文章编号:1007 - 4252(2022)05 - 0005 - 418　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0049

钴基金属化合物气体传感器研究进展

郑晓虹[1,*],吴亦伦[1],郝建淦[2],褚　鹏[2]

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 201418;2 东风银轮(十堰)非金属部件有限公司技术中心,十堰 442000)

摘要:随着经济的发展和进步,钴基复合金属化合物因其优异的电化学性能在气敏传感器领域受到了广泛的关注。对于气敏传感器,它具有灵敏度高、反应迅敏、携带方便、价格低廉等优点。本文总结了研究人员通过不同方式制备出的形貌不同的钴基复合金属化合物,并研究其对于 NO_2、乙醇、三乙胺表现出的气敏响应。结果表明,形貌不同的钴基复合金属化合物对气体传感器的检测限、工作温度、灵敏度、选择性等指标均有重要的影响。

关键词:钴基;金属化合物;气体传感器;NO_2;乙醇;三乙胺

中图分类号:TP212.2　　**文献标志码**:A

The Research Progress of Cobalt Metal Compound Gas Sensor

ZHENG Xiao-Hong[1,*], WU Yi-Lun[1], HAO Jian-Gan[2], CHU Peng[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;2. Dongfeng Yinlun (Shiyan) Non-metallic Parts Co. LTD, Shiyan 442000, China)

Abstract: With the development and progress of economy, cobalt-based composite metal compounds have been widely concerned in the field of gas sensors because of their excellent electrochemical properties. For gas sensor, it has the advantages of high sensitivity, quick response, easy to carry, low price and so on. In this paper, the researchers prepared cobalt-based composite metal compounds with different morphologies in different ways are summarized, and their gas-sensitive responses to NO_2, ethanol and triethylamine are studied. The results show that cobalt complex metal compounds with different morphologies have important effects on the detection limit, working temperature, sensitivity and selectivity of gas sensors.

Key words: Cobalt Base; Metal Compound; Gas Sensor; Nitrogen Dioxide; Ethanol; Triethylamine

收稿日期:2022-06-10;　　**修订日期**:2022-09-22

基金项目:上海应用技术大学引进人才科研启动项目(YJ2021-9).

通信作者:郑晓虹(1991-),女,讲师,上海应用技术大学材料科学与工程学院(E-mail:zhengxiaohong@sit.edu.cn).

0　引言

随着经济的发展,生活中越来越多的有毒有害气体被排放或泄露至空气中,诸如二氧化氮 NO_2、乙醇、三乙胺等这些气体不仅会污染环境,对人体健康也会造成不同程度的损伤。解决这些问题的关键是能够迅速且准确地检测出这些气体成分及含量。半导体气敏传感器因其具有稳定性好、灵敏度高、响应迅速、携带方便、价格低廉等优点而受到了广泛的关注,并应用于气体检测中。

金属氧化物半导体气敏传感器相比于其他气敏传感器,在实际的生活生产应用中占据着更为重要的地位,这是因为其电化学性能优异,可以有效地吸附空气中的有毒有害气体。目前,气敏传感器大多以 SnO_2、ZnO、Fe_2O_3 三大基系材料制成的传统金属氧化物半导体气敏传感器为主,应用广泛。现有的 SnO_2 半导体气敏传感器主要是由日本费加罗技术研究公司进行规模生产,TGS 系列产品共 21 个规模,用于检测 11 种气体,年产量最高达 1 200 万只,年销售金额约为 23 亿日元,市场占有率 90%,同时还有 30% 的产品被销往国外。

钴基金属化合物具有优异的气敏性能,对 NO_2、乙醇、三乙胺等有毒有害气体都表现出了较高的敏感性,因此常被用来制备半导体金属氧化物气敏传感器,成为了近年来传感器领域的研究热点。研究者们常通过水热合成法、熔盐法、模板法、共沉淀法等不同合成方法制备钴基金属化合物。这些钴基材料形貌不同,对不同气体的敏感性能也会有差异。本文旨在研究通过不同方法制备得出的不同形貌的钴基材料,总结不同的钴基材料对于 NO_2、乙醇、三乙胺表现出的敏感性能的差异以及不同形貌的钴基材料对传感器工作温度、灵敏度、响应值、响应恢复时间、选择性等性能的影响。

1　钴基金属化合物在 NO_2 传感器中的研究进展

NO_2 是空气中 PM2.5 的主要成分之一,对人的呼吸道会造成极强的刺激作用而产生不可逆的损伤,引发哮喘等肺部疾病,严重危害人体健康。此外,NO_2 是引发酸雨的主要因素之一,对环境也会造成极大的危害。因此,实时监测空气中的 NO_2 含量显得尤为重要。

