

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.04.003

张皓鸣, 晋清华, 许鸿宇, 等. 用于农业温室大棚 H<sub>2</sub>S 检测的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 室温传感器研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(4): 38-48.

# 用于农业温室大棚 H<sub>2</sub>S 检测的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 室温传感器研究

张皓鸣, 晋清华, 许鸿宇, 黄龙, 周渠

西南大学 工程技术学院, 重庆 400715

**摘要:** 农业温室大棚因其环境密闭性容易导致有机肥料受热分解产生 H<sub>2</sub>S 等有害气体, 不仅影响作物正常生长和产量, 还会降低棚内作业环境的安全性, 因此开展农业温室大棚有害气体实时监测具有重要意义。针对目前 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气体传感器工作温度高、灵敏度低等难题, 依据 MXene 材料在改善电荷和增强气体敏感特性方面具有的优势, 开展 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 气敏材料制备、H<sub>2</sub>S 传感特性及检测机理研究。采用自组装技术制成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 复合传感材料, 并利用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和 X 射线光电子光谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)等表征手段验证复合气敏材料是否成功制备。当制成平面式 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 传感器后, 测试传感器对 H<sub>2</sub>S 的浓度响应、响应恢复时间和稳定性。结果表明: 室温条件下, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 传感器对 10 μL/L H<sub>2</sub>S 气体的响应值为 82.5%, 响应时间和恢复时间分别为 5 s 和 16 s, 同时具有较好的长期稳定性。进一步基于密度泛函理论从吸附能、态密度和电荷转移等角度分析 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 材料对 H<sub>2</sub>S 的吸附性能和响应特性。

**关键词:** 农业温室大棚; H<sub>2</sub>S 气体; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 传感器;  
传感机理

中图分类号: TP212

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2026)04-0038-11

## Study on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> Room-Temperature Sensors for H<sub>2</sub>S Detection in Agricultural Greenhouses

ZHANG Haoming, JIN Qinghua, XU Hongyu,  
HUANG Long, ZHOU Qu

College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

收稿日期: 2026-02-05

基金项目: 重庆市硕士研究生科研创新项目(CYS25160); 国家自然科学基金项目(52077177)。

作者简介: 张皓鸣, 硕士研究生, 主要从事智慧农业智能传感与检测技术研究。

通信作者: 周渠, 博士, 教授。

**Abstract:** Agricultural greenhouses, due to their enclosed environments, are prone to heat-induced decomposition of organic fertilizers, producing harmful gases such as  $H_2S$ . This not only impairs normal crop growth and yields but also compromises the safety of working conditions inside the greenhouse. Consequently, implementing real-time monitoring of harmful gases in agricultural greenhouses is of significant importance. Addressing the current challenges of high operating temperatures and low sensitivity in  $In_2O_3$  gas sensors, this study leveraged the advantages of MXene materials in improving charge transport and enhancing gas sensitivity. Research focused on the preparation of  $In_2O_3/V_2CT_x$  gas-sensitive materials, their  $H_2S$  sensing characteristics, and detection mechanisms. First,  $In_2O_3/V_2CT_x$  composite sensing materials were successfully synthesized using self-assembly techniques. The successful preparation was verified through characterization methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Subsequently, a planar  $In_2O_3/V_2CT_x$  sensor was fabricated to evaluate its concentration response, response recovery time, and stability toward  $H_2S$ . Results demonstrated that the sensor exhibited a response value of 82.5% to 10  $\mu L/L$   $H_2S$  gas at room temperature, with response and recovery time of 5 s and 16 s, respectively, along with excellent long-term stability. Finally, based on density functional theory, the adsorption performance and response characteristics of  $In_2O_3/V_2CT_x$  toward  $H_2S$  were analyzed from perspectives including adsorption energy, density of states, and charge transfer.

**Key words:** agricultural greenhouse;  $H_2S$ ;  $In_2O_3/V_2CT_x$  sensor; sensing mechanism

智慧温室的发展突破了传统农业生产对季节和地域条件的依赖,使作物在冬季低温或夏季高温缺水等极端环境下仍能实现周年化、高效化生产。依托环境传感、信息感知与智能决策等技术,温室内作物生长过程正逐步向数字化、精准化和可调控方向发展<sup>[1-3]</sup>。农业温室大棚空间相对封闭,若施用未经充分腐熟的人畜粪尿、饼肥等,易产生并积聚  $H_2S$  等有害气体。研究表明,仅 5  $\mu L/L$  的  $H_2S$  即可对作物生长造成不利影响,表现为叶片水浸状斑、失绿萎蔫等症状,进而影响设施作物的产量与品质。此外,  $H_2S$  还会危害棚内作业人员的身体健康,诱发眼部刺激、结膜不适及恶心呕吐等症状<sup>[4]</sup>。因此,开展农业温室大棚低浓度  $H_2S$  的实时监测研究,对于保障作物安全生产、改善棚内作业环境和提升智慧温室精准调控具有重要意义。

金属氧化物半导体气体传感器因材料稳定性好、灵敏度高、响应/恢复速度快等优势,在有害气体检测领域得到广泛研究,但其普遍存在工作温度偏高、低浓度气体响应能力不足以及选择性有待提高等问题,难以适应农业温室大棚低功耗、连续在线监测的实际需求<sup>[5]</sup>。近年来, MXene 材料因层状结构独特、导电性能良好和表面活性位点丰富,在气体传感领域展现出较好的应用前景<sup>[6]</sup>。已有研究表明, MXene 与金属氧化物复合后形成的异质结构能够有效改善载流子的传输特性,增加了气体的吸附活性位点,从而提升了传感器的灵敏度并降低了工作温度。Wang 等<sup>[7]</sup>采用水热法结合退火处理制备了  $\gamma-Fe_2O_3/Ti_3C_2T_x$  复合材料,其对 100  $\mu L/L$   $H_2S$  的响应值达到 73.06,较纯  $\gamma-Fe_2O_3$  提高了 2.9 倍,理论检测限低至 107.60 nL/L,工作温度降至 70  $^\circ C$ 。Ren 等<sup>[8]</sup>采用水热法制备了用于  $NO_2$  检测的 MXene- $Cu_2O$  室温传感器,其灵敏度较本征  $Cu_2O$  提高了 4 倍,且响应时间和恢复时间分别缩短至 55 s 和 35 s,同时表现出较低检测限、高选择性和良好的长期稳定性。与研究较多的  $Ti_3C_2T_x$  相比,  $V_2CT_x$  由两层 V 原子和一层 C 原子构成,层状结构更薄,活性位点暴露更充分,比表面积更大,在构建高性能复合气敏材料方面具有一定优势<sup>[9]</sup>。关于  $V_2CT_x$  与金属氧化物复合并用于室温  $H_2S$  检测的研究尚显不足。

