

$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 纳米材料制备及 H_2S 气敏性能

桂阳海 吴锦涛 田宽 郭会师 张心华

Preparation and H_2S sensing performance of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ nanomaterials

GUI Yanghai, WU Jintao, TIAN Kuan, GUO Huishi, ZHANG Xinhua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230703.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{WO}_3$ 复合正极材料的制备与性能

Preparation and properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{WO}_3$ composite cathode materials

复合材料学报. 2020, 37(3): 618–625 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190610.001>

$\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 异质结制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of $\text{FeVO}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ heterojunction

复合材料学报. 2020, 37(12): 3128–3136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001>

$\text{La}/\text{H}\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料改善轻汽油醚化活性

$\text{La}/\text{H}\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite materials improve light gasoline etherification activity

复合材料学报. 2018, 35(12): 3466–3473 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.005>

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体/氰酸酯-环氧树脂复合材料的制备和性能

Preparation and properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite/cyanate ester-epoxy composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 13–19 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181112.003>

原位气相生长法制备碳纳米管/ Al_2O_3 陶瓷复合材料

Fabrication of carbon nanotubes/ Al_2O_3 ceramic composites by in-situ chemical vapor deposition growth method

复合材料学报. 2018, 35(1): 150–157 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170406.001>

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ /聚氨酯弹性体复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardant properties of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ /thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2414–2423 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230703.001

Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米材料制备及 H₂S 气敏性能



分享本文

桂阳海^{*1}, 吴锦涛¹, 田宽¹, 郭会师¹, 张心华²

(1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州 450000; 2. 河南恒安电力股份有限公司, 郑州 450001)

摘要: 近年来, H₂S 作为哮喘和慢阻肺的新型生物标志物对人体健康监测具有重要意义, 因此人们对低功耗、高选择性、低检出限和高稳定性 H₂S 传感器的研究显得十分迫切。通过两步原位生长的方式合成了 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米材料。以原位水热法合成的 WO₃ 纳米片为基底, 通过调控水浴反应时间, 在 WO₃ 纳米片上原位生长了不同的 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米材料。利用 FE-SEM、FTIR、XRD 和 TG 等方法对复合材料进行表征和气敏性能测试。结果表明: 反应 20 min 所制得的 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 复合材料具有最优异的气敏性能, 在最佳工作温度 (90℃) 下对浓度为 50×10⁻⁶ H₂S 气体的响应值高达 109, 响应和恢复时间分别为 130 s 和 182 s, 对 H₂S 气体表现出优异的选择性。该复合材料在低浓度 H₂S (3×10⁻⁶) 氛围中, 仍具有良好的响应恢复曲线。在一个月内进行的 3 次重复测试中, 表现出较好的重复性和长期稳定性。Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 气敏材料的原位制备及气敏性能研究为气敏传感器器件的制备提供了新思路, 为气敏材料的多样性提供了新途径。在环境检测 and 智能医疗方面有着潜在的应用价值。

关键词: 纳米材料; WO₃; Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O; H₂S; 复合材料; 原位; 气敏

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)02-0816-11

Preparation and H₂S sensing performance of Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ nanomaterials

GUI Yanghai^{*1}, WU Jintao¹, TIAN Kuan¹, GUO Huishi¹, ZHANG Xinhua²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China;

2. Henan Hengan Electric Power CO., LTD., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In recent years, H₂S as a novel biomarker for asthma and chronic obstructive pulmonary disease is of great significance to human health monitoring, so it is urgent to study H₂S sensors with low power consumption, high selectivity, low detection limit and high stability. Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ nanomaterials were synthesized by a two-step in situ growth method. Different Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ nanomaterials were grown in situ on WO₃ nanosheets by regulating the water bath reaction time using WO₃ nanosheets as a substrate synthesized by in situ hydrothermal method. The composites were characterized by FE-SEM, FTIR, XRD and TG, and then tested for gas sensing performance. The results show that the Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ composite prepared after 20 min reaction has the best gas-sensitive property, and the response value to 50×10⁻⁶ H₂S gas at the optimal working temperature (90℃) is as high as 109. The response and recovery time are 130 s and 182 s respectively, showing excellent selectivity for H₂S gas. The composite still has a good response/recovery curve in low concentration H₂S (3×10⁻⁶) atmosphere. In three repeated tests conducted in one month, it showed good repeatability

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-06-08; 录用日期: 2023-06-24; 网络首发时间: 2023-07-03 14:51:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230703.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (U1904213; U20041102); 河南省 2023 年科技发展计划 (232102230128)

National Natural Science Foundation of China (U1904213; U20041102); 2023 Science and Technology Development Plan of Henan Province (232102230128)

通信作者: 桂阳海, 博士, 教授, 研究方向为纳米及功能材料 E-mail: yhgui@zzuli.edu.cn

引用格式: 桂阳海, 吴锦涛, 田宽, 等. Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米材料制备及 H₂S 气敏性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 816-826.

GUI Yanghai, WU Jintao, TIAN Kuan, et al. Preparation and H₂S sensing performance of Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ nanomaterials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 816-826(in Chinese).

and long-term stability. The in-situ preparation of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ gas sensing materials and the study of gas sensing properties provide a new idea for the preparation of gas sensing devices and a new way for the diversity of gas sensing materials. It has potential application value in environmental detection and intelligent medical treatment.

Keywords: nanomaterials; WO_3 ; $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$; H_2S ; composites; in situ; gas sensing

随着工业经济迅猛发展和社会现代化进程的加快,有毒有害气体的排放也日渐增多。其中,硫化氢(H_2S)是一种常见的高度危险的易燃气体,具有独特的臭鸡蛋气味^[1]。它会引发许多疾病,如眼睛不适、恶心、头痛和肺水肿等。即使短时间暴露在低浓度的 H_2S 气体中,也会对人体造成严重的物理损伤^[2]。为确保人们生活环境的安全,美国政府工业卫生学家会议中将空气中 H_2S 气体的释放阈值设定为 10×10^{-6} ,且人体接触时间不得超过8 h^[3]。更重要的是, H_2S 是哮喘和慢阻肺疾病的新型生物标志物^[4],医学上通过检测病人呼出气体中 H_2S 的含量可以初步进行医疗诊断,更快速和实时检测身体的生命特征。因此,开发易制备、低检出限、高选择性的气敏传感器对环境和人类健康监测具有十分重要的现实意义。

