

SnO₂/NiO 复合半导体纳米纤维的制备及气敏性能研究

储宇星¹, 刘海瑞^{1,2}, 闫爽¹

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 大连 116034; 2. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 采用静电纺丝技术结合化学沉淀法和高温煅烧处理, 制备了具有不同 Sn 含量的 SnO₂/NiO 复合半导体纳米纤维。采用扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射仪(XRD)和能量色散 X 射线光谱仪(EDS)对样品的形貌, 结构以及各元素含量进行表征。以乙醇为目标气体, 探究 SnO₂/NiO 纳米纤维的气体传感性质, 以及 Sn 含量对复合纳米纤维气敏性能的影响。研究表明, SnO₂/NiO 复合纳米纤维具有三维网状结构, SnO₂ 复合对 NiO 纳米纤维的气敏性能具有明显的增强作用。随着 SnO₂ 含量的增加, 复合纤维对乙醇气体的响应灵敏度增强, 其中响应最高的复合纳米纤维在最佳工作温度 160 °C 条件下对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的响应灵敏度为 13.4, 是 NiO 纳米纤维最大响应灵敏度的 8.38 倍。与市面常见的乙醇气体传感器 MQ-3 相比, SnO₂/NiO 复合纳米纤维的最佳工作温度更低, 响应灵敏度更高, 具有一定的实际应用价值。

关键词: 氧化镍; 二氧化锡; 纳米纤维; 气敏性能; 复合材料

中图分类号: TQ340; TP212 文献标志码: A

Preparation and Gas Sensing Properties of SnO₂/NiO Composite Semiconductor Nanofibers

CHU Yuxing¹, LIU Hairui^{1,2}, YAN Shuang¹

(1. School of Textile and Materials Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: SnO₂/NiO composite semiconductor nanofibers with different Sn contents were prepared by electrospinning combined with chemical precipitation and high temperature calcination. Morphology, structure and elemental content of the samples were characterized. Taking ethanol as the target gas, the gas sensing properties of SnO₂/NiO nanofibers and the influence of Sn content on the gas sensing properties of the composite nanofibers were investigated. The results show that the SnO₂/NiO composite nanofibers have a three-dimensional network structure, and the SnO₂ composite can significantly enhance gas sensing properties of NiO nanofibers. With the increase of SnO₂ content in composite fibers, the response of samples to ethanol is enhanced. Among them, the SnO₂/NiO nanofibers with the highest sensitivity show response value of 13.4 to 100×10⁻⁶ ethanol (volume fraction) at the optimum working temperature of 160 °C. The maximum response value of the SnO₂/NiO nanofibers exhibits 8.38 times enhancement compared to that of NiO nanofibers. Compared with commercial MQ-3, a commonly used ethanol sensor, the SnO₂/NiO

收稿日期: 2020-11-26; 收到修改稿日期: 2020-12-31; 网络出版日期: 2021-01-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金计划指导项目(2019-ZD-0129)

Natural Science Foundation of Liaoning Province (2019-ZD-0129)

作者简介: 储宇星(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 434611816@qq.com

CHU Yuxing(1994-), male, Master candidate. E-mail: 434611816@qq.com

通信作者: 闫爽, 讲师. E-mail: yanye150@outlook.com

YAN Shuang, lecturer. E-mail: yanye150@outlook.com

composite nanofibers have lower optimal working temperature and higher response sensitivity, which shows great potential in practical application.

Key words: nickel oxide; tin dioxide; nanofibers; gas sensitivity; composite materials

气体传感器是一种对气体成分、浓度敏感并能够将气体数据转换为电信号进行检测的装置^[1],具有操作方便、响应速度快、设备小型化和成本低廉等特点,在气体检测监控领域具有广阔的发展空间和应用前景^[2-5]。乙醇(C₂H₅OH)是最常见的一元醇,是一种重要的工业原料,广泛用于生物化学、食品、运输和医疗安全领域。乙醇在室温下易燃易爆挥发,长时间暴露于乙醇蒸汽中可能会对人体健康造成不良影响,例如刺激感官、肝损伤和中枢神经系统功能受损等^[6-8]。因此,在工业生产和医学研究中利用气体传感器实时监测乙醇气体具有重要的现实意义。MQ-3是目前市场上广泛应用的乙醇气体传感器中的敏感元件,敏感材料主要为二氧化锡(SnO₂),属于一种金属氧化物半导体(MOS)气敏材料^[9]。MQ-3对乙醇气体的响应灵敏度很高,在水蒸气、烟气等其他气体的环境中可以正常工作,而且对乙醇气体的检测浓度范围很宽,价格低廉,是一款性价比很高的气体传感器,广泛应用于机动车的驾驶人员以及一些严禁酒后作业的工作现场^[10]。但是,SnO₂气敏材料在气体传感过程中仍存在在工作温度偏高(300℃左右)的缺陷^[11]。高温会引起金属氧化物的热生长,导致传感器稳定性下降,寿命变短。在探测易燃易爆气体时,高温环境下的气体传感器还可能引发爆燃而成为安全隐患^[12]。同时,较高的工作温度会消耗更多的能量,器件结构也更复杂。因此目前广泛应用的乙醇气体传感器在工作性能上还具有很大的提升空间。

MOS气敏材料,具有原料成本低、环境友好、制备工艺简单、稳定性好、寿命长和结构可控等优点^[13-15]。常见的MOS气体传感材料包括氧化锌^[16]、氧化锡^[17]、二氧化钛^[18]、氧化铁^[19]和氧化镍^[20]等,其中氧化镍是一种典型的宽禁带p型半导体材料,具有良好的气敏性质。氧化镍作为气敏材料,具有化学稳定性好、催化活性高、受湿度影响小等优点^[21]。氧化锡具有氧缺位型结构,表现出n型半导体特性,作为气敏材料具有吸脱附速度快、可应用气体范围广等特点^[22]。通过构筑n型和p型半导体材料的异质结构,可以进一步改善材料的气敏性能。例如,Li等^[23]采用均匀静电纺丝法和热处理方法制备出具有新型笼状结构的 α -Fe₂O₃/SnO₂复合纳米纤维,结果表明,笼状纳米纤维对丙酮具有很高的选择性,

对100 mg/L丙酮的响应恢复时间分别达到1.5和2.5 s。Jayababu等^[24]通过共沉淀法和溶胶-凝胶法制备了NiO半屏蔽SnO₂(NiO/SnO₂)纳米复合材料,测试结果显示,NiO/SnO₂室温下对100 mg/L乙醇的响应为140,比SnO₂传感器高9倍,比NiO传感器高11倍。Wei等^[25]通过水热法结合热处理制备了一种SnO₂纳米针状物锚定在NiO微球表面的纳米复合材料,结果显示,SnO₂/NiO在最佳工作温度(230℃)下对20 mg/L NO₂的响应为14.45,而原始NiO在最佳工作温度(320℃)下对NO₂的响应为3.03,同时SnO₂/NiO在NO₂含量为1~50 cm³/m³时,响应值与浓度表现出很好的线性关系。

