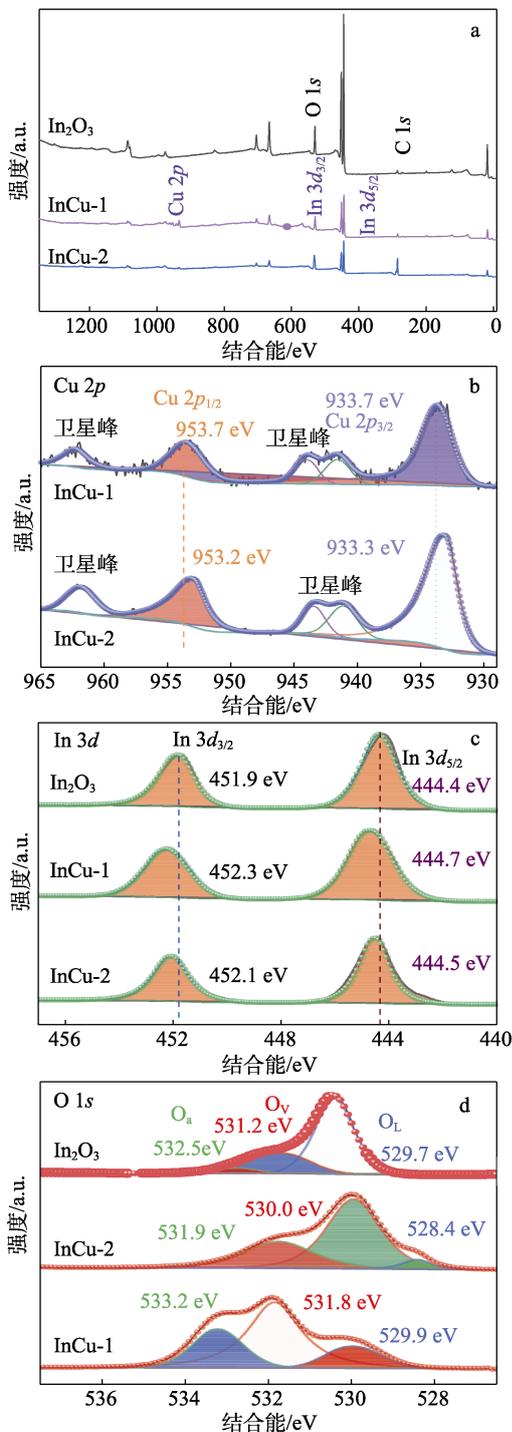


图 5  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{InCu-1}$ 、 $\text{InCu-2}$  的 XPS 全谱 (a);  $\text{Cu } 2p$  (b)、 $\text{In } 3d$  (c) 和  $\text{O } 1s$  (d) 的 XPS 谱图  
 Fig. 5 XPS full spectra of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InCu-1}$ ,  $\text{InCu-2}$  (a); XPS spectra of  $\text{Cu } 2p$  (b);  $\text{In } 3d$  (c) and  $\text{O } 1s$  (d)

图 5d 中不对称  $\text{O}1s$  峰可分峰拟合为 3 个峰, 分别为晶格氧 ( $\text{O}_L$ )、氧空位 ( $\text{O}_V$ ) 和吸附氧 ( $\text{O}_a$ )<sup>[31]</sup>。纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{InCu-1}$ 、 $\text{InCu-2}$  中晶格氧 ( $\text{O}_L$ ) 结合能分别为 529.7、529.9 与 528.4 eV; 氧空位 ( $\text{O}_V$ ) 结合能分别为 531.2、531.8 与 530.0 eV, 氧空位是由于化合物表面缺陷所致; 吸附氧 ( $\text{O}_a$ ) 的结合能分别位于 523.5、533.2 和 531.9 eV, 此处峰结合能较高, 归属于样品表面化学吸附或离解的氧或氧物种。通过计算 3 组样品中  $\text{O}_L$ 、 $\text{O}_V$  和  $\text{O}_a$  组分的相对百分比含量 (分峰面积占总峰面积百分比), 发现样品  $\text{InCu-1}$  的  $\text{O}_V$  (57.14%)、 $\text{O}_a$  (26.29%) 与  $\text{InCu-2}$  的  $\text{O}_V$  (56.50%)、 $\text{O}_a$  (35.03%) 的含量远高于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}_V$  (29.45%) 与  $\text{O}_a$  (9.20%)。相较于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  复合材料的  $\text{O}_V$  与  $\text{O}_a$  百分比含量明显提升, 而吸附氧  $\text{O}_a$  含量的提升对增强气敏性能具有促进作用<sup>[32]</sup>。XPS 结果进一步证实  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  中  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{CuO}$  共存, 与 XRD 结果吻合良好。

2.1.5 电化学分析

采用电化学工作站对材料的电化学特性进行分析。在 Nyquist 图中高频区出现的圆弧半径即为材料和溶液界面处电化学阻抗值, 圆弧半径越小, 表明电荷转移电阻越低<sup>[33]</sup>。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{InCu-2}$  的电化学阻抗图和莫特-肖特基曲线见图 6。