金属氧化物半导体(MOS)材料如 WO_3 ^[5]、 SnO_2 ^[6]、 ZnO ^[7-8]等所具备的独特的光电特性及热稳定性而使其在 H_2S 、三乙胺、 NO_x 等有毒气体检测中得到了广泛应用。其中, WO_3 是一种宽带隙(2.6~3.2 eV)的n型半导体材料,因其稳定性好、成本低、制备简易等优势在气敏领域备受研究者青睐^[9]。尽管 WO_3 基传感器在实际应用中具有高响应值,但高的工作温度、差的选择性和稳定性,极大地限制了其应用。因而,对 WO_3 材料进行改性以提升传感器的综合性能就显得十分必要。研究者们常通过形貌调控^[10]、缺陷构筑^[11]及贵金属掺杂和修饰^[12]等方法来实现对材料性能的优化。其中,构筑异质结是提高材料综合性能的一种极为有效的方法。Guo等^[13]通过将 WO_3 纳米颗粒装饰在 SnSe_2 纳米片上形成了 $\text{SnSe}_2/\text{WO}_3$ 复合材料。在室温下, $\text{SnSe}_2/\text{WO}_3$ 复合传感器与原始 SnSe_2 传感器相比,对 10×10^{-6} H_2S 表现出更高的响应值(33.80)。Zhu等^[14]将PdO纳米颗粒均匀分散到致密的 WO_3 薄膜中,制备了PdO/ WO_3 异质结构薄膜,在160℃对 100×10^{-6} H_2 响应值达到45.1,证明异质结的形成极大地增强了复合材料的气敏性能。

$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 因其合成简单、环保、成本低、比表面积高、三维空间大等优点^[15-16],在超级电容器^[17-18]、光催化^[15]、电催化^[19]、储能^[20]

等领域脱颖而出,但当前对 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料的气敏性能研究较少。Wang等^[16]的研究中通过将 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料与还原氧化石墨烯(RGO)材料复合,制备了室温 NH_3 传感器,在 NH_3 浓度为 1×10^{-6} 时的气敏响应值高达9,表现出 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料优异的气敏性能。大多数的气敏传感器的制备过程较繁琐,同时传感器的高工作温度极大地增加了其能耗。为此制备出一种简易、经济、高选择性、长期稳定性,特别是在低温条件下检测低浓度气体的传感器显得尤为重要。

通过两步法原位合成了 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合材料。原位生长的方法能使材料均匀生长在陶瓷管表面,消除人工涂覆的误差。在气敏测试结果中,复合材料表现出低工作温度、高选择性、高响应值、低检出限、良好的重复性和长期稳定性。 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 与 WO_3 材料的复合降低了元件的工作温度,提高了选择性,为 H_2S 气敏传感器的开发提供了新的思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

六氯化钨(WCl_6 ,阿拉丁有限公司);聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段聚合物($\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$,Pluronic P123,西格玛奥德里奇贸易有限公司);无水乙醇(天津富宇精细化工有限公司);六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,天津科密欧化学试剂有限公司);尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$,天津市德恩化学试剂有限公司);去离子水。实验涉及的化学用品均为分析纯,未进一步纯化处理。

1.2 WO_3 的合成

WO_3 的制备方法在之前的工作基础上进行了改进^[21]。准确称取0.1800 g P123溶解于0.25 mL去离子水和28.00 mL无水乙醇的混合溶液中。向混合溶液中加入0.7200 g WCl_6 ,磁力搅拌至完全溶解。将陶瓷管穿入聚四氟乙烯线,并将其悬于聚四氟乙烯棒上。将陶瓷管浸润于溶液中约2 min后取出风干,浸润过程重复3次。将聚四氟乙烯棒固定在反应釜内,使陶瓷管悬于溶液中,在

150℃ 下水热反应 3 h。将得到的陶瓷管用无水乙醇和蒸馏水冲洗 3~4 次后，在升温速率为 1℃/min 的条件下将陶瓷管于 400℃ 退火 2 h 后，得到原位生长的 WO₃ 陶瓷管。

1.3 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 的合成

准确称取 2.1800 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 于 100 mL 烧杯中，向其中加入 50.00 mL 去离子水，搅拌、超声使其完全溶解。将 WO₃ 纳米片陶瓷管在溶液中反复浸润烘干 3 次。向溶液中加入准确称取的 3.2900 g 尿素，搅拌 5 min 使其完全溶解。将 WO₃

陶瓷管用聚四氟乙烯棒固定在有上述溶液的烧杯中，使陶瓷管悬于溶液中，于 90℃ 水浴反应 10 min、20 min、30 min，所得复合材料编号如表 1 所示。Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 复合材料的制备过程如图 1 所示。

表 1 不同复合材料的命名

Table 1 Naming of different composites

Sample	Reaction time/min
Co(CO ₃) _{0.5} (OH)·0.11H ₂ O/WO ₃ -10	10
Co(CO ₃) _{0.5} (OH)·0.11H ₂ O/WO ₃ -20	20
Co(CO ₃) _{0.5} (OH)·0.11H ₂ O/WO ₃ -30	30

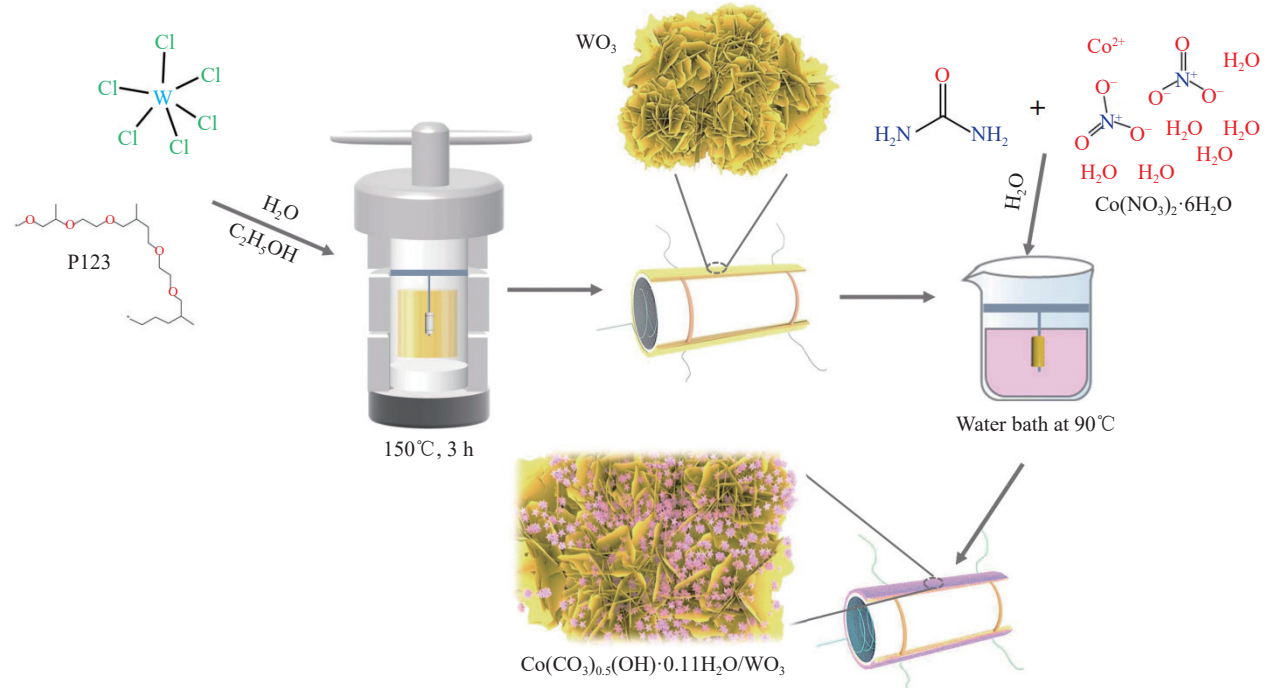


图 1 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 复合材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ composites

