

## 基于VOCs传感器敏感材料的研究进展

林秉群 赵国敏 潘明珠

### Research progress of sensing materials for VOCs detection

LIN Bingqun, ZHAO Guomin, PAN Mingzhu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210714.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 汉麻纤维表面改性对其增强聚丙烯复合材料性能及挥发性有机化合物释放影响

Effect of hemp fiber modification on the properties and volatile organic compounds emission of its reinforced polypropylene composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 804–814 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.002>

#### 几种改性剂对稻草纤维/ABS复合材料挥发性有机化合物释放的影响

Effect of volatile organic compounds release from straw/ABS composites by several different kinds of modifiers

复合材料学报. 2019, 36(1): 96–103 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180411.003>

#### 基于相移光纤光栅传感器的碳纤维增强树脂复合材料基体裂纹超声探伤

Ultrasonic damage detection of matrix cracks in carbon fiber reinforced polymer composites using phase-shifted fiber Bragg grating sensor

复合材料学报. 2020, 37(1): 113–120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190403.001>

#### 基于阵列传感器的复合材料结构损伤MUSIC成像方法

A damage imaging method based on MUSIC algorithm of linear sensor array for composite structure

复合材料学报. 2017, 34(2): 456–462 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160616.003>

#### 基于气体基压电复合材料的线聚焦空耦超声传感器研制与应用

Design and application of line-focus air-coupled ultrasonic transducer based on air-based piezoelectric composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 653–660 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.008>

#### 基于压电传感器的树脂基复合材料固化过程监测

Piezoelectric transducers based curing monitoring of resin matrix composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2776–2781 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200311.003>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210714.001

# 基于 VOCs 传感器敏感材料的研究进展

林秉群, 赵国敏, 潘明珠\*

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)



分享本文

**摘要:** 挥发性有机化合物 (Volatile organic compounds, VOCs) 检测是环境治理的重要环节, 而开发快速、灵敏的检测系统仍然面临挑战。基于智能系统的 VOCs 传感器能够实时监测空气中污染物浓度, 从而严格把控排放标准, 减小 VOCs 对环境和健康的影响。通过调控材料及构筑方法能够制成适用于识别和快速捕获 VOCs 的敏感元件, 从而获得传感性能优越、安全可靠的气敏传感器。本文以敏感机制为出发点, 介绍了聚合物、金属氧化物、复合材料及新材料作为敏感膜的研究进展, 重点讨论了 VOCs 与敏感膜的相互作用机制。基于此, 分析了提高 VOCs 检出浓度和响应速度的构筑方法。最后, 展望了基于光学效应的光致发光型和手性向列型敏感膜材料在 VOCs 智能检测领域的前景和面临的挑战。

**关键词:** 挥发性有机化合物; 气敏传感器; 气敏传感材料; 敏感机制; 复合材料

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)02-0478-11

## Research progress of sensing materials for VOCs detection

LIN Bingqun, ZHAO Guomin, PAN Mingzhu\*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Monitoring the volatile organic compounds (VOCs) is an important part in the environmental governance. However, it is still a great challenge to develop rapid and high-sensitive detecting system for VOCs detection. The VOCs sensor based on sensing materials can achieve the real-time monitoring of the concentration of pollutants in the air. Therefore, the emission standard of VOCs can be adjusted to reduce the harm of VOCs to human body and environment. Sensitive elements with the performance of repaid identification and capture of VOCs, can be accomplished by controlling materials and methods. And hence the gas sensor with superior sensitivity, safety and reliability can be obtained. This paper extensively reviewed the research progress of VOCs-sensing films prepared with the materials of polymers, metallic oxides, composites and novel materials, focusing the attention on the mechanisms of interaction between VOCs and sensing membranes. Furthermore, the construction strategies of sensing materials for improving the sensitivity and detection limit for VOCs detection were discussed. Finally, the prospects and challenges of sensing films with optical effect (e.g. photoluminescent and chiral nematic sensitive films) on the VOCs detection were indicated.

**Keywords:** volatile organic compounds; gas sensors; gas sensitive materials; sensing technology; composite

21 世纪以来, 人类迈入了环境治理和可持续发展生态文明的新时期<sup>[1]</sup>。随着各个国家关于大气环境法律日益增多, 人们对空气质量的关注逐步提高, 大气污染与空气质量备受国内外关注。其中, 挥发性有机化合物 (Volatile organic compounds,

VOCs) 是指熔点低于室温, 沸点在 50~260℃ 的挥发性有机物质。作为引发化学烟雾、灰霾的细颗粒物及引发臭氧的重要前体物<sup>[2]</sup>, VOCs 治理刻不容缓, 而检测作为治理的重要基础, 一直以来都是研究热点和难点。近年来, 随着物联网技术和

收稿日期: 2021-05-27; 修回日期: 2021-06-30; 录用日期: 2021-07-05; 网络首发时间: 2021-07-14 11:33:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210714.001>

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20201384)

通信作者: 潘明珠, 博士, 教授, 主要研究方向为生物基复合材料 E-mail: [mzpan@njfu.edu.cn](mailto:mzpan@njfu.edu.cn)

引用格式: 林秉群, 赵国敏, 潘明珠. 基于 VOCs 传感器敏感材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 478-488.

LIN Bingqun, ZHAO Guomin, PAN Mingzhu. Research progress of sensing materials for VOCs detection [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 478-488(in Chinese).

传感器的发展,具有实时、灵敏、远程监测功能的 VOCs 智能传感器受到了积极关注。

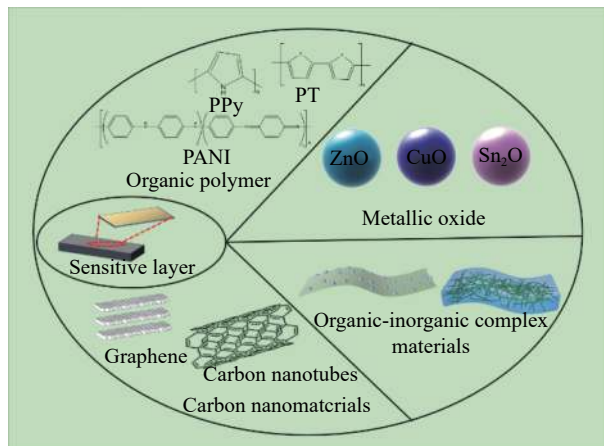
VOCs 智能传感器主要由传感元件、敏感材料、数据采集系统组成<sup>[3]</sup>。作为 VOCs 传感器的核心元件,敏感材料对传感器的传感性能、稳定性及使用寿命产生重要影响。目前,常用于 VOCs 敏感材料如有机聚合物<sup>[4]</sup>、金属氧化物<sup>[5]</sup>、无机纳米材料<sup>[6]</sup>及复合材料<sup>[7]</sup>等。此外,研究人员发现通过对敏感材料的物理参数,如厚度、均匀性、表面粗糙度及基体附着能力等<sup>[8]</sup>进行调控可以提高灵敏度。这使敏感材料及响应机制的研究成为人们关注和研发的热点。

本文基于 VOCs 传感器的传感原理,概述了不同原理敏感材料的制备方法 & 传感指标,重点分析了敏感材料与 VOCs 的相互作用机制,并展望了敏感材料,特别是光学效应敏感材料在 VOCs 传感器应用领域潜力和面临的挑战。

