

Co₃O₄/ZnO复合材料的三乙胺气敏性能研究

赵翌辰, 李雪琦, 孙 昭, 吴奇澳, 韦思辰, 连晓雪

中国民航大学理学院, 天津
Email: lianxiaoxues@163.com

收稿日期: 2021年3月8日; 录用日期: 2021年4月5日; 发布日期: 2021年4月13日

摘 要

通过水热法成功地制备了Co₃O₄/ZnO复合材料系列样品。利用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对系列样品进行了成分、形貌和结构表征。结果表明, Co₃O₄的复合成功地阻止了ZnO晶粒的生长, 达到细化晶粒的作用。在气敏测试中, 发现当工作温度为240℃时, 复合材料的气敏性能明显优于纯ZnO。其中样品ZC-14对50 ppm三乙胺气体的灵敏度达到77.3, 是纯ZnO样品的4倍, 且具有较快的响应(6 s)和恢复(13 s)特性, 最低检出限达到1 ppm。同时, 我们还发现ZC-14具有良好的重复性和稳定性。

关键词

Co₃O₄, ZnO, 三乙胺, 气敏性能

Triethylamine Gas Sensing Properties of Co₃O₄/ZnO Composites

Yichen Zhao, Xueqi Li, Zhao Sun, Qi'ao Wu, Sichen Wei, Xiaoxue Lian

College of Science, CAUC, Tianjin
Email: lianxiaoxues@163.com

Received: Mar. 8th, 2021; accepted: Apr. 5th, 2021; published: Apr. 13th, 2021

Abstract

Co₃O₄/ZnO composites were successfully synthesized by hydrothermal method. The component, morphology and structure of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the addition of Co₃O₄ successfully inhi-

bited the growth of ZnO grains and refined them. In the gas sensitivity test, it was found that when the working temperature was 240°C, the gas sensitivity property of the composites was obviously higher than that of pure ZnO. The sensitivity of ZC-14 to 50 ppm triethylamine reaches 77.3, which was 4 times that of pure ZnO, and it had fast response (6 s) and recovery (13 s), and the minimum detection limit was 1 ppm. We also observed that ZC-14 had good repeatability and stability.

Keywords

Co₃O₄, ZnO, Triethylamine, Gas Sensitivity

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化锌(ZnO)作为一种典型的宽禁带半导体材料, 具有优异的物理化学稳定性和热稳定性、低毒性、低成本、高电子迁移率等优点[1] [2] [3], 在气敏传感器应用中受到广泛欢迎。关于 ZnO 基传感器的气敏机理大部分研究都认同表面控制理论[4] [5] [6] [7], 即目标气体与材料表面吸附的氧负离子发生氧化还原反应, 从而引起材料电阻的变化。因此, 高比表面积、大量的吸附氧和自由电子都会促进气体传感器灵敏度的提高。许多研究表明, 不同尺寸的 ZnO 纳米材料对乙醇、丙酮和氢气等还原性气体具有良好的气敏性能[8] [9] [10]。然而, 在实际应用中仍然存在一些问题。因此, 寻找有效的方法来制备高灵敏度和优良选择性的 ZnO 基纳米材料是非常必要的。

学者们研究发现, 在 ZnO 基 p-n 异质结中, 电子通常从 ZnO 流向 p 型材料, 空穴流向 ZnO, 直到建立局部异质结平衡[11] [12] [13]。因此, ZnO 纳米颗粒中自由电子数量减少, 电阻升高从而提高了气敏性能。有研究表明通过负载 p 型还原氧化石墨烯显著提高了 ZnO 对二氧化氮的气敏性能[14]。那么, p 型材料的加入是否是一种增强 ZnO 纳米材料气敏能力的可行途径, 仍然值得探索。在 p 型金属氧化物中, Co₃O₄ 表现出良好的 O₂ 吸附能力和良好的催化效果[15], 并且这两个特点都有利于传感应用。虽然 Co₃O₄/ZnO 基的传感器已被报道[16] [17] [18]。但是根据我们的了解, Co₃O₄/ZnO 纳米复合材料的三乙胺传感性能从未被检测过。

三乙胺是一种无色透明、挥发性的有机化合物, 对眼睛和皮肤造成化学灼伤, 对呼吸道有强烈的刺激作用, 吸入人体后容易发生肺水肿或死亡[19]。因此, 三乙胺的准确检测非常重要。目前检测三乙胺的主要方法有气相色谱法[20] [21]、分光光度法[22]和比色法[23]。但上述检测方法价格昂贵, 技术复杂, 无法实现对三乙胺的实时监测。因此, 高效、快速、准确地检测低浓度三乙胺对工业安全、环境保护和人类健康有着非常重要的作用。