在各种纳米结构中,一维纳米材料在长度上不受纳米尺度的限制,可以对电子、光子等进行快速传导,从而改善材料在电子传输和机械性能等方面的特性。因此,一维纳米结构除了具有纳米材料所有的优越性能外,还具有优异的热稳定性、光学性能、光电导性能和力学性能等,使其成为传感器研究领域的热点材料^[26]。目前一维纳米材料的制备方法有很多,比较典型的有:激光溅射法^[27]、电弧放电法^[28]、模板法^[29]、化学气相沉积法^[30]和静电纺丝法^[31]等。而在众多纳米材料制备技术中,静电纺丝法(Electrospinning)操作简便、成本低廉,是一种高效制备纳米纤维的方法^[32]。但是制备无机纳米纤维时,在纤维微观结构调控的灵活性以及无机粒子在纤维中的分散均匀性等方面,静电纺丝技术仍存在一定的限制。因此,将静电纺丝技术与化学制备方法相结合,通过调控纤维微观形貌、结构及组分,实现纳米纤维材料性能的提升,是一种开发高性能MOS气敏材料的有效途径。

本研究采用静电纺丝技术结合化学沉淀法和高温热处理,制备SnO₂/NiO复合半导体纳米纤维,并调控复合纤维中Sn和Ni元素的相对含量。通过测试气体传感性能,探究SnO₂/NiO复合纳米纤维对乙醇气体的敏感特性,分析Sn含量对复合纤维气敏性能的影响,并探讨复合纤维的气敏机理。

1 实验方法

1.1 原料

聚丙烯腈(PAN, average $M_w=1.5\times 10^5$),分析纯,

百灵威科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氨水, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水, 实验涉及化学药品均为分析纯级别。

1.2 合成样品

碳纳米纤维(CNFs)一维模板的制备: 将 0.8 g PAN 加入到 10 mL DMF 中, 室温搅拌 12 h, 形成具有一定粘度的透明纺丝前驱体溶液。将前驱体溶液置于带不锈钢针的 10 mL 注射器中, 针头内径为 0.8 mm, 注射器推进速度设定为 0.8 mL/h, 接收装置与针头之间的距离和电压分别为 15 cm 和 12 kV。在 60 °C 下干燥纺丝得到的 PAN 白色薄膜, 除去未完全蒸发的溶剂, 将干燥后的 PAN 放入管式炉中热处理, 先在空气中以 2 °C/min 的升温速率升温至 270 °C 并保温 2 h, 然后在氮气(N_2)保护下, 以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 保温 1 h 后随炉冷却, 所得样品为碳纳米纤维, 作为制备复合纳米纤维的一维模板。

SnO_2/NiO 复合半导体纳米纤维的制备: 将 0.02 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 90 mL 去离子水中得到 NiSO_4 水溶液。将 CNFs 薄膜浸入 NiSO_4 水溶液中, 在磁力搅拌下逐滴滴加 3 mL 氨水(氨水浓度为 13.38 mol/L)。在室温下静置 20 min 后, 将其取出并用去离子水清洗几次。风干 30 min, 获得负载有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 CNFs, 记为 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。将 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 600 °C 管式炉中热处理 4 h(升温速率为 1 °C/min, 空气气氛), 得到氧化镍纳米纤维(NiO NFs), 作为对照样品。 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为 1:100、1:20、1:5 和 1:1, 制备出不同浓度(2.22、

11.1、44.4 和 222 mmol/L)的 SnCl_4 水溶液。在室温下, 将 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分别浸入上述四组 SnCl_4 溶液中静置 20 min, 然后取出并用去离子水洗涤 3 次, 得到含有 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。从 2.22、11.1、44.4 和 222 mmol/L SnCl_4 溶液中收集的样品分别标记为 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ -1, $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ -2, $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ -3 和 $\text{CNFs}@\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ -4。将这四组样品置于 600 °C 的管式炉中, 在空气中以 1 °C/min 的加热速率进行升温并保温 4 h。碳纤维完全分解, 同时 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化为 SnO_2 和 NiO , 得到 SnO_2/NiO 复合纳米纤维, 分别记为 SnO_2/NiO -1, SnO_2/NiO -2, SnO_2/NiO -3 和 SnO_2/NiO -4NFs。本工作的制备机理如图 1 所示。

1.3 表征方法

采用日本电子公司的 JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜分析 SnO_2/NiO 纳米纤维的微观形貌和结构; 采用日本岛津公司 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(XRD, D/max3B, Cu-K α 辐射, $\lambda=0.154\text{nm}$)分析复合纳米纤维的晶体结构; 用牛津仪器公司的 X-Max50 能谱仪分析样品的元素类型和含量。

1.4 测试方法

用 WS-30A 气敏测试仪(郑州炜盛电子科技有限公司)测试样品的气敏性能, 测试系统主要由信息采集系统和测试箱组成, 测试箱是一个封闭的空间, 容积为 18 L, 带有内置加热板、风扇和负载电阻。气体敏感元件是由陶瓷管和插入陶瓷管的一根 Ni-Cr 加热丝组成。将测试样品与无水乙醇混合, 形成粘稠的浆料, 然后涂覆陶瓷管的表面, 将涂覆好的气敏元件在 160 °C 下加热 48 h, 使元件老化并提升元件的稳定性。传感器的响应值 $S=R_a/R_g$, 其中 R_a 和 R_g 分别为传感器在空气和测试气体中的电阻。

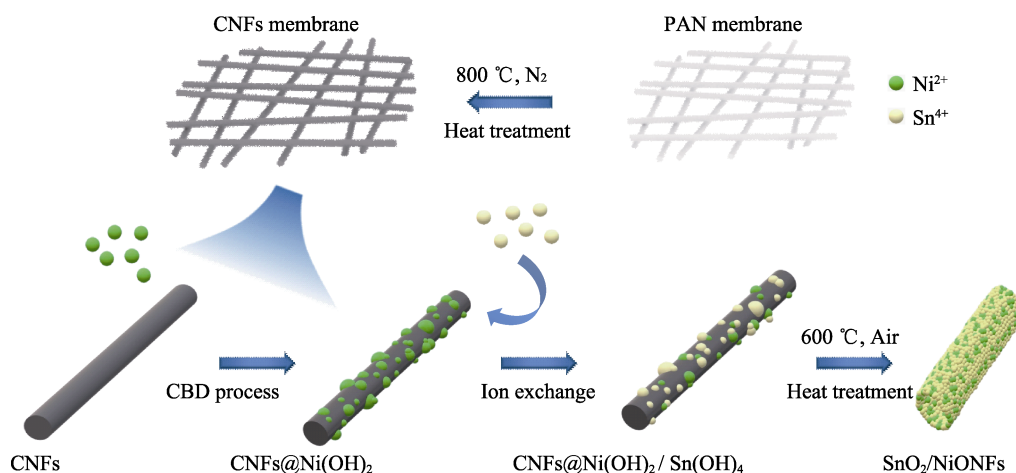


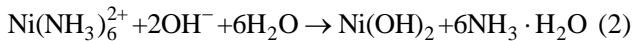
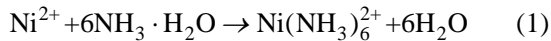
图 1 SnO_2/NiO NFs 的制备机理示意图