## 1 吸附效应敏感材料

将对 VOCs 具有特异性吸附的材料涂覆在压电晶体表面,通过物理/化学吸附目标气体,使质量发生改变,进而引起压电晶体振荡参数变化,实现对目标气体的检测<sup>[9]</sup>。基于此原理开发的石英晶体微天平 (Quartz crystal microbalance sensor, QCM) 传感器是目前研究最成熟的 VOCs 传感器。基于吸附效应的敏感材料如:有机聚合物、碳纳米材料、有机-无机复合材料及金属氧化物<sup>[10]</sup>,如图 1 所示<sup>[11]</sup>。

(1) 有机聚合物:有机聚合物具有不同的官能团结构,能对一种或几种气体产生吸附。常见有:



PT—Polythiophene; PANI—Polyaniline; PPy—Polypyrrole

图 1 常见的基于吸附效应的敏感材料<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Common sensitive materials based on adsorption effects<sup>[11]</sup>

聚吡咯 (Polypyrrole, PPy)<sup>[12]</sup>、聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 和聚噻吩 (Polythiophene, PT) 及其衍生物<sup>[13]</sup>。此类材料往往依靠静电作用吸附 VOCs,也有部分材料通过官能化对特定 VOCs 进行化学吸附以提高选择性。Zaher 等<sup>[14]</sup>首先对 PANI 掺杂芳环、烷基链和磺酰基,进一步在 QCM 表面构建 PANI 翡翠盐薄膜。该薄膜对苯和二甲苯表现出优异的选择性,通过范德华力和静电相互作用对二甲苯实现物理吸附和诱导快速恢复。测试表明,对二甲苯的检出限低至 13.03 mg/m<sup>3</sup>,能够满足空气质量中对二甲苯浓度的检测标准,并且能够在 180 s/60 s 内完成响应和回复。随后, Wang 等<sup>[15]</sup>制备了二氨基二苯砜尿素有机干凝胶,利用胺基与醛基之间的席夫碱反应(图 2(a)所示)成功实现了甲醛的检测,检测极限低于 1.23 mg/m<sup>3</sup>。此外,疏水性二苯砜基团使敏感膜的耐湿性能得到提高。Temel<sup>[16]</sup>设计合成了一种新型的氨基吗啉席夫碱功能化杯[4]芳烃笼,同样可用于选择性检测甲醛。结果表明,杯芳烃衍生物的环状结构、氢键能力及良好的预组装性能在甲醛检测应用中发挥重要作用。

(2) 碳纳米材料:以石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维<sup>[17]</sup>为代表。此类材料具有极大的比表面积和良好的力学性能,有助于提高传感器气敏性能,得到了研究人员的青睐。Quang 等<sup>[18]</sup>利用化学气相沉积制备出涂覆石墨烯的 QCM 传感器,成功实现各种浓度丁醇、异丙醇、丙酮和乙醇的检测。这是由于石墨烯具有与单壁碳纳米管相似的结构,在表面缺陷位点周围具有许多悬空键缺陷。当暴露于目标气体(羧酸或醇)时,该缺陷可与吸附质产生氢键结合<sup>[19]</sup>,从而引起传感器表面质量变化。Pauly 等<sup>[20]</sup>通过使用酞菁和卟啉衍生物的非共价官能化改性碳纳米管,通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用,  $\pi$ -烷基相互作用和烷基相互作用(如果它们以协同方式共同起作用)之和(如图 2(b)所示)。增强其与轻质芳烃之间的相互作用力,用于轻质芳烃的检测。

(3) 有机-无机复合材料:有机材料因自身性质存在热稳定性差、选择性差及易受湿度干扰等局限,而无机材料同样存在对 VOCs 分子选择性较弱的局限性。因此,研究人员通过有机、无机材料复合,集成有机材料对目标气体的特异性响应和无机材料的灵敏性,协同提升传感器性能。图 3 为典型的吸附功能复合材料制备过程。何应

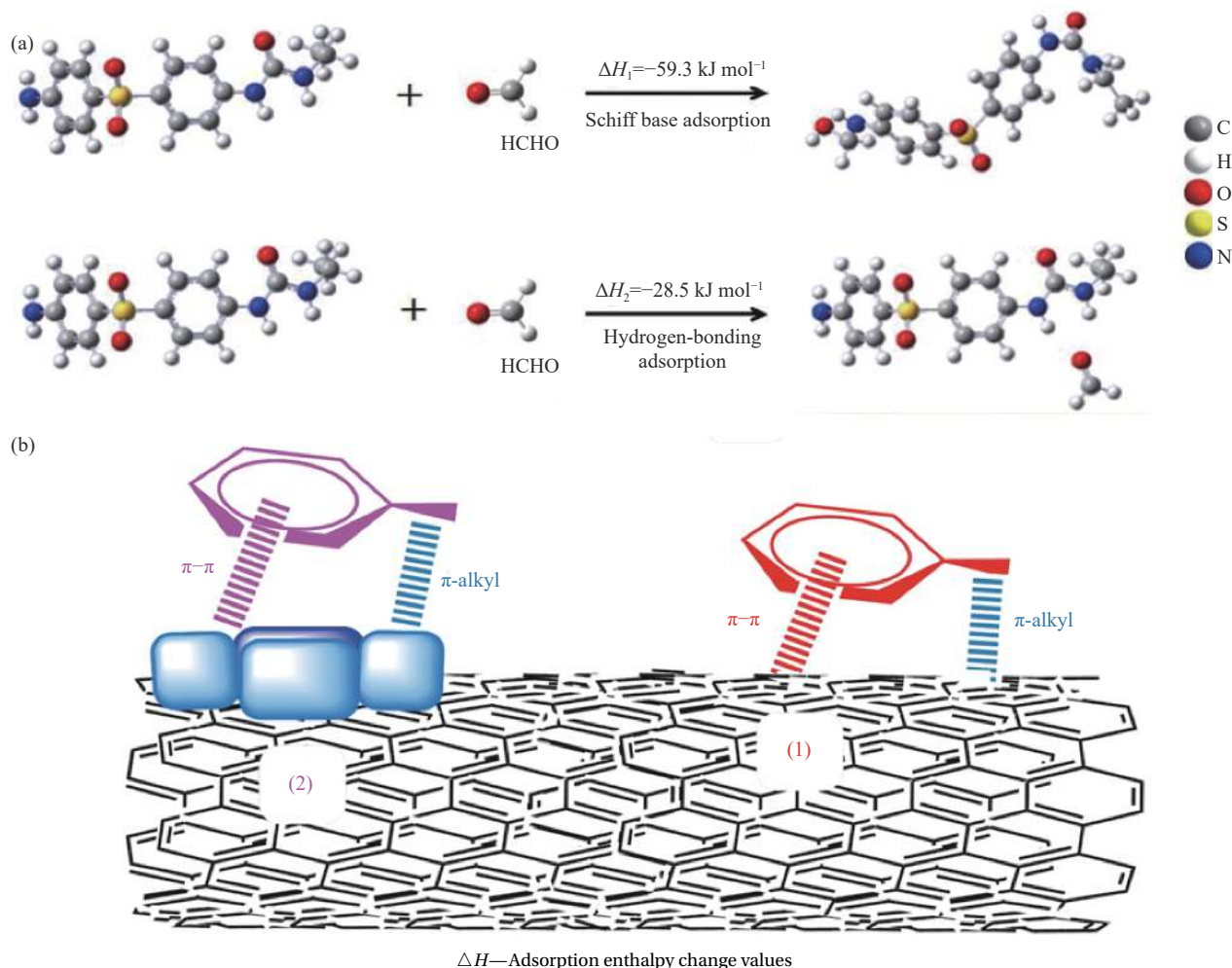


图2 吸附挥发性有机化合物 (VOCs) 分子作用示意图: (a) 甲醛分子与干凝胶之间席夫碱吸附和氢键吸附<sup>[15]</sup>; (b) 官能化的碳纳米管表面上芳族 VOCs 的相互作用<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption of volatile organic compounds (VOCs) molecule: (a) Adsorption of Schiff base and hydrogen bond between formaldehyde molecule and xerogel<sup>[15]</sup>; (b) Interaction of aromatic VOCs on functionalized carbon nanotube<sup>[20]</sup>