本文研究了 Co₃O₄/ZnO 纳米复合材料和纯 ZnO 纳米颗粒的各项气敏性能参数。发现 Co₃O₄/ZnO 纳米复合材料对三乙胺气体有较高的灵敏度, 同时, 我们也探索了其检出限、响应恢复特性、重复性和长期稳定性。

2. 实验部分

实验过程中使用的试剂有尿素(分析纯)、六水合硝酸锌(分析纯)、四水合乙酸钴(分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)和无水乙醇(99.7%), 以上试剂均购买于 Sigma Aldrich。左旋谷氨酸(99%)、乙二醇(分析纯)

购于国药试剂。

2.1. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的制备

将乙二醇和去离子水进行等体积混合后搅拌 10 min, 形成混合溶液, 然后称取 1 mMol 六水合硝酸锌, 1 g 聚乙烯吡咯烷酮和 1 g 左旋谷氨酸, 依次加入到乙二醇和去离子水的混合溶液中, 高速搅拌 10 min, 随后称取 4 mMol 尿素溶入上述混合溶液中, 再将溶液分成四份; 再将一定摩尔的四水合乙酸钴(0 mMol, 0.01 mMol, 0.03 mMol, 0.05 mMol)分别加入到上述混合溶液中, 高速搅拌 30 min; 将获得的四份溶液分别转入 100 mL 有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 180℃下反应 12 h, 反应结束后, 冷却至室温, 将沉淀用去离子水 and 无水乙醇分别洗涤 3 次, 80℃下真空干燥 24 h, 最后, 在 600℃保温 2 h, 升温速率 5℃/min。得到的样品分别记为 ZC-11, ZC-12, ZC-13 和 ZC-14。

2.2. 气体传感器的表征与测试

样品的物相是通过 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司, DX-2000X, 铜靶材, 波长为 0.154184 nm)进行表征。采用冷场发射扫描电子显微镜(Leo 1530 VP)对样品的微观形貌进行观察和分析。气体敏感性测试利用 CGS-8 型智能气敏分析仪(北京艾立特科技有限公司)完成测试。取适量 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 粉体加入 2 滴二次蒸馏水进行研磨, 直至涂料粘度合适, 再将涂料涂覆于旁氏气敏元件的陶瓷管表面。室温下阴干 48 h 后, 在气敏老化台上 150℃老化 240 h, 330℃老化 3 h, 即完成 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 气敏元件的制作。

气敏元件的灵敏度 S 定义:

$$S = R_a/R_g$$

其中: R_a (Ω)表示元件在空气中的阻值, R_g (Ω)表示元件在目标气体中的阻值。响应恢复时间是元件暴露在空气和目标气体中电阻值的变化是总体电阻值变化的 90%所需要的时间。

3. 结果与讨论

3.1. 结构和形貌

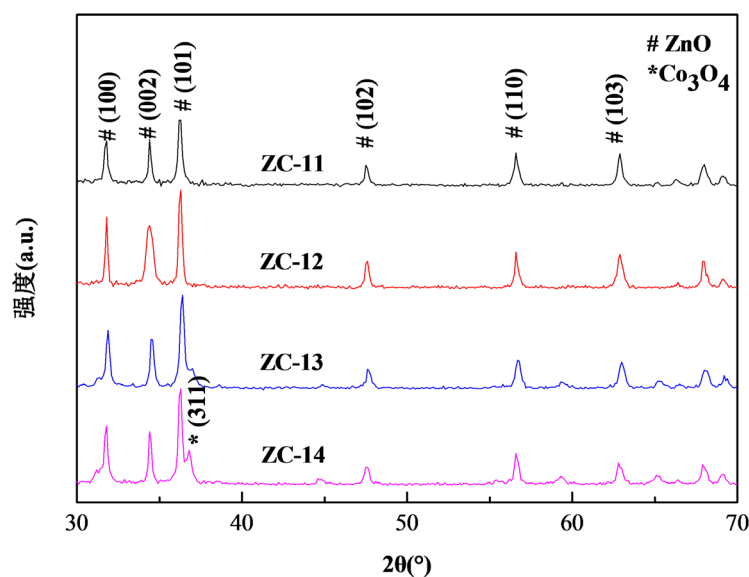


Figure 1. XRD patterns of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ composites