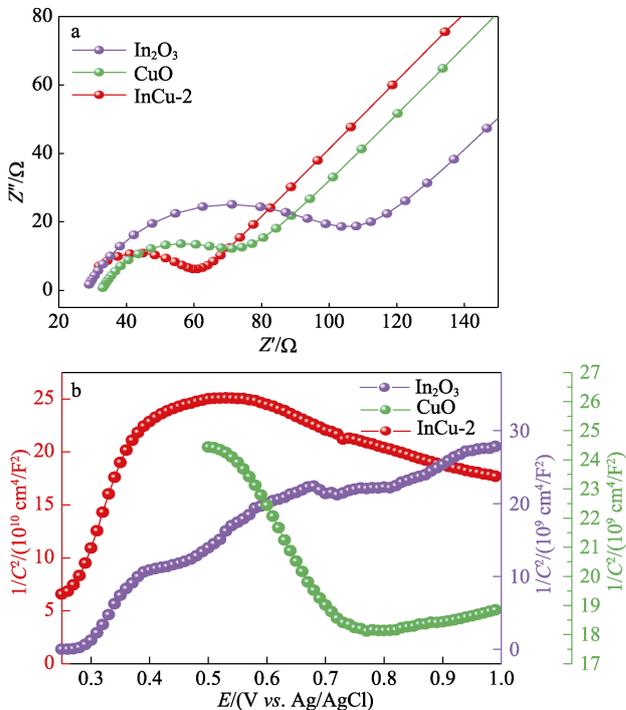


图 6  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{InCu-2}$  的电化学阻抗图 (a) 和莫特-肖特基曲线 (b)  
 Fig. 6 Electrochemical impedance diagrams (a) and Mott Schottky curves (b) of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{InCu-2}$

如图 6a 所示,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{InCu-2}$  的传质电阻分别为 76.62、61.54、31.46  $\Omega$ 。 $\text{InCu-2}$  样品阻抗最

小, 表明其具有较高的载流子传输速率, 可促进光生载流子的有效运输和分离<sup>[34]</sup>, 增强光催化活性<sup>[35]</sup>。结合 UV-Vis 分析结果可知,  $\text{In}_2\text{O}_3$  与 CuO 复合后降低了材料的禁带宽度, 可加强电子跃迁与电荷转移。而 InCu-2 的电阻率相对于  $\text{In}_2\text{O}_3$  有大幅下降, 可能由 InCu-2 中的氧空位造成<sup>[36]</sup>。随着异质结构的成功构建, 电子传输路径被重新规划, 光生载流子的重组概率降低<sup>[37]</sup>。

通过莫特-肖特基 (M-S) 测试判断材料的半导体类型, 当  $1/C^2$  与  $E$  呈正相关时为  $n$  型半导体, 呈负相关时为  $p$  型半导体<sup>[38]</sup>。图 6b 为  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、CuO、InCu-2 的 M-S 曲线,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 M-S 曲线呈现正斜率, 为  $n$  型半导体; CuO 呈负斜率, 为  $p$  型半导体; InCu-2 呈现倒“V”形, 表明在  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 CuO 面形成  $p\text{-}n$  异质结, 具备快速电子转移能力<sup>[39]</sup>。综合分析表明, 异质结的构建对材料内部电子调控起到重要作用。

## 2.2 气敏性能

选择性、工作温度、灵敏度、光源波长、响应/恢复时间及稳定性是评价气敏材料的关键指标。以 375 nm 的紫外光作为激发光源, 探究材料对不同气体 (乙醇、甲醛、丙酮、氨气、甲醇、三乙胺) 的灵敏度响应, 结果如图 7a 所示。

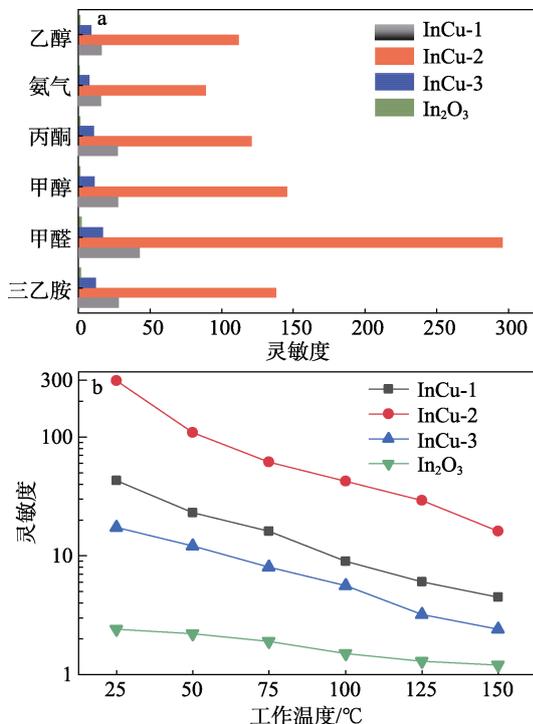


图 7 纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 InCu-1、InCu-2、InCu-3 在 25 °C 下对不同目标气体的灵敏度 (a) 及其在不同工作温度下对质量浓度 50 mg/L 甲醛灵敏度 (b)

