

生物质炭材料在气体传感检测中的应用进展

邱璐 陈享享 刘天豪 柳方正 欧阳云飞 黄世毅 张朝阳 罗潇涵 邱小玲

Advances in the application of biomass charcoal materials for gas sensing detection

QIU Lu, CHEN Xiangxiang, LIU Tianhao, LIU Fangzheng, OUYANG Yunfei, HUANG Shiyi, ZHANG Zhaoyang, LUO Xiaohan, QIU Xiaoling

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240729.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质材料在摩擦电柔性传感器中的研究进展

Progress of biomass materials in triboelectric flexible sensors

复合材料学报. 2025, 42(3): 1266–1281 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250329.004>

生物质炭@MnO₂基超级电容器电极材料研究进展

Research progress of biomass carbon@MnO₂-based electrode materials for supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(7): 3812–3823 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001>

基于VOCs传感器敏感材料的研究进展

Research progress of sensing materials for VOCs detection

复合材料学报. 2022, 39(2): 478–488 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210714.001>

碳基导电材料在传感检测分析中的应用研究进展

Research progress in the application of carbon-based conductive materials in sensing detection and analysis

复合材料学报. 2023, 40(12): 6500–6515 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230704.002>

基于生物质衍生炭在超级电容器中的研究进展

Research progress of biomass derived carbon in supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(3): 1328–1339 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220628.002>

生物质及生物质相关止血材料的研究进展

Research progress on biomass and biomass-related hemostatic materials

复合材料学报. 2025, 42(3): 1240–1254 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250329.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

生物质炭材料在气体传感检测中的应用进展



分享本文

邱璐^{1,2}, 陈享享^{*1,2}, 刘天豪^{1,2}, 柳方正^{1,2}, 欧阳云飞^{1,2}, 黄世毅^{1,2},
张朝阳^{1,2}, 罗潇涵^{1,2}, 邱小玲^{1,2}

(1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福州 350108; 2. 福州大学 福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室, 福州 350108)

摘要: 随着全球能源需求的增长和环境问题的加剧, 开发新型高性能气体传感器变得尤为迫切。生物质炭材料是由生物质原料经过预碳化和活化处理获得, 具有独特的孔隙结构、大的比表面积、丰富的表面活性官能团和活性位点, 在气体传感检测领域具有巨大的应用潜力。本文按照生物质炭的主要来源对生物质进行了分类(植物基、动物基和微生物基)以及 4 种生物质炭材料的常见制备方法(水热炭化法、活化法、模板法和微波热解法)。本文重点讨论了生物质炭材料在半导体型气体传感器和非金属氧化物主导型气体传感器的最新研究进展, 包括作为气敏材料在检测各类气体方面的应用。最后, 分析了生物质炭基气体传感器目前需要解决的问题, 为拓宽该类传感器的实际应用提出了研发的思路。

关键词: 生物质; 炭材料; 传感器; 气敏; 半导体; 非金属氧化物

中图分类号: TP212; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1722-17

Advances in the application of biomass charcoal materials for gas sensing detection

QIU Lu^{1,2}, CHEN Xiangxiang^{*1,2}, LIU Tianhao^{1,2}, LIU Fangzheng^{1,2}, OUYANG Yunfei^{1,2}, HUANG Shiyi^{1,2},
ZHANG Zhaoyang^{1,2}, LUO Xiaohan^{1,2}, QIU Xiaoling^{1,2}

(1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Key Laboratory of Green Extraction and High-Value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The development of new high-performance gas sensors has become particularly urgent with the growth of global energy demand and the aggravation of environmental problems. Biomass char materials are obtained from biomass raw materials through pre-carbonization and activation treatment, which have unique pore structure, large specific surface area, abundant surface active functional groups and active sites, and have great potential for application in the field of gas sensing and detection. In this paper, biomass is classified according to the main sources of biomass char (plant-based, animal-based, and microbial-based) as well as four common preparation methods of biomass char materials (hydrothermal carbonization, activation, templating, and microwave pyrolysis). The paper focuses on the recent research progress of biomass char materials in semiconductor-based gas sensors and non-metallic oxide dominated gas sensors, including their applications as gas-sensitive materials for the detection of various types of gases. Finally, the current problems that need to be solved for biochar-based gas sensors are analyzed, and ideas for research and development are proposed to broaden the practical applications of such sensors.

Keywords: biomass; carbon material; sensor; gas sensing; semiconductor; non-metallic oxide

当前, 我国和全球范围内的气体污染问题日益严重, 主要来源于工业排放、汽车尾气等。这

些气体污染物包括 SO₂、NO_x、CO、H₂S、和 NH₃ 等有毒有害气体, 以及挥发性有机化合物 (VOCs),

收稿日期: 2024-05-28; 修回日期: 2024-07-16; 录用日期: 2024-07-20; 网络首发时间: 2024-07-30 14:03:16

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240729.004>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52004069)

National Natural Science Foundation of China (52004069)

通信作者: 陈享享, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为矿业安全材料和气体传感器 E-mail: chen@fzu.edu.cn

引用格式: 邱璐, 陈享享, 刘天豪, 等. 生物质炭材料在气体传感检测中的应用进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1722-1738.

QIU Lu, CHEN Xiangxiang, LIU Tianhao, et al. Advances in the application of biomass charcoal materials for gas sensing detection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1722-1738(in Chinese).

这些污染物对生态系统和人类健康产生严重影响^[1]。

气体传感器是一种能够检测特定气体的传感器设备,在环境保护、安全监测和医疗诊断等领域具有广泛的应用。它可以实时监测空气中的有毒有害气体,并为减少有毒有害气体对环境和人类健康的影响提供重要保障。但在高温或低温环境下,气体传感器的灵敏度、稳定性和使用寿命会一定程度的下降。在高温环境下,气体可能会从敏感材料上迅速解吸附,而在低温条件下,气体的吸附变得困难且易受检测环境的影响。对于温度敏感的气体,气体传感器需要在特定的温度下工作才能达到最佳性能,这限制了其应用范围。此外,气体传感器在复杂气体氛围下可能会表现出交叉敏感性,难以精准区分和识别特定的目标气体,导致其选择性降低。近年来,利用生物质提升气体传感器的性能被发现是一种有前途且可行的方案。

生物质材料是指由动物、植物及微生物等生命体衍生得到的材料,不仅具有比表面积大、孔结构发达、耐酸碱、耐腐蚀以及导电性优良等性质和特点,还具有较稳定的电化学和电催化活性。生物质炭材料在污染物去除^[2]、电化学能量转换和储存^[3]、催化应用^[4]、碳封存^[5]、储氢^[6]、光伏^[7]和环境修复^[8]等各个领域得到广泛应用。最近,科研工作者将新型生物质炭材料来开发各种电化学器件,例如:超级电容器^[9]、传感器^[10]以及不同类型的电池(锂硫^[11]、锂离子^[12]、钠离子^[13]和钾离子^[14])的电极材料,旨在以低成本的生物质炭材料来替代更常见、更昂贵的碳质纳米材料(如石墨烯、纳米管和量子点),以实现经济效益和生态友好型双重优势的电化学器件。

生物质炭材料具有独特的多孔结构和大的比表面积,这些孔隙为气体分子提供了大量吸附位点,可通过调控孔径大小来富集目标气体分子。此外,生物质炭材料表面可以进行如氧化、掺杂或负载金属纳米粒子等化学修饰进一步增强其对特定气体分子的吸附能力和选择性。这种可调控性使得生物质炭材料在气体传感器的开发中展现出巨大潜力和极强灵活性。通过精确设计生物质炭的孔隙结构和表面化学状态,可以定制出对特定气体具有高灵敏度、高选择性和快速响应特性的传感器。生物质炭材料在气体传感器中的应用,不仅有望提升传感器的灵敏度和稳定性,缩短响

应和恢复时间,而且符合当前对环保和可持续发展的追求,具有显著的经济和环境价值。

本文系统梳理了生物质炭材料的来源,包括植物基、动物基和微生物基;探讨不同来源的生物质炭材料在结构和性能上的差异,为气体传感检测提供多样化的材料选择。在生物质炭材料制备方法方面,详细介绍了水热炭化法、活化法、模板法和微波热解法等,并探讨各种方法制备的生物质炭材料在不同领域中的适用性;在气体传感检测应用方面,本文重点总结生物质炭材料在半导体型气体传感器和非金属氧化物主导型气体传感器中的应用,通过对现有文献的梳理,得出生物质炭材料主要应用于 NH_3 、 H_2S 、 NO 、 NO_2 以及各类VOCs等有害气体的检测。通过深入分析生物质炭材料在气体传感检测中的性能表现,如灵敏度、选择性、稳定性和响应恢复时间等,旨在揭示生物质炭材料在气体传感检测中的优势及其作用机制。

目前,生物质炭材料在气体传感器领域的应用尚未形成完整的研究体系,特别是在碳源的选择、制备方法以及检测气体种类等方面缺乏具体理论指导。对此,本文系统性地梳理了生物质碳源的类别,归纳了目前常用的生物质炭材料制备方法的特点,总结了生物质炭材料在气体传感器中的应用现状及敏化机制,进一步提出了该研究体系的热点和难点,并为生物质炭材料的制备和气体检测敏化机制研究提供一定的理论支持。

1 生物质炭材料的来源

生物质作为丰富的碳源,需通过特定的处理过程,如热解、气化或炭化来转化为生物质炭。生物质碳源可分为植物基、动物基和微生物基等三种。

1.1 植物基

植物基生物炭前体包括纤维素、半纤维素和木质素。作为一种廉价的可再生资源,已经受到越来越多的关注,不仅可用于生产燃料,还可以用于生产化学品和材料。生物质的热解效率和产物受温度区间的影响,不同温度范围适用于不同成分的转化,表现出不同的分解率。例如,在 $220\sim 315^\circ\text{C}$ 和 $315\sim 400^\circ\text{C}$ 的条件下,半纤维素和纤维素等生物质成分的分解率约为 $1.0\sim 2.8\text{wt}\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$,从而产生 $60\text{wt}\%\sim 90\text{wt}\%$ 的生物油,而木质素在类似热解条件下的分解率较慢($0.1\text{wt}\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$),产生

约 50wt% 的固态生物炭^[15]。Tanguy 等^[16] 制备了一种基于纳米木质纤维素 (LCNF) 的复合传感纳米纸, 并应用于柔性气体传感器中检测氨、二甲胺和三甲胺气体。Sun 等^[17] 以玫瑰花瓣为生物质原料, 通过直接炭化法, 制备出了具有褶皱结构的多孔生物炭材料, 用于 NH_3 气体传感器中。Xu 等^[18] 通过简单的共沉淀和高温炭化方法形成了 ZnO /纤维素基炭 (CBC) 异质结。作为一种新型 NH_3 传感器, 可以在室温下检测到纯 ZnO 传感器无法检测到的氨气, 具有很好的气体感应响应、稳定性和选择性。吕贺^[19] 以大麻秸秆芯为生物质原料, 合成了异质结 $\text{MoS}_2\text{-WO}_3$ /生物炭 (BC) 纳米复合材料基 NO_2 气体传感器。Qin 等^[20] 以废弃一次性竹筷 (DBC) 为生物质原料, 该传感器实现了对 NH_3 高灵敏度和高选择性检测, 对甲醛、丙酮、相对湿度 (RH) 和其他干扰因素具有极佳的抗干扰能。