Fig. 1 Preparation mechanism diagram of SnO_2/NiO NFs

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构特征

图2(a)为CNFs@Ni(OH)₂纳米纤维的SEM照片,从图中可以看出,样品总体上呈纤维形貌,且纤维随机分布构成三维网络结构;纳米纤维连续、直径均一,平均直径约为300 nm;纤维表面随机且均匀生长着许多纳米颗粒,其中,纤维状材料为通过静电纺丝和热处理后得到的CNFs,纤维表面的纳米颗粒为通过化学沉淀反应(Chemical Bath Deposition, CBD)生成的Ni(OH)₂。在化学沉淀反应过程中,氨水与NiSO₄水溶液中的Ni²⁺反应,生成胺的络合离子Ni(NH₃)₆²⁺,反应如式(1)。这种络合离子随着氨水溶液中氢氧根离子的缓慢释放无法稳定存在,与氢氧根反应生成更为稳定的氢氧化镍沉淀,反应如式(2)^[33]。



生成的Ni(OH)₂吸附在CNFs的表面形核以获得更低的形核功。随着反应向反应式右侧进行,更

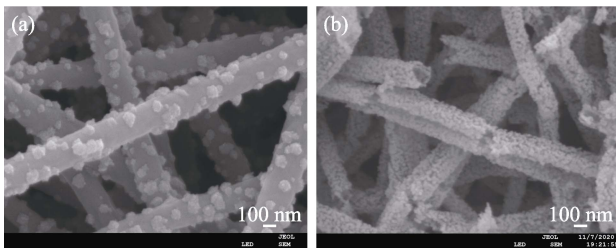
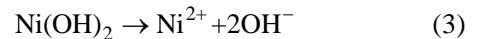


图2 (a)CNFs@Ni(OH)₂和(b)NiO NFs的SEM照片
Fig. 2 SEM images of (a) CNFs@Ni(OH)₂ and (b) NiO NFs

多的Ni(OH)₂生成并沿着最初吸附在CNFs表面上的Ni(OH)₂晶核不断生长,直至反应达到平衡^[34-35]。图2(b)为CNFs@Ni(OH)₂经过600 °C热处理后获得的NiO NFs的SEM照片。热处理后,氢氧化物Ni(OH)₂转化为氧化物NiO,在空气气氛中高温下CNFs分解为CO₂等小分子逃逸,形成具有中空结构的纳米纤维。NiO中空纳米纤维由NiO颗粒组成,经过热处理后直径收缩至200 nm左右。

将CNFs@Ni(OH)₂浸入SnCl₄水溶液中,在Ni(OH)₂和Sn⁴⁺离子之间会进一步发生阳离子置换反应(3)和(4):



置换反应的驱动力主要来自Ni(OH)₂和Sn(OH)₄之间溶解度的差异,Sn(OH)₄的K_{sp}值(溶解度积)为1.0×10⁻⁵⁶,远小于Ni(OH)₂的K_{sp}值2.0×10⁻¹⁵,而K_{sp}值越小,化合物越容易以沉淀形式存在^[36]。发生阳离子置换反应时,Sn⁴⁺置换出Ni(OH)₂纳米颗粒中的部分Ni²⁺,原位生成Sn(OH)₄沉淀。在反应时间相同的条件下,置换反应进行的程度可以由溶液中Sn⁴⁺的浓度控制。此外,Ni²⁺的离子半径为72 pm,Sn⁴⁺的离子半径为71 pm。由于离子半径非常接近,当阳离子之间发生离子置换反应后,产物可以很好地保留样品置换前所具有的纤维结构。样品经600 °C煅烧后,纳米纤维骨架的CNFs发生分解,Sn(OH)₄和Ni(OH)₂分别转化为SnO₂和NiO,得到SnO₂/NiO复合纳米纤维。

图3为SnO₂/NiO-1, SnO₂/NiO-2, SnO₂/NiO-3和SnO₂/NiO-4 NFs的SEM照片。从图3中可以看出,前三个样品总体上均保持了纤维构成的三维网状结

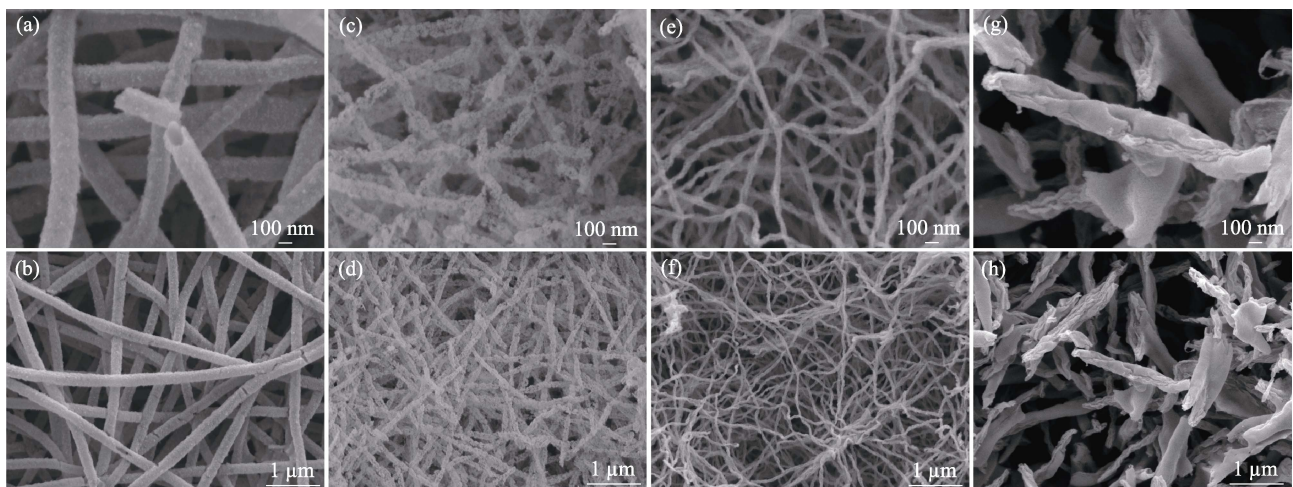


图3 (a, b)SnO₂/NiO-1 NFs、(c, d)SnO₂/NiO-2 NFs、(e, f)SnO₂/NiO-3 NFs和(g, h) SnO₂/NiO-4 NFs的SEM照片
Fig. 3 SEM images of (a, b) SnO₂/NiO-1 NFs, (c, d) SnO₂/NiO-2 NFs, (e, f) SnO₂/NiO-3 NFs, and (g, h) SnO₂/NiO-4 NFs