本研究采用 HF 刻蚀法制备了手风琴状  $V_2CT_x$  材料,并通过水热反应结合退火处理获得球状  $In_2O_3$ 。

随后利用自组装方法构建了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 复合传感材料。在此基础上,制备 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 传感器并开展其对 H<sub>2</sub>S 传感性能的测试,旨在为低功耗、高灵敏气体传感器的设计提供参考。

## 1 气敏材料的制备

### 1.1 球状 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的制备

称取 0.25 g In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O,将其溶解于 50 mL 异丙醇中。加入 7 mL 甘油,在室温下搅拌 30 min,使溶液均匀混合。将所得溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 180 °C 下进行水热反应,反应时间为 120 min。反应后,通过离心法去除杂质,并在 80 °C 下真空干燥,获得干燥的粉末,最后将其研磨得到未碱化的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。称取 120 mg 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末,溶解于 100 mL 无水乙醇中,并加入 9 mL 氨水。在室温下搅拌 30 min,直至溶液完全均匀。将该溶液放入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 160 °C 条件下进行 120 min 的水热反应。反应结束后,再次使用离心法清洗杂质,最后在 500 °C 的马弗炉中退火 2 h,以获得球状的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.2 手风琴状 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 材料的制备

称取 1 g V<sub>2</sub>AIC MAX 相粉末,溶解于 20 mL 氟化氢酸中,并在室温下搅拌 30 min,直至溶液均匀。将该溶液转移至超声波清洗机中,超声处理 30 min,以进一步促进溶解。在室温下继续搅拌 48 h,确保 V<sub>2</sub>AIC 充分被刻蚀。使用去离子水和乙醇交替清洗溶液,直至其 pH 值达到 7。将清洗后的溶液置于 60 °C 的烘箱中进行真空干燥 24 h,从而获得手风琴状的 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 材料。

### 1.3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 材料制备

称取 500 mg 的 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 材料与 1 g 球状 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料,将二者溶解于 100 mL 无水乙醇中。在室温下搅拌 3 h 以确保充分混合。将该混合液置于超声波清洗机中进行 5 h 的超声处理,以促进溶解和均匀分散。随后,通过交替使用去离子水和无水乙醇对混合物进行多次清洗,以去除未反应的物质和杂质。将清洗后的产物置于 60 °C 的真空干燥箱中烘干,获得最终的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 复合材料。

## 2 试验方法

### 2.1 表征方法

X 射线衍射仪(XRD, XPert3 Powder 型),帕纳特公司,主要用于表征材料的衍射峰。扫描电子显微镜(SEM, Sigma 500 型),卡尔蔡司公司,主要用于表征材料形貌,配备肖特基热场发射电子枪作为电子源。X 射线能谱(EDS),卡尔蔡司公司,分析确定材料的元素组成。X 射线光电子光谱仪(XPS,多功能 AXIS SUPRA+型),岛津公司,分析材料的元素组成特征峰<sup>[10-12]</sup>。

### 2.2 仿真参数设置

本研究的仿真计算在 Materials Studio 软件的 Dmol<sup>3</sup> 模块中完成。首先,对模型进行几何结构优化,在获得稳定构型后进一步开展单点能计算,保持两阶段计算参数一致。收敛的能量、最大力和最大位移分别设定为  $1 \times 10^{-5}$  Ha、 $2 \times 10^{-3}$  Ha/Å 和  $5 \times 10^{-3}$  Å<sup>[13-15]</sup>。计算方法选用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的佩尔杜-伯克-恩策尔霍夫(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)泛函组合。该方法在晶格常数和键长预测方面具有较好的适用性,能够满足 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 等层状材料结构优化的计算需求,并可为后续吸附行为分析提供可靠的结构基础<sup>[16-19]</sup>。

为更准确地描述氢键及范德华力等弱相互作用,本研究在密度泛函计算中引入了特卡琴科-舍夫勒色散校正方法(Tkatchenko-Scheffler, TS)对色散校正密度泛函进行修正<sup>[20-22]</sup>。为提高计算收敛性,并兼顾体系中可能存在的 V/C 或 In/O 空位对局域磁矩的影响,设置初始自旋为“Use Formal Spin as Initial”。在 *k* 点取样方面,结构优化阶段采用  $3 \times 3 \times 1$  的网格配置,以保证计算的精度和结果的稳定性<sup>[23]</sup>。

结合能( $E_b$ )是描述 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与本征 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 基底材料之间相互作用强度的重要物理量,其绝对值越大,

表示体系的稳定性越强。 $E_b$  的计算公式:

$$E_b = E_{\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x} - E_{\text{V}_2\text{CT}_x} - E_{\text{In}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x}$  是  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{V}_2\text{CT}_x$  复合优化后系统的总能量;  $E_{\text{V}_2\text{CT}_x}$  是  $\text{V}_2\text{CT}_x$  优化后的能量;  $E_{\text{In}_2\text{O}_3}$  是  $\text{In}_2\text{O}_3$  优化后的能量。

吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 是用于描述农业温室大棚中有害气体与基底材料表面之间吸附强度的关键物理量。当  $E_{\text{ads}} < 0$  时, 表明该吸附过程为放热反应, 体系能量降低, 且吸附自发进行。绝对值越大, 表示吸附作用越强。 $E_{\text{ads}}$  的计算公式:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Gas} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x} - E_{\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x} - E_{\text{Gas}} \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{Gas} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x}$  是气体被吸附后系统的总能量,  $E_{\text{Gas}}$  是优化后气体分子的总能量。

电荷转移 ( $\Delta Q$ ) 指的是  $\text{In}_2\text{O}_3$  与本征  $\text{V}_2\text{CT}_x$  基底材料之间, 或农业温室大棚中有害气体与系统之间的电子重分布过程。 $\Delta Q$  的计算公式:

$$\Delta Q = Q_{\text{after}} - Q_{\text{before}} \quad (3)$$

式中:  $Q_{\text{after}}$  是经过复合优化后系统或吸附气体后系统的总电荷;  $Q_{\text{before}}$  是复合优化前系统或吸附气体前系统的总电荷。

### 2.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$ 传感器制作和测试

将所制备的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  粉末加入玛瑙研钵中, 充分研磨至细粉, 加入无水乙醇搅拌, 得到均匀的粉末浆体。将浆体均匀的涂抹在  $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的陶瓷气敏传感器基片上, 放入  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干, 得到  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  传感器基片。

气敏测试平台由气源模块、DGD-III 气体分配系统、气敏测试模块及数据处理模块构成(图 1)。本研究采用动态配气的方法配置气体, 其中气源模块使用纯净空气和  $\text{H}_2\text{S}$ 。在室温条件下, 目标气体通过 DGD-III 气体分配系统配成不同浓度的  $\text{H}_2\text{S}$ , 以便后续测试使用。自制的气敏传感器通过导线连接至 CGS-8 气敏测试系统的测试通道, 传感器探头被置于  $1000 \text{ mL}$  的圆底烧瓶中。CGS-8 气敏测试系统通过 RS232 总线与计算机相连, 并利用配套软件实时记录传感器输出的电信号。

