文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 475　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0062

基于复合金属氧化物的三乙胺气体传感器研究进展

蒋楚宁[1],杨若琳[1],吴忠元[1],阮　宸[2],郑晓虹[1],张　骋[1,*]
(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 201418;2. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院,上海 201418)

摘要:随着市场对有机挥发性气体检测需求的提高,半导体气体传感器因其工作温度低、循环稳定性良好、响应恢复时间短等特性受到了广泛关注。三乙胺是一种重要的化工原料,然而,其挥发性特性及刺激性气味和低毒性对人类的生命安全造成了威胁。近年来国内外有不少三乙胺气体检测的研究论文和产品介绍,但全面性的综述文章极少。本文以前期学者对三乙胺气体检测的工作为抓手,首先讲述了三乙胺传感器的响应机理和提高气敏响应的内在因素,总结了以不同金属氧化物为基质的复合型半导体传感器对三乙胺气体的检测情况,并详细介绍了不同材料形貌与气敏性能之间的关系。另外,对部分材料的气敏增强机理作了简要概述。最终,对三乙胺气体传感领域做出展望,并为后续开展相关领域工作提供了理论基础。

关键词:复合材料;气体传感器;三乙胺;环境监测;气敏性能
中图分类号:TH3　　**文献标志码**:A

Research Progress of Compound Metal Oxide Triethylamine Gas Sensor

JIANG Chun-ning[1], YANG Ruo-lin[1], WU Zhong-yuan[1], RUAN Chen[2], ZHENG Xiao-hong[1], ZHANG Cheng[1,*]
(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Semiconductor gas sensors have received wide attention from researchers for their low operating temperature, good cycling stability and short response recovery time to meet the increasing demand for organic volatile gas detection. As an organic volatile compound, trimethylamine plays an irreplaceable role in industrial production. However, its inherent irritating odor and low toxicity pose a threat to human life safety. Although many research papers concerning triethylamine gas detection have been published in recent years, there are few comprehensive review articles. In this paper, the response mechanism of enhancing gas sensitivity of triethylamine sensor and the internal factors to improve the gas sensitive response

收稿日期:2022-09-27;　　**修订日期**:2022-12-12
基金项目:2021 年上海市标准化推进专项 (2021-A-0204).
作者简介:蒋楚宁(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为半导体气敏传感器 (E-mail:1045281718@qq.com).
通信作者:张　骋(1963-), 教授, 硕士生导师, 研究方向为半导体及电化学气敏传感器 (E-mail:czhang@sit.edu.cn).

are reviewed firstly, and the detection of triethylamine gas by compound semiconductor sensor based on different metal oxides is summarized. Meanwhile, the relationship between the morphology of different materials and the gas sensitive performance is introduced in detail. Finally, it prospects the field of triethylamine gas sensing, and provides a theoretical basis for the follow-up work in related fields in this paper.

Key words: Composite Material; Gas Sensor; Trimethylamine; Environmental Monitoring; Gas Sensitive

0 引言

随着社会的快速发展,空气污染已然成为了一个严重的全球性问题,因此,快速检测空气中有机挥发气体(VOC)含量的设备引起了科研人员的兴趣。三乙胺(TEA)作为一种常见的催化剂、防腐剂在工业上被广泛应用,但其刺激性气味会给人体带来极大的危害,其蒸汽被吸入后能使呼吸器官、血液循环系统、中枢神经系统、肝脏及其他粘膜组织等机体功能失常[1]。职业安全健康管理局(OSHA)制定了关于 TEA 的环境监测标准:人在低于 45.1 mg/m^{3}浓度的 TEA 环境中可以正常生活,一旦 TEA 浓度超过 45.1 mg/m^3,人体就会产生不适感[2]。此外,水产品在死亡后也会产生低含量的 TEA。因此,越来越多的科研人员对更低检测限的 TEA 气体传感器进行了研究[3-4]。目前,科研人员对 TEA 气体的检测主要采用比色法[5]、气相色谱法[6]、电化学检测法[7]等方法,其中以气体传感器作为核心器件的电化学检测法因其操作简单且快捷便携而受到关注。气体传感器是一个将气体体积分数、浓度等参数转化成其对应电信号的转换工具。它是智能检测系统的重要组成部分,因此在空气质量监测系统、医疗、军事等领域有着广泛应用[8-10]。目前,国内外研究的 TEA 传感器的主要类型有金属半导体传感器、有机导电聚合物半导体传感器、固体电解质混合电位型传感器[8,11]等。本文主要论述的是半导体型气体传感器[12]。