构, 并且纳米纤维具有很好的连续性和均匀性, 最后一个样品热处理后纳米纤维断裂且均匀性变差。从图 3(a)中可以观察到 SnO_2/NiO -1 NFs 样品的中空结构。随着置换反应中 SnCl_4 溶液浓度的升高, 样品中更多的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 被置换为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 所得产物的纤维直径不断减小, SnO_2/NiO -1 NFs、 SnO_2/NiO -2 NFs 和 SnO_2/NiO -3 NFs 的纤维直径分别为 200、100 和 50 nm。在阳离子置换过程中, 为保持电荷平衡, 由 1 mol Sn^{4+} 置换 2 mol Ni^{2+} 是造成产物纤维直径减小的主要因素。

表 1 为各样品中 Ni 和 Sn 元素含量归一化后的摩尔百分含量。根据表 1 可以证明 Sn^{4+} 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 发生了阳离子置换反应, 且随着置换反应的进行, 水溶液中 Sn^{4+} 浓度增加, 样品中 Sn 元素的相对摩尔含量百分比提高, 与之前的推断结果一致。实验结果表明, 采用本研究提出的制备方法, 通过调节阳离子置换反应中 SnCl_4 溶液的浓度, 可以很好地控制 SnO_2/NiO 复合纤维中各成分的相对百分含量。

图 4 为 SnO_2/NiO 复合纳米纤维系列样品的 XRD 图谱, 样品 SnO_2/NiO -1 NFs 在 $2\theta=37.2^\circ$ 、 43.3° 和 62.8° 处有明显的衍射峰, 分别对应 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面, 与标准 NiO 卡片(PDF 78-0423)的特征峰位吻合, 未检测到 SnO_2 的特征峰, 表明

表 1 NiO NFs 和 SnO_2/NiO NFs 样品中 Ni 和 Sn 元素的相对摩尔百分含量

Table 1 Relative molar percentages of Ni and Sn in NiO NFs and SnO_2/NiO NFs samples

Sample	Ni/%	Sn/%
NiO NFs	100	0
SnO_2/NiO -1 NFs	76.79	23.21
SnO_2/NiO -2 NFs	25.46	74.54
SnO_2/NiO -3 NFs	0.51	99.49
SnO_2/NiO -4 NFs	0.08	99.92

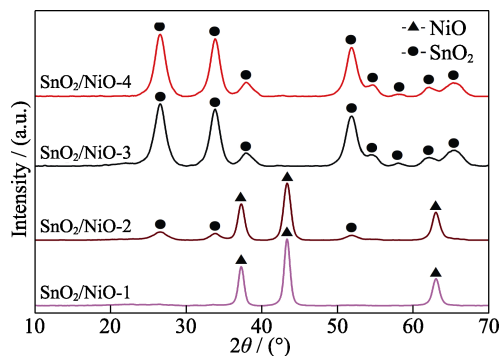


图 4 SnO_2/NiO -1 NFs、 SnO_2/NiO -2 NFs、 SnO_2/NiO -3 NFs 和 SnO_2/NiO -4 NFs 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of SnO_2/NiO -1 NFs, SnO_2/NiO -2 NFs, SnO_2/NiO -3 NFs, and SnO_2/NiO -4 NFs

SnO_2/NiO -1 NFs 主要由 NiO 组成, SnO_2 含量极少, 也没有检测到其他杂质峰。样品 SnO_2/NiO -2 NFs 的 XRD 图谱显示其不仅含有 NiO 的特征峰, 还在 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 和 51.8° 处检测到三个与标准 SnO_2 卡片(PDF 88-0287)对应的衍射峰, 说明样品由 NiO 和相当量的 SnO_2 组成。样品 SnO_2/NiO -3 NFs 在 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 和 51.8° 处出现与标准 SnO_2 卡片(PDF88-0287)对应的峰, 且无明显杂峰, 表明样品主要由 SnO_2 构成, NiO 含量极少, 这与 EDS 分析结果一致。样品 SnO_2/NiO -4 NFs 的 XRD 图谱与样品 SnO_2/NiO -3 NFs 相似, 与标准 SnO_2 卡片(PDF 88-0287)的衍射峰一一对应。

根据 Scherrer 公式计算出各样品的平均晶粒尺寸:

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (5)$$

其中, K 为 Scherrer 常数, $K=0.89$; λ 为 X 射线波长, 为 0.154056 nm; β 为样品衍射峰半高宽, 计算过程中需转化为弧度; θ 为布拉格衍射角; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, 即晶粒尺寸。

对各样品 XRD 图谱中的三个最强特征峰进行计算, 得到样品 SnO_2/NiO -1 NFs、 SnO_2/NiO -2 NFs、 SnO_2/NiO -3 NFs 和 SnO_2/NiO -4 NFs 的平均晶粒尺寸分别为 11.1、7.4、6.3 和 6.3 nm。

根据晶界密度和晶粒尺寸的公式^[37]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

其中, δ 为晶界密度, D 为平均晶粒尺寸, 可以计算得到 SnO_2/NiO -1 NFs、 SnO_2/NiO -2 NFs、 SnO_2/NiO -3 NFs 和 SnO_2/NiO -4 NFs 样品中的晶界密度分别为 8.12×10^9 、 18.46×10^9 、 25.16×10^9 和 $25.16 \times 10^9 \text{ mm}^{-2}$, 见表 2 所示。其中 SnO_2/NiO -3 NFs 和 SnO_2/NiO -4 NFs 的晶粒尺寸最小、晶界密度最大。晶界是固体材料中的一种面缺陷, 具有较高的晶界能, 往往是目标气体进行吸附/脱附的活性中心。晶界处的活性较高, 原子处于不稳定状态, 存在能级势垒, 对材料的气敏性能具有放大作用。

2.2 气敏特性和机理

对样品进行气体传感测试, 研究 SnO_2/NiO 复

表 2 SnO_2/NiO NFs 样品的晶粒尺寸(D)和晶界密度(δ)

Table 2 Respective grain size (D) and grain boundary density (δ) of SnO_2/NiO NFs samples