图 1. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料的 XRD 谱图

图 1 是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料的 XRD 谱图。我们发现这四个样品在 2θ 处的特征峰约为 32.0° , 34.7° , 36.5° , 47.6° , 56.6° 和 62.9° , 这些衍射峰与 $\text{ZnO}(100)$, (002) , (101) , (102) 和 (103) 晶面分别相对应(PDF#JCPDS 36-1451) [24]。ZnO 的特征衍射峰的位置没有改变, 表明没有原子进入晶格。由于样品 ZC-14 中 Co_3O_4 的含量相对较高, 所以检测到了 Co_3O_4 的衍射峰。在 2θ 为 36.8° 的位置出现了明显的衍射峰, 这个衍射峰对应 Co_3O_4 的 (311) 晶面(PDF#JCPDS 42-1467) [25]。这些结果表明, 与 Co_3O_4 复合后, 原来的 ZnO 晶型没有发生改变。同时, 复合后样品的衍射峰强度降低, 说明 Co_3O_4 的复合降低了 ZnO 的晶粒度, 成功阻碍了主相 ZnO 晶粒的长大。

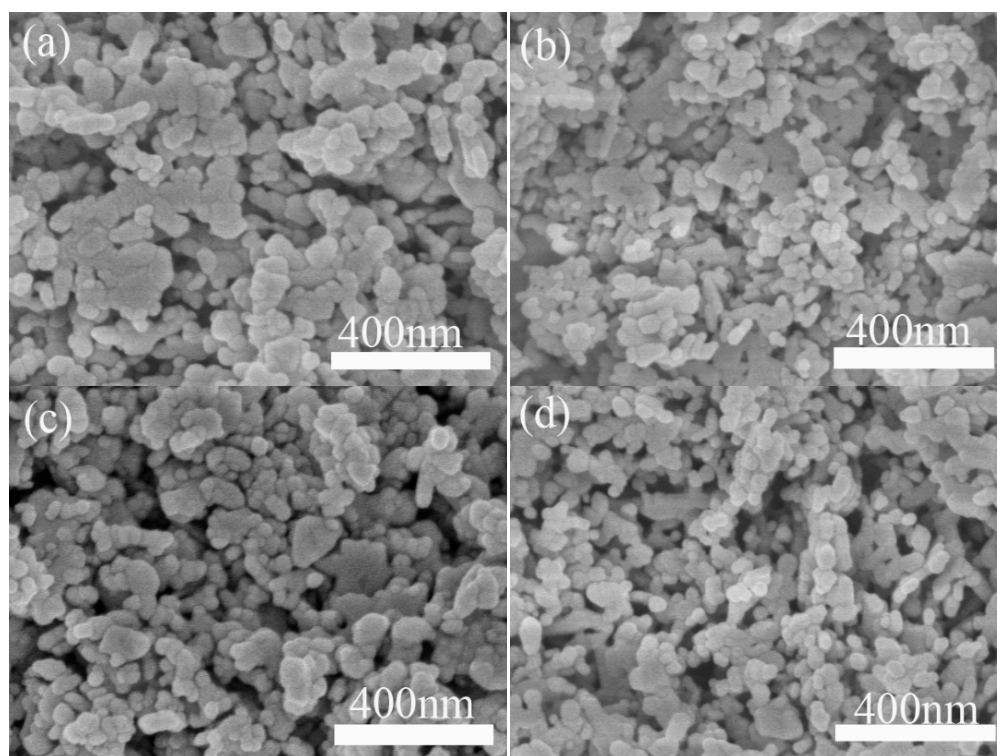


Figure 2. SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ composites: ZC-11 (a), ZC-12 (b), ZC-13 (c) and ZC-14 (d)

图 2. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料 SEM 照片: ZC-11 (a), ZC-12 (b), ZC-13 (c) 和 ZC-14 (d)

图 2 是利用 SEM 观察到的复合材料的微结构和形貌。从扫描电镜的照片中发现, 纯的 ZnO 粉体是片状的, 且团聚现象明显。与纯的 ZnO 相比, 与 Co_3O_4 复合后的 ZnO 逐渐出现纳米颗粒状形貌。从 ZC-12 到 ZC-14, 纳米颗粒逐渐增多, 片状结构逐渐减少, 且颗粒的尺寸也在逐渐变小, 同时, 团聚情况也得到改善。因此, Co_3O_4 的复合不仅阻止了 ZnO 晶粒的生长, 和 XRD 表征结果相同, 同时也减少了样品的团聚现象。