近年来,复合材料因其自身良好的催化活性和多种物质间的协同效应受到各领域科研人员的关注。气敏传感器领域也不例外,将多相材料复合不仅能敏化基质材料的形貌,使其获得更加有利的气体吸附环境,还能构建异质结,快速诱导载流子分离和转移,进而敏化电子,使得整体材料获得更多的表面吸附氧[13-14]。起初,科研人员将具有界面结构的多种半导体复合结构定义为异质结。二元体系中,传统异质结分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三种类型,其中 P-P 结、P-N结以及 N-N 结受到了科研人员的广泛研究。P、N 分别对应构成传感器的半导体类型,即 P 型半导体和 N 型半导体。随着研究的深入,学者又将半导体-金属(S-M)、半导体-碳基化合物(S-C)等能够实现费米能级变化的复合材料纳入异质结体系,以期待获得性能更优异的复合材料。本文将从气敏传感器的检测原理出发,详细介绍提升传感器气敏性能的内因,并从微观结构、界面表面等角度详细介绍钴基、锌基、钼基、钨基氧化物及其复合材料在 TEA 气体检测领域的研究进展,总结现阶段研究面临的困难,并对复合材料在该领域的前景做出展望。

1 半导体传感器响应机制

在不同工作温度下,空气中的氧分子会吸附在金属氧化物半导体的表面并夺取半导体表面分离出的电子,形成吸附氧(O_2^-, O^-, O^{2-})。温度小于 100 ℃时,O_2^-离子占据主导地位;100~300 ℃时,O^-离子占据主导地位;300 ℃以上时,O^{2-}占据主导地位。T 表示传感器所处工作温度,具体反应式如下[15]:

$$O_2(gas) \leftrightarrow O_2(ads) \quad (T \geqslant 室温) \tag{1}$$

$$O_2(ads) + e^- \leftrightarrow O_2^-(ads) \quad (室温 \leqslant T < 100\ ℃) \tag{2}$$

$$O_2(ads) + 2e^- \leftrightarrow 2O^-(ads) \quad (100\ ℃ < T < 300\ ℃) \tag{3}$$

$$O^-(ads) + e^- \leftrightarrow O^{2-}(ads) \quad (T > 300\ ℃) \tag{4}$$

P 型半导体以空穴作为主要载流子,N 型半导体以电子作为主要载流子。当氧分子吸附于 P 型半导体表面时,电子被氧分子夺走,裸露的空穴暴露出来,形成空穴累积层,表现为 P 型半导体材料的整体电阻减小。以 TEA 为例(如图 1),当该材料进入还原性气体氛围(TEA)后,TEA 将与吸附氧离子发生氧化还原反应,随后,被氧分子夺走的电子又重新被注入到 P 型半导体的表面,与空穴中和。于是,其表面空穴数量减少,表现为 P 型半导体材料

的整体电阻增大。与之相反,当氧分子吸附于 N 型半导体表面时,电子被氧分子夺走,电子数量减少,形成电子耗尽层,表现为 N 型半导体材料的整体电阻增大。当该材料进入 TEA 气体氛围后,反应气体将与吸附氧离子发生反应,电子重回 N 型半导体表面,表现为 N 型半导体材料的整体电阻减小。值得一提的是,至今关于 TEA 气体与吸附氧的反应过程仍然没有统一的定论,大多数人认为该反应为一步反应,被吸附的 TEA 气体将直接被氧化分解为二氧化碳、二氧化氮和水[16]。具体反应式如下(如图 1):

$$2N(C_2H_5)_3 + 43O^- \rightarrow 2NO_2 + 15H_2O + 12CO_2 + 43e^- \quad (5)$$

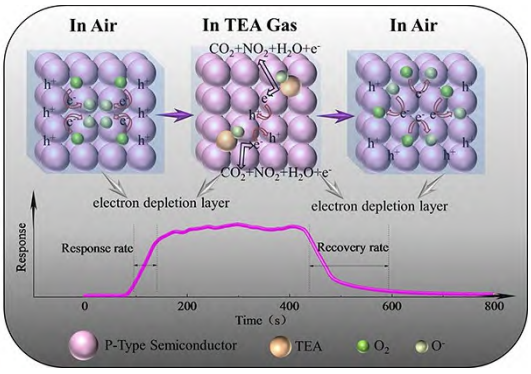

图 1　传感器对 TEA 气体的一步气敏响应过程

Fig. 1 One-step gas sensitive response process of the sensor to TEA gas

然而,近年来有学者通过原位红外光谱技术分析了 TEA 气体在半导体表面的分解情况,测试结果表明,该反应实际分为两步进行[17]。第一步,吸附在材料表面的 TEA 分子分解为乙烯和氨气。第二步,乙烯分解为二氧化碳和水,与此同时,氨气分解为二氧化氮和水。具体反应式如下(如图 2):

$$N(C_2H_5)_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 \quad (6)$$

$$C_2H_4 + 6O^- \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 6e^- \quad (7)$$

$$2NH_3 + 7O^- \rightarrow NO_2 + H_2O + 7e^- \quad (8)$$

通过对反应机理的深入研究,人们发现改变材料的基线电阻和响应电阻可以有效提升传感器的气敏性能,而如何提升吸附氧和吸附气体的含量则是影响传感器电阻的关键。不少学者认为形貌敏化和电子敏化是提高上述两种物质含量的主要手段,此外,材料自身优异的催化活性也将使得该材料获得较佳的传感性能。以 P 型半导体为例,空气气氛中