Fig. 7 Sensitivity of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  and InCu-1, InCu-2, InCu-3 to different target gases at 25 °C (a); Sensitivity of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  and InCu-1, InCu-2, InCu-3 to mass concentration of 50 mg/L formaldehyde at different operating temperatures (b)

从图 7a 可以看出, 在 375 nm 的紫外光照射下, InCu-2 对 50 mg/L 甲醛具有最高的灵敏度 (298)。进一步考察工作温度对不同材料的甲醛气体灵敏度响应的影响, 结果如图 7b 所示。从图 7b 可以看出, 所有复合材料及纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  的最佳工作温度均为 25 °C, 且 InCu-2 气敏性能最佳。

环境温度及工作温度为 25 °C, 相对湿度为 75% 的条件下, 选择 50 mg/L 甲醛气体作为目标气体, 对激发光波长进行筛选, 结果如图 8 所示。由图 8a 可知, InCu-1 的灵敏度小于 InCu-2, InCu-2 在 460~465 nm 蓝光照射下灵敏度为 68 左右, 高于 InCu-1 紫外光照射下的灵敏度。然而, 随着光源波长进一步增长, 如绿光 (520~525 nm)、橙光 (590~595 nm)、红光 (650~660 nm) 照射时, 灵敏度逐渐降低。因光的波长越长, 光的能量越低, 形成的光载流子 (光致空穴-光生电子) 越少, 进而形成的化学吸附氧相对减少, 导致灵敏度降低。从图 8b 可以看出, 无光条件下 InCu-2 对 50 mg/L 甲醛灵敏度仅为 1.2, 表明低温条件下无法充分激发材料表面的载流子, 能量不足以突破气敏反应所需能量势垒, 只有极少数气体分子吸收仅有的能量参与气敏反应<sup>[40-41]</sup>。当采用 375 nm 紫外光照射时, InCu-2 对 50 mg/L 甲醛灵敏度达 298, 远高于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  (2.4), 相比纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  提高了 123 倍。

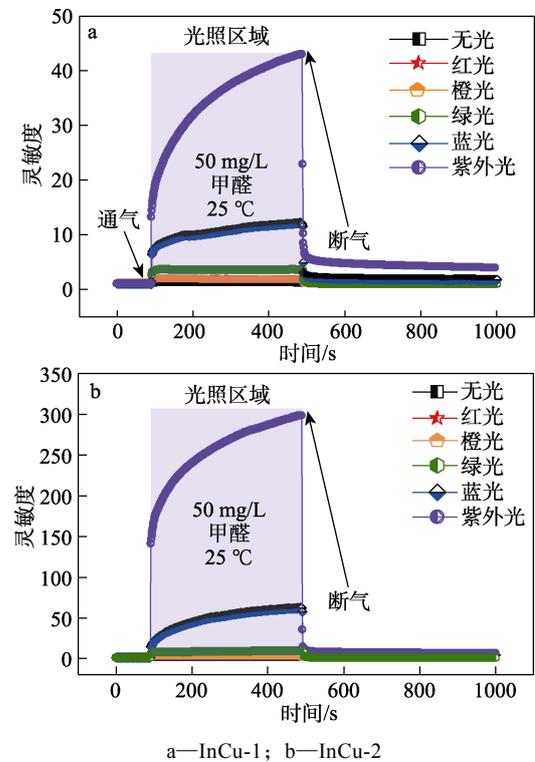


图 8 样品在不同波长光活化下对质量浓度 50 mg/L 甲醛的灵敏度

Fig. 8 Sensitivity of samples to mass concentration of 50 mg/L formaldehyde at different wavelengths of photoactivation

探究了样品的暂态气敏传感特性, 在室温

(25 °C)、375 nm 紫外光光源激发下将 InCu-1、InCu-2、InCu-3 暴露在 1~100 mg/L 甲醛气体环境中测试其暂态响应曲线, 结果如图 9a、b 所示。