刘思宇等人[1]通过水热-煅烧法制备了多孔分层状的 Co_3O_4/CuO 复合纳米材料,再与膨胀石墨复合得到了三维多孔分层状 Co_3O_4/CuO-EG 复合材料。研究结果表明,该纳米复合材料在室温状态下对于 1 000 ppm NO_x 的气敏响应达到了 14.16(图 1(a))。刘慧玲等人[2]通过水热-煅烧法制备了花状球形的 Co_3O_4 材料(图 1(b))。室温状态下,花状球形的 Co_3O_4 材料对 100 ppm NO_x 表现出了 72.3% 的气敏响应。Hsueh 等人[3]通过超声波研磨技术制备了纳米颗粒状的 Co_3O_4 材料,Au 纳米颗粒对材料进行修饰,与 MEMS 结构组合成 Au/Co_3O_4-NPs/MEMS NO_2 气敏传感器。在 136 ℃ 环境下对 100 ppb NO_2 气体的响应为 40(图 1(c))。Kumar 等人[4]通过水热合成的方法制备了 Zn 掺杂的 $NiCo_2O_4$ 介孔棒。由 Zn 掺杂 $NiCo_2O_4$ 制得的气敏传感器在 200 ℃ 的工作温度下,对于 50 ppm NO_x 气体,其气敏响应达到 18(图 1(d))。Wollenstein 等人[5]通过电子束沉积法制备了 Co_3O_4 沉积在 Si 基底上的薄膜(图 1(e))。在 130 ℃ 的工作温度下,对于 100 ppm NO_2 的气敏响应达到 200 mV。Zhang 等人[6]通过水热合成的方法制备了 Co_3O_4/In_2O_3 异质结结构。基于 Co_3O_4/In_2O_4 异质结结构制得的气敏传感器在 150 ℃ 的工作温度下响应值随着 NO_2 浓度的升高而升高,并在 200 ppm NO_2 时趋于缓和,达到了 120(图 1(f))。Zhang 等人[7]通过水热合成的方法制备出多孔状 Co_3O_4/石墨烯复合材料。基于多孔状 Co_3O_4/石墨烯复合材料制备的气敏传感器对于 5 ppm NO_2 的气敏响应极佳,响应率达到了 26.8%。Ullah 等人[8]制备了由晶态 Co_3O_4 耦合 g-C_3N_4 纳米片的 CoCN-1 NC(图 1(g))。基于 CoCN-1 NC 制得的气敏传感器对于 60 ppm NO_2 的气敏响应达到了 18。Zhang 等人[9]通过水热合成的方法制得钴的氧化物/铝的氧化物中间体,再通过煅烧法制备得到 Co_3O_4/AlOOH 复合材料,基于比例为 1:9 的 Co_3O_4/AlOOH 制得的气敏传感器在室温条件下表现出了对于 100 ppm NO_x 优异的气敏性能,响应率达到了 57.5%(图 1(h))。同时,传感器具有优良的抗干扰性。Chen 等人[10]通过真空辅助和煅烧的方法,原位生长金属-有机框架材料(MOF)模板合成的多孔中空凹形 Co_3O_4 十二面体 CoBC-700(图 1(i))。

在室温条件下,基于 CoBC-700 制备得到的气敏传感器对于 100 ppm NO_2 表现出了最佳的气敏响应,响应达到 34.1。Zhang 等人[11]通过水热合成的方法合成了聚乙烯亚胺修饰的氧化石墨烯表面上高度分散且形态各异的 Co_3O_4(图 1(j))。基于 Co_3O_4/PEI-GO 制备得到的气敏传感器在室温条件下对于 100 ppm NO_x 表现出了最佳的气敏响应,响应率达到了 43.2%。Chen 等人[12]通过微波辅助溶剂热法制备了二维 Cd 掺杂的 Co_3O_4 纳米片。基于 5% Cd-doped Co_3O_4 制备得到的气敏传感器在 25 ℃的工作温度下对于 10 ppm NO_2 表现出了最佳的气敏响应,响应达到了 3.38(图 1(k))。