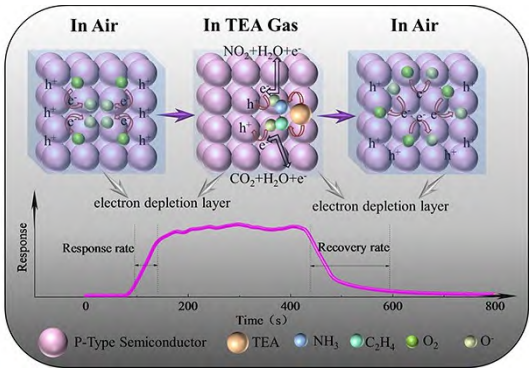

图 2　传感器对 TEA 气体的两步气敏响应过程

Fig. 2 Two-step gas sensitive response process of the sensor to TEA gas

P 型半导体由于大量电子被吸附氧夺走而使得材料基线电阻处于较低水平。当通过不同方式继续提高吸附氧含量时,材料的基线电阻势必进一步减小,这将为材料的高响应提供良好条件。而当通过不同方式提高吸附气体含量时,更多的反应气体会与吸附氧发生反应,被消耗的吸附氧将更多的电子重新注入材料表面,P 型半导体中裸露的空穴进一步减少,反映为材料在气体响应时的电阻进一步增大。P 型半导体材料的响应公式为:

$$S = R_g / R_a \quad (9)$$

式中,R_g 为材料在目标气氛中的响应电阻,R_a 为材料在空气气氛中的基线电阻。因此,响应电阻的进一步扩大和基线电阻的进一步缩小都将使得传感器拥有更理想的气敏响应值。

2　材料气敏性能提升内在因素

2.1　形貌敏化影响

目前,学者对形貌敏化的研究大致分为三个方面,分别为控制晶粒尺寸[18]、调控孔结构[19]以及晶面效应[20]。一方面,对于非多孔材料而言,学者通常采用不同合成方法制备晶粒尺寸可控的分级结构复合材料,以期望达到形貌敏化的效果[21]。Li 等人[22]通过溶剂热法制备了具有径向分级结构的复合材料,由于材料特殊的微观形貌,该类传感器对 TEA 气体展现出极佳的气敏特性。另一方面,对于多孔材料而言,学者通常以控制离子浓度等方式,影响材料的生长过程,最终确定最佳孔结构[23]。而孔结构的好坏直接决定了气敏反应过程中气体的吸附

脱附情况[24]。多孔材料按孔径大小 D 主要分为三种类型,分别为微孔材料(D<2 nm)、介孔材料(2 nm<D<50 nm)以及大孔材料(D>50 nm)。由于常见危害性气体的分子平均自由程 λ 在 2~50 nm 区间,因此介孔材料被学界广泛认为是气敏传感器的主流研究材料[25]。而随着研究的进行,学者发现某些材料具备多级孔特性,即在一种材料中存在两种或两种以上孔类型,这将极大程度地增加材料的比表面积,并为反应气体的吸脱附提供有利条件。当吸附质分子平均自由程小于材料孔径时,气体分子扩散遵循 Knudsen 模型[26],公式如下:

$$D_k = (2RT/\pi M)^{0.5} 4r/3 \quad (10)$$

其中,D_k为扩散系数;R 为通用气体常数;T 为热力学温度,单位 K;M 为气体分子摩尔质量;r 为孔径尺寸,单位 nm。扩散系数越大,越有利于气体在材料表面的扩散,式中的孔径与扩散系数成正比,也就意味着孔径的增大有利于气体分子在材料表面的吸附。

此外,晶面效应也是影响材料催化活性的重要因素,气敏材料不同的反应性在很大程度上取决于原子的排列方式和不同晶面上悬挂键的数量。高能指数晶面由于其自身众多的不饱和键和悬挂键,十分有利于材料的表面反应[27]。以四氧化三钴(Co_3O_4)为例,学者通过数值计算,详细比较了 Co_3O_4 {112}晶面族、{011}晶面族以及{001}晶面族的催化活性,最终,{112}晶面族因其更多的表面缺陷及活性位点成为 Co_3O_4 最佳的催化晶面[28]。与此同时,空位数也是影响材料吸附氧含量的重要因素。材料的形成过程中,不可避免的产生晶格缺陷,晶格氧的缺失为吸附氧的形成提供了天然的活性位点[29]。有趣的是,由于相近的原子半径,氟空位有可能成为另一种适合吸附氧聚集的活性位点[30]。事实上,近年来确有学者发现某些金属氟化物因为其丰富的氟空位,而有可能成为潜在的气敏材料[31]。

2.2 电子敏化影响

在形貌敏化的过程中,同时伴随着电子敏化。电子敏化将直接导致材料表面电子空穴对的有效分离,这将为吸附氧的形成提供条件[32]。目前,学者对材料电子敏化的研究方向大致分为三个方面,分别为表面改性[33]、金属掺杂[34]以及异质结构建[35]。不少学者通过改变材料表面形态,降低了材料界面势垒,从而使得电子更易从价带跃迁至导带,成为活泼电子,参与气敏反应。