飞<sup>[21]</sup>采用气喷工艺在 QCM 器件上沉积聚醚酰亚胺 (PEI)-多壁碳纳米管 (MWCNTs)复合薄膜, 由于 PEI 加强了复合薄膜对甲醛的亲合力, MWCNTs 进一步增大复合薄膜的比表面积, 两者协同提高甲醛气体分子的吸附与解吸速率, 使其在 0.74~7.40 mg/m<sup>3</sup> 展现出了良好的线性响应行为和响应/回复速率, 显著优于 PEI、MWCNTs 单一材料所制得敏感膜性能。随后, 王俊等<sup>[22]</sup>通过静电层层自组装 PPy-TiO<sub>2</sub> 纳米复合物, 该敏感膜对氨气和三甲胺表现出很高响应灵敏度, 能够在极短的时间内 (约 10~60 s) 对 6.97 mg/m<sup>3</sup> 气体产生准确响应。与此同时, 经过 TiO<sub>2</sub> 复合后的 PPy 薄膜还具有优异的回复性和稳定性, 在室温下保持长期的检测能力。表 1 归纳总结了基于吸附效应 VOCs 传感器的性能。

(4) 金属氧化物: 金属氧化物具有高比表面积和高表面体积比, 有利于气体吸附效率的提高, 同样被当作是 VOCs 敏感材料的理想选择<sup>[31]</sup>。然而, 金属氧化物对气体分子的吸附作用较弱, 且不能选择性吸附目标气体, 因此常与其他材料复合, 以增强材料的灵敏性和选择性。Li 等<sup>[32]</sup>采用真空过滤和原位形成了一种均匀的 ZnO-rGO 薄膜, 该薄膜不仅对乙醇有很高的响应范围, 还能够快速响应 (23 s) 和恢复 (18 s)。Cristian 等<sup>[33]</sup>将 Si/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒嵌入 PEI 中组合成纳米复合材料, 制备出用于制备检测乙醇、甲醇和甲苯的声表面波传感器。其中对甲苯的灵敏度可达到 0.23 Hz/mg, 检测限为 52.00 mg/m<sup>3</sup>。目前, 这类金属氧化物基敏感材料主要应用于基于电负载效应传感器中, 此处不多赘述。

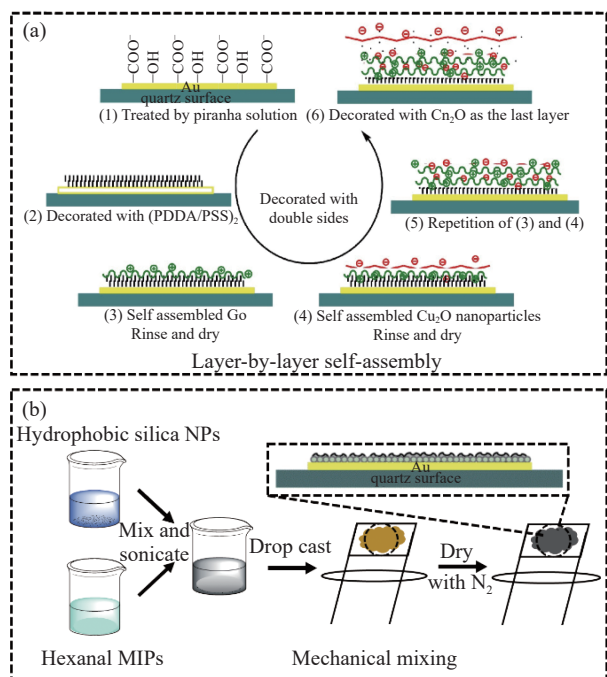


图3 吸附功能复合材料的典型制备流程图:

(a) 层层自组合法; (b) 机械混合法<sup>[23-24]</sup>Fig. 3 Typical preparation flow chart of adsorption functional composites: (a) Layer-by-layer self-assembly; (b) Mechanical mixing<sup>[23-24]</sup>

## 2 电负载效应敏感材料

基于电负载效应的敏感材料在接触目标气体时,电学性能会发生变化,继而可推断目标气体成分、浓度等信息。其中,以电阻型气敏传感器最常见,这类传感器暴露于目标气体后,敏感材料电阻随时发生改变,通过感知这种变化可以获得目标气体的信息。常用电阻比率  $R_a/R_g$  (或  $\Delta R/R_a$ ) 来表示这类传感器的响应值,其绝对值越大代表对目标气体灵敏度越高。

### 2.1 电子导电型材料

电子导电型材料中载流子多数为电子,当暴露在空气中时,氧气会从其中俘获电子并形成  $O^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $O_2^-$  等离子并吸附在材料表面<sup>[34]</sup>。电子的失去使材料表面形成电子耗尽层,晶粒间势垒升高,电学参数上主要表现为电阻升高。将器件转移到含有还原性气体气氛后,还原性气体会与材料表面离子发生氧化还原反应并释放出电子,电子进入耗尽层使耗尽层变薄,势垒降低,材料电阻下降<sup>[35]</sup>;相应的,当材料进入有氧化性气体气氛中时,氧化性气体会近似氧气一样从材料中俘获电子,使耗尽层继续增厚,势垒继续升高,电阻上升。这类电子导电型材料主要为金属氧化物,如  $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$  等。

图4为常见的金属纳米结构制备方法。以金属氧化物为敏感材料的传感器通常应用于检测各种易燃易爆,有毒有害的危险性气体,该类气体的检测浓度通常都在  $mg/m^3$  甚至低至  $\mu g/m^3$  量级,这就对传感器灵敏度提出了更高的要求。以  $SnO_2$  为例,为了提高  $SnO_2$  对气体的吸附能力,常通过多种合成方法来构建不同形貌的金属氧化物,以提高比表面积,为气体提供更多的吸附活性位点。Li等<sup>[5]</sup>使用水热法制备了比表面积为  $64.36 m^2/g$  的  $SnO_2$  微球。当传感器暴露于甲醛时,甲醛气体与吸附的氧离子发生反应并将捕获的电子释放回  $SnO_2$  微球,从而导致更薄的空间电荷层和更低的势垒,使电阻降低(图5(a))。当工作温度为  $200^\circ C$  时,传感器对  $1.23 mg/m^3$  和  $123.00 mg/m^3$  甲醛的响应值分别达到 5.72 和 38.3,其中对  $123.00 mg/m^3$  甲醛更是在 17 s 左右实现响应和 25 s 左右完成恢