3.2. 气敏性能测试

如图 3(a)所示, 在系列工作温度下, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料对 50 ppm 三乙胺的灵敏度随着温度的升高出现先变大后变小的现象。在 240°C 时 ZC-14 的灵敏度达到最高值, 所以最佳工作温度是 240°C , 其他样品的灵敏度随温度的变化规律与 ZC-14 相似, 说明 ZC 系列传感器有相似的氧化还原反应过程。由此可以看出, Co_3O_4 的复合并没有降低传感器的最佳工作温度, 但是对三乙胺的灵敏度却显著提高, 240°C 时 ZC-14 的灵敏度是纯 ZnO 样品的 4 倍。

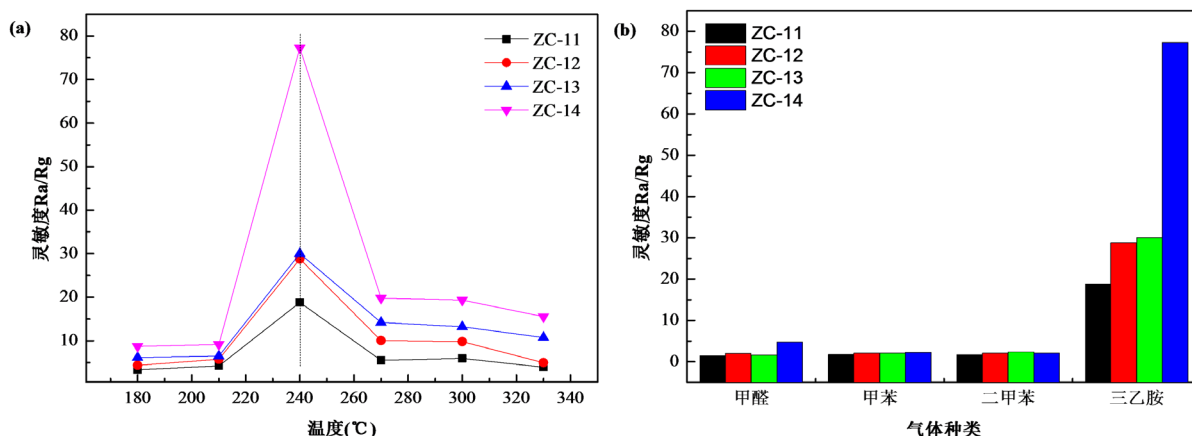


Figure 3. (a) Gas sensitivity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ composites to 50 ppm triethylamine at series of working temperatures; (b) Sensitivity of samples to 50 ppm different gases at 240°C

图 3. (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料对 50 ppm 三乙胺在系列工作温度下的灵敏度; (b) 在 240°C 对 50 ppm 不同气体的灵敏度

图 3(b)是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料的传感器在 240°C 下对 50 ppm 甲醛, 甲苯, 二甲苯和三乙胺的选择性。可以看出, 与甲醛, 甲苯和二甲苯相比, 所有传感器对 50 ppm 三乙胺的选择性都较好。ZC-14 对三乙胺的灵敏度最大, 说明当 Co_3O_4 的复合量是 5% 时, 对三乙胺更敏感、选择性更好。因此, 项目组将在 240°C 下, 将三乙胺作为测试气体, 进一步探索 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的各项气敏性能。