有趣的是,经过大量研究发现,金属掺杂和异质结构建有着极其相似的气敏增强机理。电子存在从低逸出功物质向高逸出功物质转移的倾向性[36]。以 P 型半导体复合材料为例,多数情况下,掺杂金属的逸出功大于金属氧化物半导体,因此,半导体材料中的电子会向掺杂金属转移。此时形成肖特基势垒,材料整体电子耗尽层增大,而转移向掺杂金属的活泼电子又会进一步形成更多吸附氧,直到电子难以克服势垒,电子转移达到动态平衡[37]。相比于纯相 P 型半导体材料(MX-1),掺杂金属的 P 型半导体材料(M-1-MX-1)拥有更厚的电子耗尽层和更小的基线电阻,这使得材料形成更多吸附氧,有利于气敏反应进行。从另一个角度而言,掺杂金属的费米能级与半导体基体的费米能级不在同一位置,因此,金属掺杂后,两种材料的费米能级向统一能级靠近,导致能带弯曲,更有利于电子转移。

同样地,在构建异质结时,选择的一定是两种费米能级不同的半导体材料(MX-2 和 MX-3)。这里讨论的 MX-2 材料费米能级高于 MX-3 材料,因此 MX-3 材料的功函数大于 MX-2。在两种材料复合过程中,他们的费米能级会向同一能级偏移,最终到达同一能级。在此过程中,两种材料的价带和导带皆发生偏转,电子由功函数小的一方向大的一方转移,直至电子难以克服两种材料间的晶界势垒,电子转移达到动态平衡[38]。在此过程中,同样使得整体材料的电子耗尽层进一步扩大,吸附氧含量增多,如图 3。因此,从电子敏化角度实际上可以将金属掺杂和构建异质结归为一类。

2.3 材料自身催化性能影响

半导体气敏材料和某些金属自身便是良好的催化剂,对于特定的物质有着良好的催化活性。以构建异质结制备多相复合材料时,复合材料可以发挥各组分的优势,产生协同效应,进一步提升材料的气敏特性[39]。以下,我们综述了近年来以不同复合金属氧化物为敏感材料的传感器对 TEA 气体的检测进展。

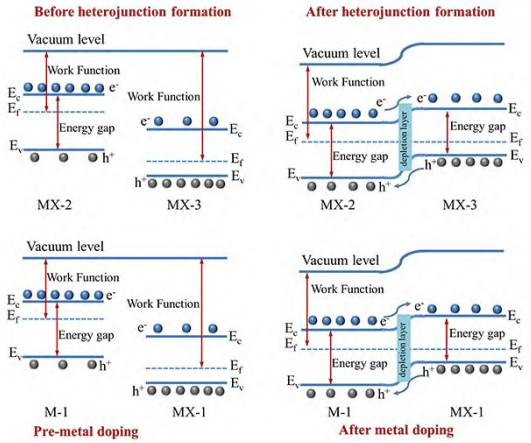

图 3　构建异质结及金属掺杂前后复合材料的电子敏化过程

Fig. 3 Electronic sensitization process of composite before and after heterojunction construction and metal doping

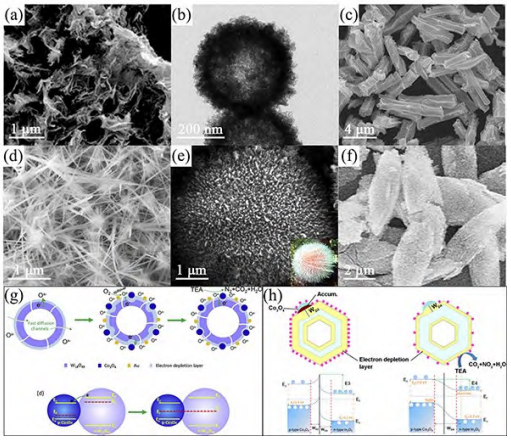

图 4　(a) rGO/Co_3O_4 纳米复合材料的 SEM 图像[41]；(b) Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ 空心球的 TEM 图像[42]；(c) Co_3O_4/In_2O_3 纳米空心管的 SEM 图像[43]；(d) Co_3O_4@ $NiMoO_4$ 的 SEM 图像[44]；(e) 掺杂 LaF_3 的 Co_3O_4 类海胆状介孔纳米材料的 SEM 图像[45]；(f) Sn 掺杂量为 5% 的 Co_3O_4 多孔纳米片的 FESEM 图像[46]；(g) Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ 空心球的异质结形成过程图像[41]；(h) Co_3O_4/In_2O_3 纳米空心管的异质结形成过程图像[43]

Fig. 4 (a) SEM image ofrGO/Co_3O_4 nanocomposite [41]; (b) TEM images of Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ hollow spheres [42]; (c) SEM image of Co_3O_4/In_2O_3 nanohollow tube [43]; (d) SEM image of Co_3O_4@ $NiMoO_4$ [44]; (e) SEM images of Co_3O_4 sea urchin-like mesoporous nanomaterials doped with LaF_3 [45]; (f) FESEM image of Co_3O_4 porous nanosheet with 5% Sn doping [46]; (g) Image of heterojunction formation process of Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ hollow spheres [41]; (h) Image of heterojunction formation process of Co_3O_4/In_2O_3 nanohollow tube [43]