响应值 ( $S$ ) 是评估气体传感器对目标气体敏感程度的重要指标。本研究采用电阻变化率来表示传感器的响应值。电阻变化率定义为气敏传感器在接触目标气体后电阻变化量与初始电阻的比值, 其计算公式:

$$S = \frac{|R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}|}{R_{\text{air}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $R_{\text{air}}$  是气敏传感器在纯净空气中的初始电阻值;  $R_{\text{gas}}$  是气敏传感器在目标气体中的比值。

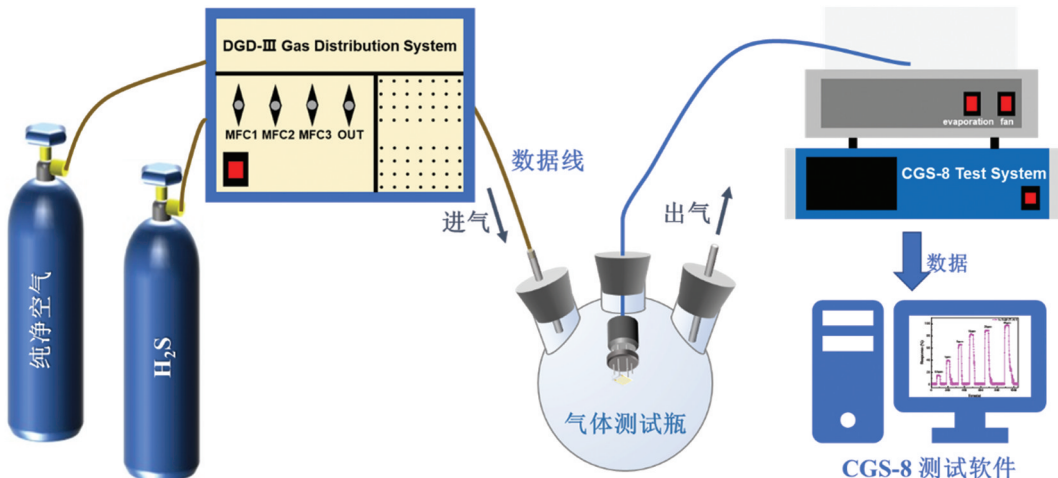


图 1 气敏测试平台

### 3 结果与分析

#### 3.1 本征 $In_2O_3$ 、 $V_2CT_x$ 、 $In_2O_3/V_2CT_x$ 气敏材料表征

本征  $In_2O_3$ 、 $V_2CT_x$  及  $In_2O_3/V_2CT_x$  气敏材料的 XRD 结果如图 2。研究中制备的球状  $In_2O_3$  与其标准图谱(PDF# 65-3170)在(211)、(222)、(440)和(622)晶面上显示出良好的匹配,验证了  $In_2O_3$  材料的成功合成。制备的手风琴状  $V_2CT_x$  在  $2\theta=35^\circ$ 、 $40^\circ$  和  $56^\circ$  处的衍射峰也与标准图谱(PDF# 71-1272)表现出一定的对应关系,进一步确认了  $V_2CT_x$  的制备成功。在  $In_2O_3/V_2CT_x$  复合材料的 XRD 图谱中,不仅可观察到  $In_2O_3$  在(211)、(222)、(440)和(622)晶面上的特征衍射峰,还在  $2\theta=35^\circ$ 、 $40^\circ$  和  $56^\circ$  处发现了对应于  $V_2CT_x$  的衍射信号。尤其在  $2\theta=42^\circ$  附近,  $In_2O_3/V_2CT_x$  样品的衍射峰相较于本征  $In_2O_3$  显著变宽,表明  $In_2O_3$  已成功地掺入到  $V_2CT_x$  的晶格中,这一现象说明了两者之间的成功复合。

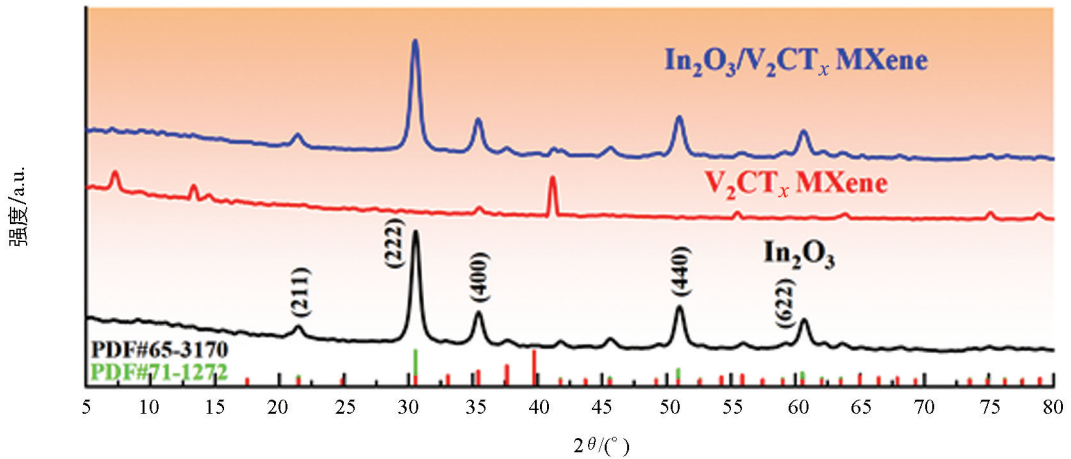


图 2 本征  $In_2O_3$ 、 $V_2CT_x$  及  $In_2O_3/V_2CT_x$  气敏材料的 XRD 图谱

球形  $In_2O_3$  的 SEM 表征结果见图 3a, 显示经碱化处理的  $In_2O_3$  呈现出光滑的球状结构, 表面可以清晰观察到纳米颗粒的分布, 这为气体的吸附提供了丰富的活性位点, 从而促进了气体分子的吸附过程。手风琴状  $V_2CT_x$  的 SEM 表征结果见图 3b, 所制备的  $V_2CT_x$  显示出明显的层状结构, 确认了手风琴状  $V_2CT_x$  的成功合成。 $In_2O_3/V_2CT_x$  复合材料的 SEM 表征结果见图 3c, 显示球形  $In_2O_3$  均匀附着在  $V_2CT_x$  表面及其层状结构之间。EDS 分析结果见图 3d, 揭示了 V、C、O、F 和 In 元素的存在, 其中 F 元素的含量相对较低。这些表征结果表明  $In_2O_3$  与  $V_2CT_x$  的有效复合。