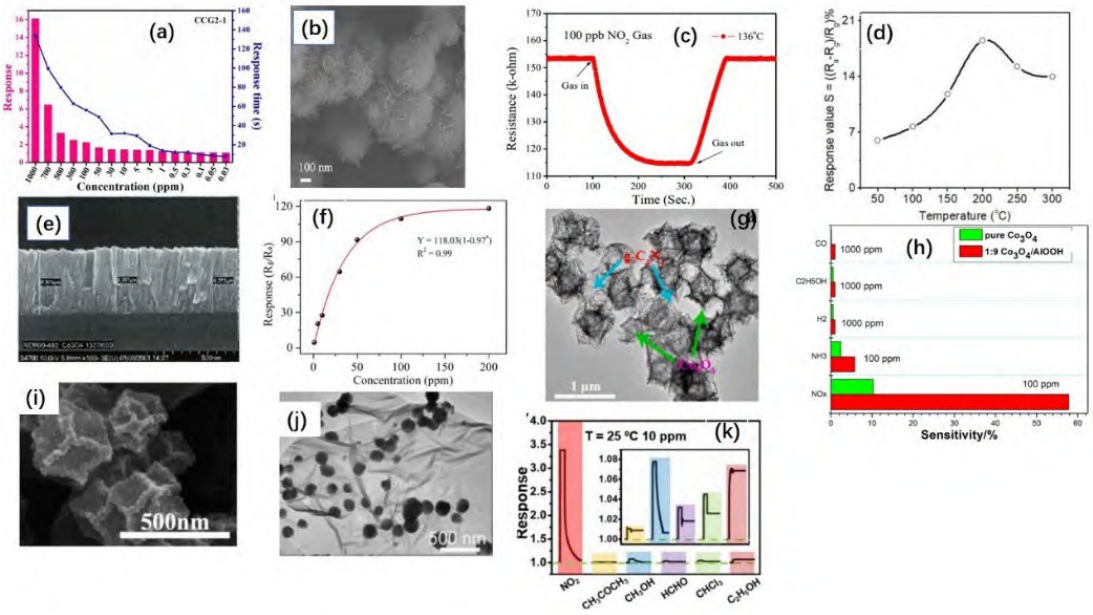

图 1 (a)室温状态下 CCG 纳米复合材料对 NO_x 的响应和响应时间的柱状-曲线图[1];(b)Co_3O_4 纳米花 SEM 图[2];(c)Au/Co_3O_4-NPs/MEMS 气敏传感器在 136 ℃的工作温度下对 100 ppb NO_2 的气敏响应[3];(d)传感器对 50 ppm NO_x 气体的响应曲线[4];(e)Co_3O_4 薄膜的 SEM 图像[5];(f)Co_3O_4/In_2O_3 异质结结构的响应曲线[6];(g) CoCN-1 NC 的 TEM 图像[8];(h)Co_3O_4/AlOOH 和纯 Co_3O_4 室温下对 100 ppm NO_x 的气敏响应柱状图[9];(i) CoBC-700 的 SEM 图像[10];(j) Co_3O_4/PEI-GO 的 TEM 图像[11];(k) 25 ℃的工作温度下,5% Cd-doped Co_3O_4 对于 10 ppm 气体的响应曲线[12]

Fig. 1 (a) Histogram of the response and response time of CCG nanocomposites to NO_x at room temperature[1]; (b) SEM image of Co_3O_4 nanoflower[2]; (c) Gas sensitive response of Au/ Co_3O_4-NPS /MEMS gas sensor to 100 ppb NO_2 at 136 ℃[3]; (d) Sensor response curve to 50 ppm NO_x gas[4]; (e) SEM image of Co_3O_4 film[5]; (f) Response curves of Co_3O_4/In_2O_3 heterojunction structures[6]; (g) TEM image of COCN-1 NC[8]; (h) Gas-sensitive response of Co_3O_4/AlOOH and pure Co_3O_4 to 100 ppm NO_x at room temperature[9]; (i) SEM image of CoBC-700[10]; (j) TEM image of Co_3O_4/PEI-GO[11]; (k) The response of the 5% Cd-Cr_3O_4 to 10 ppm air at an operating temperature of 25 ℃[12]

综上,在钴基金属氧化物 NO_2 传感器中,花状球形的 Co_3O_4 可以在室温下工作,工作温度最低。Au 修饰的纳米颗粒状的 Co_3O_4 检测限最低,为 100 ppb。沉积在 Si 基底上的 Co_3O_4 薄膜响应值最高,对 100 ppm NO_2 的气敏响应达到 200 mV。Co_3O_4/AlOOH 复合材料具有优良的抗干扰性。多孔中空凹形 Co_3O_4 十二面体具有优良的稳定性和响应率,对 100 ppm NO_2 的响应率达到了 34.1,并且连续测试六个循环,响应率几乎不变。

2　钴基金属化合物在乙醇传感器中的研究进展

乙醇是一种易燃易爆炸的有毒有害气体,沸点低,极易因挥发或泄露而引发爆炸事故,对人身安全和财产都会造成极大程度的损失。同时,泄露至空气中的乙醇气体对人身体健康也会造成极大危害,当它被吸入口鼻、呼吸道时,会对人体产生刺激作用,长期接触容易引发多种疾病。目前,研究人员通过不同方式制备得到了不同形貌的 Co_3O_4 材料,基于这些钴基材料制备得到的传感器对于乙醇的气敏响应性能也各有不同。