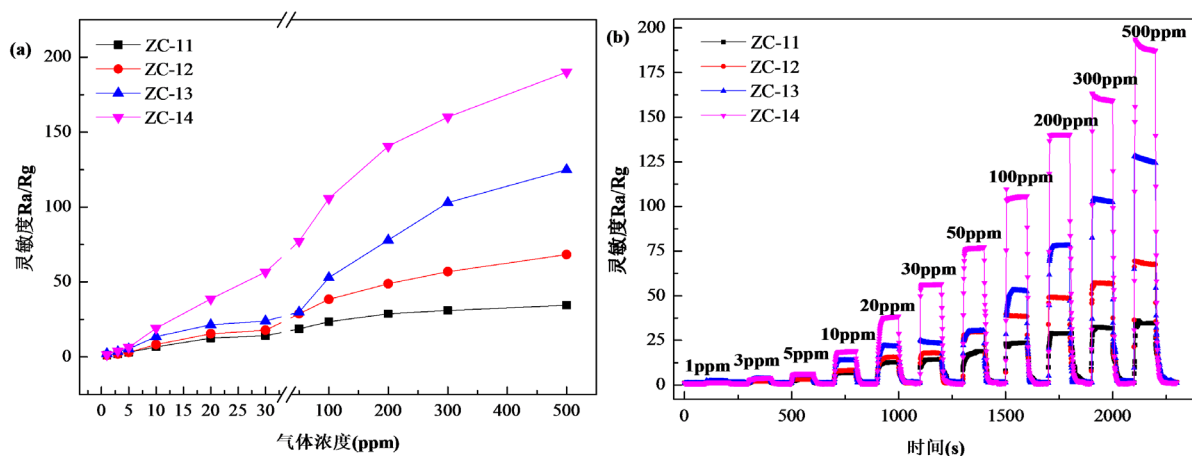


Figure 4. (a) Response and (b) the response-recovery graph of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ composites at different concentrations of triethylamine at 240°C

图 4. 240°C 时, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料在不同浓度的三乙胺中的灵敏度(a)和响应恢复(b)情况

由图 4 看出, 所有样品传感器的灵敏度均随着三乙胺气体浓度的增加而增加。从图(a)中可以看出, 当三乙胺的浓度高于 300 ppm 时, 灵敏度增加缓慢并趋于饱和。这可能是由于样品表面吸附的氧负离子的数量有限所导致的。四种传感器对三乙胺的响应顺序为 $\text{ZC-14} > \text{ZC-13} > \text{ZC-12} > \text{ZC-11}$, 是根据 Co_3O_4 负载量的减少而降低的, 这说明 Co_3O_4 的负载量是影响三乙胺灵敏度的决定性因素。为了观察 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料的响应-恢复情况, 在最佳工作温度下, 测量了 ZC 系列样品的传感器分别对 1、3、5、10、20、30、50、100、200、300 和 500 ppm 三乙胺气体的灵敏度曲线, 结果发现, 随着三乙胺气体浓度的升高, 传感器的灵敏度逐渐变大, 且响应恢复情况良好。进而证明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 系列样品对三乙胺具有良好气敏性能。