1.4 材料表征

场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JEOL JSM-7001F) 对样品进行微观形貌观察；傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Thermo Scientific Nicolet 6700) 在 400~4 000 cm⁻¹ 频率范围内进行红外光谱分析；X-射线单晶衍射仪 (XRD, Bruker-D8, CuK_α, λ=0.154056 nm) 进行样品的物相表征；同步热分析仪 (STA449F3) 对样品进行热稳定性测试。

1.5 气敏性能测试

气敏性能测试使用 WS-30 A 测试台 (郑州炜盛电子科技有限公司)。将原位生长后所得的陶瓷管直接焊接在元件上，所得元件在室温老化 3 天后

进行气敏性能测试。测试过程采用静态配气法，根据元件在空气或目标气体氛围中电阻值的变化来表示材料的气敏性能。定义气体响应值 $Response = R_a/R_g$ ，其中 R_a 为在空气氛围中的电阻， R_g 为在目标气体氛围中的电阻。响应时间 (T_{res})、恢复时间 (T_{rec}) 分别为在测试台中施加和移除气体后传感器电阻变化达到其最大值的 90% 所用的时间^[21]。

2 结果与讨论

2.1 WO₃ 和 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 的形貌与结构

WO₃ 的 FE-SEM 图像如图 2(a) 所示，WO₃ 纳米片在陶瓷管表面交错生长，纳米片厚度约为

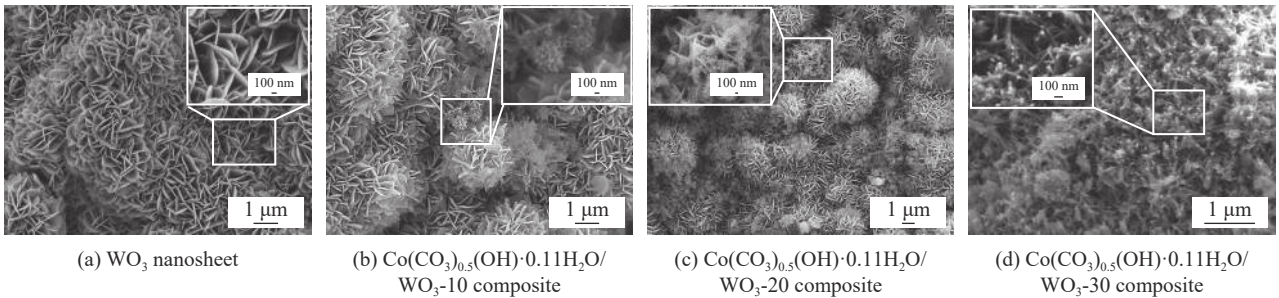


图2 WO_3 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合材料的 FE-SEM 图像
Fig. 2 FE-SEM images of WO_3 and $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ composites

20 nm, 形貌均一且分布均匀, 在陶瓷管表面形成一层致密的网状结构。如图 2(b) 所示, 该图为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -10 的微观形貌图, 在 WO_3 纳米片表面零星生长了团刺状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料。当反应进行到 20 min 时, 图 2(c) 中, $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的数量显著增多, 在 WO_3 表面分布更加均匀。图 2(d) 中展示了 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -30 的形貌, 出现了分布均匀的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 纳米针状结构。这是由于随着反应时间的增加, $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 不断向外延伸生长为纳米针, 覆盖在 WO_3 表面。

图 3 展示了 WO_3 、不同反应时间的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的 FTIR 图谱。对于纯 WO_3 材料, 在 629 cm^{-1} 处的吸收带对应其 W—O—W 的伸缩振动峰^[22], 证明 WO_3 成功生长在陶瓷管上。 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

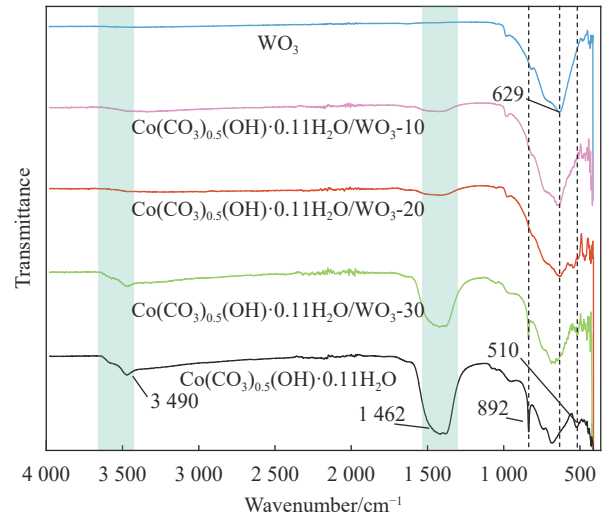


图3 WO_3 、 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of WO_3 , $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ and $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

材料在 3490 cm^{-1} 处和 1462 cm^{-1} 处的吸收带分别对应 $\nu(\text{O—H})$ 和 $\nu(\text{OCO}_2)$ 的拉伸振动。 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 在 892 cm^{-1} 附近产生了 $\nu(\text{C=O})$ 伸缩振动的谱带, 在 510 cm^{-1} 的吸收带归因于 $\nu(\text{Co—O})$ 的振动^[23]。对于不同反应时间的材料, $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -10 材料的红外图谱中可以看到在 629 cm^{-1} 处明显的 W—O—W 的伸缩振动峰, 同时 1462 cm^{-1} 处出现 $\nu(\text{OCO}_2)$ 的拉伸振动。当反应的时间增加至 20 min, 见图 3 中 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -20 图谱, 明显出现了 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 和 WO_3 的特征振动峰 (510 cm^{-1} 处的 $\nu(\text{Co—O})$ 振动峰, 629 cm^{-1} 处 W—O—W 的伸缩振动峰)。对于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -30 材料, 其红外图谱中出现了 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的 $\nu(\text{Co—O})$ 和 $\nu(\text{C=O})$ 的伸缩振动峰及 $\nu(\text{OCO}_2)$ 和 $\nu(\text{O—H})$ 的拉伸振动峰, 且峰强度高, 这是由于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料在 WO_3 表面生长过多, 该结果与材料的 FE-SEM 图像结果相对应。该结果表明 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料成功生长在 WO_3 材料表面。

图 4 为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ -20、 WO_3 及氧化铝陶瓷基底材料的 XRD 图谱。原位生长 WO_3 纳米片的特征峰与单斜晶系 WO_3 (JCPDS No. 83-0950) 相对应^[24], 其中 23.21° 、 23.34° 、 23.42° 、 26.75° 、 28.94° 、 34.19° 和 34.22° 处的特征峰分别与 WO_3 的 (002)、(020)、(200)、(120)、(112) 和 (202) 晶面对应, 表明 WO_3 成功制备。 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰与 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No.48-0083) 相对应^[23, 25]。 17.28° 、 26.52° 、 30.15° 、 33.58° 、 35.17° 、 36.33° 、 39.26° 和 46.84° 分别对应 (002)、(220)、(300)、(221)、(040)、(301)、(231) 和 (040)