1.2 动物基

动物基生物炭前体, 一类是动物的毛发 (主要由角蛋白组成) 和骨骼 (主要由羟基磷灰石构成); 另一类是动物衍生的生物质材料, 常见的有甲壳素 (蟹壳和虾壳)、壳聚糖、动物蛋白等, 这些是丰富的可再生的天然高分子化合物。生物质材料具有出色的生物相容性和生物降解性, 但在热稳定性和力学性能方面相对较差。由于生物质材料包含许多活性基团, 例如氨基、羟基、羧基, 可以通过改性来改善它们的性能。Wu 等^[21] 通过一种简单的碳化方法将人类头发碳化成碳片, 并将其作为气体传感材料进行了研究。结果表明, 碳化温度对碳片结构和气体传感性有显著影响。Gao 等^[22] 等以虾壳为原料, 在高温下同时进行碳化和 KOH 活化, 制备了掺氮活性炭 (AC) 并用于超级电容器中。Shi 等^[23] 以蟹壳为生物质原料, 通过一步碳化, 制备了三维 (3D) 蜂窝状石墨化多级多孔碳 (GHPC)。当 GHPCs 作为超级电容器电极表现出了显著的电容性能。Alam 等^[24] 采用化学还原法来制备还原氧化石墨烯/羟基磷灰石 (rGO/HAp) 纳米复合材料。开发了一种基于 rGO/HAp 修饰的化学传感器, 用于灵敏检测双酚 A (BPA)。

1.3 微生物基

目前微生物基生物质的研究较植物基和动物基生物质的研究较少, 但是, 微生物具有较高的可获得性和可持续供应性。微生物基生物炭前体

包括细菌、病毒、真菌以及小型原生生物、藻类等, 主要成分为甘露醇、多糖、蛋白质, 这些物质及中间产物在炭化过程中会发生水解、脱羧、缩聚和芳构化等反应, 使其炭化产物在生成复杂孔道结构的同时还具备丰富的表面官能团。Salimi 等^[12] 通过热解、 HCl 活化团刚毛藻, 成功地获得了具有橄榄形结构的微/宏观有序多孔炭, 用作锂离子电池负极材料。Bilge 等^[25] 通过对藻类生物质进行两次循环水热碳化, 制备了一种新型碳电极材料, 用于伐地那非 (VRF) 的电化学传感。该传感器成功地应用于片剂、人血清和人尿样品中。马鸿梁^[26] 以细菌纤维素 (BC) 为原料, 制备了具有优异湿度响应性能和力学性能的细菌纤维素/电解质湿度传感器。曹鹏飞^[27] 采用一步水热法, 以生物活性酵母细胞 (yeast) 为生物模板, 成功制备了 yeast@WO_3 复合材料, yeast@WO_3 复合材料基气体传感器对乙醇胺气体有非常好的响应。Xu 等^[28] 以竹荪为原材料, 通过简单碳化得到的氮掺杂炭材料 (NDC), 并应用于 BPA 的电化学检测。

1.4 总结

植物基原料来源广泛, 易于获取, 不同植物的纤维素、半纤维素和木质素含量和结构不同, 可制备具有不同特性的炭材料, 部分植物基生物质含有的 N、O、P、S 等元素可以实现自身掺杂, 增强材料的功能性。动物基原料中的蛋白质和羟基磷灰石在高温炭化后可提供缺陷和活性位点, 提高材料的电化学性能。动物基原料富含 N、S 等元素, 这些元素在炭化过程中可以形成氮掺杂或硫掺杂的炭材料。微生物基原料如细菌、真菌和藻类等具有快速生长周期, 可以快速积累生物质, 是一种可持续的碳源。微生物在特定条件下可以高效转化为炭材料, 如通过氢氧化钾 (KOH) 活化可以产生高比表面积炭材料。此外, 微生物基原料能在炭化过程中形成的复杂孔道结构有助于提高传感器的灵敏度和选择性。

不同来源的生物质原料在炭材料制备中各有特点, 可以根据具体的应用需求选择合适的原料和制备方法。在需要高比表面积和高孔隙率的应用中, 可以选择植物基原料, 通过优化热解条件来调节材料结构。在需要特定化学功能性或生物相容性的应用中, 可选择动物基原料用来提供丰富的杂原子掺杂。对于寻求高可持续性和高可获得性的能源存储和转换应用, 微生物基原料提供

了一种有前景的解决方案。综合以上优势，生物质炭材料在气体传感器及其他传感器领域的应用前景广阔，通过不断的研究和开发，可以进一步提高其性能，满足多样化的市场需求。

中国广袤地域和复杂地形导致生物质原料空间分布不均，质量良莠不齐。即使是同一种生物质也会受生长条件、储存环境以及预处理方式的不同造成化学组成、湿度、密度和能量含量的差异，可以通过优化制备工艺、调控孔隙结构、增加表面官能团、改善表面化学性质来提高生物炭的产量、改变物理化学性质进而提升对目标气体的传感性能。

Chen 等^[29] 归纳了生物炭在热解过程中物理化学结构的演变：在较低温度下 (<500℃)，生物质首先转化为具有丰富官能团的“三维苯环网络”，随着温度的升高至 500~700℃，转化为具有丰富孔隙率的“二维融合环结构”，当温度超过 700℃ 时，它可能会转变为“石墨微晶结构”，孔隙率和官能团也会相应减少。

炭化温度可以有效改变生物质衍生炭材料的理化性质，适宜的炭化温度范围是 300~700℃。过高的炭化温度可能会造成生物质中有机物大量分解，挥发分、水分和生物炭产率降低，含氧官能团减少。而过低的温度会导致生物质热解不完全，孔结构不发达，使得生物炭比表面积小。炭化过程中，生物炭的 pH、比表面积和灰分含量随炭化温度升高而增加，而总氮含量随之降低。不同生物质材料炭化后结构和性质差异较大，如表 1 所示^[30]，林木废弃物衍生的生物炭具有最接近中性的 pH 值 (平均为 8.2)，最高的比表面积 ((164.4±24.1) m²·g⁻¹) 和总碳含量 (72.6±1.3)%，而灰分含量最低，氮、磷、钾养分含量也较低；相反，畜禽粪便衍生的生物炭中的氮磷钾养分含量较高，灰分远远高于植物基生物炭，这可能与畜禽粪便类生物炭中较高的 K、P、Ca 和 Fe 等矿

质元素含量有关。与主要由纤维素、半纤维素、木质素等较易分解的成分所组成的植物基生物炭相比，畜禽粪便生物炭性质更加稳定^[31]。此外，构建异质结可显著提升生物炭基传感器的性能。异质结的形成增加了大量活性位点，促进了载流子的迁移，降低了活化能以及增强了催化活性，提升了材料对气体的吸附能力，从而提高气体传感器的灵敏度及响应速度。Zhang 等^[32] 通过简单的炭化，制备了甲壳素基炭纤维 (CCFs) 和 Fe₃O₄/CCFs 复合材料，研究了炭化温度对 CCFs 和 Fe₃O₄/CCFs 基 H₂O₂ 气体传感器性能的影响。在炭化过程中，羟基和氢键首先开始断裂，随着炭化温度的升高，材料的缺陷点和比表面积显著增加，CCFs 表面的氧离子吸附能力增强。CCFs 和 Fe₃O₄/CCF 复合材料在 500℃ 时对 5 种分析物的灵敏度达到峰值，随后随着炭化温度的进一步升高电导率也随之升高，由于电导率过高导致灵敏度逐渐降低。一方面，由于 Fe₃O₄ 和 CCFs 之间形成的 p-n 异质结，另一方面，当空间电荷层的深度是金属氧化物粒子大小的两倍时，气体传感性能将显著提高，因此 Fe₃O₄/CCF 复合材料展现出了比 CCFs 更好的气体灵敏度且具有更快的响应和恢复时间。Sun 等^[33] 采用简单炭化法制备了掺杂氮的桔皮多孔碳 (NCOP)，与还原氧化石墨烯 (rGO) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs) 相比，NCOP 基气体传感器对 5 种分析物的响应提高了 3.32~66.72 倍。由于 NCOP 和 rGO 之间的 p-n 结，NCOP/rGO 复合材料比 NCOP 表现出更好的气体传感性能，对甲醛蒸气的理论检测限分别为 7.7×10⁻⁹ 和 16.7×10⁻⁹。

2 生物质炭材料的制备方法

不同的生物质材料本征特性存在差异和特殊性，需要选择不同的制备工艺。其中包括预处理方式、炭化温度、升温速率、停留时间和气体氛围都可以影响所制备的生物质炭材料的形貌、孔

表 1 不同原料生物质炭理化性质 (平均值±同原料 95% 置信区间)^[30]

Table 1 Physical and chemical properties of biochars derived from different feedstocks (mean±95% confidence interval) ^[30]							
Raw material	pH	Total organic carbon/%	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Ash/%	Total N/%	Total P/%	Total K/%
Wood	8.2±0.2	72.6±1.3	164.4±24.1	7.84±1.1	0.6±0.1	0.4±0.1	0.7±0.2
Crop residue	9.5±0.2	61.1±1.6	109.2±1.7	23.60±1.7	1.3±0.1	0.7±0.1	3.3±0.5
Grass	8.7±0.3	63.9±1.8	63.4±2.3	17.90±2.3	1.2±0.1	0.4±0.1	1.7±0.4
Manure	9.4±0.2	45.6±2.7	36.6±3.1	38.82±3.1	2.5±0.2	2.4±0.4	3.2±0.4
Sludge	8.7±0.5	25.1±2.7	28.2±4.3	63.30±4.3	2.5±0.3	3.0±0.7	1.1±0.3
Sec-biowaste	8.8±0.3	59.2±3.0	71.3±4.1	23.10±4.1	2.7±0.3	1.2±0.5	1.2±0.3

隙率以及比表面积。因为生物质炭材料的孔隙率、比表面积和石墨性质对电化学传感器的性能有很大影响，所以可使用不同的活化试剂、调整活化温度和活化时间、表面修饰和后处理方式等工艺条件，来进一步提升生物质炭的使用性能，提升生物质炭的绿色经济价值。目前常用的生物质炭材料制备方法主要有：水热炭化法、活化法、模板法和微波热解等。

2.1 水热炭化法

水热炭化法指的是在含水的高温高压封闭系统中对生物质进行热化学降解的技术。目前，生物质材料的水热炭化过程包括预处理和炭化过程两部分。根据炭化温度的不同又可分为低温水热炭化法(低于 300℃)和高温水热炭化法(300~800℃)。通过水热炭化法制备的生物质炭材料具有良好的导电性、丰富的含氧官能团以及优异的化学反应活性，使得生物质炭材料在吸附材料、电池电极等领域具有广泛的应用前景，但水热炭化法获得的炭材料颗粒较大、炭化程度低、比表面积较低。Xia 等^[34]以废弃羊毛为原料，通过低温水热炭化，制备了羊毛碳纤维(WCF)-MoS₂复合材料基氨气气体传感器，具有高灵敏度、高选择性和快速响应等特点。韩闯^[35]以污泥为原料，采用水热法制备污泥基生物炭。污泥经水热炭化法处理后，有机质发生炭化，产生多孔结构(图 1)，提高了炭材料的比表面积和热稳定性。

2.2 活化法

活化是提高生物质炭材料性能不可或缺的步骤，其目的是提高比表面积和增大孔隙率。活化过程可分为物理活化和化学活化。这些方法可对生物质炭材料的物理/化学特性产生明显的有利影响，使其适用于多种应用，包括水污染处理、二氧化碳捕获和能源储存。

2.2.1 物理活化

物理活化不仅可以改变生物质炭材料的表面积、孔体积、孔结构和孔隙率，还可以影响其表面化学性质(表面官能团、疏水性和极性)。物理活化制备过程相对简单、成本低廉且产生的污染物较少。物理活化通常在含惰性气体的管式炉中进行，其活化温度为 600~1 200℃，是碳在蒸汽、CO₂、氧气和空气等氧化剂的作用下氧化生成孔隙的过程。其中，CO₂和蒸汽由于成本低廉，氧化过程易于控制而成为最常用的氧化剂^[36]。