3　以复合金属氧化物为敏感材料的 TEA 气体传感器研究现状

3.1　钴基复合金属氧化物 TEA 气体传感器

四氧化三钴(Co_3O_4)被认为是最具代表性的 P 型半导体之一。因为其合适的禁带宽度,该材料在诸多领域,特别是气体传感器领域被认为是有前途的功能材料[40]。因此,与具有高活性 Co_3O_4 纳米立方体复合形成异质结可以作为一种提高传感性能的途径。研究人员通常采用改变 Co_3O_4 的微观结构并与其他材料进行复合的方法来优化材料性能。

Gao 等人[41]采用水热法制备了还原氧化石墨烯(rGO)/四氧化三钴(Co_3O_4)纳米复合材料(如图 4(a))。结果表明,在室温下,rGO/Co_3O_4 纳米复合材料对 4.5 mg/m^3 TEA 气体的响应值约为 35%,且有出色的稳定性和重复性(如图 5(a))。氧化石墨烯的掺杂使得自身电子注入 Co_3O_4 表面,最终导致整体材料空穴增多进而增强材料对 TEA 气体的吸附。Xu 等人[42]提出了一种以双重敏化法构建新型 Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ 空心球异质结构(如图 4(b))的方法。结果表明该传感器对 TEA 选择性好(如图 6(b)),在 270 ℃下对 9 mg/m^3 TEA 响应值为 16.7,最低检测限为 365.9 μg/m^3。Co_3O_4 和 $W_{18}O_{49}$ 的复合使得整体材料形成 p-n 异质结,电子部分从 $W_{18}O_{49}$ 向 Co_3O_4 转移,增大了整体材料的电阻,最终使得复合材料获得良好的气敏性能。Shi 等人[43]通过一步水热法合成的 Co_3O_4/In_2O_3 纳米空心管(如图 4(c))在 250 ℃时对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应值为 786.8(如图 6(c)),最低检测限为 9 mg/m^3。以 Co_3O_4 和 In_2O_3 制备的 p-n 结降低了纯相材料的势垒(如图 4(h)),使得整体材料的响应值比纯相的 In_2O_3 高 2.4 倍。Xu 等人[44]采用水热法在氧化铝基板表面原位合成了一种 $NiMoO_4$ 纳米片和 Co_3O_4 纳米线(Co_3O_4@ $NiMoO_4$)组成的 P 型异质结构阵列(如图 4(d))。材料复合后,Co_3O_4 和 $NiMoO_4$ 的费米能由不同能级转移至相同位置,最终复合材料之间的能级势垒大大降低,优化了气敏性能。测试结果表明,Co_3O_4@ $NiMoO_4$ 复合阵列在 250 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应最高 R_g/R_a = 17.1(如图 6(d)),比纯相 Co_3O_4 阵列(R_g/R_a = 4.39)高 3.91 倍,比纯相

$NiMoO_4$纳米球(R_g/R_a = 1.85)高 9.25 倍。Jiang 等人[45]通过水热法制备了掺杂 LaF_3的 Co_3O_4类海胆状介孔纳米材料(如图 4(e)),用涂覆了La-Co_3O_4纳米复合材料的金电极制备气敏元器件。结果表明,该传感器对 TEA 的响应为 105.8,最佳工作温为度 195 ℃,最低检测限为 4.5 mg/m^3(如图 6(e))。Sun 等人[46]以 1,4-二羧基通过溶剂热法和后续热处理,合成了二维纺锤形的掺杂 Sn 的 Co_3O_4多孔纳米片(如图 4(f))。Sn 掺杂量为 5%的 Co_3O_4样品在 180 ℃的工作温度下对 451.7 mg/m^3的 TEA 有较高的响应,为 70.7(如图 6(f)),约为纯相Co_3O_4(6.4)的 11 倍。

Gui 等人[47]采用溶剂热合成法和化学水浴沉积(CBD)在 N 型 WO_3纳米片表面生长 P 型 Co_3O_4纳米棒阵列,最终合成了具有分级结构的仙人掌状 WO_3/Co_3O_4纳米复合材料(如图 5(a))。WO_3/Co_3O_4异质结的生成使得更多电子从 WO_3流向 Co_3O_4,整体材料的测试前电阻增大,使得传感器对 4.5 mg/m^3的 TEA 气体响应值为 6.19(如图 5(b))。Li 等人[48]通过静电纺丝技术制备了具有良好气敏性能的 C-N/SnO_2/Co_3O_4纳米微球。研究发现,该纳米微球在 360 ℃下对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应最高可达 154.3,是 C-N/SnO_2纳米微球(17.1)的 9 倍,其最低检测限为 22.6 mg/m^3。Liang 等人[49]采用水热法和原位外延附着生长法制备了新型一维串晶Co_3O_4@MnO_2异质结构材料(如图 5(c)),实验结果表明,该材料在 250 ℃下对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应为 R_g/R_a = 9.13(如图 5(d)),较纯相 Co_3O_4纳米晶体(R_g/R_a = 3.04)和 α-MnO_2纳米线(R_g/R_a = 1.01)分别高 3 倍和 9 倍,具有较强的协同效应。