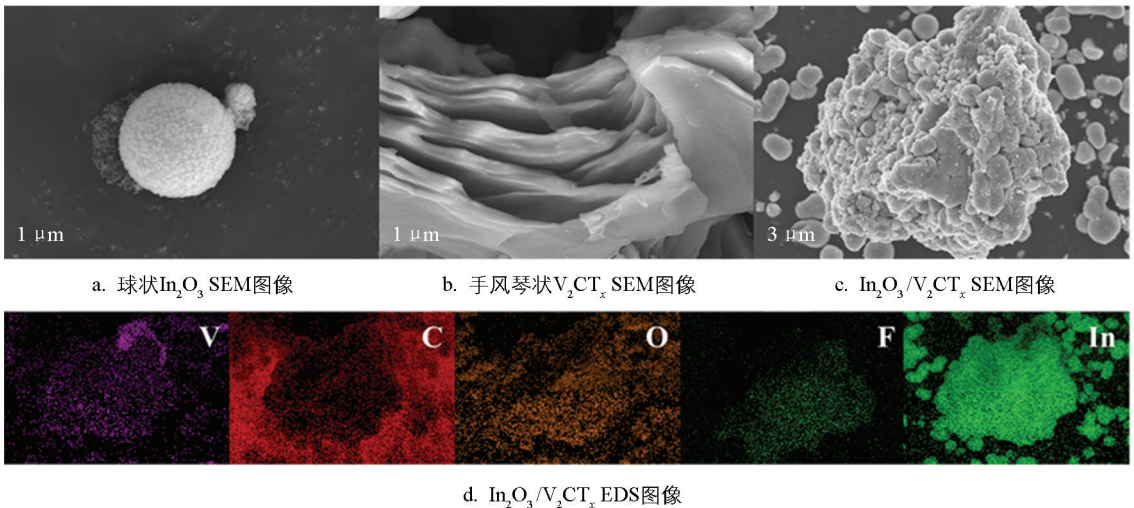


图 3 球状  $In_2O_3$ 、手风琴状  $V_2CT_x$ 、 $In_2O_3/V_2CT_x$  SEM 图像和  $In_2O_3/V_2CT_x$  EDS 图像

球形  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{V}_2\text{CT}_x$  气敏材料的 XPS 表征结果如图 4。

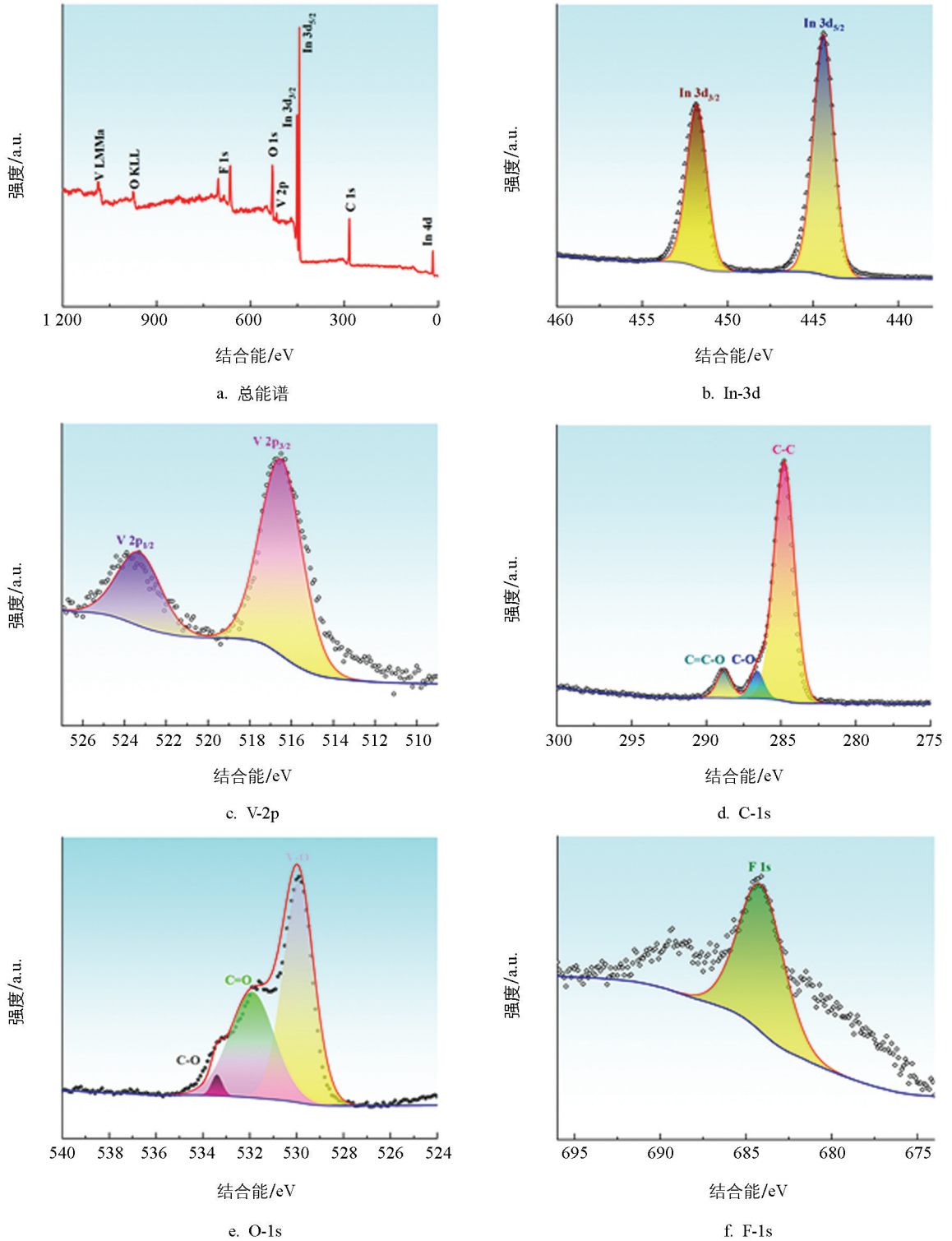


图 4  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  气敏材料的 XPS 图谱

图 4a 呈现了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  的总能谱, 显示出 In、O、V 和 C 元素的共存, 这与 EDS 图像结果相符。图 4b 中,  $\text{In}^{3+}$  的自旋态在 451.8 eV ( $\text{In } 3d_{3/2}$ ) 和 444.4 eV ( $\text{In } 3d_{5/2}$ ) 处显现出双峰特征。图 4c 中, 钒(V) 的 2p 谱图则分为两个明显的峰, 分别位于 523 eV ( $\text{V } 2p_{1/2}$ ) 和 516 eV ( $\text{V } 2p_{3/2}$ )。图 4d 的高分辨率 C-1s 光谱显示出 3 个拟合峰, 位于 288.8 eV、286.7 eV 和 284.8 eV, 分别对应于 C=C-O、C-O 和 C-C 键的存在。此外, 图 4e 中的 O-1s 能谱数据包含了 V 2p<sub>1/2</sub> 的信号, 并且氧元素本身表现出 3 个峰, 依次