肖凯等人[13]通过模板法制备了 Co_3O_4 空心壳材料(图 2(a))。基于 Co_3O_4 制得的气敏传感器在 170 ℃时达到了最高的气敏响应。在 170 ℃的工作温度下,传感器对乙醇的气敏响应值随着浓度的升高而升高,并在浓度达到 0.05% 时趋于缓和(图 2(b))。孙舒等人[14]通过水热合成的方法制备了 B 掺杂的海胆状微球形貌的 Co_3O_4(图 2(c))。在 180 ℃的工作温度下,由 2B-Co_3O_4 制得的气敏传感器对 1×10^5 μg/L 乙醇起到了最佳的气敏响应,响应达到了 26.8。Zhang 等人[15]通过静电纺丝和煅烧的方法制备了 TiO_2/Co_3O_4 纳米纤维 TC14。TC14 在 150 ℃的工作温度下对于 150 ppm 乙醇起到了最佳的气敏响应,达到了 16.7(图 2(d))。姬野[16]通过水热合成的方法制备了 Co_3O_4 纳米材料,并通过掺杂 1% K 对其进行表面改性。掺杂 1% K 的 Co_3O_4 在 165 ℃的工作温度下,制备的气敏传感器对 100 ppm 乙醇起到了最佳的气敏响应,达到了 305(图 2(e))。Sun 等人[17]通过微波辅助溶剂热法制备了近单分散的 Co_3O_4 纳米立方体,并对 300 ℃退火后得到的 Co_3O_4 纳米立方体进行表征分析,材料对 100 ppm 乙醇表现出了最佳的气敏效应,达到了 5(图 2(f))。Ma 等人[18]通过改性模板法制备了多孔状的 Co_3O_4 纳米线。多孔状的 Co_3O_4 纳米线在 350 ℃的工作温度下,对 300 ppm 乙醇表现出了较好的气敏响应(图 2(g))。Wen 等人[19]采用水热合成的方法制备了菱形状的 Co_3O_4 纳米棒阵列(图 2(h)),在 160 ℃的工作温度下,由该阵列制得的气敏传感器对 500 ppm 乙醇表现出高的气敏响应,达到了 71。Tan 等人[20]采用室温界面反应法制备了由 3 nm 厚度的多孔超薄纳米片组床而成的空心和中空的 Co_3O_4 纳米微球,对于乙醇表现出了较高的响应和恢复速度,响应和恢复的时间同时达到了 1 s。Zhang 等人[21]通过水热合成的方法制备了超薄多孔状的 Co_3O_4 纳米片。在 150 ℃的工作温度下,Co_3O_4 气敏传感器对于 100 ppm 乙醇的响应达到了 11.5(图 2(i))。Cao 等人[22]通过调节反应条件调整了 Co_3O_4 纳米结构的形貌。多层级结构的 Co_3O_4 在 300 ℃的工作温度下,对 50 ppm 乙醇的气敏响应超过了 8,并且稳定性良好(图 2(j))。Lv 等人[23]通过模板法制备了 Co-MOF 凹槽纳米立方体,再通过煅烧处理得到了多孔状的 Co_3O_4 凹槽纳米立方体(图 2(k))。该传感器对于 200 ppm 乙醇的气敏响应在 300 ℃的工作温度下达到最佳,为 3.3,并且选择性良好。Choi 等人[24]通过水热合成的方法制备了多孔状的 Co_3O_4 纳米片。基于多孔状 Co_3O_4 纳米片的气敏传感器,在 400 ℃的工作温度下对于 100 ppm 乙醇的气敏响应达到了 57.7(图 2(l))。

综上,在钴基金属氧化物乙醇传感器中,TiO_2/Co_3O_4 纳米纤维工作温度最低,为 150 ℃。1% K 掺杂的 Co_3O_4 响应值最高,其气敏传感器对 100 ppm 乙醇起到了最佳的气敏响应,达到了 305。由 3 nm 厚度的多孔超薄纳米片组床而成的空心和中空的 Co_3O_4 纳米微球,响应恢复时间最短。多层级结构的 Co_3O_4 具有最好的稳定性,连续测试 30 天,响应值几乎不变。多孔状的 Co_3O_4 凹槽纳米立方体具有最好的选择性。