Sample	Grain size, D/nm	Grain boundary density, $\delta / (\times 10^9, \text{mm}^{-2})$
SnO_2/NiO -1 NFs	11.1	8.12
SnO_2/NiO -2 NFs	7.4	18.46
SnO_2/NiO -3 NFs	6.3	25.16
SnO_2/NiO -4 NFs	6.3	25.16

合纳米纤维的气体传感性能。MOS 传感材料的气体传感特性是基于材料的表面吸附氧和目标气体之间的化学反应而导致的电阻变化。当气敏材料与目标气体接触时,电阻值的变化取决于材料中的载流子种类和目标气体的性质。对于以电子为主要载流子的 n 型半导体,吸附氧的形成使材料表面形成电子耗尽层(Electron Depletion Layers, EDLs),导致气敏材料的电阻增加。一旦引入还原性气体,会与表面吸附氧发生反应,同时释放电子回金属氧化物,使材料电阻降低。p 型半导体的导电机制与 n 型半导体相反,在空气中,氧气吸附在 p 型半导体材料表面形成空穴积累层(Hole Accumulation Layers, HALs),与目标气体接触时材料电导率的变化主要发生在空穴积累层的表面,其在还原性气氛中电阻的变化规律与 n 型半导体相反^[38-39]。气敏材料对目标气体的响应灵敏度通过其在空气中的电阻(R_a)与在待测气体中的电阻(R_g)的比值($S=R_a/R_g$ 或 $S=R_g/R_a$)来表征。为使气敏材料的响应值大于 1,对于 n 型 MOS 气敏材料,灵敏度用 R_a/R_g 表示, p 型 MOS 气敏材料的灵敏度用 R_g/R_a 表示。

以乙醇气体为目标气体,分别测试了 NiO NFs、SnO₂/NiO-1 NFs、SnO₂/NiO-2 NFs、SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 在 100~280 °C 不同工作温度下对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的响应灵敏度曲线,结果如图 5(a)所示。在最佳工作温度下(140 °C),NiO NFs 对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的灵敏度为 1.6。SnO₂/NiO 复合纳米纤维中,SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 灵敏度较好,在最佳工作温度 160 和 180 °C 下对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的灵敏度分别达到 13 和 13.4,是 NiO NFs 的 8.13 和 8.38 倍。图 5(b)为 NiO NFs、SnO₂/NiO-1 NFs、SnO₂/NiO-2 NFs、SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 在各自最佳工作温度下对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的响应恢复曲线,为了便于对比,根据不同材料的气敏响应行为,对响应恢复曲线的纵坐标进行归一化处理,得到响应恢复百分比。当敏感材料表现为 n 型半导体性质时,响应恢复百分比为 $|R-R_a|/R_a$; 当敏感材料表现为 p 型半导体性质时,响应恢复百分比为 $(R-R_a)/R_g$ 。实验结果表明,样品 NiO NFs、SnO₂/NiO-1 NFs 和 SnO₂/NiO-2 NFs 均表现为 p 型半导体材料的气敏特性。NiO 是一种 p 型半导体材料,SnO₂/NiO-1 NFs 和 SnO₂/NiO-2 NFs 样品的主要成分为 NiO,因此复合纤维表现出与 NiO 一致的 p 型半导体特性。随着 Sn 含量的增加,SnO₂ 逐渐成为复合材料中的主要成分,复合材料开始由 NiO 主导的 p 型半导体传感特性向与 SnO₂ 相一致的 n

型半导体传感特性转变。SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 表现出 n 型半导体气敏特性。

实验测试了 NiO NFs、SnO₂/NiO-1 NFs、SnO₂/NiO-2 NFs、SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 在各自最佳工作温度下对体积分数为 100×10⁻⁶ 不同目标气体的响应,结果如图 6 所示。可以看出,

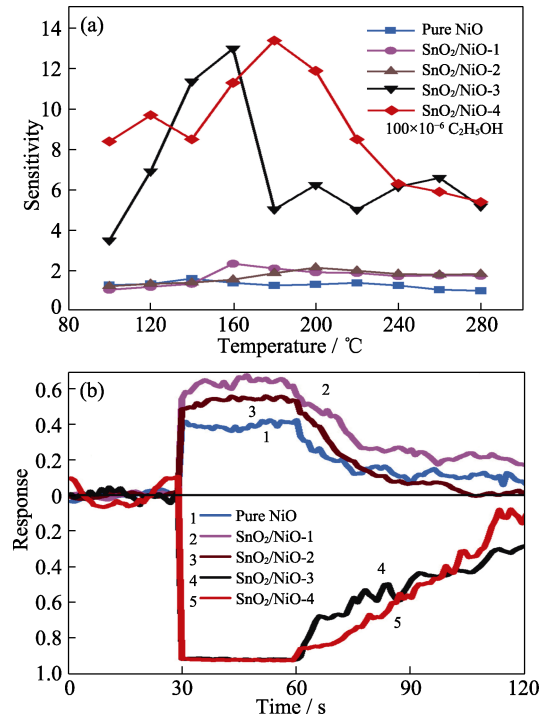


图 5 NiO NFs、SnO₂/NiO-1 NFs、SnO₂/NiO-2 NFs、SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 在不同温度下对乙醇气体的灵敏度曲线(a),在最佳工作温度下对体积分数为 100×10⁻⁶ 乙醇气体的响应恢复曲线(b)

Fig. 5 (a) Sensitivity curves of NiO NFs, SnO₂/NiO-1 NFs, SnO₂/NiO-2 NFs, SnO₂/NiO-3 NFs, and SnO₂/NiO-4 NFs to ethanol gas at different temperatures, and (b) response recovery curve to 100×10⁻⁶ ethanol gas (volume fraction) at the optimal working temperature

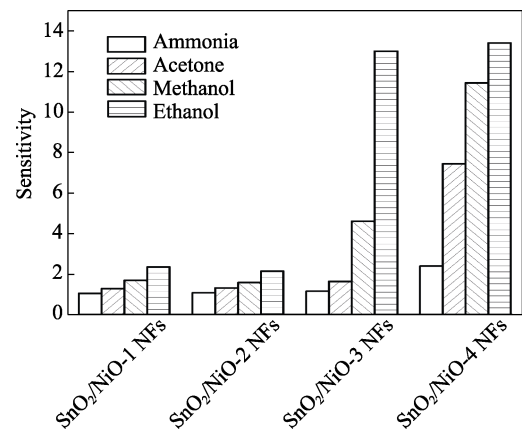


图 6 SnO₂/NiO-1 NFs、SnO₂/NiO-2 NFs、SnO₂/NiO-3 NFs 和 SnO₂/NiO-4 NFs 对各种目标气体的选择性(100 mg/L)
Fig. 6 Selectivity of SnO₂/NiO-1 NFs, SnO₂/NiO-2 NFs, SnO₂/NiO-3 NFs, and SnO₂/NiO-4 NFs to various target gases(100 mg/L)