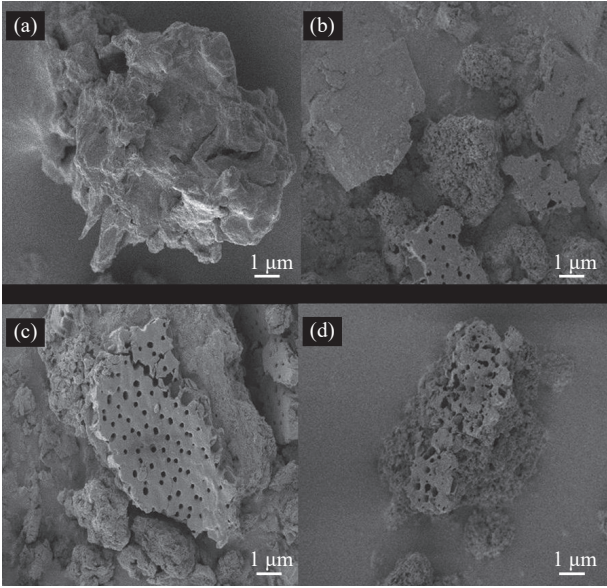


图 1 不同水热温度制备生物炭的 SEM 图像：(a) 未处理污泥；(b) 130℃；(c) 180℃；(d) 220℃

Fig. 1 SEM images of biochar prepared at different hydrothermal temperatures: (a) Untreated sludge; (b) 130℃; (c) 180℃; (d) 220℃

Akbulut 等^[37]设计了由生物质活性炭和氧化镍复合正极材料(AC/NiO)。使用 CO₂ 活化剂，在 900℃ 条件下，活化 3 h，通过物理活化工艺从橄榄籽中合成了比表面积大、孔隙率高的活性炭。Chen 等^[38]以废弃物纺织黄麻为原料，以 CO₂ 为活化剂，两步物理活化法制得孔结构丰富的生物质基活性炭。如图 2 所示，Deng 等^[39]以污水污泥为原料，通过热解和活化法制备了圆柱形生物炭(CSBs)。

2.2.2 化学活化

化学活化不需要较高的活化温度和较长的活化时间，所制备的生物质炭材料具有较大的孔隙率和比表面积。但是，后续的去杂质工艺过程复杂，需要使用大量的水/酸，而且活化剂具有腐蚀性，缩短设备的使用寿命。常用化学活化剂包括酸(HCl、HNO₃和H₃PO₄)、碱(KOH、NaOH和K₂CO₃)和氧化剂(H₂O₂和KMnO₄)。其中，作为弱酸的H₃PO₄和强碱的KOH是化学活化常用活化剂。在生物质热解过程中，H₃PO₄可通过脱水缩合反应加速纤维素、半纤维素和木质素的解聚。纤维素被降解主要转化成葡萄糖，半纤维素则生成多种单糖，例如木糖、阿拉伯糖等，木质素则降解成多种单环芳香族化合物^[40]。KOH主要通过还原反应激活生物质成分的溶解，碱可以分解大量木质素，而对半纤维素没有作用。Li 等^[41]比较了用不同酸/碱(KMnO₄、HNO₃和NaOH)处理的竹炭

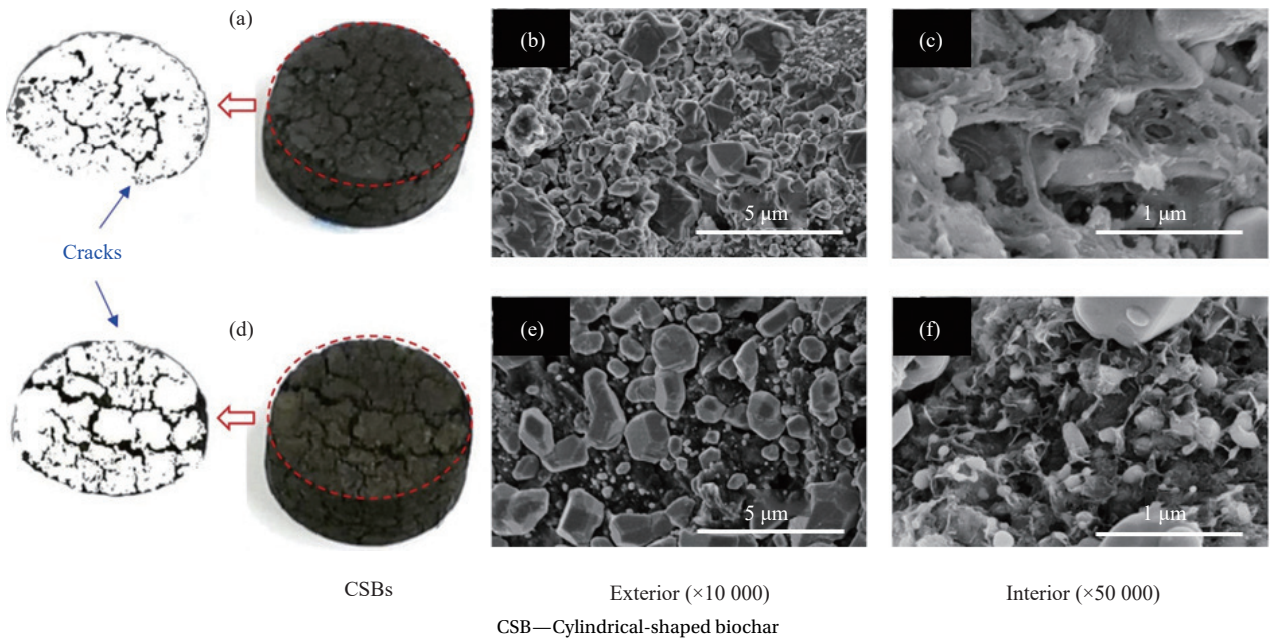


图 2 CSB800-CO₂-30 ((a)-(c)) 和 CSB800-H₂O-60 ((d)-(f)) 样品图及表面形态

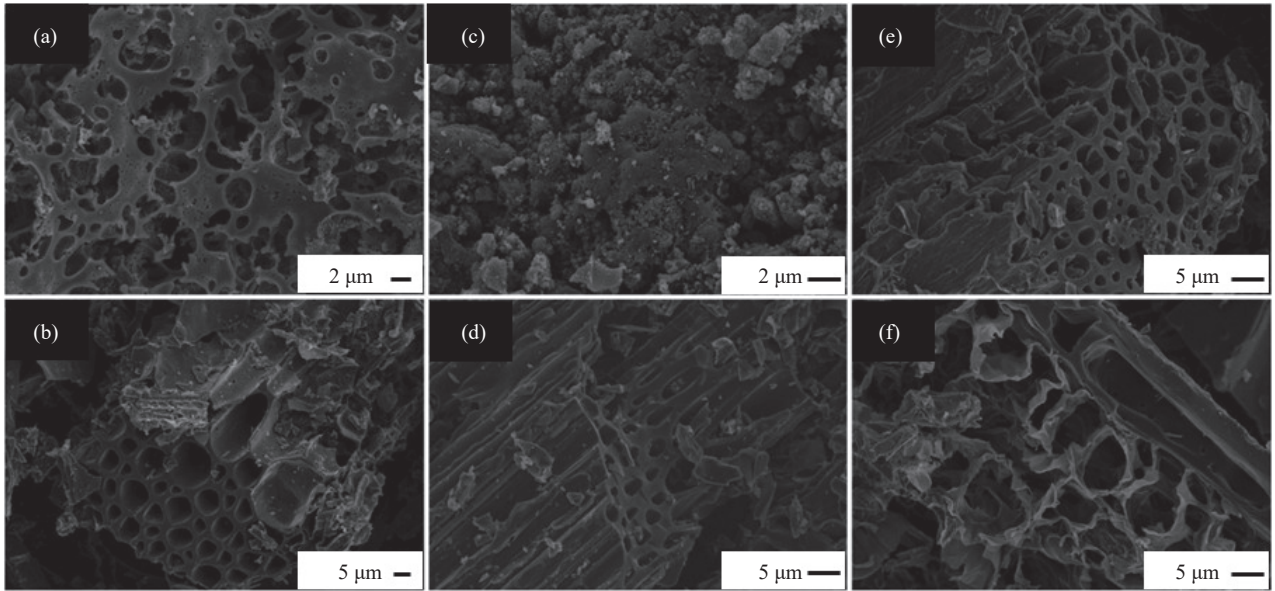
Fig. 2 Sample diagrams and surface morphologies of CSB800-CO₂-30 ((a)-(c)) and CSB800-H₂O-60 ((d)-(f))

基生物质的性质。结果表明，HNO₃ 比 KMnO₄ 更有效地在生物炭表面引入大量酸性官能团，而 NaOH 处理具有相反的效果，导致生物炭碱性增加。Mohammed 等^[42] 以海菲棕果壳为前驱体，通过炭化和化学活化(KOH)成功合成了杂原子(O、N、S、P、Si) 掺杂多孔炭。Yumak 等^[43] 以柳枝稷为原料，分别以 KOH 和 H₃PO₄ 为化学活化剂，通过直接 (KOH-K 和 H₃PO₄-K) 和间接化学活化

(KOH-KB 和 H₃PO₄-KB)，并在一组样品中开发了 MnO₂ 修饰生物质复合材料 (MnO₂/KOH-KB 和 MnO₂/H₃PO₄-KB)，成功用于超级电容器中，其中 KOH-K 具有片状多孔炭结构 (图 3)，具有非常高的表面积，表现出更高的电容性能。

2.3 模板法

模板法是合成生物质炭基材料的有效方法，是制备具有高表面积和可控形态的多孔材料的常



KOH-K, H₃PO₄-K—Direct KOH and H₃PO₄ activation; KOH-KB, H₃PO₄-KB—Indirect KOH and H₃PO₄ activation

图 3 活性炭的 SEM 图像: (a) KOH-K; (b) KOH-KB; (c) H₃PO₄-K; (d) H₃PO₄-KB; (e) MnO₂/KOH-KB; (f) MnO₂/H₃PO₄-KB

Fig. 3 SEM images of the activated carbons: (a) KOH-K; (b) KOH-KB; (c) H₃PO₄-K; (d) H₃PO₄-KB; (e) MnO₂/KOH-KB; (f) MnO₂/H₃PO₄-KB

用手段之一,但是模板法采用的模板剂往往较为昂贵,而且后续的处理过程复杂且对环境有害。模板法一般来说可分为硬模板法和软模板法。

2.3.1 硬模板法

通过硬模板法可以很容易地从模板剂的形态和孔隙结构中获得具有特定形貌的纳米材料。但是,去除模板的工艺相对复杂,需要模板的注入、复杂的刻蚀过程和较长的固化时间等步骤。Sun等^[44]以棉花为生物质材料,分别以MgO、ZnCl作为模板剂和活化剂,制备了成本低、比表面积高的生物质基多孔炭材料。李滨^[45]分别以废弃物杨木木粉和纳米SiO₂为碳源和硬模板剂,制备出了一种具有微孔-介孔-大孔多级孔道结构的球形碳电极材料。如图4所示,Cuong等^[46]以稻壳为原料,采用硬模板法制备了多级多孔碳(HPC)电极材料。