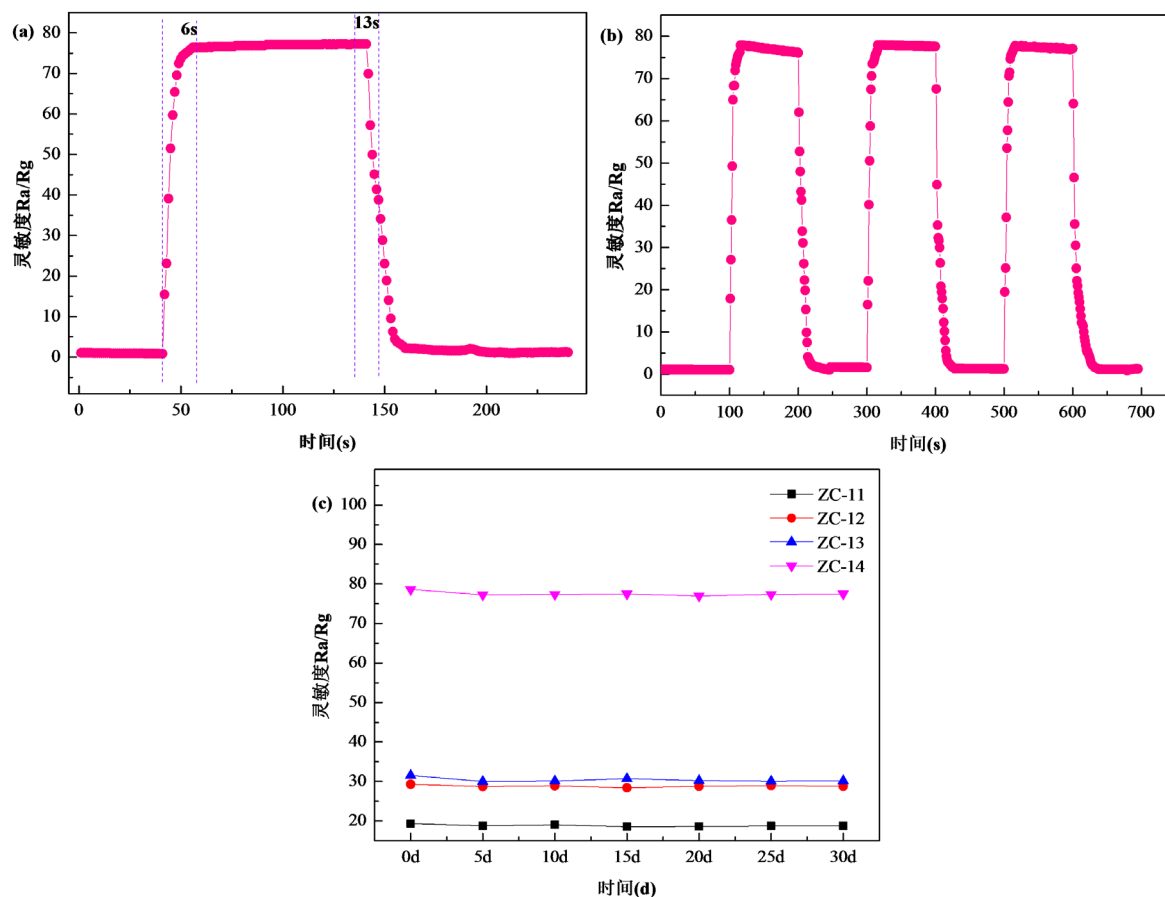


Figure 5. The response-recovery time (a) and repeatability (b) of the ZC-14 sensor, and the stability of the ZC series of sensors for 30 days (c) to 50ppm triethylamine gas at 240°C

图 5. 在 240°C 50 ppm 三乙胺气体中, ZC-14 传感器的响应恢复时间(a)和重复性(b), ZC 系列传感器的 30 天稳定性测试(c)

响应恢复时间和重复性是气敏性能的另外两个特性, ZC-14 在 240°C 50 ppm 三乙胺气体中具有能够快速响应(6 s)和恢复(13 s)的特性(图 5(a)), 这对于气敏传感材料的应用是至关重要的。为了验证传感器的重复性, 我们做了三个循环测试(图 5(b)), 测试环境均是在 240°C 50 ppm 三乙胺气体中。从测试结果可以看出, 传感器表现出了基本相同的传感性能, 证明了 ZC-14 传感器优越的重复性。气体传感器的长期稳定性是验证其性能的另一个关键因素。我们记录了 30 天内在 240°C 条件下, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 系列样品传感器在 50 ppm 三乙胺气体中的 7 个不同时间的灵敏度, 如图 5(c)所示。结果表明, 系列传感器的灵敏度在这段时间是一致的, 波动很小, 由此可见, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 系列样品传感器具有良好的长期稳定性。综上, 这些数据明确地验证了 ZC-14 是一种非常有潜力的三乙胺气体传感材料。

3.3. 气敏机理

可能的气敏反应机理是, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 系列样品传感器暴露在空气中时, ZC 样品的表面吸附氧分子, 并在样品导带捕获电子, 形成电荷层, 使耗尽层加宽, 导致材料的电阻提高。当气敏传感器暴露在还原性气体三乙胺中时, 化学吸附的氧(O^{2-} , O_2^- , O^-)作为电子的受体[26] [27] [28], 氧化三乙胺, 释放大电子, 电子回到 ZC 样品中, 电子损耗减少电阻下降。ZC-14 传感器的气敏性能最佳, 这主要是材料颗粒尺寸变小, 表面积增大所致[29] [30] [31]。系列样品中 Co_3O_4 含量越高, 对氧分子和目标气体的吸附能

力越强,从而产生的活性反应位点越多,表现出的灵敏度越高。

4. 结论

综上所述,通过负载 Co_3O_4 成功地合成了对三乙胺响应灵敏的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料。这种材料在以往报道中并不多见。尤其是 ZC-14 样品具有优良的灵敏度和选择性,良好的重复性和长期稳定性,以及快速响应和恢复的特性。通过比较我们发现,复合后的样品性能远远高于 ZnO 单一组分的样品,为 ZnO 基纳米复合材料作为高效三乙胺传感器提供了可能。