SnO_2/NiO -1 NFs 和 SnO_2/NiO -2 NFs 对不同气体的响应值相对较低, SnO_2/NiO -3 NFs 和 SnO_2/NiO -4 NFs 对不同气体的响应值比样品 SnO_2/NiO -1 NFs 和 SnO_2/NiO -2 NFs 高, 其中 SnO_2/NiO -3 NFs 对乙醇的选择性最好, 响应值约为其他气体的 2.8 倍以上; SnO_2/NiO -4 NFs 除对乙醇外, 对丙酮和甲醇气体也表现出较高的响应值。

综合考虑 SnO_2/NiO 复合纤维样品的响应灵敏度、工作温度以及对乙醇的选择性等因素, SnO_2/NiO -3 NFs 样品具有最优的乙醇气体敏感性能。为了进一步探究 SnO_2/NiO -3 NFs 在乙醇传感中的实际应用性能, 在相同测试条件下, 对比分析 SnO_2/NiO -3 NFs 与 MQ-3 气敏元件的乙醇气体传感性能, 结果如图 7 所示。图 7(a) 为不同温度下 SnO_2/NiO -3 NFs 和 MQ-3 对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇气体的响应灵敏度曲线, MQ-3 在最佳工作温度 400°C 下对乙醇气体的最大灵敏度为 6.17, 而 SnO_2/NiO -3 NFs 的最佳工作温度为 160°C , 最大灵敏度为 13。由此可以看出, 与 MQ-3 相比, SnO_2/NiO -3 NFs 样品对乙醇气体具有更高的响应灵敏度, 且大大降低了最佳工作温度。当气敏测试的工作温度低于 280°C 时, SnO_2/NiO -3 NFs 比 MQ-3 表现出更高的灵敏度。图 7(b) 为样品 SnO_2/NiO -3 NFs 和 MQ-3 在最佳工作温度下对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇气体的响应恢复曲线, SnO_2/NiO -3 NFs 的恢复时间比 MQ-3 长, 且 MQ-3 的响应恢复曲线更为平滑, 说明 MQ-3 气敏元件的稳定性更好。通过比较可以看出, 样品 SnO_2/NiO -3 NFs 不仅灵敏度明显提升, 而且工作温度低, 这降低了传感器的工作能耗, 作为气敏材料具有很好的实际应用价值。

表 3 对比了实验样品 SnO_2/NiO -3 NFs 与文献报道的部分 SnO_2 基传感器的乙醇传感特性, 可以看出, SnO_2/NiO -3 NFs 在较低的工作温度 (160°C) 条件下, 具有相对可观的气体响应灵敏度。较低的工作温度更有利于提高传感器的响应稳定性, 延长传感器的使用寿命。

根据 MOS 气敏材料的传感机理, MOS 气敏性能与材料的组分、表面状态和形貌、工作温度等因素密切相关^[44]。气敏性能测试表明, 样品 SnO_2/NiO -3 NFs 对乙醇气体表现出良好的气敏性能, 与市面上常见的 MQ-3 气敏元件相比, 工作温度更低, 灵敏度更高, 这与其独特的形貌和组成有关。

SnO_2 作为典型的 n 型半导体材料, 主要载流子为电子。当传感材料暴露在空气中时, 氧气吸附在材料表面并以 O^- (实验工作温度为 $90 \sim 280^\circ\text{C}$) 的形式存在^[45-46], 吸附氧攫取了传感材料部分电子, 载

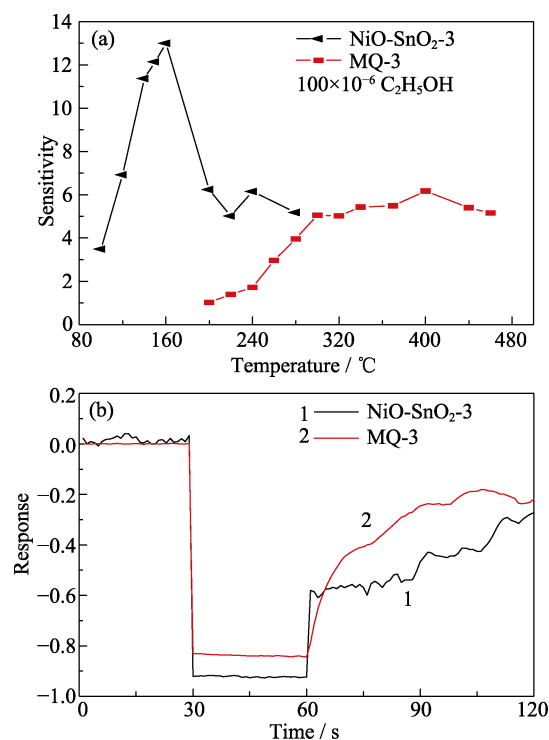


图 7 SnO_2/NiO -3 NFs 和 MQ-3 在不同工作温度下对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇气体的灵敏度曲线(a), 最佳工作温度下对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇气体的响应恢复曲线(b)

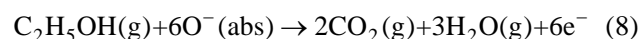
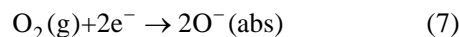
Fig. 7 (a) Sensitivity curves of SnO_2/NiO -3 NFs and MQ-3 to 100×10^{-6} ethanol gas at different working temperatures, and (b) response recovery curve to 100×10^{-6} ethanol gas at the optimal working temperature

表 3 文献报道的部分 SnO_2 基乙醇传感器特性与本工作的比较

Table 3 Comparison of the characteristics of some SnO_2 -based ethanol sensors reported in the literature with this work

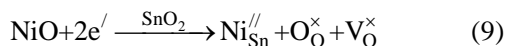
Materials	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Response/ ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ref.
Hierarchical SnO_2	300	24.1	[40]
ZnO- SnO_2 nanofibers	300	18.0	[41]
Horseshoe-shaped SnO_2	225	17.3	[42]
NiO-decorated SnO_2 nanorods	300	30.0	[43]
SnO_2/NiO composite nanofibers	160	13.0	This work

流子的电子浓度降低, 电阻增大(式(7))。当传感材料暴露在乙醇气体中, 乙醇气体会与材料表面的 O^- 离子发生氧化还原反应, 将被攫取的电子重新释放回材料中去(式(8)), 此时 SnO_2 的电子耗尽层变薄, 电阻降低^[33, 47]。