为 C—O、C=O 和 V—O, 结合能分别为 533.4 eV、531.9 eV 和 529.9 eV。值得注意的是, 图 4f 中 F-1s 的特征峰较弱, 表明  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  复合材料中氟元素的含量较低, 这一发现与 EDS 结果一致。综上所述, XPS 分析结果证明了  $\text{V}_2\text{CT}_x$  与  $\text{In}_2\text{O}_3$  在复合材料中的有效共存。

### 3.2 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$ 传感器对 $\text{H}_2\text{S}$ 的气敏特性

本研究首先测试了室温下本征球状  $\text{In}_2\text{O}_3$  对  $\text{H}_2\text{S}$  气体的敏感性能, 图 5a 显示, 对 0.5、1、5、10、25、50  $\mu\text{L/L}$  浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 本征  $\text{In}_2\text{O}_3$  的响应分别为 3.68%、12.69%、27.85%、43.36%、53.15% 和 60.78%。图 5b 显示, 在室温条件下, 本征  $\text{In}_2\text{O}_3$  对 10  $\mu\text{L/L}$   $\text{H}_2\text{S}$  的响应、恢复时间分别为 37 s 和 3 229 s。结果表明, 本征  $\text{In}_2\text{O}_3$  对  $\text{H}_2\text{S}$  气体表现出了较快的响应时间, 但其恢复时间过长, 限制了其在农业温室大棚中作为气敏传感器监测  $\text{H}_2\text{S}$  的应用潜力。

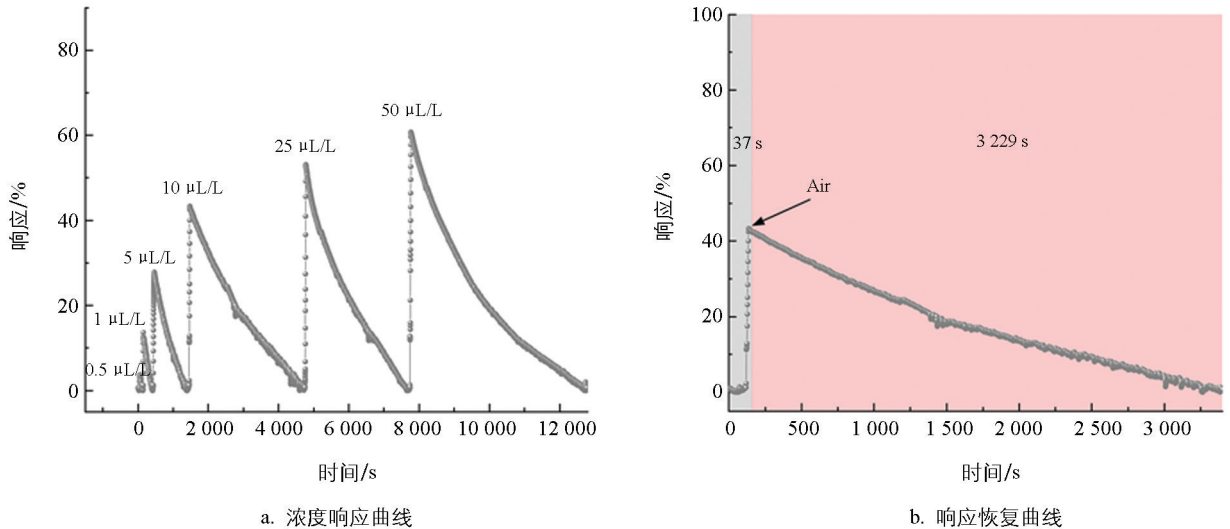


图 5  $\text{In}_2\text{O}_3$  传感器对  $\text{H}_2\text{S}$  的气敏性能测试

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  复合传感器在室温条件下表现出良好的  $\text{H}_2\text{S}$  检测性能, 图 6a 显示, 当  $\text{H}_2\text{S}$  浓度分别为 0.5、1、5、10、25、50  $\mu\text{L/L}$  时, 传感器响应分别为 15.5%、39.7%、76.0%、82.5%、89.3% 和 97.5%, 且在各浓度梯度下均明显高于本征  $\text{In}_2\text{O}_3$  传感器, 表明  $\text{V}_2\text{CT}_x$  的引入有效提升了材料对  $\text{H}_2\text{S}$  的敏感响应。图 6b 进一步给出了传感器对 10  $\mu\text{L/L}$   $\text{H}_2\text{S}$  的动态响应过程, 其响应时间和恢复时间分别为 5 s 和 16 s, 其中恢复过程较本征  $\text{In}_2\text{O}_3$  明显加快, 说明复合后传感器的动态响应特性得到改善。图 6c 显示, 在相同测试条件下连续进行多次响应—恢复循环, 传感器的输出信号变化规律基本保持一致, 表明其对 10  $\mu\text{L/L}$   $\text{H}_2\text{S}$  具有较好的重复性和响应稳定性。图 6d 为不同浓度  $\text{H}_2\text{S}$  下的响应拟合结果, 可以看出该传感器响应随气体浓度增加而逐步增大, 且决定系数  $R^2$  为 0.99, 说明拟合结果与数据具有较高一致性。

进一步对其长期稳定性进行研究, 将传感器置于阴凉通风环境中, 每隔 7 d 测试 1 次其对 10  $\mu\text{L/L}$   $\text{H}_2\text{S}$  的响应, 持续 35 d 后的结果如图 6e, 显示传感器仍保持较稳定的响应水平, 说明其具有较好的长期稳定性。图 6f 给出了传感器对 50  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  等气体的选择性测试结果, 在相同条件下其对  $\text{H}_2\text{S}$  的响应显著高于其他干扰气体, 表明该传感器具有较好的选择性。综合来看,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  复合传感器在室温下具有较高响应、较快响应/恢复速度、良好重复性、长期稳定性和气体选择性, 能够较好地满足低浓度  $\text{H}_2\text{S}$  检测的应用需求。

### 3.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$ 传感器对 $\text{H}_2\text{S}$ 的气敏机理

针对  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  材料的气敏机制, 本研究以  $\text{V}_2\text{CO}_2$  作为基底, 构建了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  模型。通过模拟计算, 从电荷转移、吸附能和态密度等多个方面, 比较了本征  $\text{V}_2\text{CO}_2$  与  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  传感材料对  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附特性。