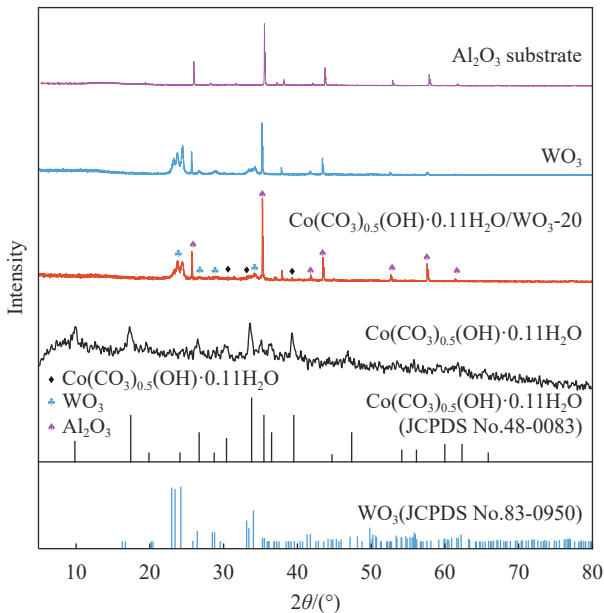
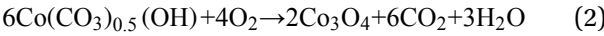
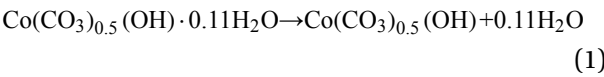


图4 Al₂O₃ 基底、WO₃、Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 和 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Al₂O₃ substrate, WO₃, Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 and Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O

晶面，证明已成功制备 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料。对于 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 材料的 XRD 图谱，在 23.29°、23.73°和 24.39°处对应单斜 WO₃ 的 (002)、(020) 和 (200) 晶面，26.83°和 28.66°则对应 WO₃ 的 (120) 和 (112) 晶面。30.61°、33.32°、39.31°处的峰对应 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 的 (300)、(221) 和 (040) 晶面，该结果证明 WO₃ 与 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料的成功复合。

为了探究 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料的热稳定性，对 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料在 30~850℃ 内进行同步热分析测试，结果如图 5 所示。在 200℃ 之前，初始质量损失约 3.88wt%，这主要归因于空气中吸收和捕获表面水的消除。第二次失重约 25.27wt% 则是 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 中结合水、羟基和碳酸基团分解及 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 氧化为 Co₃O₄ 的转化过程^[26-27]，与理论计算值 25.6wt% 一致。该过程的反应公式描述如下式^[19]：



2.2 WO₃ 和 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 材料的气敏性能

气敏元件的工作温度是衡量传感器的重要标

准。图 6(a) 为不同材料的温度与灵敏度图。如图所示，不同反应时间的复合材料在 60~120℃ 的温度区间内对 50×10⁻⁶ 的 H₂S 气体的响应值随着温度的升高，呈现先上升后下降的趋势。Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-10 与 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 在 90℃ 时达到最高响应值，说明其最佳工作温度为 90℃，Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-30 材料的最佳工作温度为 100℃。纯 WO₃ 材料在低温区间 60~120℃ 内对 H₂S 的响应值较低，而当 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料与 WO₃ 复合之后，复合材料表现出优异传感性能。这充分说明异质结构能够有效地提高响应值，同时降低工作温度。

为了探究不同材料的选择性，对不同有毒有害气体(正丁醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、苯、三乙胺、苯胺、氨气、丙酮、三甲胺)进行气敏性能测试。图 6(b) 为元件对多种气体的选择性图，其中除 H₂S 气体浓度为 50×10⁻⁶ 外，其他气体浓度均为 100×10⁻⁶。测试结果表明，纯 WO₃ 对三乙胺有较好的选择性，但由于测试温度较低，在 90℃ 时响应值仅有 15。当与 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 形成复合材料后，材料对 H₂S 气体的响应明显增加，并随着材料反应时间的不断增加，其响应值先增大后减小。在工作温度为 90℃ 时，Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 材料对浓度为 50×10⁻⁶ 的 H₂S 气体响应值高达 109，是 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-10 材料的 2.5 倍。复合材料对 H₂S 响应明显高于其他气体，特别是对于 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃-20 传感器，证实了其优异的选择性。传感器元件的选择性通常与各种复杂因素有关。与其他

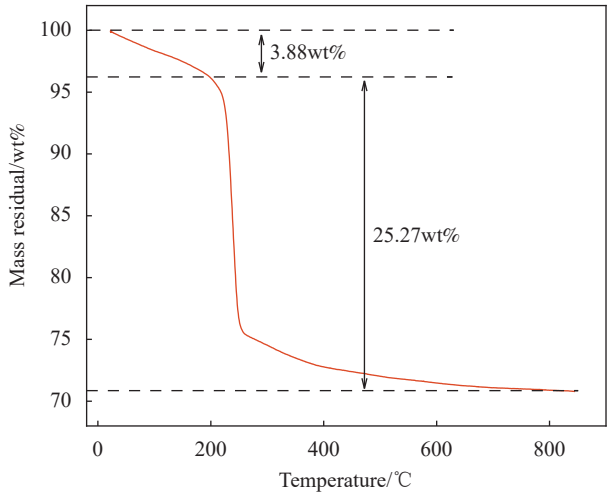
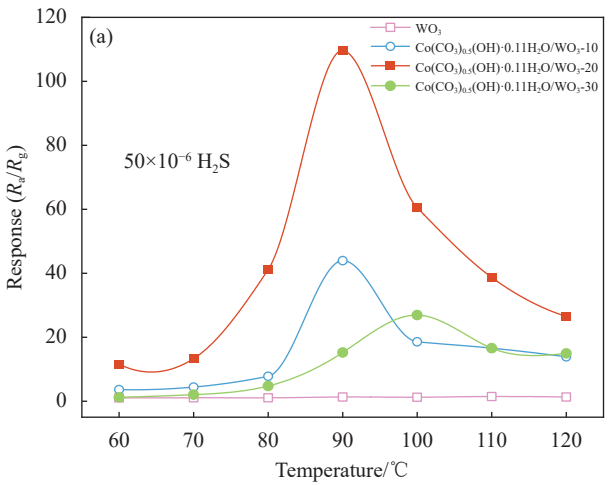