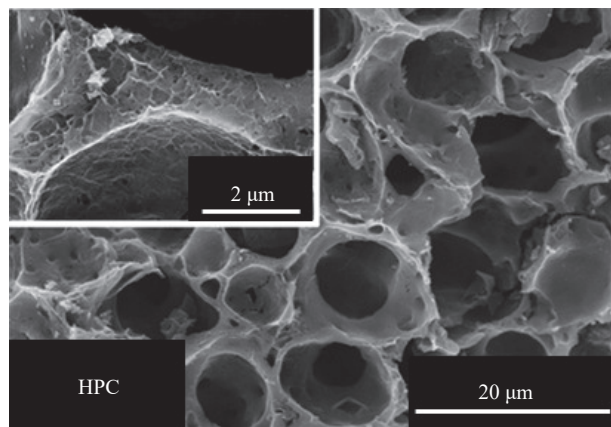


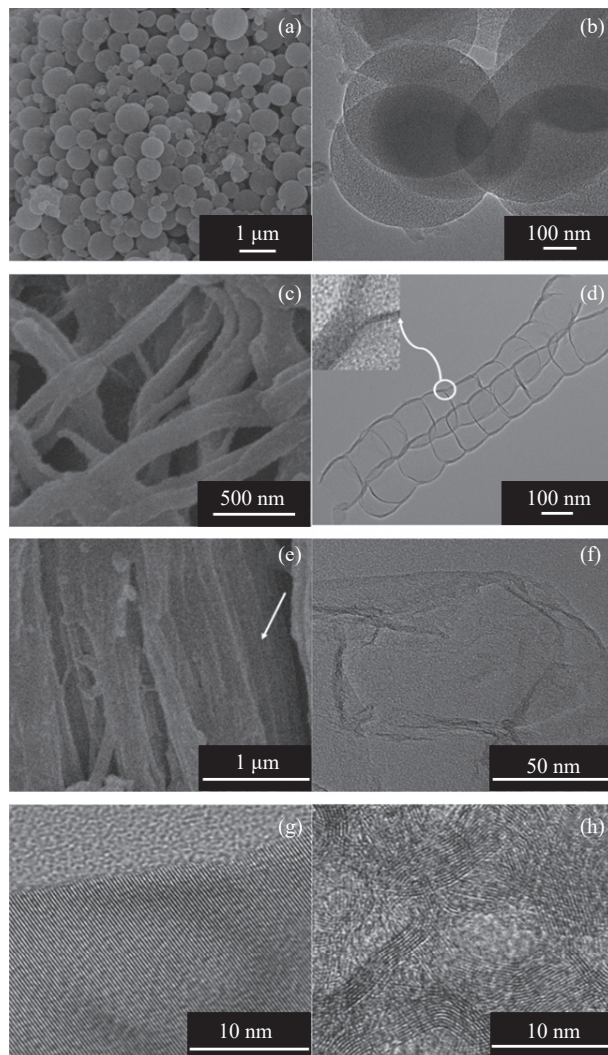
图4 多级多孔碳(HPC)样品在2 000×和20 000×放大倍率(内插图)下的SEM图像

Fig. 4 SEM images of hierarchical porous carbon (HPC) samples at 2 000× and 20 000× magnifications

2.3.2 软模板法

软模板法会直接影响最终炭材料的孔隙率、结构组成和应用性能。与硬模板法相比,软模板法则不需要去除模板,不仅可以获得形态各异的材料,而且还可以调节孔隙结构。使用相同的软模板,只需调节反应参数,就能成功获得具有不同形态和有序孔结构的炭材料。但是,软模板法所制备的炭材料有序性较差。Zheng等^[47]采用软模板辅助水热法,分别以巴旦木和聚乙烯-聚丙二醇(F127)为前驱体和软模板剂,合成了一种新型水热介孔生物炭(HMC-800),用于去除废水中的四环素(TC)。郑佳^[48]以葵花籽壳纤维素为碳源,分别使用3种模板剂(F127、SDS、SDBS),制备

了具有可调介孔结构和高比表面积的多孔碳球。当F127为软模板时,样品表面光滑,尺寸均一,成球数量多,效果最佳。Wu等^[49]以壳聚糖为碳源和氮源,利用软模板法制备了形貌可控的氮掺杂炭材料。如图5所示,在不使用模板(CSs)、使用F127(CSF)和离子液体(CSI)作为软模板的3种情况下,分别获得了球状、管状和层状结构。因球状具有最发达的比表面积和超微孔,有助于CO₂在炭材料中的传输,表现出最高的CO₂吸附能力。



CSs—Carbon spheres with developed micropore structures were obtained without a template; CSF—A tubular structure containing mesopores with long-range order was obtained using polyethylene-polypropylene glycol (F127); CSI—Layered carbon containing micro-/mesopores with short- and long-range order was obtained using an ionic liquid

图5 CSs(a)、CSF(c)、CSI(e)的SEM图像;CSs(b)、CSF(d)的TEM图像;CSI(f)、CSF(g)和CSI(h)的高分辨率TEM图像

Fig. 5 SEM images of CSs (a), CSF (c) and CSI (e); TEM images of CSs (b) and CSF (d); High-resolution TEM images of CSI (f), CSF (g) and CSI (h)

2.4 微波热解法

相比于传统热解，微波热解是一种高效的生物质转化利用技术，对原料进行均匀的非接触式加热，温度从材料内部升高，因此可在更短的处理时间内提供高效的产量、更低的能耗达到快速加热的效果^[50]。此外，微波热解的功率密度高、内部加热快、传热效率高，因此在快速热解应用中具有优势。尽管微波热解技术的应用能提高生物油的品质，但目前仍未达到商用标准，主要是由于产物选择性不高、重复性差、品质较低等问题限制了其发展。一方面，由于生物质只能部分吸收微波，需要添加微波吸收剂（SiC、活性炭和石墨等）以提高微波吸收率，其中，SiC因其优异的高温强度和适用于热解等高温应用而受到关注。另一方面，吸收剂可能会通过各种机制诱导吸收剂失活^[51]。使用吸收剂时，有必要优化微波辅助热解条件以保持高温。Allende等^[52]以菠萝皮为

原料，通过微波热解法制备了具有高电催化活性的ZnCl₂-活化生物炭电化学传感器。Cai等^[53]以桉木作为微波热解的生物质原料，制备了用于检测H₂O₂的碳纳米纤维(CNFs)/NiO电极。蔡进^[54]以甘蔗渣为原料，利用微波热解法耦合微波辅助溶剂热法制备钴基生物炭(Co/MPC)纳米复合材料，将其修饰到电极表面，构建传感器敏感界面，该电化学传感器检测实际水样中的H₂O₂的回收率和相对标准偏差(RSD)分别在94.0%~97.6%和4.1%~6.5%之间。如图6所示，Bu等^[55]以玉兰叶为碳源，通过微波辅助法合成了NiSiO₃/CN_x生物质纳米复合材料。在900℃的氨水腐蚀条件下制得氮掺杂纳米复合材料(Ni@NSiC-900)，用于构建葡萄糖检测传感平台。

水热炭化法、活化法、模板法和微波热解可用于制备生物质炭材料，不同的制备方法在生物质炭材料制备方面各有优劣。水热炭化法以水为

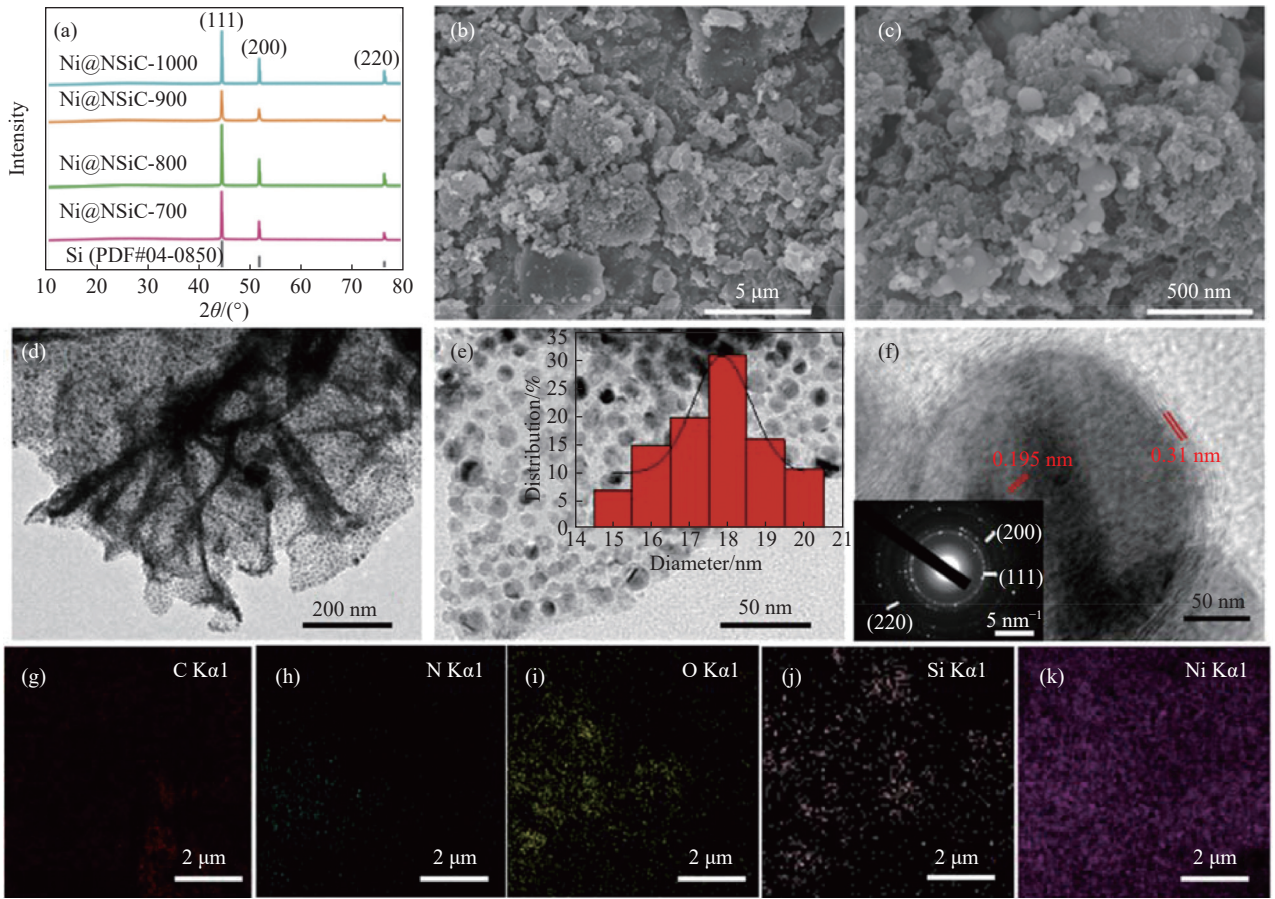


图6 (a) Ni@NSiC 的XRD图谱; NSiC (b) 和 Ni@NSiC-900 (c) 的SEM图像; ((d), (e)) Ni@NSiC-900 的TEM图像; (f) Ni@NSiC-900 的HR-TEM图像 (插图为选区电子衍射图); ((g)-(k)) Ni@NSiC-900 的元素图谱结果

Fig. 6 (a) XRD patterns of Ni@NSiC; SEM images of NSiC (b) and Ni@NSiC-900 (c); ((d), (e)) TEM images of Ni@NSiC-900; (f) HR-TEM image of Ni@NSiC-900 (Inset figure SAED pattern); ((g)-(k)) Elemental mapping results of Ni@NSiC-900

介质，反应条件温和且绿色环保，适用于制备高比表面积和多孔结构的材料，但其制备过程相对较慢。活化法制备速度快，操作简单，可以控制生物质炭材料的孔结构增加其比表面积，但反应可能需要在高温和高压条件下进行，活化剂甚至反应过程中产生的有害气体可能对环境造成影响，需要尾气处理设备。使用模板法可通过选择合适的模板制备具有特定形状和结构的生物质炭材料，可用于纳米孔、纳米线、纳米管等结构的制备。但制备过程较复杂，需要先制备模板，且模板的去除需要使用化学试剂或高温处理，可能会影响材料的结构和性能。微波热解法制备速度快，可以提高反应的均匀性，可以控制材料的形貌和结构，但所需设备昂贵，可能引起局部过热现象，导致炭材料结构不均。综上所述，选择适合的方法应根据实际需求和制备条件和成本进行权衡。

3 生物质炭材料在气体传感器中的应用

生物质炭材料因其丰富的孔隙结构和较大的比表面积在气体传感器领域引起了研究者的广泛关注，目前市场上的气体传感器主要以技术更成熟的半导体和电化学类型占主导地位，对新型生物质炭材料基气体传感器接受度较低。

炭基气体传感器的传感机制主要依赖于目标分析物在材料表面的吸附，这一过程导致电导率的变化。根据其吸附位点的不同，被吸附的气体分子直接与炭基材料相互作用，通过电子的捐赠或剥夺(炭内)或通过膨胀改变传感材料之间的电子跳跃电流(炭间)^[56]。此外，炭基材料在室温下具有高载流子迁移率和低电阻的优势，但它们在应用中仍面临响应度低、选择性差和重现性不足的问题^[57]。