X 射线光电子光谱仪(XPS)分析表明, 所制备的  $\text{V}_2\text{CT}_x$  中氧元素的含量显著高于氟元素, 且经过退火

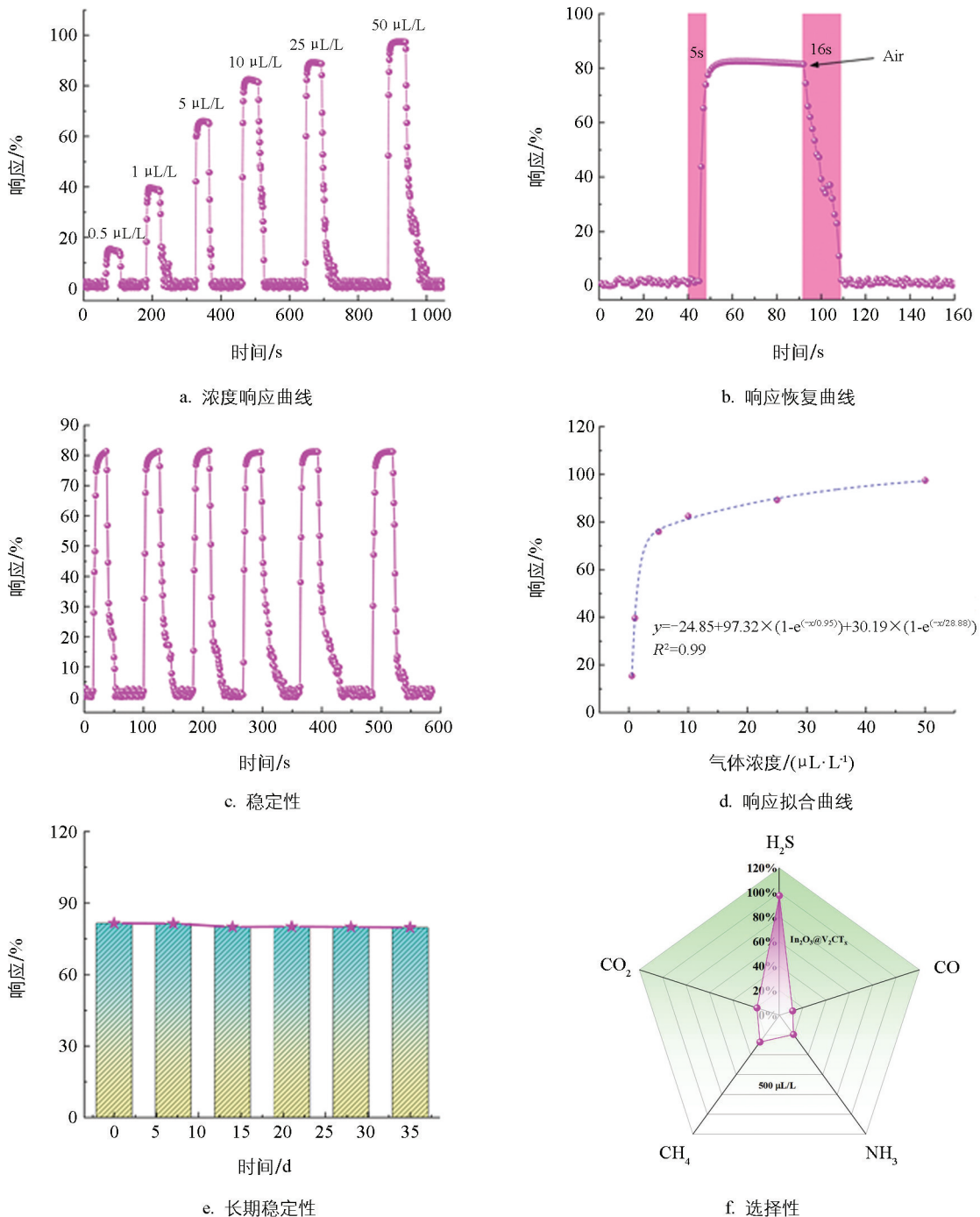


图 6  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CT}_x$  传感器对  $\text{H}_2\text{S}$  的气敏性能测试

处理后,表面含氧基团的比例有所增加。这一现象表明, $\text{V}_2\text{CT}_x$ 在实际应用中更倾向于形成 $\text{V}_2\text{CO}_2$ 。优化后的仿真结果如图 7。图 7a—7b 显示本征  $\text{V}_2\text{CO}_2$  模型包含 32 个钒(V)原子、32 个氧(O)原子及 16 个碳(C)原子。经过优化,本征  $\text{V}_2\text{CO}_2$  结构呈现出“O—V—C”二维分层结构,表明其具备良好的稳定性以及气体吸附的潜力。图 7c—7d 则展示了  $\text{In}_2\text{O}_3$  模型的构建过程。对气体分子的优化结果如图 7f—7j,其中  $\text{H}_2\text{S}$  呈现出 V 型结构,其 H—S 的键长为  $1.362 \text{ \AA}$ ,H—S—H 的键角为  $90.79^\circ$ 。 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  表现出直线型结构,其 C—O 的键长分别为  $1.143 \text{ \AA}$  和  $1.176 \text{ \AA}$ 。 $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  呈现出四面体构型,其中以氮(N)原子作为顶点的  $\text{NH}_3$ ,其 N—H 键的键长为  $1.028 \text{ \AA}$ ,H—N—H 的键角为  $104.85^\circ$ ;  $\text{CH}_4$  则以碳(C)作为四面体中心,其 C—H 键的键长为  $1.099 \text{ \AA}$ ,H—C—H 的键角为  $109.51^\circ$ 。最终优化后的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  模型如图 7e,显示  $\text{In}_2\text{O}_3$  牢固地附着在  $\text{V}_2\text{CO}_2$  表面并形成化学键,且未出现显著的形变,进一步验证了该材料的稳定性。