在形貌方面, SnO_2/NiO -3 NFs 保留了静电纺丝

独特的纳米纤维网络状结构, 吸附面积大, 为目标气体在材料内的扩散提供了通道。纳米纤维结构可以有效抑制金属氧化物颗粒在热处理过程中发生团聚, 同时纤维结构还能够促进载流子传输, 这些都是提高样品气敏性能的重要因素^[32]。在结构方面, 由于 Ni²⁺(离子半径为 72 pm)和 Sn⁴⁺(离子半径为 71 pm)离子尺寸接近, Ni²⁺离子能够进入 SnO₂ 晶格中取代 Sn⁴⁺, 占据 Sn⁴⁺原有的位置。当 Ni²⁺取代 Sn⁴⁺离子时, 电子浓度会降低以补偿局部电荷, 此时发生的缺陷反应如式(9)所示^[48]。



当 SnO₂ 中掺入 Ni 离子时, 材料的电子密度降低, 氧空位浓度增加, 氧空位常常是材料表面发生反应的活性中心^[49]。反应(9)的进行增强了 SnO₂ 表面的氧吸附和电离能力, 对提高传感材料的气敏性能起到了积极的作用, 同时降低了材料表面的电子密度, 使表面能够吸附更多的氧, 导致电子耗尽层增厚, R_a增大, 从而有利于提高 n 型半导体材料的灵敏度。综上所述, 掺入 Ni 能够提高氧在 SnO₂ 表面的吸附和电离能力, 从而有利于材料气敏性能的提升。

3 结论

通过静电纺丝、化学沉淀反应和热处理等方法制备了具有中空纳米纤维结构的 NiO NFs。通过离子置换反应将 Sn 元素引入 NiO 中, 制备出具有不同 SnO₂ 含量的 SnO₂/NiO 复合纤维材料, 并以乙醇为目标气体对复合材料进行气敏性能测试和分析。结果表明, 加入 SnO₂ 提高了 NiO 纳米纤维对乙醇气体的气敏性能, 其中 SnO₂/NiO-3 NFs 的选择性较好, 工作温度较低, 在最佳工作温度 160 °C 下对 100×10⁻⁶ 乙醇气体灵敏度达到 13。与市面上常见的基于 SnO₂ 的气体传感元件 MQ-3 相比, SnO₂/NiO-3 NFs 具有更高的响应灵敏度和更低的工作温度。SnO₂/NiO-3 NFs 的制备方法简单, 结构调控灵活, 在乙醇气体的传感方面具有一定的实际应用价值。

参考文献:

[1] YAMAZOE NOBORU, SHIMANO KENGO. Receptor function and response of semiconductor gas sensor. *Journal of Sensors*, 2009, **2009**: 875704.
 [2] BARSAN N, KOZIEJ D, WEIMAR U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **121(1)**: 18–35.
 [3] MORAN-LAZARO J P, GUILLEN-LOPEZ E S, LOPEZ-URIAS F, et al. Synthesis of ZnMn₂O₄ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal

method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide. *Sensors*, 2018, **18(3)**: 701.
 [4] LEE JEONGSEOK, LEE SE-HYEONG, BAK SO-YOUNG, et al. Improved sensitivity of α-Fe₂O₃ nanoparticle-decorated ZnO nanowire gas sensor for CO. *Sensors*, 2019, **19(8)**: 1903.
 [5] WANG XU, LI SIHAN, XIE LILI, et al. Low-temperature and highly sensitivity H₂S gas sensor based on ZnO/CuO composite derived from bimetal metal-organic frameworks. *Ceramics International*, 2020, **46(10)**: 15858–15866.
 [6] LEONARDI S G, MIRZAEI A, BONAVITA A, et al. A comparison of the ethanol sensing properties of alpha-iron oxide nanostructures prepared via the Sol-Gel and electrospinning techniques. *Nanotechnology*, 2016, **27(7)**: 075502.
 [7] MIRZAEI ALI, PARK SUNGHOON, SUN GUN-JOO, et al. Fe₂O₃/Co₃O₄ composite nanoparticle ethanol sensor. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, **69(3)**: 373–380.
 [8] CHOI SEUNGBOK, BONYANI MARYAM, SUN GUN-JOO, et al. Cr₂O₃ nanoparticle-functionalized WO₃ nanorods for ethanol gas sensors. *Applied Surface Science*, 2018, **432**: 241–249.
 [9] ZHOU XINYUAN, WANG YING, WANG JINXIAO, et al. Amplifying the signal of metal oxide gas sensors for low concentration gas detection. *IEEE Sensors Journal*, 2017, **17(9)**: 2841–2847.
 [10] HU WEIYE. Vehicle alcohol detection system based on Internet of things technology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, **452**: 042156.
 [11] WEI BEE-YU, HSU MING-CHIH, SU PI-GUEY, et al. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, **101(1/2)**: 81–89.
 [12] SHARMA HEMLATA JAYPRAKSH, SONWANE NAYANA DAMODHAR, KONDAWAR SUBHASH BABURAO. Electrospun SnO₂/polyaniline composite nanofibers based low temperature hydrogen gas sensor. *Fibers and Polymers*, 2015, **16(7)**: 1527–1532.
 [13] CHO SOO-YEON, YOO HAE-WOOK, KIM JU YE, et al. High-resolution p-type metal oxide semiconductor nanowire array as an ultrasensitive sensor for volatile organic compounds. *Nano Letters*, 2016, **16(7)**: 4508–4515.
 [14] MOON YOUNG KOOK, JEONG SEONG-YONG, KANG YUN CHAN, et al. Metal oxide gas sensors with Au nanocluster catalytic overlayer: Toward tuning gas selectivity and response using a novel bilayer sensor design. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, **11(35)**: 32169–32177.
 [15] AMIRI VAHID, ROSHAN HOSSEIN, MIRZAEI ALI, et al. Nanostructured metal oxide-based acetone gas sensors: a review. *Sensors*, 2020, **20(11)**: 3096.
 [16] NUNDY SRIJITA, EOM TAE-YIL, KANG JUN-GU, et al. Flower-shaped ZnO nanomaterials for low-temperature operations in NO_x gas sensors. *Ceramics International*, 2020, **46(5)**: 5706–5714.
 [17] SHAALAN N M, YAMAZAKI T, KIKUTA T, et al. Influence of morphology and structure geometry on NO₂ gas-sensing characteristics of SnO₂ nanostructures synthesized via a thermal evaporation method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, **153(1)**: 11–16.
 [18] GAIDAN IBRAHIM, ASBIA SALIM, BRABAZON DERMOT, et al. TiO₂ gas sensor to detect the propanol at room temperature. *AIP Conference Proceedings*, 2017, **1896(1)**: 1–5.
 [19] YAN SHUANG, WU QINGSHENG. A novel structure for enhancing the sensitivity of gas sensors – α-Fe₂O₃ nanoropes containing a large amount of grain boundaries and their excellent ethanol sensing performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(11)**: 5982–5990.
 [20] ZHANG JIAN, ZENG DAWEN, ZHU QIANG, et al. Effect of