由于生物质天然结构复杂，其广泛应用仍然充满挑战。生物质原料的异质性导致其化学和物理性质存在显著差异，增加了预处理过程的难度，同时，生物质原料受地域、季节等多种因素影响，不仅增加了原材料成本还影响气体传感器性能的稳定性和可重复性。生物质炭材料用于高性能气体传感器中时生产过程能耗较高，经济价值低于直接利用生物质中的某些高价值成分。生物质炭材料中的半纤维素、纤维素和木质素的异质性和交联性导致其结构僵硬而复杂，使得它们的选择性化学和生物解构更加困难。在极端环境例如高温、高湿或腐蚀性气体环境下，生物质炭材料易

遭受化学侵蚀或结构变化，导致传感器的性能下降或寿命缩短。此外，生物质炭材料可能对不同气体分子具有相似的吸附能力，使得在复杂气体环境中难以准确区分目标气体，从而影响检测的准确性。

3.1 半导体型气体传感器

现阶段半导体型气体传感器以金属氧化物半导体、有机半导体及纳米材料的研究为主，其中，金属氧化物半导体(MOS)具有易于合成、响应值高、成本低、响应/恢复时间短、可逆性大、稳定性好等特点，是目前最流行的商业传感材料。对金属氧化物的微观结构进行调控可增加电子耗尽层、提高催化活性、增多吸附位点、改变能带结构和加速电子传输。Yamazoe等^[58]分析了半导体型气体传感器中晶体的形状和尺寸对氧气响应的影响。研究发现，气体传感器的灵敏度随晶体尺寸的减小而增加。在尺寸相同的情况下，球形晶体相较于板状晶体展现出更高的灵敏度。如图7所示^[59]，MOS基气体传感器甚至可以检测到 10^{-12} 范围内的气体，而催化型和电化学型的传感器只能检测到 10^{-9} 或 10^{-6} 范围内的气体。但纯金属氧化物也存在一些普遍缺陷，例如工作温度高以及选择性差等。通过在生物质炭基材料上修饰金属氧化物，可有效提高对气体的灵敏度，即使在低温条件下也能实现快速响应/恢复。Rodiawan等^[60]以KOH为活化剂制备了以橡胶果壳为原料的生物质活性炭，在室温(25℃)条件下， H_2S 体积分数为 20×10^{-9} 、 30×10^{-9} 、 40×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 60×10^{-9} 、 70×10^{-9} 、 80×10^{-9} 、 90×10^{-9} 和 100×10^{-9} 时，生物质活性炭修饰的ZnO传感器的响应值分别为2.95%、4.60%、5.62%、5.94%、6.47%、6.62%、7.41%、8.84%和10.00%。

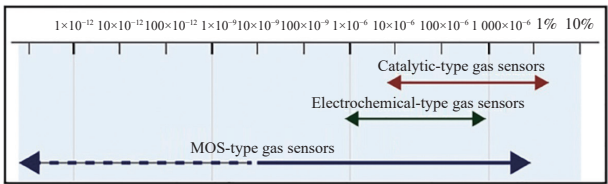


图7 催化型、电化学型和金属氧化物半导体(MOS)型气体传感器的传感范围比较^[59]

Fig. 7 Sensing range comparison of catalytic-type, electrochemical-type, and metal-oxide-semiconductor (MOS)-type gas sensors^[59]

3.1.1 还原性气体

生物质炭基还原性气体传感器是一种新型环境检测工具，可以有效地检测多种还原气体，如

VOCs^[33]、H₂^[61]、CO^[62]、H₂S^[63]和CH₄^[64]等。

VOCs 是分子结构中至少含有一个碳原子和一个氢原子的化合物，包括甲醇(CH₃OH)^[65]、乙醇(C₂H₅OH)^[66]、甲醛(CH₂O)^[67]、乙醛(CH₃CHO)^[68]、丙酮(C₃H₆O)^[69]、苯(C₆H₆)^[70]、甲苯(C₇H₈)^[66]和二甲苯(C₈H₁₀)^[71]等。VOCs 来源于工业生产、燃料燃烧、石油化工、交通运输和建筑涂料，目前，我国 VOCs 排放量仍呈增长趋势。是对空气质量和人类健康有重大影响的有毒气体。近年来，气体传感器因其便携性、灵敏度高、测量简单、在线监测等优点而受到广泛关注。Gao 等^[72]以蝴蝶翅膀为模板，通过水热合成制备出生物炭掺杂 TiO₂(C-T) 材料，并成功应用于气体传感中，在最佳工作温度(300℃)下，C-T 传感器对二甲苯和苯响应分别高达 10.4 和 5.0。Chang 等^[73]通过简单的煅烧和水热法，将菊花茶衍生的氮掺杂多孔炭(NPC)引入 ZIF-8 衍生的 ZnO 多面体上，以形成 ZnO/NPC 异质结构作为丙酮传感器。ZnO/NPC 基传感器(25.47)对浓度为 100×10⁻⁶的丙酮的响应是 ZnO 基传感器(3.33)的 8 倍，是 NPC 基传感器(1.85)的 14 倍。Li 等^[74]以油菜花粉模板，合成了 Ag/ZnO 纳米粒子。Ag(2%)/ZnO 传感器在相对较低的工作温度(270℃)下增强了对浓度为 100×10⁻⁶丙酮气体的响应(38.2)，约为纯 ZnO 的 10 倍，传感器的响应时间和恢复时间分别为 3 s 和 36 s。如图 8 所示，Chuang 等^[75]以蚕丝脱胶废丝胶蛋白溶液为生物质原料，通过水热法制备了丝胶蛋白包覆的 ZnO 纳米棒(ZNR)。丝胶蛋白包覆的 ZNR 基气体传感器对体积分数为 100×10⁻⁶的 H₂ 气体灵敏度约为 17.8%，高于正常生长的 ZNR(6.8%)。

3.1.2 氧化性气体

在气体传感器的研究中，这些氧化性气体在许多环境中普遍存在，如 CO₂^[76]、NO^[77]、NO₂^[78]、O₃^[79]、O₂^[80]、Cl₂^[81]和 SO₂^[82]。其中一些气体具有一定的毒性和腐蚀性，对人类健康和环境造成潜在威胁，因此需要有效的检测方法来进行检测。Song 等^[83]以柳絮为模板和碳源，合成了比表面积大、表面氧缺陷丰富的石墨碳(GC)/SnO₂ 复合材料，GC/SnO₂-500 气体传感器对体积分数为 10×10⁻⁶的 NO 具有较高的传感响应(传感器灵敏度 S=802)和较短的响应/恢复时间(56 s/27 s)。Li 等^[84]以大麻纤维为生物质原料，通过锌盐浸泡和空气煅烧制备了多级多孔 ZnO 微管。在 92℃ 的低工

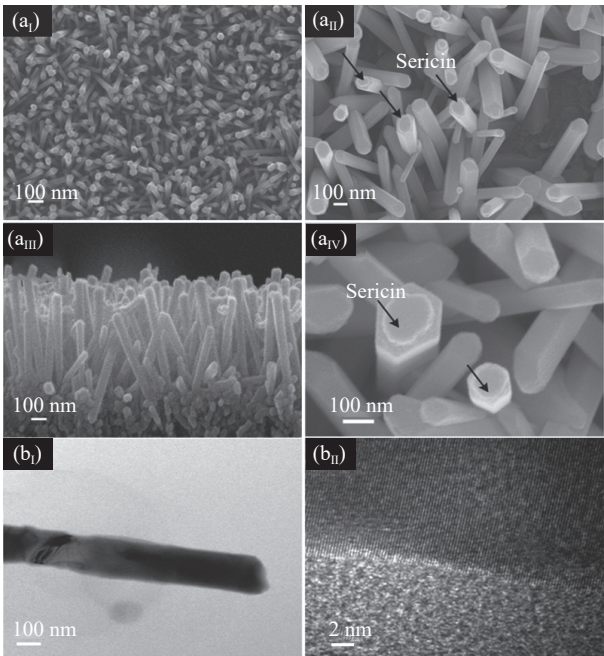


图 8 对丝胶蛋白包覆的 ZnO 纳米棒(ZNRs)进行形貌观察：(a) 顶部、横截面和更高放大倍率的场发射扫描电子显微镜图；(b) 高分辨率的透射电子显微镜图

Fig. 8 Morphological observation of obtained sericin capped zinc oxide nanorods (ZNRs): (a) FESEM images of the top, cross-section and higher magnification; (b) HRTEM images

作温度下，ZnO-600 材料对体积分数为 10×10⁻⁶的 NO 气体具有高响应(S=78.54)、快速响应/恢复特性、良好的选择性以及稳定性和抗湿度性。Lyu 等^[85]以大麻茎为生物质原料，通过水热法合成了生物质-WO₃、B-WO₃-04 气体传感器(450℃，4 h)对体积分数 100×10⁻⁶的 NO₂ 气体具有超高响应(S=71.07)，且在室温下具有优异的重复性和长期稳定性。Chen 等^[86]以麻茎生物质炭(BC)为载体，通过真空浸渍和煅烧方法，成功合成了 Co₃O₄/BC (CoBC)复合材料用于气体传感器中来检测 NO₂ 气体。如图 9 所示，CoBC-700 传感器对体积分数为 100×10⁻⁶的 NO₂ 气体响应值和响应时间分别为 34.1 s 和 1.33 s，检出限仅为 10×10⁻⁹。

Wang 等^[87]以柔荑花序为生物质原料，通过 In₂O₃ 溶液浸泡和 600℃ 空气煅烧，成功制备了 In₂O₃-600 传感材料。如图 10 所示，在 92℃ 下，In₂O₃-600 传感器对体积分数为 10×10⁻⁶的 NO₂ 的响应值高达 193，响应和恢复时间迅速(56 s 和 14 s)，甚至浓度为 1×10⁻⁶的响应和恢复时间分别为 64 s 和 32 s。

3.2 非金属氧化物主导型气体传感器

纳米材料气体传感器是利用纳米材料的特殊

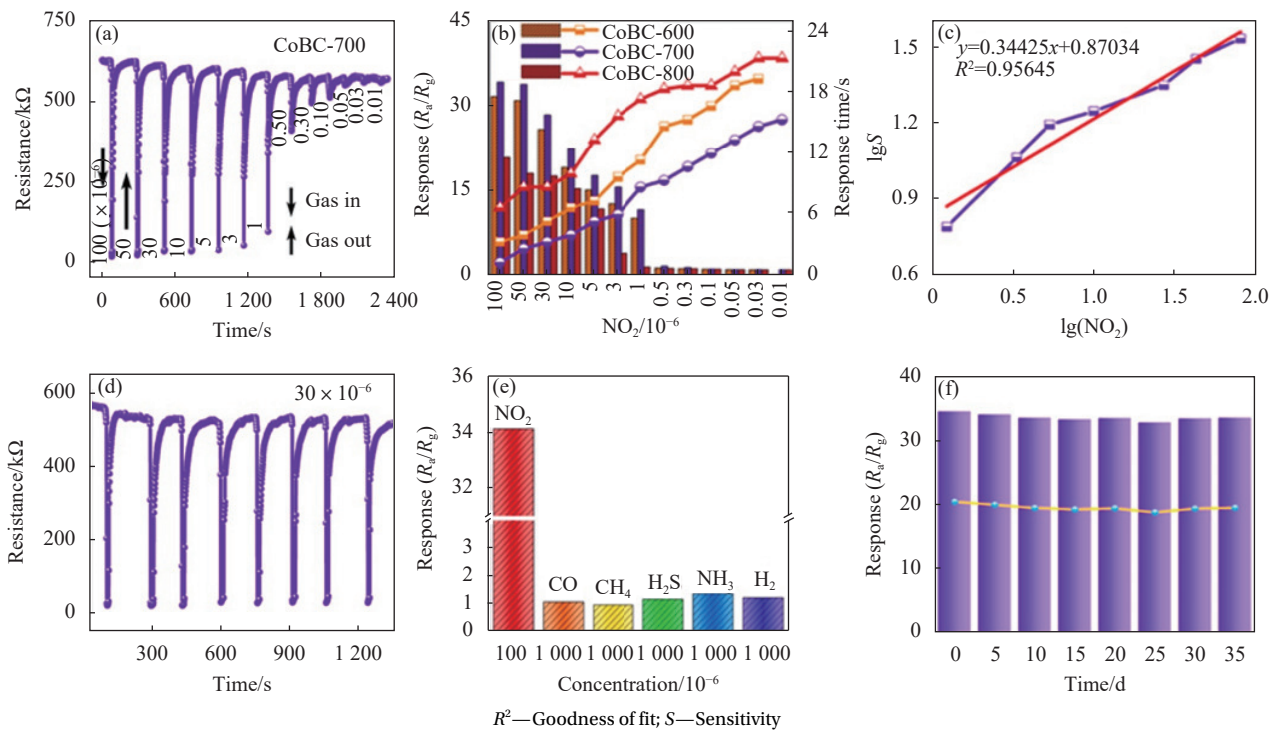


图9 (a) Co₃O₄/生物质炭 (CoBC)-700 传感器在室温 (RT)(相对湿度 (RH) 25%) 条件下对 NO₂ 的动态响应-恢复曲线和响应时间; (b) CoBC-600、CoBC-700 和 CoBC-800 传感器对 100×10⁻⁶~0.01×10⁻⁶ NO₂ 的响应和响应时间 (其中直方图为响应值, 线性图为响应时间); (c) CoBC-700 传感器对 0.01×10⁻⁶~100×10⁻⁶ NO₂ 的校准曲线; (d) CoBC-700 传感器连续暴露于 30×10⁻⁶ NO₂ (7 个周期) 的重现性; (e) CoBC-700 传感器对各种气体响应的选择性测试; (f) CoBC-700 传感器在 35 d 内对 100×10⁻⁶ NO₂ 的稳定性测试