3　钴基金属化合物在三乙胺传感器中的研究进展

三乙胺和乙醇相同,是一种易燃易爆炸的有毒有害气体,它带有强烈的氨臭,对人体有极强的刺激作用,遇明火或是高温也极易引发燃烧或爆炸事故。三乙胺在工业上常被用于催化剂、固化剂、溶剂等用途,因此在工厂车间,能够监测三乙胺气体的含量显得尤为重要。目前,研究人员通过不同方式制备得到的二维和三维状钴基材料,在相对较低的工作温度下,对三乙胺表现出了极为优异的气敏响应。

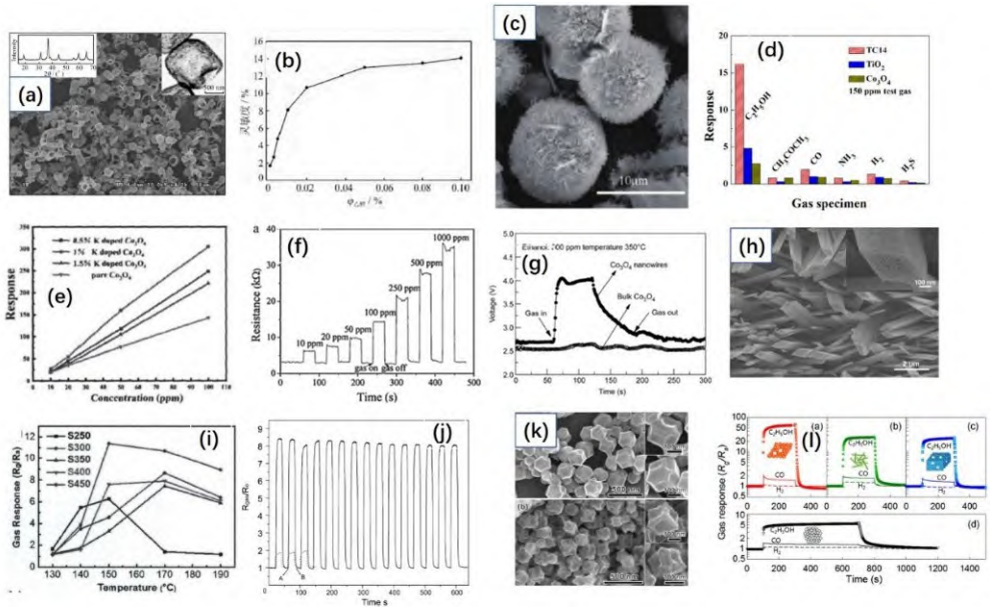

图 2 (a)煅烧得到的 CoO_4 的 SEM 图像[13]；(b)170 ℃下 Co_3O_4 气敏传感器灵敏度与乙醇气体浓度的关系曲线[13]；(c)2B-Co_3O_4 的 SEM 图像[14]；(d)TC14、TiO_2、Co_3O_4 在 150 ℃条件下对 150 ppm 不同气体的响应[15]；(e)掺杂不同 K 含量的 Co_3O_4 纳米线材料对不同浓度乙醇的工作曲线[16]；(f)在 200 ℃的工作温度下，Co_3O_4 纳米立方体传感器对乙醇的测试曲线[17]；(g)Co_3O_4 纳米线和大块 Co_3O_4 传感器在 350 ℃条件下对 300 ppm C_2H_5OH 气体的响应恢复特性[18]；(h)450 ℃退火后的菱形 Co_3O_4 纳米棒阵列的 SEM 图像[19]；(i)不同工作温度下多孔 Co_3O_4 对 100 ppm 乙醇的响应曲线[21]；(j)300 ℃下多层级结构的 Co_3O_4 气敏传感器对 50 ppm 乙醇的响应曲线[22]；(k)Co-MOF 凹槽纳米立方体的 SEM 图像[23]；(l)400 ℃下不同粉体 Co_3O_4 对于 100 ppm 乙醇的响应曲线[24]

Fig. 2 (a) SEM image of CoO_4 obtained by calcination[13]; (b) Correlation curve between sensitivity of Co_3O_4 gas sensor and concentration of ethanol gas at 170 ℃[13]; (c) SEM image of 2B-CO_3O_4[14]; (d) Response of TC14, TiO_2 and Co_3O_4 to 150 ppm different gases at 150 ℃[15]; (e) The working curve of Co_3O_4 nanowires doped with different K content to different concentration of ethanol[16]; (f) Ethanol test curve of Co_3O_4 nanocube sensor at 200 ℃[17]; (g) Response recovery characteristics of Co_3O_4 nanowires and bulk Co_3O_4 sensors to 300 ppm C_2H_5OH gas at 350 ℃[18]; (h) SEM image of rhomboid Co_3O_4 nanorods arrays annealed at 450 ℃[19]; (i) Response curves of porous Co_3O_4 to 100 ppm ethanol at different operating temperatures[21]; (j) Response curve of multi-level Co_3O_4 gas sensor to 50 ppm ethanol at 300 ℃[22]; (k) SEM image of Co-MOF fluted nanocubes[23]; (l) Response curves of different powders Co_3O_4 to 100 ppm ethanol at 400 ℃[24]