图5 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 的热重曲线

Fig. 5 TGA curve of Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O

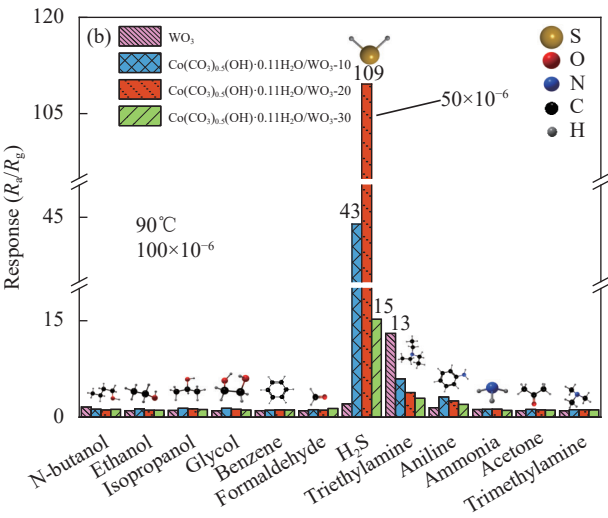
挥发性有机化合物 (VOCs) 相比, H_2S 具有相对较小的能带解离能 (381 kJ/mol)^[28], 这有利于在低温下化学吸附过程中的分解和表面反应。其次, 在相同的表面吸附面积上, H_2S 被认为具有更大的吸附容量, 这是由于这些气体分子中 H_2S 的分子尺寸相对较小^[29]。最后, Co^{2+} 的催化效应和复合材料的 p-n 型异质结协同效应提高了材料的选择性^[30-31]。

图 7(a) 为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-20}$ 在 90°C 下对 $50\times 10^{-6}\text{ H}_2\text{S}$ 气体的动态响应恢复曲线, 从图中可以看出 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-20}$



的响应时间 (T_{res}) 和恢复时间 (T_{rec}) 分别为 130 s 和 182 s , 与纯 WO_3 的 78 s 和 76 s 相比有所增加。这可能是由于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料自身的导电性较差, 增加了材料表面电子转移的时间。图 7(b) 为该材料的长期稳定性曲线。在一个月内进行的 3 次重复测试中, 得到了与第一次测试结果相近的动态响应曲线, 表明材料具有较好的重复性和长期稳定性。

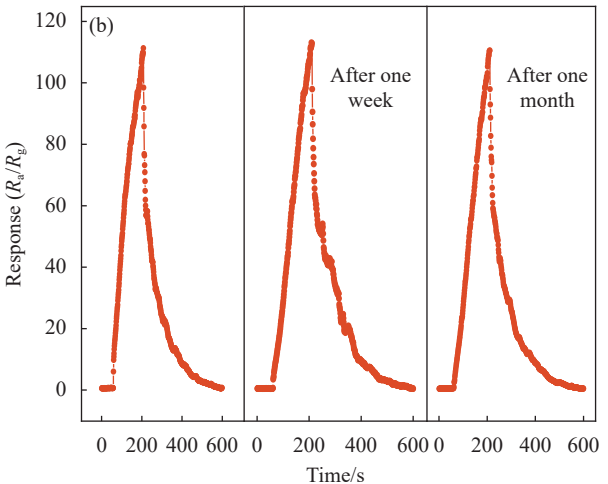
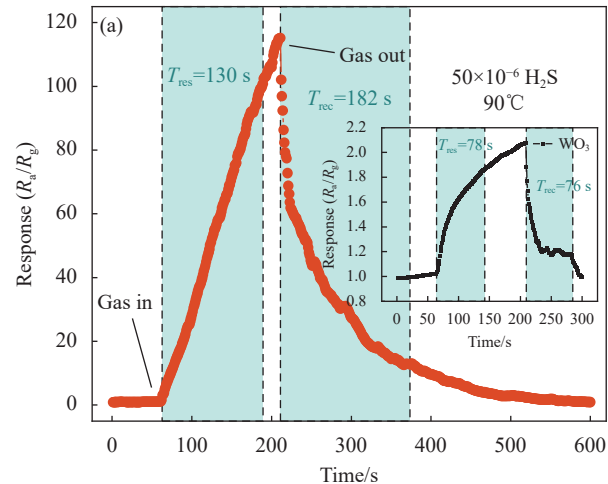
图 8(a) 为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-20}$ 元件在 90°C 下对不同浓度 H_2S 气体的动态响应恢复曲线。随着 H_2S 浓度的增加, 其响应值不断增加。



R_a —Resistance in air atmosphere; R_g —Resistance in the target gas atmosphere

图 6 WO_3 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合材料的 气敏性能: (a) 对 H_2S 气体的温度-灵敏度曲线; (b) 对多种气体的选择性

Fig. 6 Gas sensing performance of WO_3 and $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ composites: (a) Temperature-sensitivity curves to H_2S ; (b) Response to various gases



T_{res} —Response time; T_{rec} —Recovery time

图 7 (a) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-20}$ 元件对 $50\times 10^{-6}\text{ H}_2\text{S}$ 气体的响应恢复曲线; (b) 长期稳定性曲线

Fig. 7 (a) Response recovery curve of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-20}$ sensor to $50\times 10^{-6}\text{ H}_2\text{S}$; (b) Long-term stability curves

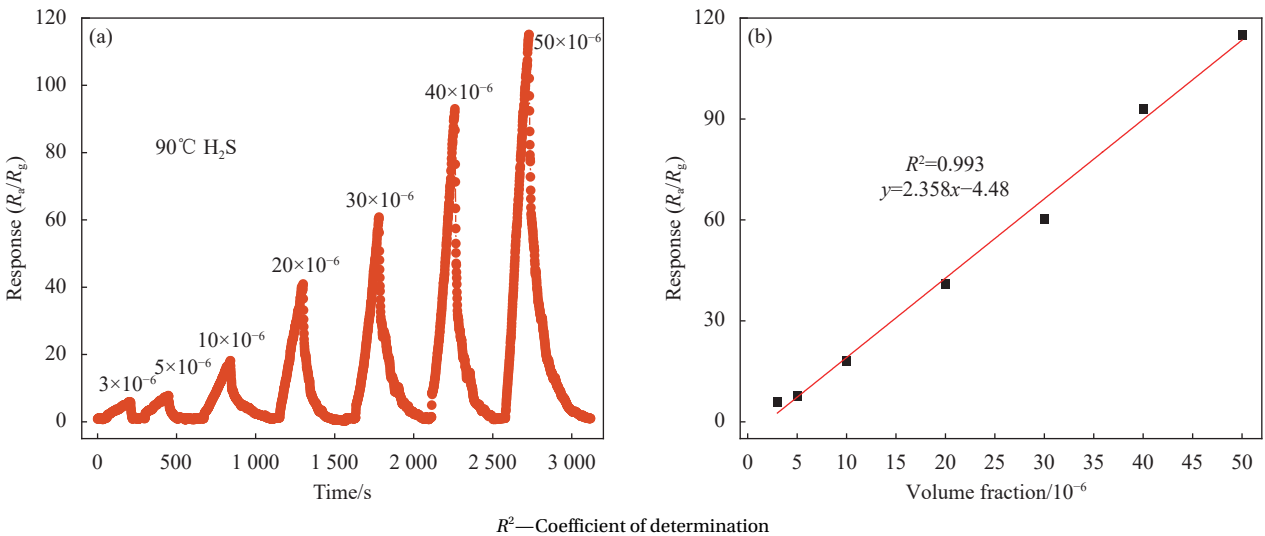


图 8 (a) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3-20$ 元件对不同浓度 H_2S 气体的灵敏度曲线; (b) 体积分数 $3 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 的响应线性关系