Fig. 9 (a) Dynamic response-recovery curve and response time of the Co₃O₄/biomass carbon (CoBC)-700 sensor to NO₂ at the room temperature (RT) (Relative humidity (RH) 25%); (b) Response and response time of CoBC-600, CoBC-700 and CoBC-800 sensors from 100×10⁻⁶ to 0.01×10⁻⁶ NO₂ (Among them, the histogram is the response value, and the linear graph is the response time); (c) Calibration curves of CoBC-700 sensor to 0.01×10⁻⁶~100×10⁻⁶ NO₂; (d) Reproducibility of CoBC-700 sensor continuously exposed to 30×10⁻⁶ NO₂ (7 cycles); (e) Selective testing of the response of CoBC-700 sensor to various gases; (f) Stability test of CoBC-700 sensor to 100×10⁻⁶ NO₂ within 35 d

性质和结构设计用于检测气体的传感器。纳米材料具有高比表面积、可调控的电子结构和化学反应活性, 使得其在气体传感领域具有重要应用价值。常见的纳米材料包括碳纳米管、石墨烯^[88], 它们可以作为传感器的灵敏元件, 用于检测各种气体, 如有毒气体、挥发性有机化合物等。

纳米材料气体传感器的设计与制备涉及到纳米材料的选择、表面功能化处理、传感器构造等方面的技术。近年来, 许多研究者致力于开发新型纳米材料气体传感器, 为气体传感技术和应用提供了新的可能性。

3.2.1 植物基非金属氧化物气体传感器

Parveen 等^[89]以椰壳为原料, 利用微波辅助水热法合成基于生物质衍生石墨烯纳米片 (GNS)-Ag₂S 复合材料用于室温气体传感器中, Ag₂S-GNS 混合纳米复合材料, 与纯 Ag₂S 纳米颗粒相比, 在室温下显示出更好的氢气传感效率。Ag₂S-GNS 混合纳米结构对体积分数为 150×10⁻⁶ 氢气的最大响

应可达 45.5%。Liu 等^[90]以大麻茎为前驱体, 通过炭化处理制备出具有三维孔道结构的生物质炭材料, 并构建了基于 Ni-Co-O 多孔纳米复合材料传感器。对 NH₃ 具有良好的选择性、高响应 (3×10⁻⁶~100×10⁻⁶)、低检测限 (50×10⁻⁹)、良好的稳定性 (超过 7 周) 以及可逆性 (7 个周期)。Luo 等^[91]在 800℃ 高温下煅烧废弃物椰子壳制备了 PANI-AC(聚苯胺/活性炭) 复合材料 (PANI-AC1 和 PANI-AC3) 用于气体传感器中。与纯 PANI 相比, 基于 PANI-AC1 和 PANI-AC3 传感器的响应分别提高了 1.34 倍和 3.16 倍。特别是在室温条件下, PANI-AC3 基传感器对体积分数为 10×10⁻⁶ 的 H₂S 气体响应值可达到 8.6。Sankar 等^[92]通过在牧豆树生物质炭 (PJBMC) 上装饰 SnO₂ 纳米颗粒, 成功制备了生物质炭纳米复合材料并将 PJBMC/SnO₂ 纳米复合材料应用于气体传感器中。结果表明, 在 50℃ 条件下, 该传感器对体积分数为 90×10⁻⁶ 的 NO₂ 气体表现出高达 (31±0.9)% 的灵敏度。

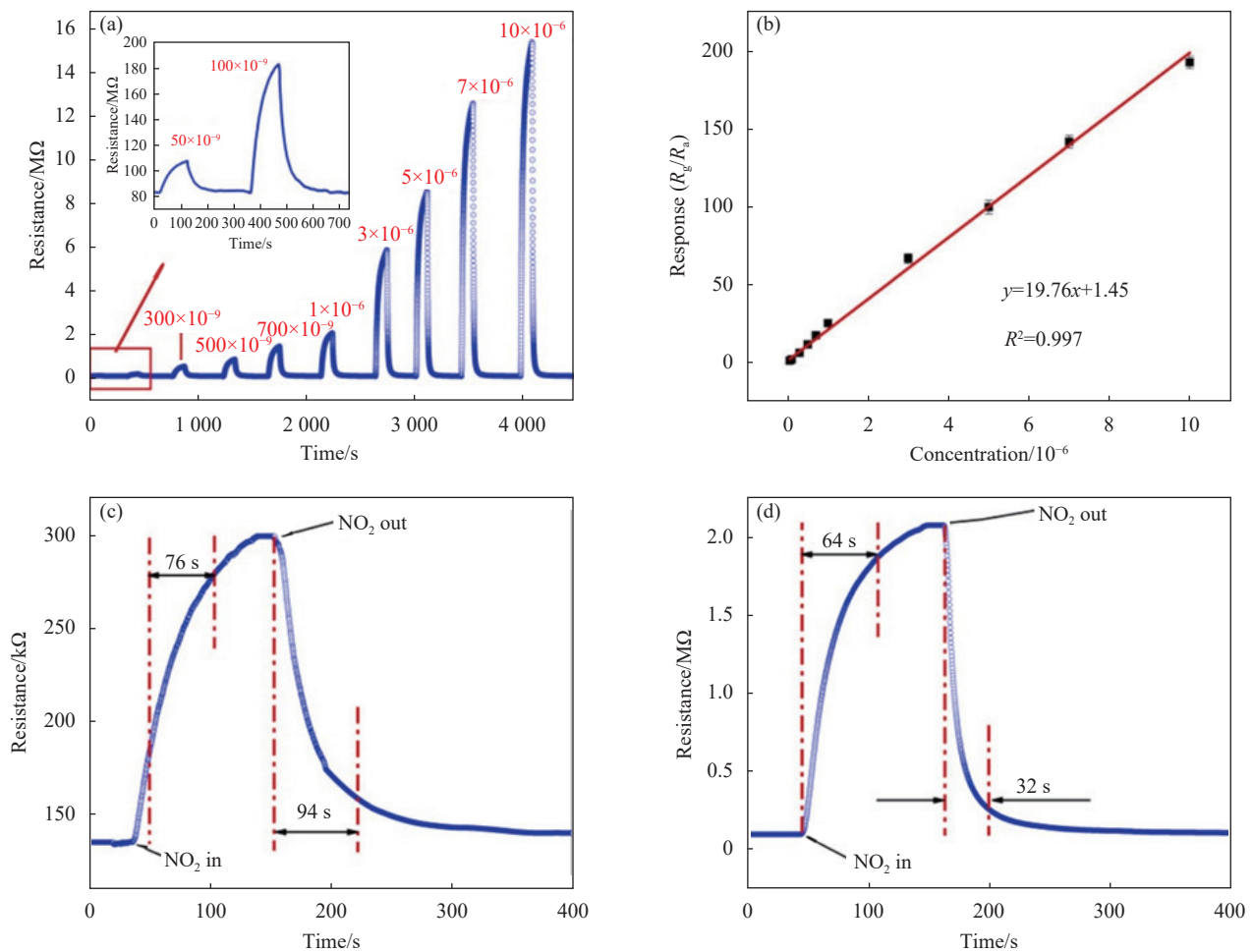


图 10 (a) In₂O₃-600 传感器在 92℃ 下对不同浓度 NO₂ 气体的响应-恢复曲线; (b) In₂O₃-600 传感器的响应与不同浓度 NO₂ 气体之间的关系; In₂O₃-600 传感器对 100×10⁻⁹ (c) 和 1×10⁻⁶ (d) NO₂ 气体的动态响应-恢复曲线^[87]

Fig. 10 (a) Response-recovery curves of In₂O₃-600 sensor to different concentrations of NO₂ gas at 92℃; (b) Relationship between responses of In₂O₃-600 sensor and different concentrations of NO₂ gas; Dynamic response-recovery curves of In₂O₃-600 sensor to 100×10⁻⁹ (c) and 1×10⁻⁶ (d) NO₂ gas^[87]

3.2.2 动物基非金属氧化物气体传感器

羟基磷灰石 (HAp) 是脊椎动物骨骼、牙齿的主要无机成分, 凭借独特的三维网状结构、良好的稳定性、优异的吸附性与离子交换性, 被广泛用作传感材料。Taha 等^[93] 通过物理混合的方法合成了 TiO₂ 纳米管-羟基磷灰石 (TNT-HAp) 纳米复合材料, 可以在低温、低浓度条件下检测酒精蒸汽。实验结果表明, 2wt% TNT-HAp 纳米复合材料在各自的工作温度 30℃、45℃ 和 105℃ 下检测体积分数为 10×10⁻⁶ 的甲醇、乙醇和丙醇的快速反应/恢复时间分别为 100/30 s、110/40 s 和 180/90 s。Xu 等^[94] 对蚕粪进行碳化活化、水热处理, 制备了蚕粪基微孔炭/SnO₂ (SEMC/SnO₂) 纳米复合材料。SEMC/SnO₂ 传感器能够有效检测乙二醇, 具有优异的传感性能, 具有高响应值、优异的选择性和长期稳定性。Zhang 等^[95] 通过一步水热法成功

制备了硫化钼/甲壳素纤维复合材料 (MoS₂/CFs), 对 MoS₂/CFs 基传感器进行了长达 3 个月的连续 NH₃ 检测。实验结果表明, 该传感器在 3 个月后的性能衰减不超过 10%, 具有良好的可重复性和长期稳定性。Xia 等^[34] 采用废弃羊毛为生物质原料, 通过低温水热炭化法成功制备了羊毛纤维 (WCF) 和 WCF-MoS₂ 复合材料。与 MoS₂ 和 WCF 相比, WCF-MoS₂ 基传感器对 NH₃ 的气敏性能更好, 具有工作温度低、灵敏度高 (19.1×10⁻⁹)、选择性高, 而且响应-恢复能力快 (<30 s) 等特点。

3.2.3 微生物基非金属氧化物气体传感器

细菌纤维素 (BC), 是由微生物发酵合成的多孔性网状纳米级生物高分子聚合物, 因其由细菌合成而命名为细菌纤维素。Zhai 等^[96] 通过一步水热法制备了具有纤维状网络的细菌纤维素碳纳米纤维/氧化银复合材料 (BCCF-AgO)。BCCF-AgO 基