Tian 等人[25]通过共沉淀法制备了 Co_2SnO_4/SnO_2 纳米颗粒和 Co_3O_4/SnO_2 纳米立方体。在 270 ℃的工作温度下 Co_2SnO_4/SnO_2 和 Co_3O_4/SnO_2 对于 100 ppm 三乙胺的响应分别为 45.9 和 11.6(图 3(a))。Sun 等人[26]通过二维金属-有机骨架(MOFs)纳米材料制备出 2D 纺锤状纯 Sn 掺杂 Co_3O_4(图 3(b))。5 at% Sn 掺杂的 Co_3O_4 在 180 ℃的工作温度下，对于 200 ppm 三乙胺的气敏响应达到了 80。Yang 等人[27]通过水热合成的方法制备了 Co_3O_4-ZnO 纳米复合材料。基于 Co_3O_4-ZnO 纳米复合材料制备得到的气敏传感器在 280 ℃的工作温度下，对于 200 ppm 三乙胺的气敏响应达到了 270(图 3(c))。Gui 等人[28]通过水热合成的方法在陶瓷管的表面直接沉积了仙人球状的 WO_3/Co_3O_4 纳米复合材料 WO_3/Co_3O_4-30。基于 WO_3/Co_3O_4-30 制得的气敏传感器在 240 ℃的工作温度下对于 1 ppm 三乙胺表现出了优异的气敏响应，达到了 6.19(图 3(d))。Xu 等人[29]通过水热合成的方法制备了 Co_3O_4@$NiMoO_4$ 纳米复合阵列。基于 Co_3O_4@$NiMoO_4$ 纳米复合阵列制得的气敏传感器在 250 ℃的工作温度下，对于 100 ppm 三乙胺表现出了最佳的

气敏响应,达到了 17.12(图 3(e))。Xu 等人[30]制备得到了新型的 Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$空心球异质结构(图 3(f))。基于 Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$空心球异质结构制备得到的气敏传感器在 270 ℃的工作温度下,对于 10 ppm 三乙胺表现出了最佳的气敏响应,响应值为 65。