表1 基于吸附效应 VOCs 传感器的性能

Table 1 Performance of VOCs sensor based on adsorption effect

Sensitive membrane materials	Sensitive gas	Gas concentration/ ( $mg \cdot m^{-3}$ )	Sensitivity/ ( $Hz \cdot mg^{-1}$ )	Detection limit/ mg	Response time/s	Ref.
Graphene oxide (rGO)	Formaldehyde	0-4.29	11.6	0.07	60	[25]
Polyethylene acetate	Benzene	1597.3-9584.0	0.006	98.39	225	[26]
Chitosan	Ethanol	1.88-69.72	0.21	5.38	15	[27]
rGO/CuO	Trimethylamine	0-12.09	1.96	0.23	20	[23]
ZnO/acetalddehyde molecularly imprinted polymer	Hexanal	8.19-450.61	1.73	1.73	—	[24]
rGO/chitosan	Dimethylamine	24.98-749.50	1.25	4.06	16	[28]
Co/Zn- Zeolite imidazolium salt framework	Benzene	319.47-3194.66	8.01	1.63	—	[29]
MIL-101(Cr)	Formaldehyde	2.47-61.41	1.36	2.18	25	[30]

Note: "—" — No specific values are given in the references.

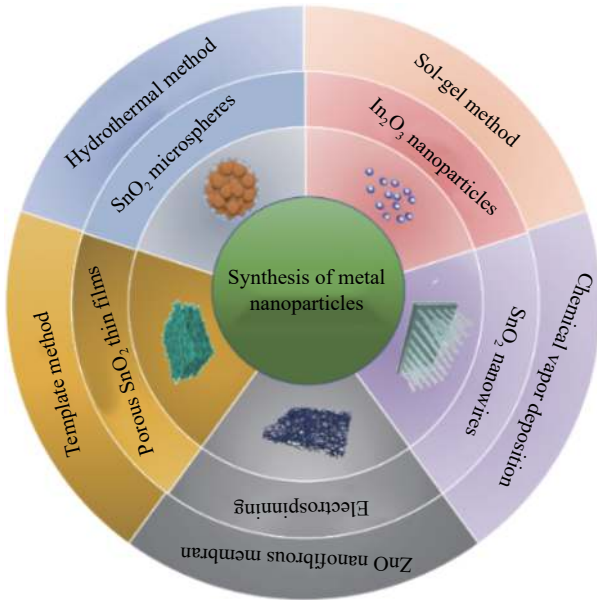


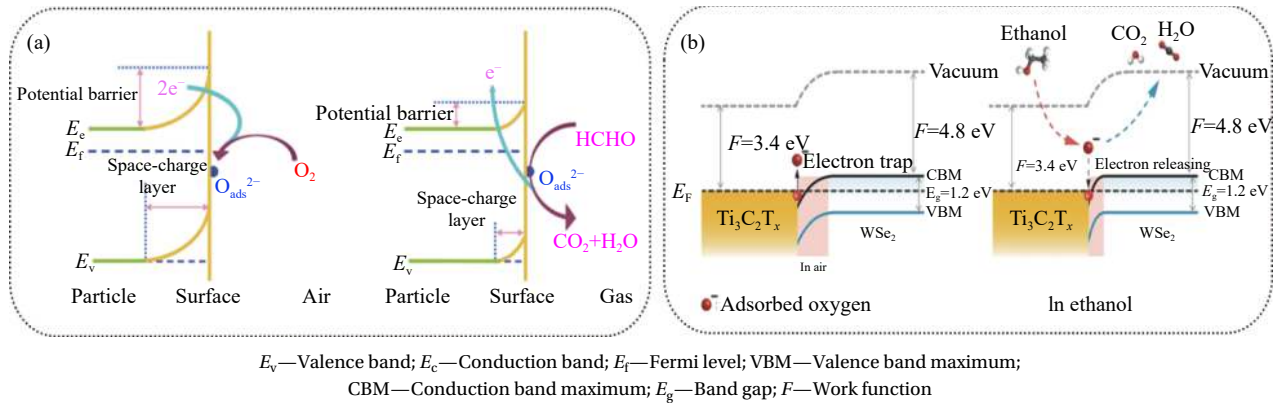
图4 常见的金属纳米结构及制备方法<sup>[5,36]</sup>

Fig. 4 Common metal nanostructures and preparation methods<sup>[5,36]</sup>

复。李娜等<sup>[36]</sup>采用溶剂热法制备得到多孔 SnO<sub>2</sub> 空心球,其直径约为 400 nm。当工作温度为 210℃ 时,对 50 000 mg/m<sup>3</sup> 甲醛的响应值可达到 52.5,响应时间和恢复时间分别为 14 s 和 33 s,最低检测限低至 0.025 mg/m<sup>3</sup>。

此外,研究人员发现通过表面修饰贵金属颗粒、元素掺杂等方法也能够对金属氧化物材料微观结构、表面负载或者晶格缺陷进行调控,带来宏观上灵敏性能的优化。表 2 归纳总结了部分改性金属基 VOCs 传感器的性能。可以看到,此类基于金属氧化物的气敏传感器需要在较高温度才能达到较高的灵敏度,在室温下对气体响应往往达不到检测需求。高温的工作条件不仅增加了系统能耗,也易导致传感器安全性降低和使用寿命变短等问题。

导电聚合物是指具有共轭 π 键的高分子经化



$E_v$ —Valence band;  $E_c$ —Conduction band;  $E_f$ —Fermi level; VBM—Valence band maximum; CBM—Conduction band maximum;  $E_g$ —Band gap;  $F$ —Work function

图5 电负载效应材料敏感机制示意图: (a) 电子导电型材料对还原性气氛的反应机制<sup>[5]</sup>; (b) 空穴导电型材料对氧化性气氛的反应机制<sup>[50]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of sensing mechanism of materials with electric load effect: (a) Reaction mechanism of electronic conductive materials in reducing atmosphere<sup>[5]</sup>; (b) Reaction mechanism of hole conducting materials in oxidizing atmosphere<sup>[50]</sup>

表 2 改性金属基 VOCs 传感器的敏感性能

Table 2 Performance of modified metals-based VOCs sensor

Sensitive membrane materials	Sensitive gas	Microcrystalline size/mm	Optimum working temperature/°C	Response value ( $R_a/R_g$ )	Gas concentration/(mg·m <sup>-3</sup> )	Response time/s	Ref.
Pd/SnO <sub>2</sub> nanoclusters loaded	Toluene	5	300	1 720	188.42	—	[37]
Pt/ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ethanol	90	250	23	92.41	9	[38]
Mpg-CN loaded with pt-MoO <sub>3</sub>	Acetone	—	175	34.1	90.04	8.6	[39]
CdS doped SnO <sub>2</sub>	Toluene	51.53	200	51	18 842.41	—	[40]
Ag doped ZnO	N-butanol	6-12	250	156	303.15	—	[41]
SiO <sub>2</sub> @ZnO core-shell structure	Ethanol	136	400	22.6	565.27	16.2	[42]
SiO <sub>2</sub> @ZnO core-shell structure	Isopropanol	30	300	99.03	1 686.08	14	[43]
ZnO@ZIF-8 core-shell heterostructures	Formaldehyde	400	300	—	6.87	16	[44]

Note:  $R_a$  and  $R_g$ —Resistance of the gas sensor in air and in the detected gases.