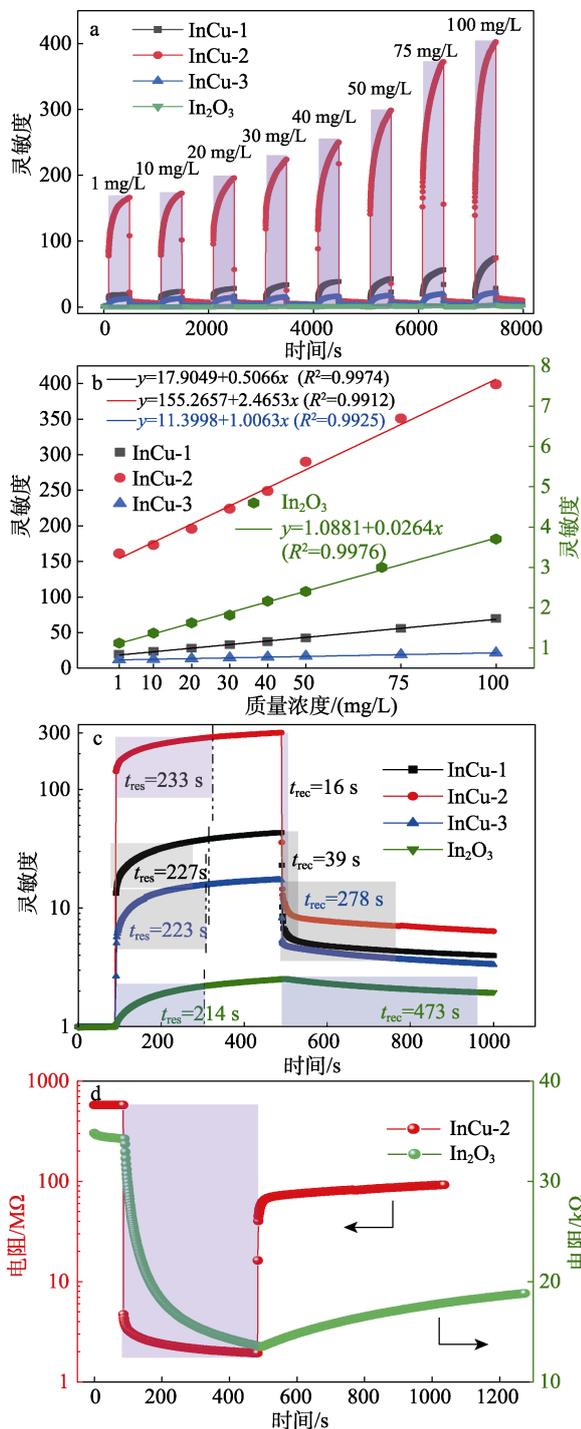


图 9 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 InCu-1、InCu-2、InCu-3 对不同质量浓度甲醛的暂态响应曲线 (a); 线性拟合曲线 (b); 对质量浓度 50 mg/L 甲醛动态响应-恢复曲线 (c); In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 InCu-2 的电阻曲线 (d)

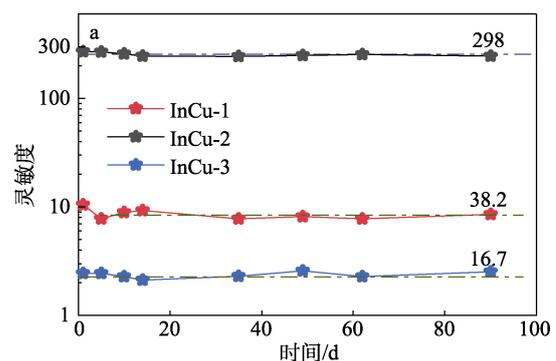
Fig. 9 Transient response curves of pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and InCu-1, InCu-2, InCu-3 to formaldehyde with different mass concentrations (a); Linear fitting curves (b); Dynamic response-recovery curves to mass concentration of 50 mg/L formaldehyde (c); Resistance curves of pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and InCu-2 (d)

由图 9a、b 可知, InCu-2 样品对 50 mg/L 甲醛气体灵敏度为 298, 响应值与甲醛气体浓度呈正相关, InCu-2 的线性拟合方程为  $y=155.2657+2.4653x$  ( $R^2=0.9912$ , 其中  $y$  为灵敏度,  $x$  为甲醛质量浓度)。InCu-2 在通入甲醛气体后, 材料表面的氧物种及光生载流子与甲醛反应, 因 InCu-2 表面的吸附氧含量较之 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、InCu-1 更多, 进而增强气敏性能<sup>[42]</sup>, 这与 XPS 表征结果一致。当甲醛气体质量浓度增加, 参与气敏反应的还原物质甲醛分子数量增多, 氧的吸附-解吸循环引起的空位可提供更多的甲醛分子吸附位点, 因此复合材料的灵敏度随甲醛气体质量浓度增加而上升。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料及 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的动态响应恢复曲线如图 9c 所示, 在 25 °C、375 nm 光源照射下, InCu-2 对 50 mg/L 甲醛气体的响应时间 ( $t_{rec}$ ) 约为 233 s, 恢复时间 ( $t_{res}$ ) 约为 16 s, 对甲醛气体具有较好响应恢复性能。室温下活性氧物种 (O<sub>2</sub>) 单一且数量较少, 在紫外光诱导下产生的光生载流子与氧气反应形成光诱导化学吸附氧分子<sup>[43]</sup>, 然后该氧分子与甲醛气体反应, 之后吸附的气体分子开始逐步与氧物种反应, 因此呈现出缓慢增长的气敏响应。对比了纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与最佳灵敏度的 InCu-2 的电阻, 如图 9d 所示。室温通入干燥空气条件下, 纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电阻为 36 kΩ 左右, 而 InCu-2 的电阻约为 600 MΩ 左右, 复合后材料的基础电阻有巨大增幅, 得益于  $p-n$  异质结的形成拓宽了电子耗尽层厚度。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 样品的稳定性测试结果如图 10a 所示。在 90 d 内测试其在 25 °C 时 375 nm 紫外光照射下对 50 mg/L 甲醛气体的稳定性, 灵敏度均在 300 附近, 表明该系列材料具有良好的气敏稳定性。图 10b 为在 375 nm UV 光激发、25 °C 工作温度下, 对最佳气敏材料 InCu-2 的重复性测试。在 4 次重复测试中其对 50 mg/L 甲醛气体灵敏度均在 300 左右, 表明 InCu-2 气敏重复性测试效果较好。