钴基复合材料对 TEA 气体的性能总结在表 1 中。

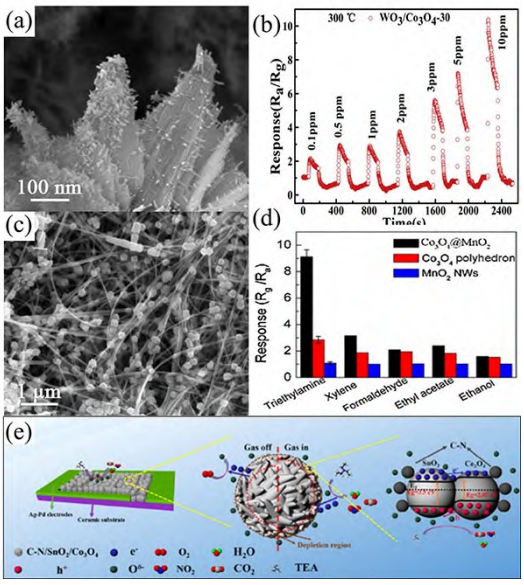

图 5 (a) 仙人掌状 WO_3/Co_3O_4纳米复合材料的 SEM 图像[47];(b) 300 ℃下 WO_3/Co_3O_4对不同浓度三乙胺的响应及恢复曲线图像[47];(c) Co_3O_4@ MnO_2一维串晶的 SEM 图像[49];(d) Co_3O_4@ MnO_2对 451.7 mg/m^3各种气体的选择性图像[49];(e) C-N/SnO_2/Co_3O_4纳米微球气敏响应机理图像[48]

Fig. 5 (a) SEM image of cacti WO_3/Co_3O_4 nanocomposite [47]; (b) Response and recovery curve image of WO_3/Co_3O_4 to different concentrations of triethylamine at 300 ℃ [47]; (c) SEM image of Co_3O_4@ MnO_2 one-dimensional cross-crystal [49]; (d) The selectivity image of Co_3O_4@ MnO_2 for various gases at 451.7 mg/m^3[49]; (e) gas-sensitive response mechanism image of c-n /SnO_2/Co_3O_4 nanospheres [48]

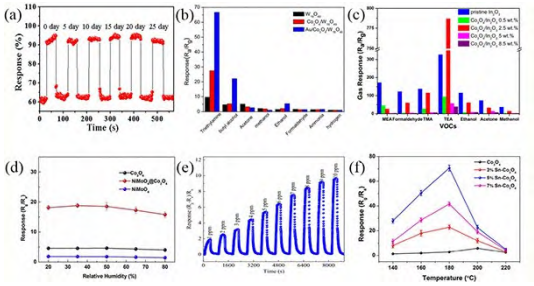

图 6 (a) rGO/Co_3O_4纳米复合材料对 TEA 的重复性图像[41];(b) 在 270 ℃时 Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$对 45.1 mg/m^3各种气体的选择性图像[42];(c) Co_3O_4/In_2O_3在工作温度范围内对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应图像[43];(d) 不同相对湿度下 Co_3O_4@ $NiMoO_4$对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应图像[44];(e) 195 ℃下 La-Co_3O_4传感器对不同浓度 TEA 在 4.5~45.1 mg/m^3范围内的响应曲线图像[45];(f) 在不同温度下,纯相 Co_3O_4、3 at%、5 at%和 7 at% Sn 掺杂的 Co_3O_4样品对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应图像[46]

Fig. 6 (a) Reproducibility image ofrGO/Co_3O_4 nanocomposite for TEA [41]; (b) Selectivity images of Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$ for 45.1 mg/m^3 gases at 270 ℃ [42]; (c) Response image of Co_3O_4/In_2O_3 to 225.9 mg/m^3 TEA in the operating temperature range [43]; (d) Response image of Co_3O_4@ $NiMoO_4$ to 451.7 mg/m^3 TEA at different relative humidity [44]; (e) Response curve image of La-Co_3O_4 sensor to different concentrations of TEA in the range of 4.5~45.1mg /m^3 at 195 ℃ [45]; (f) Response images of pure Co_3O_4, 3 at%, 5 at% and 7 at% Sn doped Co_3O_4 samples to 451.7 mg/m^3 TEA at different temperatures [46]