学或电化学“掺杂”,使其由绝缘体转变为导体的一类高分子材料。由于掺杂引入了载流子,这类聚合物具有类金属的电子、磁性和光学性质,从而在电学传感器受到人们的瞩目。Nagare 等<sup>[45]</sup>将苯胺单体以不同的氧化剂浓度进行原位氧化聚合,在玻璃基板上沉积合成了具有高度多孔和海绵状支化结构的纳米纤维 PANI 薄膜。 $\text{NH}_3$  分子吸附在 PANI 表面后,与 PANI 中的 NH 基团吸引转化为  $\text{NH}_4^+$ ,使薄膜的电阻率增加,使该薄膜能够检出  $6.97\text{--}69.66 \text{ mg/m}^3$  的  $\text{NH}_3$  气体。此外,研究人员发现此类导电聚合物热稳定性、力学性能较差,因此,常将无机材料与其掺杂,以提高材料的力学性能,并通过协同作用提高薄膜的敏感性能。Jisha 等<sup>[46]</sup>通过原位化学掺杂法将  $\text{WO}_3$  成功掺杂进 PANI。 $\text{WO}_3$  的掺杂使基体比表面积增大,有利于目标气体吸附和扩散,这是由于  $\text{WO}_3$  纳米粒子被质子化的 PANI 基质覆盖后,电子和空穴扩散并在平衡状态的异质结处形成狭窄的耗尽区,同时 PANI- $\text{WO}_3$  复合材料中形成 p-n 异质结有助于提高灵敏度。当接触目标 VOCs 时,VOCs 会从 PANI 基质中吸收质子,异质结会失去平衡,从而导致电阻增加。胡明江等<sup>[47]</sup>利用原位聚合法制备了 ZnO-PANI 复合材料,该材料在  $30^\circ\text{C}$ 、甲醇气体浓度为  $25 \text{ mg/m}^3$  的环境中,对汽车尾气响应最大值可高达 1 795.6,动态响应和恢复时间分别为 6.9 s 和 19.6 s,并且相对湿度限值可以达到 90%,在绝大多数环境中都能保持优异的传感性能。

## 2.2 空穴导电型材料

空穴导电型材料的作用机制与电子导电型类似,但其多数载流子为空穴,电阻率与氧化性气体浓度变化成正比,常见有  $\text{NiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等。Gao 等<sup>[48]</sup>通过水热和退火处理,构造了多孔分层的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片半导体。受益于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化作用和三维多孔结构,传感器对苯系物气体显示出优异的选择性、快速的响应/恢复速度及稳定性。在大气中,氧电离吸附在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面附近形成空穴累积层,空穴浓度增加,材料电导率降低;当材料暴露于目标气体,气体与材料吸附的氧离子发生反应,导致空穴累积层中空穴浓度降低,释放电子,材料电阻增大。Sarica 等<sup>[49]</sup>通过磁控溅射对  $\text{CuO}$  纳米棒用 Pt 修饰,修饰后的材料对乙醇响应值比修饰前高出约 60 倍。

除此以外,二维过渡金属碳化物/氮化物

(MXenes) 作为新型材料,近年来在气体传感方面也备受关注。Winston 等<sup>[50]</sup>采用简单液相剥离法制备出了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{WSe}_2$  复合材料,与单一的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和  $\text{WSe}_2$  敏感材料相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{WSe}_2$  在乙醇敏感性、低电噪声、选择性、超快响应 (9.7 s) 和恢复 (6.6 s) 特性方面表现出 12 倍的增长。有趣的是,研究人员发现  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{WSe}_2$  异质结构与原始的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  相比,工作电阻变化并不相同,这说明两者主导的传感机制存在差异。作者解释, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{WSe}_2$  纳米杂化物的能带结构为增强传感反应提供了良好的催化效果。在新鲜空气中,由于其缺电子性质,电子被吸附的氧物种捕获,形成耗尽层;而暴露于乙醇气体中时,吸附的活性氧物种与乙醇分子反应,形成挥发性气体 ( $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ) 并释放电子回导带,导致材料耗尽层减少和电阻降低(如图 5(b))。这种杂化材料极大改善 MXenes 的不稳定性和易氧化性,为把 MXenes 推广到现实生活中提供了一种新思路。同时,制得的传感器拥有出色的稳定性和耐用性,可用于显示化传感器平台,在实际气体传感设备方面有着巨大潜力。

## 2.3 其他

除电阻值变化以外,还可采用其他电性能参数,如二极管电容-电压特性和场效应晶体管的阈值电压,来检测气体的成分或浓度。Atanu 等<sup>[51]</sup>制备出 rGO/AlGaIn/GaN 垂直异质结构二极管传感器,用于检测  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NH}_3$ 。当材料暴露于目标气体时,气体分子吸附在 rGO 纳米片的表面,材料空穴浓度增加,导致费米能级朝 GaN 价带偏移,使有效肖特基势垒高度和内置势垒增加。Nguyen 等<sup>[52]</sup>则将 rGO 与外延垂直 ZnO 纳米棒, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}$ (约 25 nm)/GaN 杂化而形成新型甲醛传感材料。掺入 ZnO 纳米棒增加了敏感层的表面积,因此带有 rGO-ZnO 纳米粒子的二极管比 rGO-AlGaIn p-n 二极管的灵敏度更高。

由于常见的 VOCs 都可以进行电化学氧化或还原反应,因此,电化学传感器也被广泛应用于监测 VOCs。待测气体选择性通过滤膜后,进入电解液中发生电化学反应,从而引起电解液中电解电流的变化。微弱的电流变化经外围电路放大和数据处理后,最终实现被测气体的定量检测。Romih 等<sup>[53]</sup>以聚丙烯酸钠作为碱性凝胶状材料,能够实现积累气态苯酚、使其去质子化和电化学氧化成对苯醌从而达到检测目的。但这类电化学

传感器的循环性能较差, 不仅电极膜材料难以做到单一反应, 抗干扰能力差, 且温湿度变化也会导致检测结果出现明显波动。

### 3 光学效应敏感材料

在过去的几十年里, 光学传感器领域的气体探测应用已经取得了巨大的进步。在光学传感系统中, 中间体的光学响应变化(如颜色、光强度、光谱、荧光寿命和相位等)被用来量化吸附在材料表面上的分析物, 然后在进行校准后推导出气体浓度<sup>[54]</sup>。与吸附效应和电负载效应材料相比, 光学效应敏感材料具有更高的特异性和可靠性, 对其他气体的交叉响应很小, 同时对气体分子的浓度没有任何干扰, 从而实现气体实时检测<sup>[55]</sup>。目前用于 VOCs 检测的光学效应敏感材料种类很多, 本文从材料本身性质出发, 将其分为光致发光型和手性向列型材料进行介绍。