气体传感器，在室温下对过氧化氢蒸汽表现出良好的灵敏度和选择性、快速的响应恢复、长期稳定性(30天)和较低的检测限(53.2×10^{-9})。Zhai等^[97]通过水热炭化法成功制备了BCCF-Fe₂O₃。BCCF-Fe₂O₃基气体传感器对丙酮气体表现出了高灵敏度和选择性、低检测限(100.7×10^{-9})、良好的长期稳定性(30天)、低能耗(1.4 μW)和良好的抗潮湿性能。Qi等^[98]利用细菌纤维素模板合成了Co₃O₄/ZnO纳米复合材料。Co₃O₄/ZnO传感器对浓度为 100×10^{-6} 的丙酮的响应速度为63.7(工作温度低至180℃)，是纯ZnO传感器(240℃时的响应速度为2.3)的26倍。

4 结论与展望

4.1 结论

生物质炭材料是一种可持续、环保的碳材料，来源于植物基、动物基和微生物基，其制备方法包括水热炭化法、活化法、模板法和微波热解法。这些方法各有优缺点，如水热炭化环保但慢，活化法提高比表面积但可能有害，模板法可制备特定形貌但成本高，微波热解快速但设备昂贵。选择适合的方法应根据实际需求、设备条件、制备条件和成本等因素综合权衡。

生物质炭材料在气体传感器中具有广泛的应用，半导体型气体传感器是利用半导体材料的电阻随气体浓度变化的特性来检测目标气体。当目标气体被吸附在半导体表面时，导致半导体材料的电阻发生变化，传感器即可通过测量电阻变化来监测气体浓度，实现对气体浓度变化的敏感检测。根据上述参考文献，以生物质炭材料为原材料所制备的金属氧化物气体传感器主要应用于对H₂S、NO、NO₂以及各类挥发性有机物(VOCs)等气体的检测，但其较高的工作温度常常限制了这种类型传感器的使用。纳米材料由于能够降低工作温度、消耗更少的能量以及操作更安全等优势已被广泛用于制作气体传感器，在气体传感领域具有重要应用价值。通过纳米材料的应用，可以改善传感器的灵敏度和响应速度，同时降低能源消耗，并且使得传感器更适合在复杂或有害环境中进行气体检测。但是，生物质炭在纳米材料基气体传感器的应用相对较少，是一个亟待解决的问题。首先，需要探索生物质炭材料与不同类型的纳米材料之间的有机结合方法，包括物理混合、化学修饰、共沉淀等，以确定最适合制备工艺和

条件。其次，需要深入研究复合材料的微观形貌、晶体结构和化学成分，以了解生物质炭与纳米材料的相互作用及结合形式。最后，还需要深入研究生物质炭与纳米材料有机结合的作用机制，包括界面相互作用、电子传输性能等方面的研究。

综上所述，生物质炭材料的研究和应用具有重要的意义，可以为气体传感器的发展提供新的思路和方法。未来，随着研究的深入，生物质炭基气体传感器在环境保护等方面的应用将更加广泛。

4.2 展望

今后的生物质炭材料用于构建气体传感器时需注重以下几个问题：

(1) 生物质炭材料的研究与应用已十分广泛，但将其应用于气体传感领域的相关研究仍相对匮乏，可通过与纳米技术、薄膜技术结合研发出同时检测多种气体的新型气体传感器；

(2) 生物质炭材料在电化学传感器的应用中作为电极复合材料，如何更好地将其修饰到电极表面需要进一步研究的工作；

(3) 基于生物质炭的复合材料中非导电成分可能会降低的导电性，进而影响气体传感器的性能。今后需要通过表面改性或者修饰方法来提升非导电成分的性能；

(4) 未来具有发展潜力的气敏用生物质材料为生物质衍生的碳纳米管、石墨烯和富勒烯，通过与这些生物质炭复合，不仅可以充分发挥其优异的导电性能，还能有效克服非导电成分带来的不利影响；

(5) 在生物质炭基气体传感器的研究中，厘清敏化机制是提高传感器性能的关键因素之一，可通过以下方向进一步研究：①研究掺杂元素类型、掺杂浓度和分布对生物质炭材料载流子迁移率的影响；②研究气体分子在生物质炭表面的吸附-解吸过程，优化官能团和表面修饰以提高吸附能力和选择性；③研究生物质炭与导电材料复合时的界面电荷转移机制，以提高气体传感器的灵敏度和响应速度。新检测手段的研发和计算机模拟技术的发展，有助于探究生物质炭基气体传感器的敏化机制，为开发高性能、高选择性的气体传感器提供理论基础和技术支撑。

参考文献：

[1] TANG XX, YU Z. Study of toxic gases concentration detecting method based on gas sensors and random forest[J].

- Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2020, 33(3): 340-343.
- [2] MOHANTY S K, VALENCA R, BERGER A W, et al. Plenty of room for carbon on the ground: Potential applications of biochar for stormwater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1644-1658.
- [3] RAHMAN M Z, EDVINSSON T, KWONG P. Biochar for electrochemical applications[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 23: 25-30.
- [4] LYU H H, ZHANG Q R, SHEN B X. Application of biochar and its composites in catalysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124842.
- [5] ROY D, SAMANTA S, ROY S, et al. Fuel cell integrated carbon negative power generation from biomass[J]. *Applied Energy*, 2023, 331: 120449.
- [6] BLANKENSHIP T S, BLANKENSHIP T S, BALAHMAR N, et al. Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1545.
- [7] JING H Y, SHI Y T, WU D Y, et al. Well-defined heteroatom-rich porous carbon electrocatalyst derived from biowaste for high-performance counter electrode in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 281: 646-653.
- [8] CHO S K, IGLINSKI B, KUMAR G. Biomass based biochar production approaches and its applications in wastewater treatment, machine learning and microbial sensors[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 391: 129904.
- [9] TAN Y T, XU Z X, HE L J, et al. Three-dimensional high graphitic porous biomass carbon from dandelion flower activated by K_2FeO_4 for supercapacitor electrode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104889.
- [10] LI Y X, XU R, WANG H B, et al. Recent advances of biochar-based electrochemical sensors and biosensors[J]. *Biosensors-Basel*, 2022, 12(6): 377.
- [11] GONG X S, LI R, CHEN H G, et al. (111)-oriented crystalline plane MnO loaded by biomass carbon separator to facilitate sulfur redox kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(6): 104752.
- [12] SALIMI P, JAVADIAN S, NOROUZI O, et al. Turning an environmental problem into an opportunity: Potential use of biochar derived from a harmful marine biomass named *Cladophora glomerata* as anode electrode for Li-ion batteries[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(36): 27974-27984.
- [13] ZHAO J Y, ZHU M, PANG Y C, et al. Layered $NiPS_3$ nanoparticles anchored on two-dimensional nitrogen-doped biochar nanosheets for ultra-high rate sodium-ion storage[J]. *Composites Communications*, 2022, 29: 100988.
- [14] LI X, ZHOU Y M, DENG B, et al. Research progress of biomass carbon materials as anode materials for potassium-ion batteries[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1162909.
- [15] BAYU A, ABUDULA A, GUAN G Q. Reaction pathways and selectivity in chemo-catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to high-value chemicals: A review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 196: 106162.
- [16] TANGUY N R, KAZEMI K K, HONG J, et al. Flexible, robust, and high-performance gas sensors based on lignocellulosic nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118920.
- [17] SUN Q H, WU Z F, QIN Z J, et al. A dog nose-inspired high-performance NH_3 gas sensor of biomass carbon materials with a pleated structure derived from rose tea[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(27): 14326-14335.
- [18] XU H, GONG Z X, HUO L Z, et al. Zinc oxide-loaded cellulose-based carbon gas sensor for selective detection of ammonia[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(24): 3151.
- [19] 吕贺. 基于超薄 MoS_2 的复合材料可控制备及其室温 NO_2 气敏性能[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2021.
- LYU He. Controllable preparation of composite materials based on few-layers MoS_2 and their room temperature NO_2 gas sensitivity[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2021(in Chinese).
- [20] QIN Z J, WU Z F, SUN Q H, et al. Biomimetic gas sensor derived from disposable bamboo chopsticks for highly sensitive and selective detection of NH_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142203.
- [21] WU Z F, XIA Y D, LIU L X, et al. Preparation and gas sensing properties of hair-based carbon sheets[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(19): 3512.
- [22] GAO F, QU J Y, ZHAO Z B, et al. Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 1134-1141.
- [23] SHI W W, CHANG B B, YIN H, et al. Crab shell-derived honeycomb-like graphitized hierarchically porous carbons for satisfactory rate performance of all-solid-state supercapacitors[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(5): 1201-1214.
- [24] ALAM M K, RAHMAN M M, ELZWAWY A, et al. Highly sensitive and selective detection of bis-phenol a based on hydroxyapatite decorated reduced graphene oxide nanocomposites[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 241: 353-361.
- [25] BILGE S, BAKIRHAN N K, DONAR Y O, et al. Green synthesis of carbon based biosensor materials from algal biomass for the sensitive detection of vardenafil[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871: 114286.
- [26] 马鸿梁. 细菌纤维素基柔性湿度传感器的制备及其机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
- MA Hongliang. Preparation and mechanism study of bacterial cellulose-based flexible humidity sensors[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2023(in Chinese).
- [27] 曹鹏飞. 三维 $FeYO_3$, WO_3 , 和 Bi_2WO_6 的构筑及其气敏性能的

- 研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2021.
- CAO Pengfei. Construction of three-dimensional FeYO_3 , WO_3 , Bi_2WO_6 and study on their gas performance [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2021 (in Chinese).
- [28] XU Y J, LEI W, ZHANG Y H, et al. Bamboo fungus-derived porous nitrogen-doped carbon for the fast, sensitive determination of bisphenol A [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(5): B3043-B3048.
- [29] CHEN Y Q, ZHANG X, CHEN W, et al. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 101-109.
- [30] 邱良祝, 朱脩玥, 马彪, 等. 生物质炭热解炭化条件及其性质的文献分析 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(6): 1622-1630.
- QIU Liangzhu, ZHU Xiuyue, MA Biao, et al. Literature analysis on properties and pyrolyzing conditions of biochars [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2017, 23(6): 1622-1630 (in Chinese).
- [31] 李健, 徐欢, 张涛, 等. 不同热解温度对牛粪生物质炭中不同形态硫含量及 SO_4^{2-} 释放的影响研究 [J]. *广州化工*, 2023, 51(16): 88-92, 99.
- LI Jian, XU Huan, ZHANG Tao, et al. Study on the effect of different pyrolysis temperatures on sulfur content and SO_4^{2-} release from different forms of cow dung biomass charcoal [J]. *Guangzhou Chemical*, 2023, 51(16): 88-92, 99 (in Chinese).
- [32] ZHANG Y Z, WU Z F, SUN J, et al. Modulation of gas sensing properties of chitin-based carbon fibers and Fe_3O_4 carbon fibers by controlling carbonization temperature [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 363: 114760.
- [33] SUN Q H, WU Z F, CAO B B, et al. Gas sensing performance of biomass carbon materials promoted by nitrogen doping and p-n junction [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153254.
- [34] XIA Y D, WU Z F, QIN Z J, et al. Wool-based carbon fiber/ MoS_2 composite prepared by low-temperature catalytic hydrothermal method and its application in the field of gas sensors [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(7): 1105.
- [35] 韩闯. 污泥生物炭水热制备及其对染料脱色研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- HAN Chuang. Preparation of sludge biochar and its decolorization of dye [D]. Shanghai: Donghua University, 2017 (in Chinese).
- [36] CONTESCU C I, ADHIKARI S P, GALLEGU N C, et al. Activated carbons derived from high-temperature pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *C-Journal of Carbon Research*, 2018, 4(3): 51.
- [37] AKBULUT D, PAKSERESHT S, CETINKAYA T, et al. Carbon electrodes supported with nickel oxide derived from olive pits for Li-O_2 air cathode [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 136: 109970.
- [38] CHEN W F, HE F F, ZHANG S J, et al. Development of porosity and surface chemistry of textile waste jute-based activated carbon by physical activation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(10): 9840-9848.
- [39] DENG W Y, HU M T, XU S Y, et al. Pyrolysis of sludge briquettes for the preparation of cylindrical-shaped biochar and comparison between CO_2 and steam activation [J]. *Fuel*, 2023, 338: 127317.
- [40] WANG H Y, GAO B, WANG S S, et al. Removal of Pb(II) , Cu(II) , and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 356-362.
- [41] LI Y C, SHAO J G, WANG X H, et al. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 5119-5127.
- [42] MOHAMMED A A, PANDA P K, HOTA A, et al. Flexible asymmetric supercapacitor based on *Hyphaene* fruit shell-derived multi-heteroatom doped carbon and $\text{NiMoO}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ hybrid structure electrodes [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2023, 179: 106981.
- [43] YUMAK T, YAKABOYLU G A, OGİNNI O, et al. Comparison of the electrochemical properties of engineered switchgrass biomass-derived activated carbon-based EDLCs [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 124150.
- [44] SUN Q Y, JIANG T Y, SHI J Y, et al. Porous carbon material based on biomass prepared by MgO template method and ZnCl_2 activation method as electrode for high performance supercapacitor [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 1-14.
- [45] 李滨. 超级电容器用生物质基电极材料的制备及其电化学性能的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2023.
- LI Bin. Preparation and electrical properties of biomass-based electrode materials for supercapacitors [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2023 (in Chinese).
- [46] CUONG D V, WU P C, LIU N L, et al. Hierarchical porous carbon derived from activated biochar as an eco-friendly electrode for the electrosorption of inorganic ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116813.
- [47] ZHENG Z H, ZHAO B L, GUO Y P, et al. Preparation of mesoporous batatas biochar via soft-template method for high efficiency removal of tetracycline [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 787: 147397.
- [48] 郑佳. 葵花籽壳基碳负极材料的制备及其储钾性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2024.
- ZHENG Jia. Preparation of sunflower seed shell-based carbon anode materials and their potassium storage performance [D]. Changchun: Jilin University, 2024 (in Chinese).
- [49] WU Q, GAO M M, ZHANG G Y, et al. Preparation and application performance study of biomass-based carbon