将 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料与相关文献中甲醛气敏材料进行对比, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料在室温下条件下即可实现对甲醛气体的高灵敏检测, 可作为室温甲醛气敏材料的理想候选者。



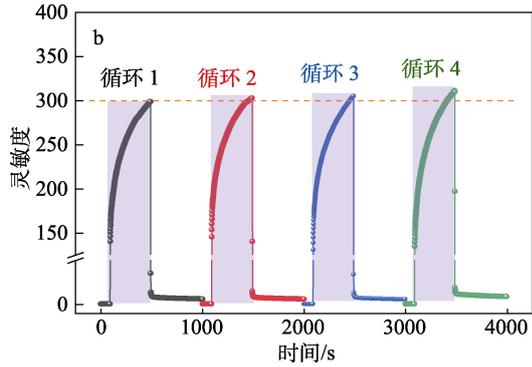


图 10 InCu-1、InCu-2、InCu-3 对 50 mg/L 甲醛的长期稳定性 (a); InCu-2 对质量浓度 50 mg/L 甲醛的重复性测试 (b)  
 Fig. 10 Long-term stability of InCu-1, InCu-2 and InCu-3 to mass concentration of 50 mg/L formaldehyde (a); Repeatability test of InCu-2 to mass concentrations of 50 mg/L formaldehyde (b)

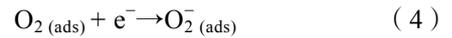
表 1 不同复合材料的甲醛气敏性能

Table 1 Formaldehyde gas sensing properties of different composites

气敏材料	制备方法	工作温度/°C	浓度/(mg/L)	灵敏度	参考文献
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	共沉淀	100	10	68.1	[2]
Pt-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水热法	120	50	175	[44]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	静电纺丝	250	100	33	[45]
Sm-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	静电纺丝	240	100	54	[46]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	溶剂热法	100	100	30.7	[47]
CuO/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	溶剂热法	100	10	12	[31]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @TiO <sub>2</sub>	水热法	r.t.	1	3.8	[8]
CuO/SnO <sub>2</sub>	原子层沉积法	250	50	2.42	[11]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO	水热法	r.t.	50	298	本工作

### 2.3 气敏机理

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料的气体传感机制可由表面导电机理协同氧的光活化吸附-解吸循环模型共同分析。首先, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 传感器在室温下暴露在干燥空气环境中时, 氧气吸附在材料表面捕获电子生成吸附氧离子 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 如反应式 (3) 与 (4) 所示。材料表面电子减少即电子密度降低导致电子耗尽层 (EDL) 宽度变厚<sup>[48]</sup>, 且相邻晶粒之间形成势垒, 降低载流子浓度, 基线电阻 (R<sub>a</sub>) 增大。



一方面, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO 在界面处形成 *p-n* 异质结是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料传感性能提升的关键。当 *p* 型 CuO 与 *n* 型 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接触时, 由于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的费米能级高于 CuO, 自由电子将从 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转移到 CuO 的表面, 而 CuO 的空穴将同时流向相反的方向, 直至体系费米能级 (E<sub>f</sub>) 平衡, 并且在异质界面处形成内建电场, 如图 11 所示。内建电场的方向与空穴扩散的方向相反, 阻碍了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电子和 CuO 空穴的扩散, 使两侧的电子和空穴增加。从 UV-Vis DRS、EIS、M-S 及 XPS 测试结果可知, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 结构中的 *p-n* 异质结导致材料表面缺陷位点增加, 界面上载流子传输能力提升, 从而复合材料气敏性能得以强化。

另一方面, 光激发所引起的光电效应使得材料表面载流子输运能力进一步提升<sup>[42]</sup>。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 在紫外光照射下被激活形成电子-空穴对, 过程如反应式 (5) 所示。这些光生电子和空穴分离后, 分别与材料表面化学吸附的氧离子和氧气发生作用, 如反应式 (6) 与 (7) 所示。