#### 3.1 光致发光型材料

光致发光型材料指在光源照射时能吸收并储存光子从而达到激发态, 并最终通过辐射形式发射光的材料。光致发光材料按属性可分为光致发光无机分子材料<sup>[56]</sup>、光致发光有机分子材料<sup>[57]</sup>等。无机光致发光材料研究和使用寿命悠久, 却有着种类少、发光效率低、发光颜色单一等局限性。而有机聚合物光致发光材料来源广泛、发光效率高、发光颜色范围广, 还可根据需要调控设计发光颜色。因此, 有机聚合物光致发光材料逐渐取代无机光致发光材料, 在 LED 显示材料、细胞成像、传感器及公共安全引导系统等领域有着重大应用价值。Gillanders 等<sup>[58]</sup>提出了一种基于 Super Yellow 的硝基芳族气体敏感材料, 对  $2.47 \text{ mg/m}^3$  的 2, 4-二硝基甲苯拥有良好的响应性能。当材料与目标气体接触时, 电子从富电子聚合物中的光激发激子状态转移到缺电子吸附分子, 导致发光损失。光诱导电子转移为激子的弛豫提供了一个非辐射途径, 因此光发射被猝灭。Duan 等<sup>[59]</sup>报告一种特制的聚集诱导发射荧光团(E)-4-((4-(二乙氨基)亚苄基)氨基)苯甲腈, 通过传感器阵列可以肉眼检测并区分甲醇和乙醇。荧光团在响应小分子醇(甲醇和乙醇)时显示出明显的发射增强, 这归因于荧光团与醇之间形成氢键。在静电作用下, 亚胺基可作为氢键受体, 与醇羟基结合, 增强聚集诱导发射性能并同时影响分子内电荷转移过程。

光致发光多孔金属-有机框架具有强的、可控的荧光、较大的表面积和孔径可调的优点, 在光化学传感领域拥有巨大的潜力。Jackson 等<sup>[60]</sup>介绍了一种带状的 Zn-吡啶基配体四吡啶-四苯乙烯, 高度多孔的网络结构更有利于 VOCs 的检测。分析物进入孔中, 可阻止非辐射衰变和诱导开启荧光来改变光强度, 其中在响应甲基 VOCs 时显示开启荧光, 而在响应硝基取代的 VOCs 时则表示猝灭。Bagheri 等<sup>[61]</sup>将染料敏化的 TMU-4 MOF 用作比例荧光传感器, 用于选择性检测低浓度的硝基芳族化合物(苦味酸、硝基苯、4-硝基苯酚)和 VOCs(丙酮、甲苯、甲醇和乙醇)。

#### 3.2 手性向列型材料

手性是自然界的一项基本属性, 它与动植物的生命活动息息相关。在宏观世界中, 手性常以螺旋的形式表现, 如贝类的螺壳、植物花瓣和藤蔓的缠绕等。在手性向列结构中, 液晶螺距是一个很重要的参数, 通过调节液晶的螺距, 可有效改变它的光学性质。手性向列型材料具有圆偏振光二向色性、选择性光散射及旋光性等性质, 在 VOCs 光学传感器领域受到研究人员广泛关注。

纳米晶纤维素(Crystalline nanocellulose, CNC)能够自组装形成左旋手性向列型液晶自支撑膜, 其特殊的结构可选择性反射一定波长的左旋圆偏振光。通过物理或化学方法进行调控, 可以使波长在近紫外到近红外区间内变化, 这种巧妙的分光能力在传感、显示等光学器件中展现出独特的优势<sup>[62]</sup>。前期, ZHAO 等<sup>[63]</sup>通过蒸发诱导自组装制备得到了手性向列型 CNC 虹彩膜, 该薄膜对甲醛和水分子存在可逆响应。随甲醛气体浓度增加, 薄膜颜色出现明显红移现象, 并随着环境相对湿度的增加, CNC 膜对甲醛气体的响应结果更加明显。作者解释, 水和甲醛分子的—OH 基团与 CNC 的—OH 基团共同形成氢键(如图 6(a)所示), 协同增加了彩虹膜的螺距, 进而使膜的最大反射波长增加, 导致 CNC 彩虹膜红移。值得注意的是, 环境湿度的增加会减少甲醛反应位点的数量, 使甲醛响应范围缩小。Song 等<sup>[64]</sup>采用推拉法借助离子液体在固体基材上制得用于甲醛检测的 CNC 彩虹膜。CNC 表面羟基通过改性成胺基, 可选择性检测醛类气体, 暴露于醛气体后, CNC 以醚化和溶胀的形式发生化学和物理变化, 导致材料光反射率改变。图 6 分别给出了蒸发法和推拉法制

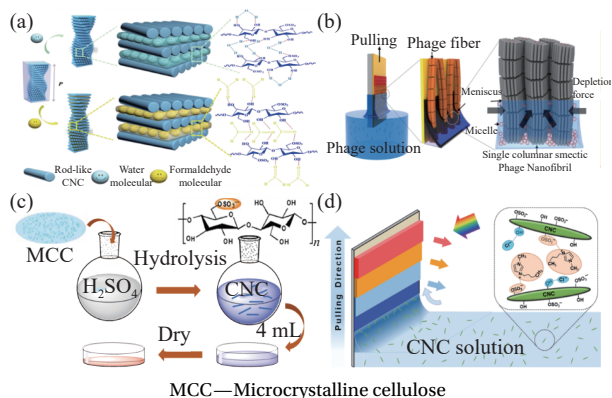


图6 纳米晶纤维素 (CNC) 的湿度和甲醛响应机制示意图<sup>[63]</sup> (a)、柱状近晶噬菌体纳米结构合成的示意图<sup>[66]</sup> (b)、蒸发法<sup>[63]</sup> (c) 和推拉法<sup>[64]</sup> (d) 制 CNC 彩虹膜

Fig. 6 Schematic diagram of humidity response mechanism and formaldehyde response mechanism of crystalline nanocellulose (CNC) periodic spiral structure<sup>[63]</sup> (a), schematic diagram of synthesis of columnar smectic phage nanostructure<sup>[66]</sup> (b), evaporation method<sup>[63]</sup> (c) and push-pull method<sup>[64]</sup> (d) to prepare CNC rainbow film

CNC 彩虹膜的示意图。

噬菌体作为细菌的一种, 可通过扩增大量制备, 并耐受各种极端环境条件, 而在生物传感领域受到人们的青睐。通过基因工程在噬菌体外壳蛋白表面上展示理想的受体分子, 可以提供对特定 VOCs 的高选择性。将噬菌体展示技术与液晶形成技术结合, 可以有效地开发由噬菌体与无机或有机材料组成的结构规则的杂化材料<sup>[65]</sup>, 基于这种具有手性向列结构的噬菌体也逐渐被应用于 VOCs 传感器。Lee 等<sup>[66]</sup> 通过表面活性剂作用自组装后形成具有手性向列的液晶结构的束状纳米纤维结构噬菌体, 结构如图 6(b) 所示, 用来区分结构相似的有毒化学品, 如苯、甲苯、二甲苯和苯胺等有机。通过两种截然不同的并行方法将交叉反应性芳香族受体工程化到噬菌体上, 以提高噬菌体表面对芳香族气体的吸收位点密度, 根据气体吸附量不同导致的结构色变化最低可以区分  $21.71 \text{ mg/m}^3$  的二甲苯。

#### 4 总结与展望

挥发性有机化合物 (VOCs) 对人体和环境均产生严重危害。因此, 开发能够实时灵敏检测 VOCs 的传感器有重要的研究意义。作为传感器核心元件的敏感层, 其材料与 VOCs 分子间的相互作用机制一直是科研人员的研究重点。研究表明: (1) 不同敏感材料对 VOCs 分子的响应往往是多个相互作用力共同作用的结果。通过对不同类