Fig. 8 (a) Sensitivity curve of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3-20$ sensor to different concentrations of H_2S gas; (b) Linear relation of volume fraction $3 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$

在 3×10^{-6} 的低浓度下仍能保持良好的动态响应恢复曲线, 表明其具有较低的检出限。图 8(b) 为不同气体浓度与其对应响应值的线性拟合曲线, 图中可以看出浓度在 $3 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 的范围内, 浓度与响应值呈较好的线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.993$, 求得理论检出限为 1.89×10^{-6} 。

为了探究材料复合之后的电阻变化, 绘制了 WO_3 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 元件气敏测试过程的电阻变化图, 结果如图 9 所示。复合材料的电阻对比纯 WO_3 有着明显的增加, 且随着

$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 材料生长时间的增加, 复合材料的电阻不断增加。复合材料电阻的增加主要归因于界面势垒效应。

湿度是影响气敏材料性能的重要因素, 特别是用于呼出气体检测。为此, 对 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3-20$ 元件在 23%~85% 的湿度梯度范围内进行了抗湿性能测试, 结果如图 10 所示。随着相对湿度的不断增大, 气敏元件的相对响应值不断降低。在 85% 的高湿度环境下 (与人体呼出气体湿度相近), 虽然响应值有大幅下降, 但仍有 14.3% 的相对响应值。表 2 为近些年不同 H_2S 传感

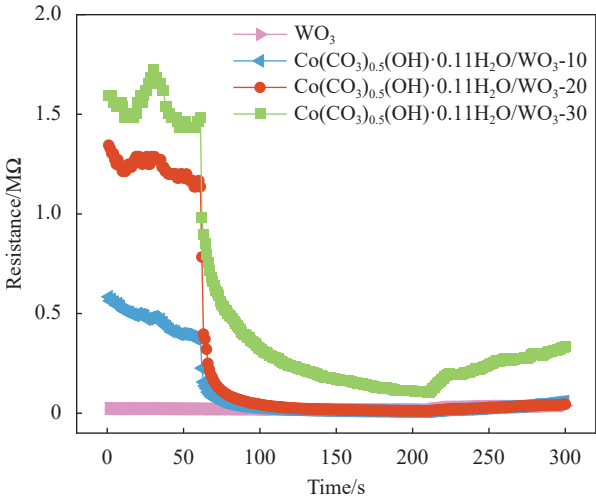


图 9 WO_3 和 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 元件在气敏测试过程中的电阻变化曲线

Fig. 9 Resistance change curves of WO_3 and $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ sensors during gas sensing test

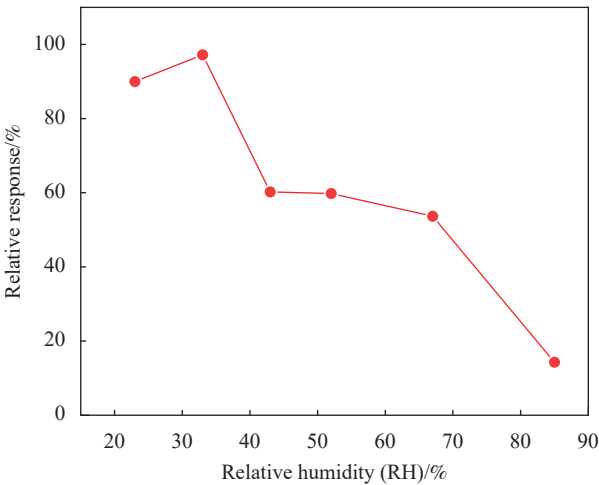


图 10 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3-20$ 元件在 90°C 对 $50 \times 10^{-6} \text{H}_2\text{S}$ 的湿度稳定性曲线

Fig. 10 Humidity stability curve of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3-20$ sensor at 90°C to $50 \times 10^{-6} \text{H}_2\text{S}$

表 2 不同 H_2S 气敏传感器的气敏性能对比
Table 2 Comparison of gas sensing performance of different H_2S gas sensors

Material	Volume fraction/ 10^{-6}	Response (R_a/R_g)	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Ref.
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	50	67.5	200	[32]
Ag/ZnO	100	100	240	[33]
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$	20	4	275	[34]
ZnCo_2O_4	10	6.5	90	[35]
$\text{SnO}_2@\text{Al}$	20	17.38	350	[36]
$\text{ZnO}@\text{Ni}$	100	45.3	200	[37]
$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$	50	109	90	This work

器与本文的工作对比。可以看出 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 传感器具有较低的工作温度、优异的灵敏度和较高的响应值，在 H_2S 检测方面有一定的实用价值。

2.3 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合材料的气敏机制

图 11 为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 在空气和 H_2S 中的气敏机制图。在气敏测试过程中，空

气中的氧分子在 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合材料表面吸附，并从导带中捕获电子，形成 O^- 、 O_2^- 和 O^{2-} 等化学吸附氧分子，在复合材料表面形成耗尽层^[38]。所吸收的氧分子种类与工作温度有关，当温度低于 100°C 时，化学吸附氧通常以 O_2^- 的形式吸附于材料表面，当温度在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时，材料表面的 O_2^- 迅速消失并以 O^- 形式存在，而当温度高于 300°C 时，氧分子主要以 O^{2-} 的形式存