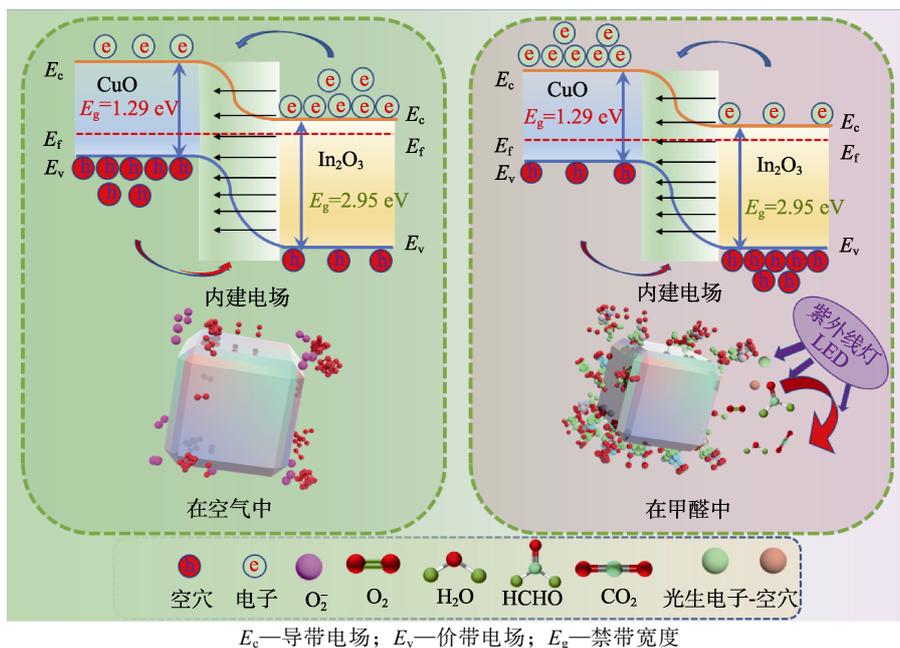
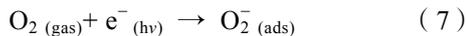
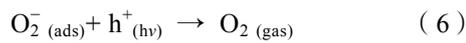
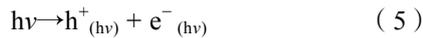
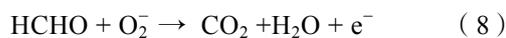


图 11 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 复合材料气敏传感机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of gas sensing mechanism of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO composites



在上述反应过程中, 光生电子与空穴不断参与反应, 由光激发所产生的电子与空穴被内置电场快速分离, 有效抑制光生电子-空穴复合, 光生载流子利用效率得到了提高, 使得活性氧离子浓度增强, 此过程有利于材料气敏性能的提升。当材料暴露于含有甲醛气体的环境中, 材料与甲醛气体接触, 材料表面的吸附氧离子  $[O_2^-_{(ads)}]$  与甲醛分子发生反应<sup>[49]</sup>, 如反应式(8)所示。此时, 电子回到材料表面, 使载流子浓度升高, 电子耗尽层变薄, 电阻大幅度减小。



此外, 在连续紫外光照射下, 光生电子有助于材料表面活性氧物种的增加, 加速了上述反应速率, 并将平衡位置转向消耗更多电子的方向, 进一步调控电子耗尽层宽度, 从而强化气敏性能。由于光生电子-空穴对的作用, 导致  $R_g$  (材料在目标气体中的电阻) 下降幅度远远大于无光照时, 因此光激发下  $In_2O_3-CuO$  对甲醛气体的灵敏度更高。

综上所述,  $In_2O_3-CuO$  复合材料良好的气敏性能归因于  $In_2O_3$  与  $CuO$  复合形成  $p-n$  异质结协同光活化条件下材料内部建立了氧的光活化吸附-解吸循环, 使得气体吸附-解吸过程和表面反应增强, 进而强化气敏性能。

### 3 结论

(1) 采用水热法制备了具有  $p-n$  异质结的  $In_2O_3-CuO$  复合材料, 用于光活化室温 (25 °C) 甲醛气体传感检测。基于  $In_2O_3-CuO$  材料的传感器在室温下采用 375 nm 紫外光照射时对 50 mg/L 甲醛气体的灵敏度达 298。制备方法便捷且成本较低, 可实现室温条件下对甲醛气体的高灵敏度检测, 降低能耗与安全风险。

(2) 将  $n$  型半导体  $In_2O_3$  与  $p$  型半导体  $CuO$  结合构建  $p-n$  型  $In_2O_3-CuO$  异质结复合材料。复合材料  $InCu-2$  带隙 (2.24 eV) 较之纯  $In_2O_3$  (2.95 eV) 降低, 复合材料电子传输能力得以改善,  $O_2$  更易从  $InCu-2$  的导带获得电子。同时,  $InCu-2$  材料表面吸附氧  $O_a$  含量 (35.03%) 远高于纯  $In_2O_3$  (9.20%), 吸附氧含量显著提升, 使得复合材料气敏性能增强。

(3)  $In_2O_3-CuO$  复合材料在紫外光照射下生成大量光生电子-空穴, 光生电子-空穴与氧物种 ( $O_2$  和  $O_2^-$ ) 之间的循环反应提升了光生电子-空穴利用效率, 进一步强化气敏性能。该研究为室温型气体