致 谢

感谢中国民航大学大学生创新创业训练计划项目(项目编号:202010059065)对本文的支持。

参考文献

- [1] 于子洋. 氧化锌和碳量子点基复合材料的制备及其气敏性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [2] 陶国清, 程知萱, 张丹, 徐甲强. 双金属 MOF 衍生的 Co 掺杂氧化锌多孔材料制备及其气敏性能[J]. 功能材料, 2020, 51(9): 9185-9192.
- [3] Cheng, I.K., Lin, C.Y. and Pan, F.M. (2021) Gas Sensing Behavior of ZnO toward H_2 at Temperatures below 300°C and Its Dependence on Humidity and Pt-Decoration. *Applied Surface Science*, **541**, Article ID: 148551. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148551>
- [4] Kathwate, L.H., Umadevi, G., Kulal, P.M., Nagaraju, P., Dubal, D.P., Nanjundan, A.K. and Mote, V.D. (2020) Ammonia Gas Sensing Properties of Al Doped ZnO Thin Films. *Sensors and Actuators A: Physical*, **313**, Article ID: 112193. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112193>
- [5] Nguyen, T.T.D., Dao, D.V., Kim, D.S., Lee, H.J., Oh, S.Y., Lee, I.H. and Yu, Y.T. (2020) Effect of Core and Surface Area toward Hydrogen Gas Sensing Performance Using Pd@ ZnO Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **587**, 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.017>
- [6] Ani, A., Poornesh, P., Nagaraja, K.K., Kolesnikov, E., Shchetinin, I.V., Antony, A., Kulkarni, S.D., Sanjeev, G., Petwal, V.C., Verma, V.P. and Dwivedi, J. (2020) Tuning of CO Gas Sensing Performance of Spray Pyrolyzed ZnO Thin Films by Electron Beam Irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **119**, Article ID: 105249. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105249>
- [7] Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E.N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M. and Awasthi, K. (2019) Gas Sensing Properties of ZnO Nanostructures (Flowers/Rods) Synthesized by Hydrothermal Method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **292**, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.083>
- [8] Cao, P., Yang, Z., Navale, S.T., Han, S., Liu, X., Liu, W., Lu, Y., Stadler, F.J. and Zhu, D. (2019) Ethanol Sensing Behavior of Pd-Nanoparticles Decorated ZnO -Nanorod Based Chemiresistive Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **298**, Article ID: 126850. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126850>
- [9] Xue, X.T., Zhu, L.Y., Yuan, K.P., Zeng, C., Li, X.X., Ma, H.P., Lu, H.L. and Zhang, D.W. (2020) ZnO Branched p- Cu_xO @n- ZnO Heterojunction Nanowires for Improving Acetone Gas Sensing Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **324**, Article ID: 128729. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128729>
- [10] Tsai, Y.S., Chou, T.W., Xu, C.Y., Huang, W.C., Lin, C.F., Wu, Y. S., Lin, Y.S. and Chen, H. (2019) ZnO/ZnS Core-Shell Nanostructures for Hydrogen Gas Sensing Performances. *Ceramics International*, **45**, 17751-17757. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.345>
- [11] Runa, A., Zhang, X., Wen, G., Zhang, B., Fu, W. and Yang, H. (2018) Actinomorphic Flower-Like n- $\text{ZnO}/\text{p-ZnFe}_2\text{O}_4$ Composite and Its Improved NO_2 Gas-Sensing Property. *Materials Letters*, **225**, 73-76. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.087>
- [12] Zhao, S., Shen, Y., Hao, F., Kang, C., Cui, B., Wei, D. and Meng, F. (2021) P-n Junctions Based on CuO -Decorated ZnO Nanowires for Ethanol Sensing Application. *Applied Surface Science*, **538**, Article ID: 148140. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148140>
- [13] Qin, C., Wang, Y., Gong, Y., Zhang, Z., and Cao, J. (2019) CuO-ZnO Hetero-Junctions Decorated Graphitic Carbon Nitride Hybrid Nanocomposite: Hydrothermal Synthesis and Ethanol Gas Sensing Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **770**, 972-980. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.205>
- [14] Lee, H.Y., Heish, Y.C. and Lee, C.T. (2019) High Sensitivity Detection of Nitrogen Oxide Gas at Room Temperature Using Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Sensing Membrane. *Journal of Alloys and Compounds*, **773**, 950-954.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.290>
- [15] Chinh, N.D., Hung, N.M., Majumder, S., Kim, C. and Kim, D. (2021) Hole-Supply-Rate-Controlled Methanol-Gas-Sensing Reaction over P-Type Co_3O_4 /Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **326**, Article ID: 128956. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128956>