表 1　钴基复合材料对 TEA 气体的性能总结表

Table 1 Performance of cobalt-based composites for TEA gas

材料名称	TEA 浓度/mg/m^3	响应值	最佳工作温度/℃	响应恢复时间/s	最低检测限/mg/m^3	参考文献
rGO/Co_3O_4	451.7	95%($(R_g-R_a)/R_g$)	室温	1/2	4.5	[41]
Au/Co_3O_4/$W_{18}O_{49}$	9	16.7(R_a/R_g)	270	9/14	0.365	[42]
Co_3O_4/In_2O_3	225.9	786.8(R_a/R_g)	250	47/20	9.0	[43]
Co_3O_4@ $NiMoO_4$	451.7	17.12(R_g/R_a)	250	31/182	4.5	[44]
La-Co_3O_4	451.7	105.8($(R_g-R_a)/R_g$)	195	38/82	4.5	[45]
Sn-Co_3O_4	451.7	70.7(R_g/R_a)	180	1/17	4.5	[46]
WO_3/Co_3O_4	4.5	6.19(R_a/R_g)	240	13/152	0.45	[47]
C-N/SnO_2/Co_3O_4	225.9	154.3(R_a/R_g)	360	12/8	22.6	[48]
Co_3O_4@ MnO_2	451.7	9.13(R_g/R_a)	250	-/-	45.1	[49]

3.2　锌基复合金属氧化物 TEA 气体传感器

ZnO 是典型的 N 型半导体,由于其具有良好的化学稳定性、无毒性和较低的成本,被认为是一种非常有益的传感材料。且它是发现最早、应用最广泛的氧化物气敏材料之一,对多种气体敏感,并具有较好的稳定性。其研究主要集中在掺杂不同金属和制备复合材料等方面[50]。

研究掺杂的金属包括 Au、Pt、Co 等。Ju 等人[51]通过水热法制备了 Au-SnO_2/ZnO 纳米棒异质结构材料(如图 7(a))。该材料制成的气体传感器可在低至 40 ℃的温度下工作,且对 225.9 mg/m^3 TEA 气体具有快速响应(1.2 s)和高响应(R_a/R_g = 12.4),远远高于纯相 ZnO 纳米棒(3),并具有长期稳定性(如图 7(e))。Liu 等人[52]将 Pt 纳米颗粒附着在 ZnO 得到 Pt-ZnO 微球(如图 7(b))。在 200 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应(R_a/R_g)值高达 242,比纯相 ZnO 微球(4.42)高 50 倍,稳定性较好(如图 7(f))。其优异的性能归因于结构优势以及 Pt 和 ZnO 之间的协同作用。图 7(i)是 Pt-ZnO 材料的气敏响应机理图,当 Pt 与 ZnO 复合后,整体材料的逸出功降低,从而导致电子更容易从整体材料中逸出。因其整体材料表现出 N 型半导体特征,所以 Pt 进入体系后,整体材料的基线电阻降低,这将有利于整体材料获得更高响应。Peng 等人[53]制备了包裹 Au@ ZnO 核壳结构的还原氧化石墨烯,其研究的传感器在相对较低的温度(50 ℃)下对 22.6 mg/m^{3}的 TEA 气体表现出 12.2%的高响应($(R_a-R_g)/R_g$,响应时间和恢复时间分别为 27 s 和 46 s。异质界面和核壳结构之间的相互作用具有协同效应和放大效应,提高了该传感器的传感性能。Gong 等人[54]通过调配 P-N 异质结复合材料中的锌钴比例并利用水热合成法制备了 ZnO/Co_3O_4 多孔纳米片(如图 8(a))。将合成的材料用于制备气体传感器,结果表明,在 240 ℃下,ZCO-15(Zn:Co 原子比约为 1:0.15)对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应值为 R_a/R_g = 67.8(如图 8(b)),比纯相 ZnO(13.5)高 5.02 倍。即使在高湿度(77%)下,ZCO-15 气体传感器也表现出对 TEA 的高响应(43.2)。Zhai 等人[55]采用共沉淀法合成了多孔 MOF 基衍生 ZnO/$ZnFe_2O_4$ (ZZFO)结构(如图 7(c))。ZZFO 由众多原生纳米晶组成,其在相对较低的工作温度(170 ℃)下对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应为 R_a/R_g = 7.6,具有快速响应和恢复速度(1 s/9 s),并具有可重复性(如图 7(g))。Liu 等人[56]制备了 ZnO/$ZnFe_2O_4$ (ZnFe-LDH)六方纳米结构复合材料(如图 7(d))。结果表明制成的传感器在 240 ℃对 2 258.7 mg/m^3 TEA 的响应(R_a/R_g)约为 28(如图 7(h))。即使在 80 ℃的低温下,其响应也有12.7,且具有较好的选择性及稳定性。Song 等人[57]将 α-Fe_2O_3 纳米粒子植入到氧化锌纳米棒表面形成 α-Fe_2O_3/ZnO 异质结构(如图 8(c))。该材料具有较快的响应时间(4 s),最低检测限为 4.5 mg/m^3,对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应为