传感器的开发和应用提供了新的思路, 也为太阳能电池和光电探测器的研究提供一定参考价值。

### 参考文献:

- [1] FU J N, ZHANG L N. Nanometer-thick newton black film for selective formaldehyde gas detection[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(13): 8080-8085.
- [2] WANG Z H, ZHANG R X, GU F B, *et al.* Facile synthesis of  $In_2O_3$  nanoparticles with high response to formaldehyde at low temperature [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16(4): 1570-1580.
- [3] MA X Y, ZHU H J, YU L, *et al.* Rare-earth-doped indium oxide nanosphere-based gas sensor for highly sensitive formaldehyde detection at a low temperature[J]. Nanoscale, 2023, 15(4): 1609-1618.
- [4] CHENG Y F, REN B Y, XU K, *et al.* Recent progress in intrinsic and stimulated room-temperature gas sensors enabled by low-dimensional materials[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(9): 3026-3051.
- [5] NAVALE S, SHAHBAZ M, MIRZAEI A, *et al.* Effect of Ag addition on the gas-sensing properties of nanostructured resistive-based gas sensors: An overview[J]. Sensors (Basel), 2021, 21(19): 6454-6481.
- [6] ESPID E, TAGHIPOUR F. Development of highly sensitive  $ZnO/In_2O_3$  composite gas sensor activated by UV-LED[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017, 241: 828-839.
- [7] JAOUHARI A E, JADI S B, GUERRA F A E, *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of polypyrrole PPy coating on flax fibers and its behaviour toward trimethylamine vapor[J]. Synthetic Metals, 2018, 245: 237-244.
- [8] ZHANG S, SUN S P, HUANG B Y, *et al.* UV-Enhanced formaldehyde sensor using hollow  $In_2O_3@TiO_2$  double-layer nanospheres at room temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(3): 4329-4342.
- [9] GONG B, SHI T L, ZHU W, *et al.* UV irradiation-assisted ethanol detection operated by the gas sensor based on  $ZnO$  nanowires/optical fiber hybrid structure[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017, 245: 821-827.
- [10] YANG Y, YU S J, GUO J Y, *et al.* UV-enhanced highly sensitive ammonia sensing properties based on 2DPI/ $In_2O_3$  heterostructure at room temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 920: 165878.
- [11] ZHU L Y, YUAN K P, YANG J G, *et al.* Fabrication of heterostructured  $p-CuO/n-SnO_2$  core-shell nanowires for enhanced sensitive and selective formaldehyde detection[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2019, 290: 233-241.
- [12] WEN X H (文晓慧), SUN J H (孙建华), SUN L X (孙丽霞), *et al.* Preparation and acetone sensing properties of  $CuO-CeO_2$  nanocomposites with  $p-n$  heterostructures[J]. Fine Chemistry(精细化工), 2021, 38(4): 736-742.
- [13] CAO J, ZHANG N R, WANG S M, *et al.* Electronic structure-dependent formaldehyde gas sensing performance of the  $In_2O_3/Co_3O_4$  core/shell hierarchical heterostructure sensors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 577: 19-28.
- [14] MENG F J, XIN R F, LI S X. Metal oxide heterostructures for improving gas sensing properties: A review[J]. Materials, 2023, 16(1): 263-283.
- [15] SHAALAN N M, HAMAD D, SABER O. Co-evaporated  $CuO$ -doped  $In_2O_3$  1D-nanostructure for reversible  $CH_4$  detection at low temperatures: Structural phase change and properties[J]. Materials, 2019, 12(24): 4073-4084.
- [16] ANAND K, KAUR J, SINGH R C, *et al.* Temperature dependent selectivity towards ethanol and acetone of  $Dy^{3+}$ -doped  $In_2O_3$  nanoparticles[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 670: 37-45.