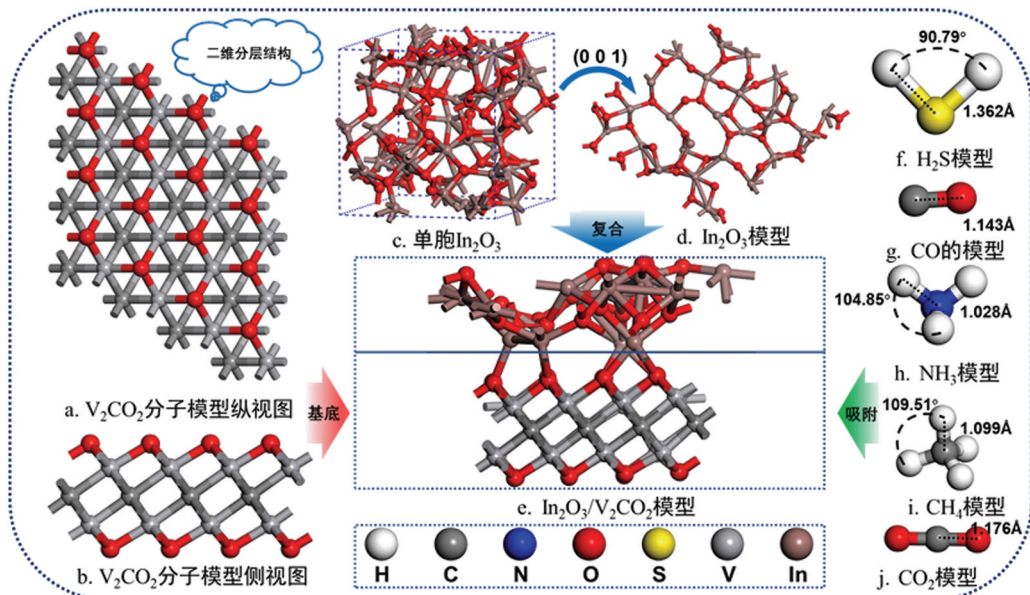


图 7 仿真结果图

图 8 展示了在复合  $\text{In}_2\text{O}_3$  后基底材料的总态密度和部分态密度的变化。图 8a 显示, 复合后费米能级附近的峰值趋势降低, 表明  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  具有较低的能级势垒, 使得电子更易于从导带跃迁至价带。此外, 在价带区域,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  的态密度显著增大, 并且在  $-15$  eV 附近出现新的峰值, 说明更多电子跃迁至价带, 从而为气体吸附提供了更多的吸附位点。图 8b 进一步分析了  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{V}_2\text{CO}_2$  的成键情况, 在  $-6.5$  eV 和  $-2.5$  eV 附近,  $\text{In-}5\text{p}$ 、 $\text{O-}2\text{p}$  与  $\text{V-}3\text{d}$  轨道之间出现明显重叠, 表明这些轨道之间发生了杂化现象, 形成了稳定的化学键。

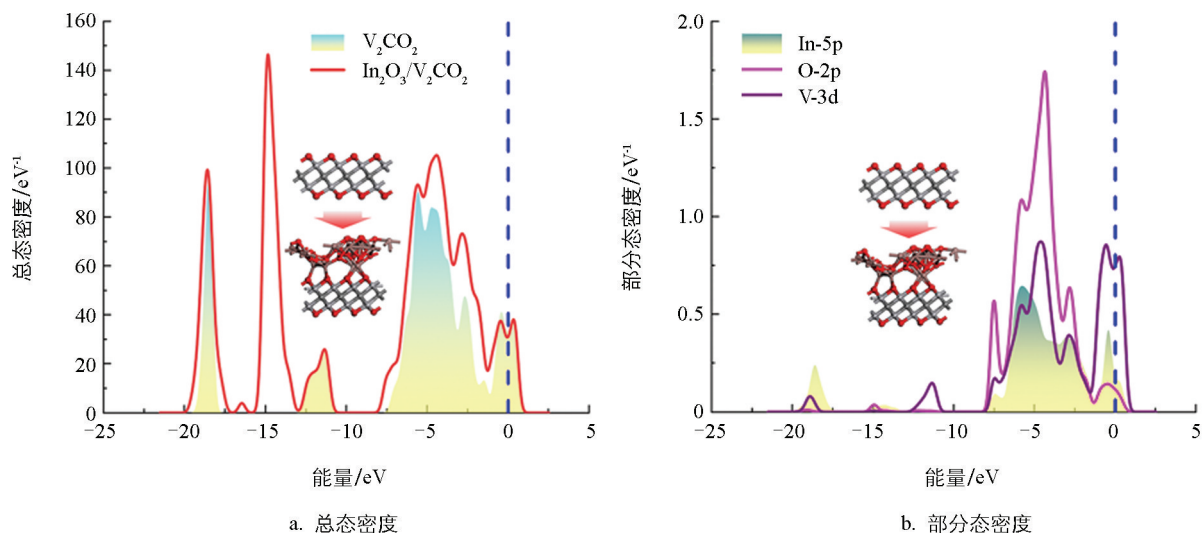
图 8  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  的态密度

图 9a 展示了  $\text{V}_2\text{CO}_2$  与  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  吸附温室大棚有害气体后电荷的转移情况。本征  $\text{V}_2\text{CO}_2$  材料对  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的电荷转移量分别为  $0.236$  e、 $0.015$  e、 $0.164$  e、 $0.009$  e 及  $0.009$  e。这些气体均充当电荷受体, 接受来自基底材料的电子。值得注意的是,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  对  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  的电荷转移显著增强, 其中对  $\text{H}_2\text{S}$  的电荷转移达到  $0.251$  e。 $\text{V}_2\text{CO}_2$  和  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  吸附温室大棚有害气体后在吸附能方面的变化如图 9b, 显示在未复合  $\text{In}_2\text{O}_3$  之前,  $\text{V}_2\text{CO}_2$  对上述有害气体表现出弱的物理吸附特性; 在经过  $\text{In}_2\text{O}_3$  复合后,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{CO}_2$  对  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附机制转变为化学吸附, 其中对  $\text{H}_2\text{S}$  的吸附能达到  $-1.684$  eV, 这表明该材料对  $\text{H}_2\text{S}$  具备优异的吸附选择性, 与结果相一致。