- materials with various morphologies by a hydrothermal/soft template method[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(18): 185702.
- [50] KIM D, KIM G, OH D Y, et al. Enhanced hydrogen production from anaerobically digested sludge using microwave assisted pyrolysis[J]. *Fuel*, 2022, 314: 123091.
- [51] LI J, TAO J Y, YAN B B, et al. Microwave reforming with char-supported nickel-cerium catalysts: A potential approach for thorough conversion of biomass tar model compound[J]. *Applied Energy*, 2020, 261: 114375.
- [52] ALLENDE S, LIU Y, ZAFAR MUHAMMAD A, et al. Nitrite sensor using activated biochar synthesised by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2023, 5(1): 1-11.
- [53] CAI J, VASUDEVAN S V, WANG M, et al. Microwave-assisted synthesized renewable carbon nanofiber/nickel oxide for high-sensitivity detection of H_2O_2 [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 924: 116876.
- [54] 蔡进. 生物质微波辅助构建炭基传感器及其在过氧化氢检测中的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2023.
- CAI Jin. Biomass microwave-assisted construction of carbon-based sensor and its application in hydrogen peroxide detection[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2023(in Chinese).
- [55] BU Q, CAI J, VASUDEVAN S V, et al. Microwave-assisted synthesis of bio-based $\text{Ni}@\text{NSiC}$ nanocomposites for high efficient electrocatalysis of glucose[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 398: 139319.
- [56] KOO W T, JANG J S, KIM I D. Metal-organic frameworks for chemiresistive sensors[J]. *Chem*, 2019, 5(8): 1938-1963.
- [57] WANG Z, ZHU L, WANG J Z, et al. Advances in functional guest materials for resistive gas sensors[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(38): 24614-24632.
- [58] YAMAZOE N, SHIMANOE K. Roles of shape and size of component crystals in semiconductor gas sensors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(4): J85-J92.
- [59] NERI G, DONATO N. Wiley encyclopedia of electrical and electronics engineering[M]. Manhattan: John Wiley and Sons, 1999: 1.
- [60] RODIAWAN, WANG S C, SUHDI. Preparation and application of rubber fruit shell carbon as decoration material on ZnO for H_2S gas sensors[J]. *Sensors and Materials*, 2024, 36(5): 1787-1796.
- [61] HOON E T, KIM T, WON J H. Hydrogen sensing of graphene-based chemoresistive gas sensor enabled by surface decoration[J]. *Journal of Sensor Science and Technology*, 2020, 29(6): 382-387.
- [62] PALIWAL A, SHARMA A, TOMAR M, et al. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 250: 679-685.
- [63] CUI X S, LU Z R, WANG Z C, et al. Highly sensitive SF_6 decomposition byproducts sensing platform based on CuO/ZnO heterojunction nanofibers[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(1): 58.
- [64] JI F F, HU J Y, ZHANG Y. Functionalized carbon-nanotubes-based thin-film transistor sensor for highly selective detection of methane at room temperature[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(7): 365.
- [65] RIEK N T, SO S, AKCAKAYA M, et al. Selection of classifiers to enhance efficacy of metal/organic hybrid sensor array for VOC and toxic gas identification[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(20): 19136-19143.
- [66] ZHU J J, SHAO S R, XIA J X, et al. Hydrothermal synthesis of SnO_2 hollow spheres and performance research for ethanol gas sensitive[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(12): 2099-2105.
- [67] LU P, QIU W, YUE C J, et al. Research progress of resistance-type semiconductor formaldehyde sensors[J]. *Transducer and Microsystem Technology*, 2016, 35(12): 1-5.
- [68] CAO X O, ZHANG Z Y, ZHANG X R. A study of gaseous acetaldehyde sensor utilizing cataluminescence on nanosized SrCO_3 [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(12): 1567-1570.
- [69] BO X Q, LIU C B, WANG L Y, et al. Synthesis of crustose ZnO and its sensing properties to acetone[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(12): 1709-1713.
- [70] LEE C, CHANG C, LIN C, et al. MEMS-based benzene gas sensor with WO_3 thin film[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2008, 14(2): 389-393.
- [71] LI D K, HE B Y, CHEN K Q, et al. Xylene gas sensing performance of Au nanoparticles loaded WO_3 nanoflowers[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(19): 198101.
- [72] GAO L K, GAN W T, QIU Z, et al. Biomorphic carbon-doped TiO_2 for photocatalytic gas sensing with continuous detection of persistent volatile organic compounds[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(4): 1766-1775.
- [73] CHANG X, LI K, QIAO X R, et al. ZIF-8 derived ZnO polyhedrons decorated with biomass derived nitrogen-doped porous carbon for enhanced acetone sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 330: 129366.
- [74] LI Y, CHEN L L, LYU T. Enhanced gas sensing performance of pollen template synthesized Ag/ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(5): 5099-5103.
- [75] CHUANG C C, PRASANNAN A, HUANG B R, et al. Simple synthesis of eco-friendly multifunctional silk-sericin capped zinc oxide nanorods and their potential for fabrication of hydrogen sensors and UV photodetectors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5): 4002-4010.
- [76] LEE J H, KIM J H, YOUNG K J, et al. CO_2 sensing properties of $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite nanofibers via electrospinning

- method[J]. *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, 2017, 50(4): 289-295.
- [77] GATTY H K, LEIJONMARCK S, ANTELIUS M, et al. An amperometric nitric oxide sensor with fast response and ppb-level concentration detection relevant to asthma monitoring[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209: 639-644.
- [78] WANG G L, WANG X H, QIU L Z. High sensitivity organic transistor nitrogen dioxide sensor based on three component conjugated polymer[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(7): 797-805.
- [79] CHAABENE M, GASSOUMI B, SOURY R, et al. Insights into theoretical detection of CO₂, NO, CO, O₂, and O₃ gases molecules using zinc phthalocyanine with peripheral mono and tetra quinoleinoxy substituents: Molecular geometries, electronic properties, and vibrational analysis[J]. *Chemical Physics*, 2021, 547: 111198.
- [80] LEE D W, JUNG J S, KIM K H, et al. Highly sensitive oxygen sensing characteristics observed in IGZO based gasistor in a mixed gas ambient at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2022, 7(9): 2567-2576.
- [81] SINGH S, GOSWAMY J K, SAPRA G, et al. Sensitivity and selectivity analysis of toxic gases NO₂, SO₂, O₂, Cl₂, (CH₃)₂NH, CH₃NH₂, NH₃, HCl, CH₂CHCl and ClO₂ on GO sheet platform for environmental sustainability: A DFT prediction[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 347: 113899.
- [82] HSUEH T J, LEE S H. A La₂O₃ nanoparticle SO₂ gas sensor that uses a ZnO thin film and Au adsorption[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(7): 077507.
- [83] SONG B Y, HUANG J, CUI Z Q, et al. Temperature-controlled dual-selectivity nitric oxide/acetone sensor constructed from mesoporous SnO₂ tubes doped by biomass-derived graphitic carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 157009.
- [84] LI C, SONG B Y, TENG Y, et al. Biomass-derived hierarchical porous ZnO microtubules for highly selective detection of ppb-level nitric oxide at low temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129627.
- [85] LYU H, LIU Z, CHEN J K, et al. Enhanced room-temperature NO₂ sensing properties of biomorphic hierarchical mixed phase WO₃[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(47): 24285-24295.
- [86] CHEN J K, LYU H, BAI X, et al. Synthesis of hierarchically porous Co₃O₄/biomass carbon composites derived from MOFs and their highly NO₂ gas sensing performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 321: 111108.
- [87] WANG N, YE J X, SUN J B, et al. Rapid and accurate detection of highly toxic NO₂ gas based on catkins biomass-derived porous In₂O₃ microtubes at low temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 361: 131692.
- [88] SONG Y, MIAO Y L, MENG Y D, et al. Synthesizing and modifying carbon-based nanomaterials by plasma techniques[J]. *Materials Review*, 2018, 32(10A): 3295.
- [89] PARVEEN R A, RAKKESH R A, DURGALAKSHMI D, et al. Graphene-Ag₂S hybrid nanostructures: A hybrid gas sensor for room temperature hydrogen sensing application[J]. *Materials Letters*, 2021, 303: 130470.
- [90] LIU H, LYU H, KAN K, et al. Biocarbon-templated synthesis of porous Ni-Co-O nanocomposites for room-temperature NH₃ sensors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(21): 17606-17614.
- [91] LUO K H, YAN M S, HUNG Y H, et al. Polyaniline composites containing eco-friendly biomass carbon from agricultural-waste coconut husk for enhancing gas sensor performance in hydrogen sulfide detection[J]. *Polymers*, 2023, 15(23): 4554.
- [92] SANKAR V, BALASUBRAMANIAM K, RAMAPRABHU S, et al. Invasive species prosopis juliflora derived carbon biomass/SnO₂ based hazardous NO₂ gas sensor[C]//In proceedings of the 20th IEEE Sensors Conference. Sydney, Australia: IEEE, 2021: 1-4.
- [93] TAHA S, BEGUM S, NARWADE V N, et al. Enhancing alcohol sensing properties of hydroxyapatite via synthesis of its composite with TiO₂ nano-tube[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2021, 127(7): 514.
- [94] XU X L, JIANG H T, WANG X P, et al. A novel glycol sensor of silkworm excrement based microporous carbons (SEMCs)/SnO₂ nanoparticles[J]. *Vacuum*, 2023, 209: 111754.
- [95] ZHANG Y Z, WU Z F, SUN J, et al. Synthesis and sensing performance of chitin fiber/MoS₂ composites[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(9): 1567.
- [96] ZHAI X W, WU Z F, SUN Q H, et al. Bioinspired bacterial cellulose carbon nanofibers/AgO composite for sensitive and selective detection of H₂O₂ vapor at room temperature[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52(8): 5377-5387.
- [97] ZHAI X W, WU Z F, SUN Q H, et al. Fe₂O₃ nanorod/bacterial cellulose carbon nanofiber composites for enhanced acetone sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 12168-12176.
- [98] QI L L, ZHONG C Y, DENG Z H, et al. Bacterial cellulose templated p-Co₃O₄/n-ZnO nanocomposite with excellent VOCs response performance[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2020, 33(4): 477-484.