- [17] LI X, XIONG X, ZHANG Q. Performance-enhancing ultraviolet photodetectors established on individual In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires *via* coating a CuO layer[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(4): 045018.
- [18] QIN Y X, XU X, XIA Q, *et al.* Layered double oxides for sensing reducing volatile organic compounds: The effect of local charge region modulation[J]. *Chempluschem*, 2021, 86(6): 904-912.
- [19] LI C, SONG B Y, LV M S, *et al.* Highly sensitive and selective nitric oxide sensor based on biomorphic ZnO microtubes with dual-defects assistance at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136846-136855.
- [20] XING R Q, SHENG K, XU L, *et al.* Three-dimensional In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO inverse opals: Synthesis and improved gas sensing properties towards acetone[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(62): 7389-7395.
- [21] ZHOU S Q, CHEN M P, LU Q J, *et al.* Ag nanoparticles sensitized In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanograin for the ultrasensitive HCHO detection at room temperature[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 365-376.
- [22] ZHANG H, LI H R, CAI L N, *et al.* Performances of in-doped CuO-based heterojunction gas sensor[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2020, 31(2): 910-919.
- [23] ZHANG Y, LI J, LIU H Z, *et al.* Promoting effect of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CuO for the Rochow reaction: The formation of *P-N* junctions at the hetero-interfaces[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 348: 110-124.
- [24] HO C H, WANG Y P. NIR and UV enhanced photon detector made by diindium trichalcogenides[J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(9): 1420-1427.
- [25] HONG Q S, CAO Y, XU J, *et al.* Self-powered ultrafast broadband photodetector based on *p-n* heterojunctions of CuO/Si nanowire array[J]. *ACS Appl Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 20887-20894.
- [26] ZADE V, SWADIPTA R, RAMANA C V. Crystal structure, phase stability, microstructure, and optical properties of transition metal incorporated wide band gap Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Metals*, 2021, 74(1): 79-86.
- [27] CHEN H, HU J B, LI G D, *et al.* Porous Ga-In bimetallic oxide nanofibers with controllable structures for ultrasensitive and selective detection of formaldehyde[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4692-4700.
- [28] LI J R, ZHANG W D, RAN M X, *et al.* Synergistic integration of Bi metal and phosphate defects on hexagonal and monoclinic BiPO<sub>4</sub>: Enhanced photocatalysis and reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 313-321.
- [29] CUI S M, PU H H, WELLS S A, *et al.* Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors[J]. *Nat Communication*, 2015, 6: 8632.
- [30] SUN L X, SUN J H, ZHANG K W, *et al.* rGO functionalized alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterojunction for NO<sub>2</sub> detection[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 354, 131194.
- [31] DAN M, QIAO T T, WANG G S, *et al.* Rational design of CuO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures with flower-like structures for low temperature detection of formaldehyde[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 896: 16959.
- [32] BHOWMIK B, BHATTACHARYYA P. Efficient gas sensor devices based on surface engineered oxygen vacancy controlled TiO<sub>2</sub> nanosheets[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, 64(5): 2357-2363.
- [33] CHANG J N, ZHANG H J, CAO J L, *et al.* Ultrahigh sensitive and selective triethylamine sensor based on *h*-BN modified MoO<sub>3</sub> nanowires[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(2): 103432.
- [34] YANG Y, SUN L M, ZHAN W W, *et al.* Separated redox site strategies for engineering highly efficient photocatalysts: A pagoda-like In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heteroepitaxial structure coated with a N-doped C layer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(7): 4310-4316.
- [35] RENUKA L, ANANTHARAJU K S, VIDYA Y S, *et al.* Synthesis of sunlight driven ZnO/CuO nanocomposite: Characterization, optical, electrochemical and photocatalytic studies[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(11): 11782-11790.
- [36] ABDULLAH H, GINTING R T, SEMBIRING A C, *et al.* One-pot preparation of multicomponent photocatalyst with (Zn, Co, Ni)(O, S)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites to significantly enhance hydrogen production[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(42): 19889-19902.
- [37] YANG J M, ZHU X W, YU Q, *et al.* Multidimensional In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction with lattice distortion for CO<sub>2</sub> photoconversion[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(5): 1286-1294.
- [38] BAI S L, LIU J C, CUI M, *et al.* Two-step electrodeposition to fabricate the *p-n* heterojunction of a Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> photoanode for the enhancement of photoelectrochemical water splitting[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(19): 6763-6771.
- [39] WANG Y S, LIANG Y J, ZENG D, *et al.* Electrochemical deposition of *p*-type  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets onto CdS nanorod array photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337, 135763.
- [40] CHIZHOV A, KUTUKOV P, ASTAFIEV A, *et al.* Photoactivated processes on the surface of metal oxides and gas sensitivity to oxygen[J]. *Sensors*, 2023, 23(3): 1055.
- [41] XIE W, LI Y Z, SUN W, *et al.* Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 216(2/3): 149-155.
- [42] CHIZHOV A, RUMYANTSEVA M, GASKOV A. Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 892-924.
- [43] SUN X Y, WANG C Y, SU D W, *et al.* Application of photocatalytic materials in sensors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(5): 1-15.
- [44] MA R J, ZHAO X, ZOU X X, *et al.* Enhanced formaldehyde sensing performance at ppb level with Pt-doped nanosheet-assembled In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 863-870.
- [45] CHI X, LIU C B, LIU L, *et al.* Enhanced formaldehyde-sensing properties of mixed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 18: 160-164.
- [46] LIU C B, WANG X S, XIE F, *et al.* Fabrication of Sm-doped porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes and their excellent formaldehyde-sensing properties[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2016, 27(9): 9870-9876.
- [47] GE W W, CHANG Y H, NATARAJAN V, *et al.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> hybrid porous nanostructures delivering enhanced formaldehyde sensing performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 36-44.
- [48] DAS S, MOJUMDER S, SAHA D, *et al.* Influence of major parameters on the sensing mechanism of semiconductor metal oxide based chemiresistive gas sensors: A review focused on personalized healthcare[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 352: 131066.
- [49] WANG X Y, LI M X, DING B N, *et al.* UV-enhanced ethanol-sensing properties of TiO<sub>2</sub>-decorated ZnSnO<sub>3</sub> hollow microcubes at low temperature[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(17): 1-9.