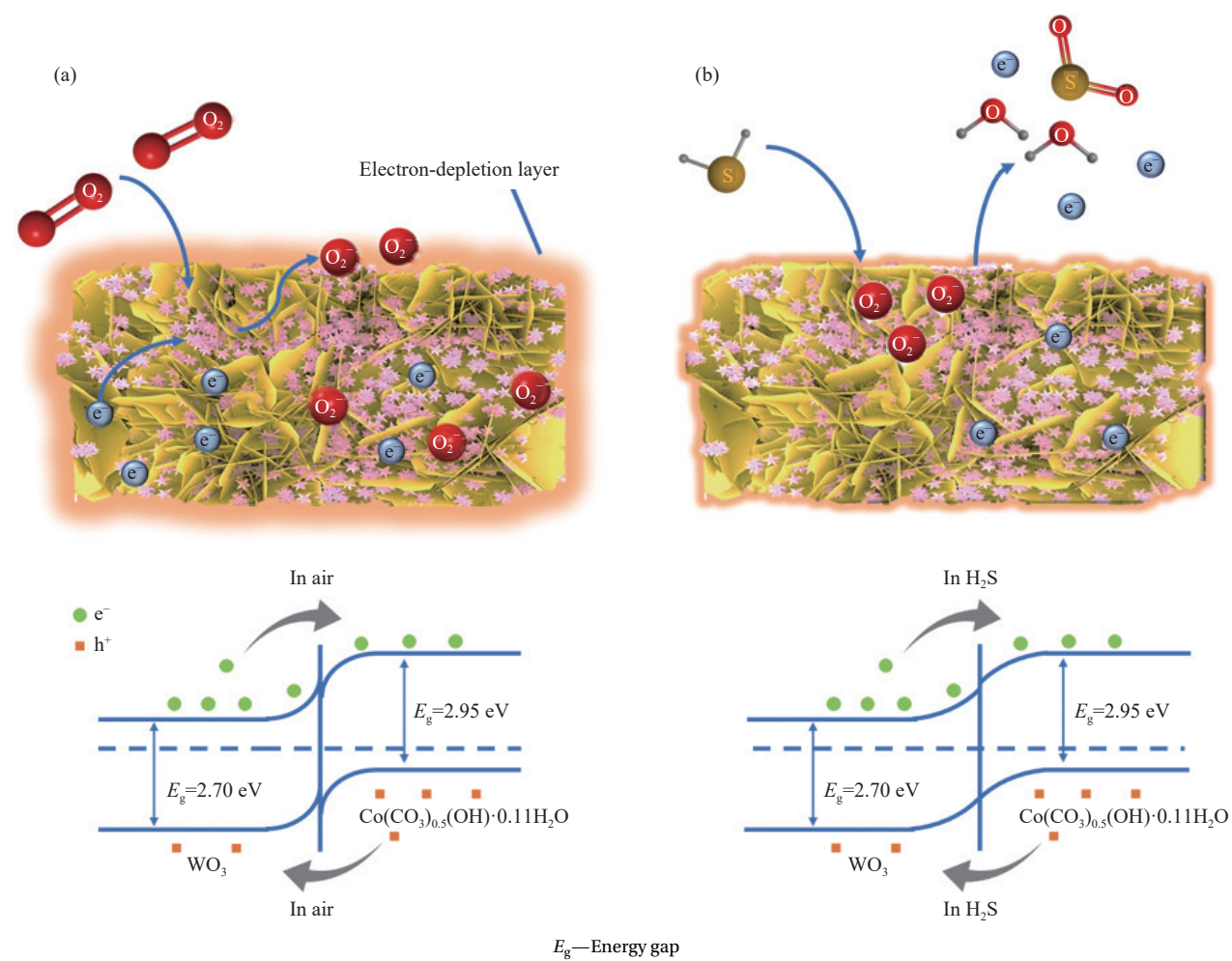
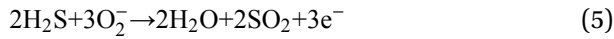


图 11 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 在空气 (a) 和 H_2S (b) 中的传感机制图
Fig. 11 Sensing mechanism of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{WO}_3$ in air (a) and H_2S (b)

在^[39]。在 90℃ 时, O₂⁻通常被化学吸附在材料的表面, 其详细反应过程可描述如下:



其中, 下标 (g) 和 (ad) 分别表示空气中的分子和吸附在材料表面的分子。当气敏材料被暴露在 H₂S 气体氛围中, H₂S 分子在复合材料表面流动并被吸附到表面, 随后这些分子与先前吸附的氧分子 (O₂⁻) 反应生成硫化物和水, 在这个反应过程中, 被捕获的电子被释放并再次返回传导带, 这导致电子耗尽层的减少, 载流子浓度增加, 材料电阻降低。H₂S 气体与所吸收的氧分子之间的具体反应按下式进行^[40]:



复合材料在空气中和 H₂S 气体中的能带图如图 11 所示。WO₃ 的导带能级和价带能级分别约为 0.74 eV 和 3.44 eV, 而 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 的导带能级和价带能级分别约为 -0.78 eV 和 2.17 eV^[15]。WO₃ 和 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料的禁带宽度 (*E_g*) 分别为 2.70 和 2.95。在空气中, 当 WO₃ 与 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 接触时, 由于材料表面电子和空穴浓度的不同, 其接触界面会发生电荷转移。电子从 WO₃ 表面移动到 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 表面, 直到费米能级达到平衡, 这导致 WO₃ 和 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 之间形成界面势垒, 从而增加了复合材料的电阻。当传感器暴露在 H₂S 气体氛围中, 吸附的氧离子与 H₂S 反应被解吸。因此, 许多被捕获的电子被释放回 WO₃ 的导带, 导致 WO₃ 的电阻降低。当传感器再次暴露在空气中时, 电阻又恢复到原来的水平。Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 的气敏性能的提高归因于 WO₃ 与 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料之间异质结的协同效应。

3 结论

(1) 在原位生长的 WO₃ 纳米片表面再原位生长了 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O 材料, 成功制备了 Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米复合材料。

(2) Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米复合材料在低温下 (90℃) 对 H₂S 表现出良好的选择性。反应时间为 20 min 的复合材料对浓度为 50×10⁻⁶ H₂S 气体响应可达 109。

(3) Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米复合材

料可以实现低浓度检测范围, 复合材料在 3×10⁻⁶ H₂S 下也具有良好的响应恢复特性, 理论检出限低至 1.89×10⁻⁶。

(4) Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O/WO₃ 纳米复合材料对 H₂S 气体检测具有良好的重复性和长期稳定性。复合材料性能的提高主要归因于两种材料界面形成的异质结构。在环境检测和智能医疗方面有着潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] NAKATE U T, BHUYAN P, YU Y T, et al. Synthesis and characterizations of highly responsive H₂S sensor using p-type Co₃O₄ nanoparticles/nanorods mixed nanostructures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(12): 8145-8154.
- [2] WANG Y, ZHANG S, XIAO D, et al. CuO/WO₃ hollow microsphere p-n heterojunction sensor for continuous cycle detection of H₂S gas[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 374: 132823.
- [3] ALIANNEZHADI M, ABBASPOOR M, SHARIATMADAR TEHRANI F, et al. High photocatalytic WO₃ nanoparticles synthesized using sol-gel method at different stirring times[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2023, 55(3): 250.
- [4] ICIEK M, BILSKA WILKOSZ A, KOZDROWICKI M, et al. Reactive sulfur species and their significance in health and disease[J]. *Bioscience Reports*, 2022, 42(9): BSR20221006.
- [5] MOBTAKERI, HABASHYANI S, ÇOBAN Ö, et al. Effect of growth pressure on sulfur content of RF-magnetron sputtered WS₂ films and thermal oxidation properties of them toward using Pd decorated WO₃ based H₂ gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 381: 133485.
- [6] TAN Y, ZHANG J. Highly sensitive ethanol gas sensors based on Co-doped SnO₂ nanobelts and pure SnO₂ nanobelts[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2023, 147: 115604.
- [7] TSENG S F, CHEN P S, HSU S H, et al. Investigation of fiber laser-induced porous graphene electrodes in controlled atmospheres for ZnO nanorod-based NO₂ gas sensors[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 620: 156847.
- [8] YIN J, LYU D, ZHAO J, et al. ZnO-MEMS sensor-cell prepared by inkjet printing for low concentration acetone detection[J]. *Materials Letters*, 2023, 340: 134152.
- [9] MATHANKUMAR G, HARISH S, MOHAN M K, et al. Enhanced selectivity and ultra-fast detection of NO₂ gas