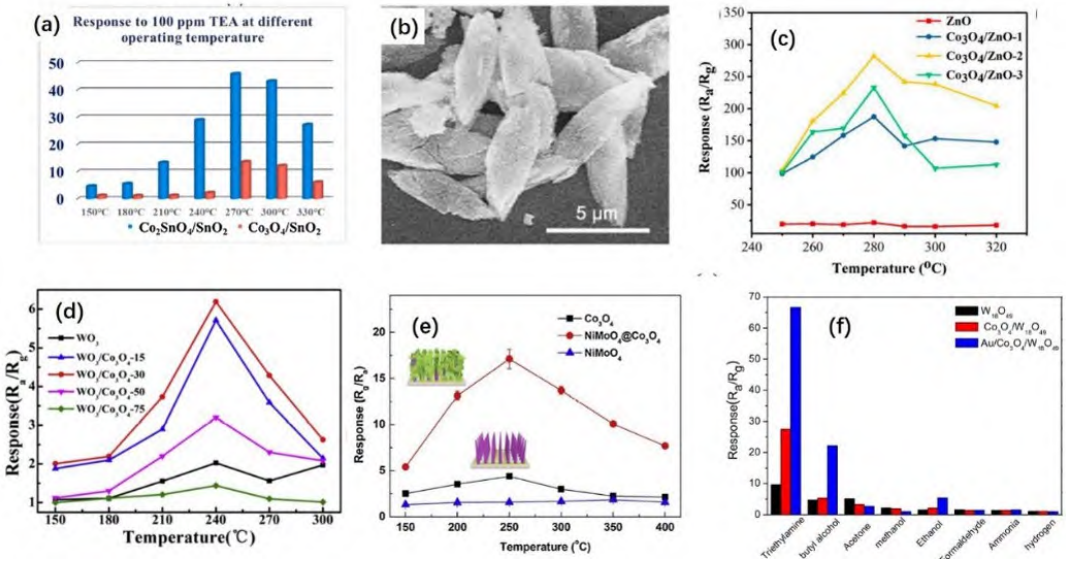

图 3　(a)不同温度下 Co_2SnO_4/SnO_2和 Co_3O_4/SnO_2对 100 ppm TEA 的响应[25];(b)2D 纺锤状纯 Sn 掺杂 Co_3O_4的 SEM 图像[26];(c)Co_3O_4–ZnO 纳米复合材料和 ZnO 对于 200 ppm 三乙胺的响应曲线[27];(d)WO_3/Co_3O_4纳米复合材料对于 1 ppm 三乙胺的气敏响应曲线[28];(e)Co_3O、Co_3O_4@ $NiMoO_4$、$NiMoO_4$对于 100 ppm 三乙胺的响应工作曲线[29];(f)$W_{18}O_{19}$、Co_3O_4/$W_{18}O_{19}$、Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$在 270 ℃的工作温度下对于 10 ppm 各种气体的响应柱状图[30]

Fig. 3 (a) Responses of Co_2SnO_4/SnO_2 and Co_3O_4/SnO_2 to 100 ppm TEA at different temperatures[25]; (b) SEM image of 2D spindle-shaped pure Sn doped Co_3O_4[26]; (c) Response curves of Co_3O_4–ZnO nanocomposites and ZnO to 200 ppm triethylamine[27]; (d) Gas-sensitive response curves of WO_3/Co_3O_4 nanocomposites to 1 ppm triethylamine[28]; (e) Response curve of Co_3O Co_3O_4@ $NiMoO_4$ $NiMoO_4$ to 100 ppm triethylamine[29]; (f) Histogram of the response of $W_{18}O_{19}$、Co_3O_4/$W_{18}O_{19}$、Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ to various gases at 270 ℃[30]

综上,在钴基金属氧化物三乙胺传感器中,5 at% Sn 掺杂的 Co_3O_4工作温度最低,为 180 ℃。基于 Co_3O_4–ZnO 纳米复合材料的传感器对三乙胺的气敏响应值最大,对于 200 ppm 三乙胺的气敏响应达到了 270。仙人球状的 WO_3/Co_3O_4纳米复合材料气敏传感器检测限最低,为 1 ppm。具有 Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$空心球异质结构的气敏传感器具有最优的选择性和稳定性。

4　总结与展望

气敏传感器已经被广泛地应用于各个领域,但随着生活和生产需求的不断增加,气敏传感器不仅需要对单一有毒有害气体具有高的灵敏度,其选择性和稳定性也愈发重要。现如今,研究者们研制的气敏传感器大都只能监测单一气体含量,而在工厂车间,气敏传感器往往需要监测多种有毒有害气体,以保障车间工人的生命安全,同时车间高温潮湿的工作环境也会对气敏传感器造成一定程度的影响。本文总结了目前学者改善钴基材料金属化合物气敏传感器性能的各种方式,发现通过改变钴基材料的结构能够降低工作温度和响应恢复时间,提高传感器的响应值。此外,有研究者通过掺杂其他金属元素来改善材料性能。然而这些方式并不能同时增强气敏传感器的各项指标。因此,将改变材料结构和掺杂金属元素通过某种方式相结合,寻找理想的结构和合适的金属元素掺杂将成为今后气敏材料的研

究重点。

参考文献：

[1]刘思宇. Co_3O_4基纳米复合材料的可控制备及 NO_x气敏性能研究[D]. 黑龙江大学, 2018.

[2]刘慧玲. 四氧化三钴基复合材料结构调控及气敏性能[D]. 黑龙江大学, 2021.

[3]Hsueh T J, Wu S S. Highly sensitive Co_3O_4 nanoparticles/MEMS NO_2 gas sensor with the adsorption of the Au nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 329: 129201.

[4]Kumar V, Mariappan C R. Characterization of mesoporous Zn doped $NiCo_2O_4$ rods produced by hydrothermal method for NO_x gas sensing application [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 773: 158-167.

[5]WooLlenstein J, Burgmair M, Plescher G, et al. Cobalt oxide-based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2003, 93(1-3): 442-448.

[6]Zhang D Z, Wu D, Yang Z M. Construction of Co_3O_4 nanorods/In_2O_3 nanocubes heterojunctions for efficient sensing of NO_2 gas at low temperature [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(22): 19558-19566.

[7]Zhang B, Cheng M, Liu G N, et al. Room temperature NO_2 gas sensor based on porous Co_3O_4 slices/reduced graphene oxide hybrid [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2018, 263: 387-399.

[8]Allah M, Bai X, Chen J K, et al. Metal-Organic Framework material derived Co_3O_4 coupled with graphitic carbon nitride as highly sensitive NO_2 gas sensor at room temperature [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 125972.