- grain-boundaries in NiO nanosheet layers room-temperature sensing mechanism under NO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(31): 17930–17939.
- [21] TURGUT ERDAL, COBAN OMER, SARITAS SEVDA, *et al.* Oxygen partial pressure effects on the RF sputtered p-type NiO hydrogen gas sensors. *Applied Surface Science*, 2018, **435**: 880–885.
- [22] ZENG QINGHAO, CUI YANFA, ZHU LIANFENG, *et al.* Increasing oxygen vacancies at room temperature in SnO₂ for enhancing ethanol gas sensing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, **111**: 104962.
- [23] LI XIN, ZHANG HANG, FENG CHANGHAO, *et al.* Novel cage-like α -Fe₂O₃/SnO₂ composite nanofibers by electrospinning for rapid gas sensing properties. *RSC Advanced.*, 2014, **4**(52): 27552–27555.
- [24] JAYABABU NAGABANDI, POLOJU MADHUKAR, SHRUTHI JULAKANTI, *et al.* Semi shield driven p-n heterostructures and their role in enhancing the room temperature ethanol gas sensing performance of NiO/SnO₂ nanocomposites. *Ceramics International*, 2019, **45**(12): 15134–15142.
- [25] WEI ZHIJIE, ZHOU QU, WANG JINGXUAN, *et al.* Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoneedle-anchored NiO microsphere and its gas sensing performances. *Nanomaterials*, 2019, **9**(7): 1015.
- [26] GUO JING, ZHANG JUN, ZHU MIN, *et al.* High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **199**: 339–345.
- [27] LONG JING, XIONG WEI, WEI CHENGYIRAN, *et al.* Directional assembly of ZnO nanowires via three-dimensional laser direct writing. *Nano Letters*, 2020, **20**(7): 5159–5166.
- [28] LIU BILU, LIU QINGFENG, REN WENCAI, *et al.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes, their ropes and books. *Comptes Rendus Physique*, 2010, **11**(5/6): 349–354.
- [29] SCHOTTLE MARIUS, XIA QINGBO, CHENG YEN THENG, *et al.* Integrated polyphenol-based hydrogel templating method for functional and structured oxidic nanomaterials. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(11): 4716–4723.
- [30] LIU ZICHEN, MURPHY ALEXANDER WILLIAM ALLEN, KUPPE CHRISTIAN, *et al.* WS₂ nanotubes, 2D nanomeshes, and 2D in-plane films through one single chemical vapor deposition route. *ACS Nano*, 2019, **13**(4): 3896–3909.
- [31] BAI SHOULI, GUO WENTAO, SUN JIANHUA, *et al.* Synthesis of SnO₂-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **226**: 96–103.
- [32] YAN SHUANG, WU QINGSHENG. Micropored Sn-SnO₂/carbon heterostructure nanofibers and their highly sensitive and selective C₂H₅OH gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **205**: 329–337.
- [33] DONG SHUWEN, WU DI, GAO WENYUAN, *et al.* Multi-dimensional templated synthesis of hierarchical Fe₂O₃/NiO composites and their superior ethanol sensing properties promoted by nanoscale p-n heterojunctions. *Dalton Transactions*, 2020, **49**(4): 1300–1310.
- [34] RHEINGANS BASTIAN, MITTEMEIJER ERIC J. Modelling precipitation kinetics: evaluation of the thermodynamics of nucleation and growth. *Calphad*, 2015, **50**: 49–58.
- [35] LI LU, BAO ZHILONG, YE XUNHENG, *et al.* Nucleation, growth, and aggregation of Au nanocrystals on liquid surfaces. *Chinese Physics Letters*, 2020, **37**(2): 028102.
- [36] WANG XIAOMING, PHILLIPS BRIAN L, BOILY JEAN-FRANCOIS, *et al.* Phosphate sorption speciation and precipitation mechanisms on amorphous aluminum hydroxide. *Soil Systems*, 2019, **3**(1): 20.
- [37] AYED RIHAB BEN, AJILI MEJDA, GARCIA JORGE M, *et al.* Physical properties investigation and gas sensing mechanism of Al: Fe₂O₃ thin films deposited by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, 2019, **129**: 91–104.
- [38] MIRZAEI ALI, LEE JAE-HYOUNG, MAJHI SANJIT MANOHAR, *et al.* Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires. *Journal of Applied Physics*, 2019, **126**(24): 241102.
- [39] GUMBI SIFISO W, MKWAE PRINCE S, KORTIDIS IOANNIS, *et al.* Electronic and simple oscillatory conduction in ferrite gas sensors: gas-sensing mechanisms, long-term gas monitoring, heat transfer, and other anomalies. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**(38): 43231–43249.
- [40] ZHOU XIAOMING, FU WUYOU, YANG HAIBIN, *et al.* Novel SnO₂ hierarchical nanostructures: synthesis and their gas sensing properties. *Materials Letters*, 2013, **90**(1): 53–55.
- [41] SONG XIAOFENG, LIU LI. Characterization of electrospun ZnO-SnO₂ nanofibers for ethanol sensor. *Sensors & Actuators A Physical*, 2009, **154**(1): 175–179.
- [42] LU GEYU, ZHANG BO, SUN YANGFENG, *et al.* Horseshoe-shaped SnO₂ with annulus-like mesoporous forethanol gas sensing application. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, **240**: 1321–1329.
- [43] SUN GUN-JOO, LEE JAE KYUNG, LEE WAN IN, *et al.* Ethanol sensing properties and dominant sensing mechanism of NiO-decorated SnO₂ nanorod sensors. *Electronic Materials Letters*, 2017, **13**(3): 260–269.
- [44] DEY ANANYA. Semiconductor metal oxide gas sensors: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, **229**: 206–217.
- [45] BARSAN NICOLAE, WEIMAR UDO. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 2001, **7**(3): 143–167.
- [46] GAO HONGYU, YU QI, ZHANG SUFANG, *et al.* Nanosheet-assembled NiO microspheres modified by Sn²⁺ ions isovalent interstitial doping for xylene gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **269**: 210–222.
- [47] HAO PEI, QIU GE, SONG PENG, *et al.* Construction of porous LaFeO₃ microspheres decorated with NiO nanosheets for high response ethanol gas sensors. *Applied Surface Science*, 2020, **515**: 146025.
- [48] LI ZHOU, YI JIANXIN. Enhanced ethanol sensing of Ni-doped SnO₂ hollow spheres synthesized by a one-pot hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **243**: 96–103.
- [49] GUAN YUE, WANG DAWEI, ZHOU XIN, *et al.* Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **191**: 45–52.