- sensor via Ag modified WO_3 nanostructures for gas sensing applications[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 381: 133374.
- [10] INABA M, ODA T, KONO M, et al. Effect of mixing ratio on NO_2 gas sensor response with SnO_2 -decorated carbon nanotube channels fabricated by one-step dielectrophoretic assembly[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344: 130257.
- [11] LIU S, WANG M, GE C, et al. Enhanced room-temperature NO_2 sensing performance of $\text{SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite with double heterojunctions by controlling co-exposed {221} and {110} facets of SnO_2 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 365: 131919.
- [12] CHUMAKOVA V, MARIKUTSA A, PLATONOV V, et al. Distinct roles of additives in the improved sensitivity to CO of Ag- and Pd-modified nanosized LaFeO_3 [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(1): 60.
- [13] GUO X, DING Y, LIANG C, et al. Humidity-activated H_2S sensor based on $\text{SnSe}_2/\text{WO}_3$ composite for evaluating the spoilage of eggs at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 357: 131424.
- [14] ZHU S, TIAN Q, WU G, et al. Highly sensitive and stable H_2 gas sensor based on p-PdO-n- WO_3 -heterostructure-homogeneously-dispersing thin film [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(40): 17821-17834.
- [15] HE B, LIU H, LIN Z, et al. A new photocatalyst based on $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites for high-efficiency cocatalyst-free O_2 evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 924-932.
- [16] WANG C, WANG H, ZHAO D, et al. Simple synthesis of cobalt carbonate hydroxide hydrate and reduced graphene oxide hybrid structure for high-performance room temperature NH_3 sensor [J]. *Sensors*, 2019, 19(3): 615.
- [17] WANG Y, CHEN Y, LIU Y, et al. Urchin-like $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{2/3}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ anchoring on polypyrrole nanotubes for supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 989-996.
- [18] LIU Q, CHEN Y, MA J, et al. Novel electrochemical deposition of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ nano-needles with folded umbrella-like architecture onto nickel foam for supercapacitors [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127452.
- [19] HAN Y, LI H, ZHANG M, et al. Self-supported $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ nanoneedles coated with $\text{CoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2$ nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143606.
- [20] LIU H F, WANG Y D, LIN M, et al. Cobalt sulfide nanoparticles decorated on TiO_2 nanotubes via thermal vapor sulfurization of conformal TiO_2 -coated $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ core-shell nanowires for energy storage applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(60): 48647-48653.
- [21] GUI Y, QIAN L, TIAN K, et al. In situ growth of oxygen defect-rich ultrathin WO_3 nanosheets for ultrafast recovery NO_2 sensors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(1): 119-126.
- [22] LINCY H, JOSHUA GNANAMUYHU S, JOBE PRABAKAR P C, et al. Improved room temperature gas sensing performances of pristine WO_3 nano particles [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 80: 1656-1664.
- [23] ZHOU T, LU P, ZHANG Z, et al. Perforated Co_3O_4 nanoneedles assembled in chrysanthemum-like Co_3O_4 structures for ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 235: 457-465.
- [24] TRIPATHI S, TRIPATHI D, RAWAT R K, et al. Room temperature operable solid-state sensors for selective methanol vapour detection from orthorhombic WO_3 nanoplates [J]. *Materials Letters*, 2023, 335: 133840.
- [25] HUANG J, HU Q, GUO X, et al. Rethinking $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$: A new property for highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol in aqueous solution [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(13): 2967-2972.
- [26] WEN Z, ZHU L, LI Y, et al. Mesoporous Co_3O_4 nanoneedle arrays for high-performance gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203: 873-879.
- [27] BAI S, LIU H, SUN J, et al. Mechanism of enhancing the formaldehyde sensing properties of Co_3O_4 via Ag modification [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(60): 48619-48625.
- [28] HOSSEINI Z S, MORTEZAALI A. Room temperature H_2S gas sensor based on rather aligned ZnO nanorods with flower-like structures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 865-871.
- [29] ZHU L Y, YUAN K P, YANG J H, et al. Hierarchical highly ordered SnO_2 nanobowl branched ZnO nanowires for ultra-sensitive and selective hydrogen sulfide gas sensing [J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2020, 6(1): 30.
- [30] YAN R, LIANG D T, TSEN L, et al. Kinetics and mechanisms of H_2S adsorption by alkaline activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(20): 4460-4466.
- [31] JANG J S, KOO W T, CHOI S J, et al. Metal organic framework-templated chemiresistor: Sensing type transition from P-to-N using hollow metal oxide polyhedron via galvanic replacement [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 11868-11876.

- [32] AMU-DARKO J N O, HUSSAIN S, ZHANG X, et al. Metal-organic frameworks-derived $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ porous hollow nanocages for highly sensitive H_2S gas sensor[J]. [Chemosphere](#), 2023, 314: 137670.
- [33] XING X, XIAO X, WANG L, et al. Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites[J]. [Sensors and Actuators B: Chemical](#), 2017, 247: 797-806.
- [34] MAO L W, ZHU L Y, WU T T, et al. Excellent long-term stable H_2S gas sensor based on $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ core-shell heterostructure nanorods[J]. [Applied Surface Science](#), 2022, 602: 154339.
- [35] XU T, ZHANG M, ZHAO F, et al. Highly sensitive detection of H_2S gas at low temperature based on ZnCo_2O_4 micro-tube sensors[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2022, 440: 129753.
- [36] SIK CHOI M, AHN J, YOUNG KIM M, et al. Changes in the crystal structure of SnO_2 nanoparticles and improved H_2S gas-sensing characteristics by Al doping[J]. [Applied Surface Science](#), 2021, 565: 150493.
- [37] MODABERI M R, ROOYDELL R, BRAHMA S, et al. Enhanced response and selectivity of H_2S sensing through controlled Ni doping into ZnO nanorods by using single metal organic precursors[J]. [Sensors and Actuators B: Chemical](#), 2018, 273: 1278-1290.
- [38] AKBARI-SAATLU M, PROCEK M, MATTSSON C, et al. Nanometer-thick ZnO/SnO_2 heterostructures grown on alumina for H_2S sensing[J]. [ACS Applied Nano Materials](#), 2022, 5(5): 6954-6963.
- [39] PATHAK A K, SWARGIARY K, KONGSAWANG N, et al. Recent advances in sensing materials targeting clinical volatile organic compound (VOC) biomarkers: A review[J]. [Biosensors](#), 2023, 13(1): 114.
- [40] PUNGINSANG M, ZAPPA D, COMINI E, et al. Selective H_2S gas sensors based on ohmic hetero-interface of Au-functionalized WO_3 nanowires[J]. [Applied Surface Science](#), 2022, 571: 151262.