 - [16] Qi, L., Zhong, C., Deng, Z., Dai, T., Chang, J., Wang, S., Fang, X. and Meng, G. (2020) Bacterial Cellulose Templated $\text{p-Co}_3\text{O}_4/\text{n-ZnO}$ Nanocomposite with Excellent VOCs Response Performance. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **33**, 477-484. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp2003038>
 - [17] Nie, S., Dastan, D., Li, J., Zhou, W.D., Wu, S.S. Zhou, Y.W. and Yin, X.T. (2021) Gas-Sensing Selectivity of $\text{n-ZnO/p-Co}_3\text{O}_4$ Sensors for Homogeneous Reducing Gas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **150**, Article ID: 109864. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109864>
 - [18] Li, Y., Li, K., Luo, Y., Liu, B. Wang, H., Gao, L. and Duan, G. (2020) Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Nano-Heterojunctions by One-Off Processing ZIF-8@ZIF-67 and Their Gas-Sensing Performances for trimethylamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **308**, Article ID: 127657. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127657>
 - [19] Yun, P.D., Ma, S.Y., Xu, X.L., Wang, S.Y., Han, T., Sheng, H., Pei, S.T. and Yang, T.T. (2021) Excellent Triethylamine Sensor with Ultra-Fast Response and Recovery Time Based on Bulk Bi_2WO_6 Material. *Materials Letters*, **285**, 129162. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129162>
 - [20] 王瑞, 王雪, 张琦琦, 翁咪娜. 硅胶管吸附-顶空/气相色谱法测定环境空气和废气中的一乙胺、二乙胺及三乙胺含量[J]. 浙江化工, 2021, 52(2): 44-48+51.
 - [21] 薛峰峰, 赵凯, 苑洪忠, 付佳, 赵子楠. 气相色谱法测定他达拉非原料药中甲胺与三乙胺的残留量[J]. 华西药理学杂志, 2020, 35(3): 300-302.
 - [22] 段小燕, 吐拉别克·吐逊江, 施玉格, 管雪丽. 荧光分光光度法测定土壤中石油类[J]. 干旱环境监测, 2021, 35(1): 28-32.
 - [23] 张玉华, 季昌晋. 比色法测定废水中三乙胺[J]. 安徽化工, 1982(3): 35-37.
 - [24] Islam, M., Srivastava, A.K., Basavaraja, B.M. and Sharma, A. (2021) "Nano-on-Micro" Approach Enables Synthesis of ZnO Nano-Cactus for Gas Sensing Applications. *Sensors International*, **2**, Article ID: 100084. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100084>
 - [25] Cao, J. Zhang, N., Wang, S. and Zhang, H. (2020) Electronic Structure-Dependent Formaldehyde Gas Sensing Performance of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ Core/Shell Hierarchical Heterostructure Sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **577**, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.028>
 - [26] Pei, S., Ma, S., Xu, X., Almamoun, O., Ma, Y. and Xu, X. (2021) Exploring Gas-Sensing Characteristics of $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ with Controlling the Morphology of BiVO_4 by Adjusting pH of Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, **859**, Article ID: 158400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158400>
 - [27] Zhang, J., Jia, X., Lian, D., Yang, J., Wang, S., Li, Y. and Song, H. (2021) Enhanced Selective Acetone Gas Sensing Performance by Fabricating $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ Concave Microcube. *Applied Surface Science*, **542**, Article ID: 148555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148555>
 - [28] Kim, J.H., Kim, J.Y., Mirzaei, A., Kim, H.W. and Kim, S.S. (2021) Synergistic Effects of SnO_2 and Au Nanoparticles Decorated on WS_2 Nanosheets for Flexible, Room-Temperature CO Gas Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **332**, Article ID: 129493. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129493>
 - [29] Zhao, Y., Yuan, X., Sun, Y., Wang, Q., Xia, X. and Tang, B. (2020) Facile Synthesis of Tortoise Shell-Like Porous NiCo_2O_4 Nanoplate with Promising Triethylamine Gas Sensing Properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **323**, Article ID: 128663. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128663>
 - [30] Wang, B.J., Ma, S.Y., Pei, S.T., Xu, X.L., Cao, P.F., Zhang, J.L., Zhang, R., Xu, X.H. and Han, T. (2020) High Specific Surface Area SnO_2 Prepared by Calcining Sn-MOFs and Their Formaldehyde-Sensing Characteristics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **321**, Article ID: 128560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128560>
 - [31] Lian, X., Li, Y., Tong, X., Zou, Y., Liu, X., An, D. and Wang, Q. (2017) Synthesis of Ce-Doped SnO_2 Nanoparticles and Their Acetone Gas Sensing Properties. *Applied Surface Science*, **407**, 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.228>