型敏感材料的结构、性质及作用机制的充分研究, 可以认识到各类材料的优势及适用领域, 并为其结构优化和性能调控提供理论基础; (2) 对于有机材料, 可通过接枝官能团制得对 VOCs 响应具有更高选择性的传感器件; 而对于无机材料, 则可通过水热法、溶胶凝胶法等方式合成不同形态的纳米颗粒, 进一步提升其敏感性能; (3) 此外, 通过复合有机-无机材料, 利用有机材料的特异性官能团结构和无机材料的高比表面积, 可协同增强气体的选择性和灵敏度。

目前 VOCs 传感器存在的环境干扰严重、交叉响应大及使用寿命短等问题, 低浓度 VOCs 检测的研究报道也主要集中在实验室科研方面, 距离产业化应用还有一定差距。因此, 未来的研究方向主要聚焦于如何进一步提升敏感材料的传感灵敏性和抗环境干扰性, 探索 VOCs 器件的工业化制备工艺, 同时降低制造成本, 为其产业化应用奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 杨员, 张新民, 徐立荣, 等. 中国大气挥发性有机物控制问题及其对策研究[J]. *环境与可持续发展*, 2015, 40(1): 14-18.  
YANG Yuan, ZHANG Xinmin, XU Lirong, et al. Control problems and countermeasures of atmospheric volatile organic compounds in China[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2015, 40(1): 14-18(in Chinese).
- [2] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学-第2版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.  
TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry-2nd Edition[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006(in Chinese).
- [3] 沈小群, 陈李, 李顺波, 等. VOCs 传感器敏感膜材料及敏感机理研究进展[J]. *材料工程*, 2019, 47(11): 64-70.  
SHEN Xiaqun, CHEN Li, LI Shunbo, et al. Research progress on sensitive film materials and sensitive mechanism of VOCs sensor[J]. *Materials Engineering*, 2019, 47(11): 64-70(in Chinese).
- [4] ESLAMI M R, ALIZADEH N. Ultrasensitive and selective QCM sensor for detection of trace amounts of nitroexplosive vapors in ambient air based on polypyrrole-Bromophenol blue nanostructure[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 278: 55-63.
- [5] CHEN N, DENG D Y, XING X X, et al. Formaldehyde detection:  $\text{SnO}_2$  microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 264-273.

- [6] TOMER V K, MALIK R, et al. Superior visible light photocatalysis and low-operating temperature VOCs sensor using cubic Ag(0)-MoS<sub>2</sub> loaded g-CN 3D porous hybrid[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 16: 193-203.
- [7] SAYAGO I, FERNÁNDEZ M J, FONTECHA J L, et al. Surface acoustic wave gas sensors based on polyisobutylene and carbon nanotube composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(1): 1-5.
- [8] JAKUBIK W, WROTNIAK J, POWROŹNIK P. Theoretical analysis of a surface acoustic wave gas sensor mechanism using electrical conductive bi-layer nanostructures[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 947-952.
- [9] HE Z H, GONG S, CAI S L, et al. A Benzimidazole-containing covalent organic framework-based QCM sensor for exceptional detection of CEES[J]. *Crystal Growth and Design*, 2019, 19(6): 3543-3550.
- [10] WANG L Y, WANG Z X, XIANG Q, et al. High performance formaldehyde detection based on a novel copper (II) complex functionalized QCM gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 820-828.
- [11] ANDRE R S, SANFELICE R C, PAVINATTO A, et al. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review[J]. *Materials and Design*, 2018, 156: 154-166.
- [12] COSNIER S, PERROT H, WESSEL R. Biotinylated polypyrrole modified quartz crystal microbalance for the fast and reagentless determination of avidin concentration[J]. *Electroanalysis*, 2001, 13(11): 971-974.
- [13] IHDENE Z, MEKKI A, METTAI B, et al. Quartz crystal microbalance VOCs sensor based on dip coated polyaniline emeraldine salt thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203: 647-654.
- [14] LIU M, LI J, LI B. A colorimetric aptamer biosensor based on cationic polythiophene derivative as peroxidase mimetics for the ultrasensitive detection of thrombin[J]. *Talanta*, 2017: 224-228.
- [15] WANG L Y, ZHU Y, XIANG Q, et al. One novel humidity-resistance formaldehyde molecular probe based hydrophobic diphenyl sulfone urea dry-gel: Synthesis, sensing performance and mechanism[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 590-600.
- [16] TEMEL F. One novel calix[4]arene based QCM sensor for sensitive, selective and high performance-sensing of formaldehyde at room temperature[J]. *Talanta*, 2020, 211: 120725.
- [17] ZHANG J T, ZHU Z J, CHEN C M, et al. ZnO-carbon nanofibers for stable, high response, and selective H<sub>2</sub>S sensors[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(27): 275501.
- [18] QUANG V V, HUNG V N, TUAN L A, et al. Graphene-coated quartz crystal microbalance for detection of volatile organic compounds at room temperature[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 568: 6-12.
- [19] REINECKE T L, PERKINS F K, ROBINSON J A, et al. Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1747.
- [20] PAULY A, BRUNET J, VARENNE C, et al. Insight in the interaction mechanisms between functionalized CNTs and BTX vapors in gas sensors: Are the functional peripheral groups the key for selectivity?[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 298: 126768.
- [21] 何应飞. 甲醛QCM气体传感器的制备与特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- HE Yingfei. Preparation and characteristics of formaldehyde QCM gas sensor[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [22] 王俊, 崔绍庆. 聚吡咯/二氧化钛频率型薄膜QCM气敏传感器及其制备方法: 中国, CN201510095391.4[P]. 2020-12-21.
- WANG Jun, CUI Shaoqing. Polypyrrole/titanium dioxide frequency type thin film QCM gas sensor and its preparation method: China, CN201510095391.4[P]. 2020-12-21(in Chinese).
- [23] CHEN W, DENG F F, XU M, et al. GO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite based QCM gas sensor for trimethylamine detection under low concentrations[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 498-504.
- [24] CHEN W, WANG Z H, GU S, et al. Detection of hexanal in humid circumstances using hydrophobic molecularly imprinted polymers composite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 291: 141-147.
- [25] YANG M Q, HE J H. Graphene oxide as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of formaldehyde[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 486-490.
- [26] RIANJANU A, HASANAH S A, NUGROHO D B, et al. Polyvinyl acetate film-based quartz crystal microbalance for the detection of benzene, toluene, and xylene vapors in air[J]. *Chemosensors*, 2019, 7(2): 20.
- [27] TRIYANA K, SEMBIRING A, RIANJANU A, et al. Chitosan-based quartz crystal microbalance for alcohol sensing[J]. *Electronics*, 2018, 7(9): 181.
- [28] ZHANG K H, HU R F, FAN G K, et al. Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 721-730.
- [29] TORAD N L, KIM J, KIM M, et al. Nanoarchitected porous carbons derived from ZIFs toward highly sensitive and selective QCM sensor for hazardous aromatic vapors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 405: 124248.