[9]Zhang X, Guo P, Pan Q, et al. Novel p-n heterojunction Co_3O_4/AlOOH composites materials for gas sensing at room temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017: S0925838817328761.

[10]Chen J, Lv H, Xue B, et al. Synthesis of hierarchically porous Co_3O_4/Biomass carbon composites derived from MOFs and their highly NO_2 gas sensing performance [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 321(11): 111108.

[11]Zhang X, Zhong H, Xu L, et al. Fabrication of Co_3O_4/PEI-GO composites for gas-sensing applications at room temperature [J]. Materials Research Bulletin, 2018: 108-115.

[12]Chen X W, Wang S, Su C, et al. Two-dimensional Cd-doped porous Co_3O_4 nanosheets for enhanced room-temperature NO_2 sensing performance [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 305: 127393.

[13]肖 凯, 王小红, 卢凌彬, 等. 四氧化三钴空心壳材料合成及其乙醇气敏性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2014, 60(06): 561-564.

[14]孙 舒, 孙丽霞, 文晓慧, 等. 硼掺杂 Co_3O_4海胆状微球的制备及其乙醇气敏强化机制[J]. 化工进展, 2021, 40(03): 1537-1544.

[15]Zhang T, Tang X, Zhang J, et al. Metal-Organic Framework-Assisted Construction of TiO_2/Co_3O_4 Highly Ordered Necklace-like Heterostructures for Enhanced Ethanol Vapor Sensing Performance [J]. Langmuir, 2018, 34(48).

[16]姬 野. 四氧化三钴及其掺杂纳米材料的制备与气敏性能的研究[D]. 北京化工大学, 2019.

[17]Sun C, Su X T, Xiao F, et al. Synthesis of nearly monodisperse Co_3O_4 nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 157(2): 681-685.

[18]Ma M X, Pan Z Y, Guo L, et al. Porous cobalt oxide nanowires: Notable improved gas sensing performances [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(31): 4019-4023.

[19]Wen Z, Zhu L, Mei W, et al. Rhombus-shaped Co_3O_4 nanorod arrays for high-performance gas sensor [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 186: 172-179.

[20]Tan J, Dun M, Li L, et al. Synthesis of hollow and hollowed-out Co_3O_4 microspheres assembled by porous ultrathin nanosheets for ethanol gas sensors: Responding and recovering in one second - ScienceDirect [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 249: 44-52.

[21]Zhang Z, Zhen W, Ye Z, et al. Gas sensors based on ultrathin porous Co_3O_4 nanosheets to detect acetone at low temperature [J]. RSC Advances, 2015, 5(74): 59976-59982.

[22]Cao J, Wang S M, Zhao X Y, et al. Facile synthesis and enhanced toluene gas sensing performances of Co_3O_4 hollow nanosheets [J]. Materials Letters, 2020, 263: 127215.

[23]Lv Y, Zhan W, He Y, et al. MOF-Templated Synthesis of Porous Co_3O_4 Concave Nanocubes with High Specific Surface Area and Their Gas Sensing Properties [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6(6): 4186-4195.

[24]Choi K I, Kim H R, Kim K M, et al. C_2H_5OH sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal reaction [J]. Sensors and Actuators B:

Chemical, 2010, 146(1): 183-189.

[25] Tian K, Zhang W, Sun S N, et al. Design and fabrication of spinel nanocomposites derived from perovskite hydroxides as gas sensing layer for volatile organic compounds detection [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 329: 129076.

[26] Sun H, Liu L. Metal-Organic Frameworks-derived 2D spindle-like Sn-doped Co_3O_4 porous nanosheets as efficient materials for TEA detection [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2021, 338(1): 129825.

[27] Yang Y, Wang X, Yi G, et al. Hydrothermal Synthesis of Co_3O_4/ZnO Hybrid Nanoparticles for Triethylamine Detection [J]. Nanomaterials, 2019, 9(11): 1599.

[28] Gui Y, Yang L, Tian K, et al. P-type Co_3O_4 nanoarrays decorated on the surface of n-type flower-like WO_3 nanosheets for high-performance gas sensing [J]. Sensors & Actuators, 2019, 288: 104-112.

[29] Xu K, Tang Q, Zhao W, et al. In situ growth of Co_3O_4@$NiMoO_4$ composite arrays on alumina substrate with improved triethylamine sensing performance [J]. Sensors and Actuators, 2020, 302: 127154.

[30] Xu Y, Ma T, Zheng L, et al. Rational design of Au/Co_3O_4-functionalized $W_{(18)}O_{(49)}$ hollow heterostructures with high sensitivity and ultralow limit for triethylamine detection [J]. Sensors and Actuators, 2019, 284: 202-212.