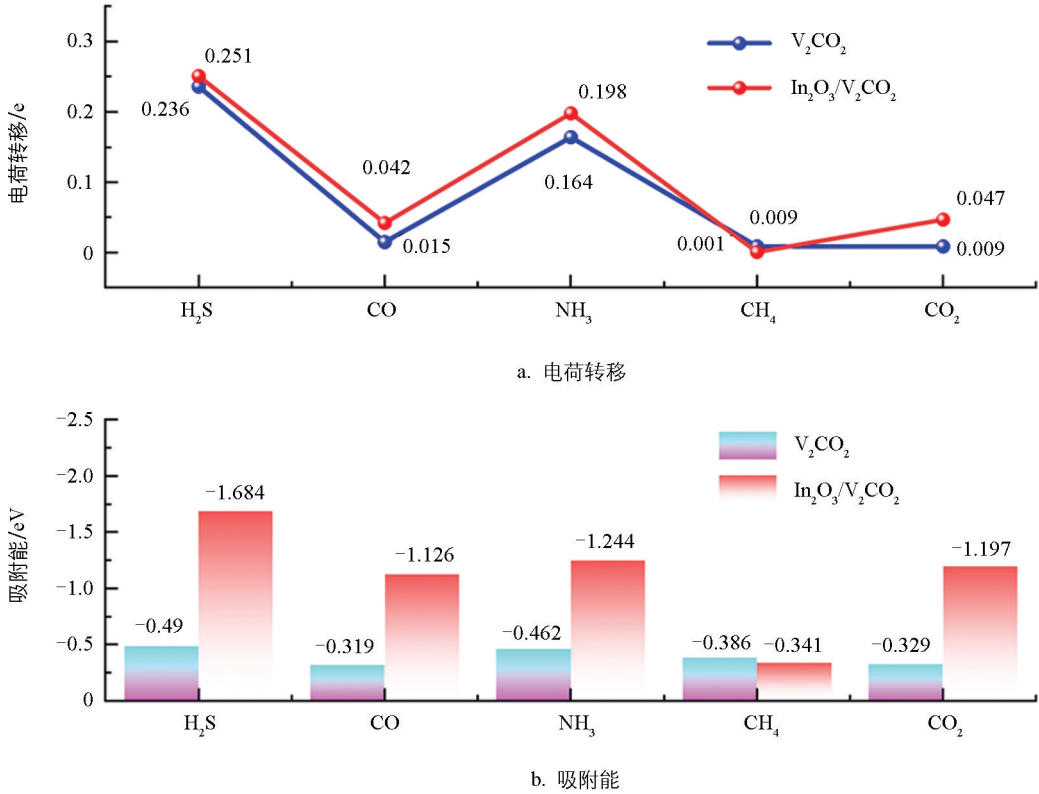


图 9  $V_2CO_2$  和  $In_2O_3/V_2CO_2$  吸附气体的电荷转移和吸附能

## 4 结论

本研究采用 HF 刻蚀法制备了手风琴状  $V_2CT_x$  材料, 通过水热反应结合退火处理获得球状  $In_2O_3$ , 并利用自组装方法构建了  $In_2O_3/V_2CT_x$  复合气敏材料。借助 XRD、SEM 和 XPS 等手段对其结构与组成进行了表征。在此基础上, 成功制备了  $In_2O_3/V_2CT_x$  传感器, 并测试其对  $H_2S$  的浓度响应特性及响应恢复行为。结果表明, 室温条件下, 该传感器对  $10 \mu L/L$   $H_2S$  的响应值为 82.5%, 响应时间和恢复时间分别为 5 s 和 16 s 且对  $H_2S$  表现出较好的选择性。基于密度泛函理论, 从吸附能、吸附距离、电荷转移及态密度等方面分析了  $In_2O_3/V_2CT_x$  对  $H_2S$  的吸附行为与响应机制。结果显示,  $H_2S$  在  $In_2O_3/V_2CT_x$  表面的吸附能为  $-1.684$  eV。综合测试与理论分析结果可知,  $In_2O_3/V_2CT_x$  复合传感器能够实现对农业温室大棚  $H_2S$  的有效检测。

## 参考文献:

- [1] 皮轶轩, 张锦水, 马然, 等. 基于深度学习的温室大棚实例识别及模型迁移 [J]. 农业工程学报, 2023, 39(23): 185-195.
- [2] 欧阳峥峥, 马毓聪, 寇远涛, 等. 中国农业大模型数据治理、核心技术与应用挑战 [J]. 农业工程学报, 2025, 41(24): 153-162.
- [3] 曹冰雪, 赵春江, 李瑾, 等. 中国智慧农业技术发展现状、挑战与展望 [J]. 农业工程学报, 2025, 41(21): 1-10.
- [4] 李灯华, 张富铨, 李干琼, 等. 纳米传感器在智慧种植中的应用: 进展、挑战与展望 [J]. 农业工程学报, 2025, 41(19): 1-18.
- [5] 朱静祎, 夏劫, 应义斌, 等. 智能农业传感器: 基于应用场景的技术发展与挑战 [J]. 农业工程学报, 2025, 41(16): 1-12.
- [6] 王羽飞, 肖明月, 郭贯切, 等. MXene 基可穿戴传感器的制备及其在运动领域的应用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 2943-2957.

- [7] WANG J, QIU L M, HUANG H, et al. Prussian Blue Derived- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocubes Grown in Situ on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene to Construct Heterostructure for Ultralow-Concentration H<sub>2</sub>S Sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 442: 138104.
- [8] REN W B, LUAN J F, YIN L, et al. Ultrasensitive Room-Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on MXene-Cu<sub>2</sub>O Composites [J]. *ACS Sensors*, 2025, 10(5): 3579-3588.
- [9] 靖硕硕,姚宇,丁亚新,等. 基于 CeO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 纳米复合材料的电化学传感器用于羟基自由基的检测 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2023, 40(2): 89-97.
- [10] 金凌峰,陈伟根,汤思蕊,等. 金属掺杂 SnO<sub>2</sub> 基 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体传感阵列及检测特性 [J]. *仪器仪表学报*, 2019, 40(5): 144-152.
- [11] 张庆松,吴文娟. 基于传感器部署优化的农业温室环境低功耗监测方法 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2025, 47(6): 236-247.
- [12] 路明,张宇,周渠. 检测空气开关柜局放特征气体 CO 的 Co-MoO<sub>3</sub> 传感器研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2025, 47(12): 182-191.
- [13] 桂银刚,陈盈,唐超,等. 钨掺杂单层 SnS<sub>2</sub> 对 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 吸附特性 [J]. *电工技术学报*, 2022, 37(15): 3923-3931.
- [14] 王建宇,郑钦仁,折俊艺,等. 氮掺杂浓度对石墨烯基氨气传感器性能的影响机理 [J]. *电工技术学报*, 2026, 41(1): 289-301.
- [15] 张晓星,黄蓉,喻蕾,等. 基于第一性原理的金掺杂石墨烯对 SF<sub>6</sub> 分解组分的气敏分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2017, 37(6): 1828-1835.
- [16] 周亚磊. V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>-MXene 基催化剂的制备及 PPCPs 降解性能的研究 [D]. 合肥:合肥大学, 2025.
- [17] 莫秋燕,吴家隐,荆涛. 铂和钨修饰硫化锡吸附甲醛的电子及气敏特性研究 [J]. *材料导报*, 2025, 39(22): 30-36.
- [18] 吴宇阳,李卫,任青颖,等. 金属 Sc 修饰 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 吸附气体分子的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2024, 73(7): 134-143.
- [19] 刘宇鹏,侯文君,周渠,等. 基于密度泛函理论的油中特征气体在钨掺杂 SnP<sub>3</sub> 单层上吸附及传感性能研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(5): 2040-2049.
- [20] LI Z H, CUI X S, JIA L F, et al. Pt Atomic Catalyst on MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Sheet: A Superior Candidate for Enhanced Adsorption and Gas Sensing of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110375.
- [21] WU H, FANG J, YUAN S, et al. Adsorption and Gas Sensing Properties of Cun and Pd<sub>n</sub> (n=1-3) Clusters Modified MoSe<sub>2</sub> for Lithium Battery Thermal Runaway Gases [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 648: 158963.
- [22] 韩蓉,郭宇铮,高克利,等.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) 表面对新型环保绝缘气体 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的气敏响应特性 [J]. *高电压技术*, 2023, 49(3): 990-999.
- [23] YAN Y M, ZENG F P, WANG L, et al. DFT Study of SF<sub>6</sub> Adsorption by Pd-Doped Hydroxyl-Terminal Modified Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2023, 29(11): 350.

责任编辑 周仁惠