- [30] HAGHIGHI E, ZEINALI S. Formaldehyde detection using quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor coated by nanoporous MIL-101(Cr) film [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 300: 110065.
- [31] RAJ V B, SINGH H, NIMAL A T, et al. Oxide thin films (ZnO, TeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>) based surface acoustic wave (SAW) E-nose for the detection of chemical warfare agents [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 636-647.
- [32] LI D, PANG K, ZHANG Q, et al. A surface acoustic wave ethanol sensor based on uniform ZnO nanoparticles-reduced graphene oxide composite film [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(16): 9038-9045.
- [33] VIESPE C, GRIGORIU C. Surface acoustic wave sensors with carbon nanotubes and SiO<sub>2</sub>/Si nanoparticles based nanocomposites for VOC detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(1): 43-47.
- [34] JINKAWA T, SAKAI G, TAMAKI J, et al. Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 155(1-2): 193-200.
- [35] KIM H J, LEE J H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 607-627.
- [36] 李娜, 向群, 程知萱, 等. 多孔SnO<sub>2</sub>空心球材料的合成及甲醛气敏性能研究 [J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2019(6): 27-31.  
LI Na, XIANG Qun, CHENG Zhixuan, et al. Synthesis and formaldehyde gas sensing properties of porous SnO<sub>2</sub> hollow spheres [J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Edition)*, 2019(6): 27-31(in Chinese).
- [37] SUEMATSU K, SHIN Y, HUA Z Q, et al. Nanoparticle cluster gas sensor: Controlled clustering of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for highly sensitive toluene detection [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(7): 5319-5326.
- [38] TIAN H L, FAN H Q, MA J W, et al. Pt-decorated zinc oxide nanorod arrays with graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient dual-functional gas sensing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 102-111.
- [39] CHUAUDLHARY V, NEHRA S. Pt-sensitized MoO<sub>3</sub>/mpg-CN mesoporous nanohybrid: A highly sensitive VOC sensor [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 315: 110906.
- [40] YADAV P, SHARMA A K, YAVADA S K, et al. Sensing response of toluene gas and structural properties of CdS-SnO<sub>2</sub> thick films sensor [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 38(5): 2792-2796.
- [41] POSTICA V, VAHL A, SANTOS-CARBALLAL D, et al. Tuning ZnO sensors reactivity toward volatile organic compounds via Ag doping and nanoparticle functionalization [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(34): 31452-31466.
- [42] SABOOR F H, KHODADADI A A, MORTAZAVI Y, et al. Microemulsion synthesized silica/ZnO stable core/shell sensors highly selective to ethanol with minimum sensitivity to humidity [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 1070-1083.
- [43] POLOJU M, JAYABABU N, MANIKANDAN E, et al. Enhancement of the isopropanol gas sensing performance of SnO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(10): 2662-2668.
- [44] TIAN H L, FAN H Q, LI M M, et al. Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor [J]. *ACS Sensors*, 2016, 1(3): 243-250.
- [45] NAGARE A B, HARALE N S, MAIL S S, et al. Chemiresistive ammonia gas sensor based on branched nanofibrous polyaniline thin films [J]. *Journal of Materials and Electronics*, 2019, 30(13): 11878-11887.
- [46] JISHA P, SUMA M S, MURUGENDRAPPAN M V. Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub>-doped polyaniline to sense biomarker VOCs of Malaria [J]. *Applied Nanoscience*, 2020, 11: 29-44.
- [47] 胡明江, 崔秋娜, 虞婷婷, 等. 基于氧化锌/聚苯胺复合材料的薄膜型甲醇传感器研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(8): 1201-1207.  
HU Mingjiang, CUI Qiuna, YU Tingting, et al. Thin film methanol sensor based on ZnO/PANI composite [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 46(8): 1201-1207(in Chinese).
- [48] CAO J, WANG S, LI J, et al. Porous nanosheets assembled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hierarchical architectures for enhanced BTX (benzene, toluene and Xylene) gas detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 315: 128120.
- [49] SARICA N, ALEV O, ARSLAN L C, et al. Characterization and gas sensing performances of noble metals decorated CuO nanorods [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 685: 321-328.
- [50] CHEN W Y, JIANG X, LAI S N, et al. Nanohybrids of a MXene and transition metal dichalcogenide for selective detection of volatile organic compounds [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1302.
- [51] BAG A, MOON D B, PARK K H, et al. Room-temperature-operated fast and reversible vertical-heterostructure-diode gas sensor composed of reduced graphene oxide and AlGaIn/GaN [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 296: 126684.
- [52] TRIET N M, DUY L T, HWANG B U, et al. High-performance schottky diode gas sensor based on the heterojunction of three-dimensional nanohybrids of reduced graphene oxide-vertical ZnO nanorods on an AlGaIn/GaN layer [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017,

- 9(36): 30722-30732.
- [53] ROMIH T, MENART E, JOVANOVSKI V, et al. Sodium-polyacrylate-based electrochemical sensor for highly sensitive detection of gaseous phenol at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(8): 2570-2577.
- [54] BROZA Y Y, HAICK H. Nanomaterial-based sensors for detection of disease by volatile organic compounds[J]. *Nanomedicine*, 2013, 8(5): 785-806.
- [55] HODGKINSON J, TATAM R P. Optical gas sensing: A review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(1): 012004.
- [56] CHEN X, SUN X K, XU W, et al. Ratiometric photoluminescence sensing based on  $Ti_3C_2$  MXene quantum dots as an intracellular pH sensor[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(3): 1111-1118.
- [57] HIBARD H A J, BURNLRY M J, RUBIN H N, et al. Porphyrin-based metal-organic framework and polyvinylchloride composites for fluorescence sensing of divalent cadmium ions in water[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 115: 107861.
- [58] GILLANDERS R N, SAMUEL I D W, TURNBULL G A. A low-cost, portable optical explosive-vapour sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 334-340.
- [59] DUAN Y A, LIU Y, HAN H L, et al. A donor- $\pi$ -acceptor aggregation-induced emission compound serving as a portable fluorescent sensor for detection and differentiation of methanol and ethanol in the gas phase[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021: 119515.
- [60] JACKSON S L, RANANAWARE A, RIX C, et al. Highly fluorescent metal-organic framework for the sensing of volatile organic compounds[J]. *Crystal Growth and Design*, 2016, 16(6): 3067-3071.
- [61] BAGHERI M, MASOOMI M Y, MORSALI A. Highly sensitive and selective ratiometric fluorescent metal-organic framework sensor to nitroaniline in presence of nitroaromatic compounds and VOCs[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 353-360.
- [62] 姜海晶. 晶态纳米纤维素基复合膜光学性质的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- JIANG Haijing. Optical properties of crystalline nano cellulose based composite films[D]. Changchun: Jilin University, 2019(in Chinese).
- [63] ZHAO G M, ZHANG Y, ZHAI S C, et al. Dual response of photonic film with chiral nematic cellulose nanocrystal: Humidity and formaldehyde[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(15): 17833-17844.
- [64] SONG W B, LEE J K, GONG M S, et al. Cellulose nanocrystal-based colored thin films for colorimetric detection of aldehyde gases[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(12): 10353-10361.
- [65] SAWADA T. Filamentous virus-based soft materials based on controlled assembly through liquid crystalline formation[J]. *Polymer Journal*, 2017, 49(9): 639-647.
- [66] LEE J H, FAN B, SAMDIN T D, et al. Phage-based structural color sensors and their pattern recognition sensing system[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3632-3641.