$R_a/R_g=63$(如图 8(d)),与纯相 ZnO(18)相比高了 3.5 倍。

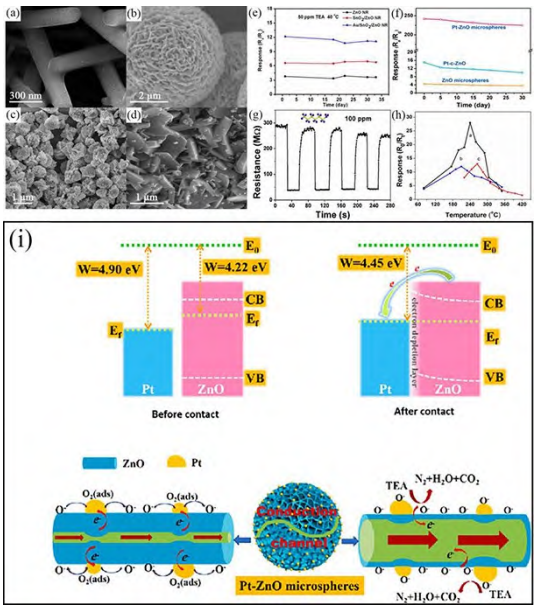

图 7 (a) Au-SnO_2/ZnO 纳米棒的 SEM 图像[51];(b) Pt-ZnO 微球的 SEM 图像[52];(c) ZnO/$ZnFe_2O_4$(ZZFO)材料的 SEM 图像[55];(d) ZnO/$ZnFe_2O_4$(ZnFe-LDH)材料的 SEM 图像[56];(e) Au-SnO_2/ZnO 在 40 ℃下对 225.9 mg/m^3 TEA 的长期稳定性图像[51];(f) Pt-ZnO 对 451.7 mg/m^3 TEA 的长期稳定性图像[52];(g) ZZFO 传感器对 451.7 mg/m^3 TEA 的可重复性图像[55];(h) 在不同温度下 ZnFe-LDH 对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应曲线图像[56];(i) Pt-ZnO 异质结形成过程图及气敏响应机理图像[52]

Fig. 7 (a) SEM image of Au-SnO_2/ZnO nanorods [51]; (b) SEM image of Pt-ZnO microspheres [52]; (c) SEM image of ZnO/$ZnFe_2O_4$(ZZFO) material [55]; (d) SEM image of ZnO/$ZnFe_2O_4$(ZnFe-LDH) materials [56]; (e) Long-term stability image of Au-SnO_2/ZnO for 225.9 mg/m^3 TEA at 40 ℃ [51]; (f) Long-term stability image of Pt-ZnO for 451.7 mg/m^3 TEA [52]; (g) Reproducible image of 451.7 mg/m^3 TEA by ZZFO sensor [55]; (h) Response curves of ZnFe-LDH to 451.7 mg/m^3 TEA at different temperatures [56]; (I) Pt-ZnO heterojunction formation process diagram and gas-sensitive response mechanism image [52]

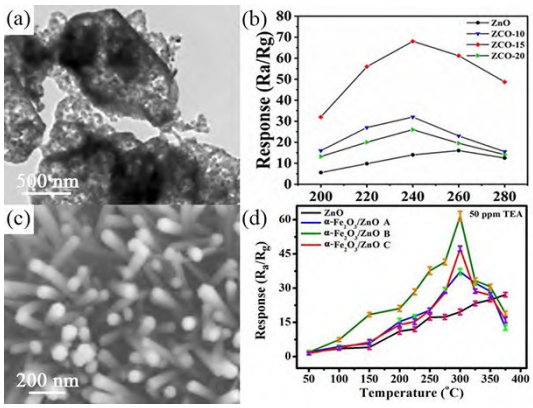

图 8 (a) ZCO-15 的 SEM 图像[54];(b) ZCO-15 在不同温度下对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应图像[54];(c) α-Fe_2O_3/ZnO 的 SEM 图像[57];(d) α-Fe_2O_3/ZnO 在不同温度下对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应图像[57]

Fig. 8 (a) SEM image of ZCO-15[54]; (b) Response image of ZCO-15 to 225.9 mg/m^3 TEA at different temperatures [54]; (c) SEM image of α-Fe_2O_3/ZnO [57]; (d) Response image of α-Fe_2O_3/ZnO to 225.9 mg/m^3 TEA at different temperatures [57]

研究人员们也会通过制备锌基的球形复合材料来提高其对 TEA 的响应。Yang 等人[58]合成了多孔 SnO_2/Zn_2SnO_4微球复合材料(如图 9(a))。结果表明,该复合材料在最佳工作温度 250 ℃时,对 451.7 mg/m^3 TEA 响应为 $R_a/R_g=48$(如图 9(d)),最低检测限为 2 258.7 μg/m^3。Sun 等人[59]制备了 Zn/In_2O_3(ZIO NSs)微球(如图 9(b))。研究发现,用 ZIO NSs 进行高灵敏选择性 TEA 气体传感,在 225.9 mg/m^3气体条件下,其响应(R_a/R_g)可达 36,最低检测限可达 22.6 mg/m^3,工作温度为 280 ℃(如图 9(e)),具有高选择性。Yang 等人[60]通过电化学法制备了(Cu,Zn)Fe_2O_4尖晶石状的蛋黄壳结构纳米球(如图 9(c))。工作温度低至 160 ℃(如图 9(g)),(Cu,Zn)Fe_2O_4对 225.9 mg/m^3 TEA 的响应(R_a/R_g)为 6.77,具有较快的响应/恢复时间(58 s/136 s)。

锌基复合材料对 TEA 气体的性能总结在表 2 中。

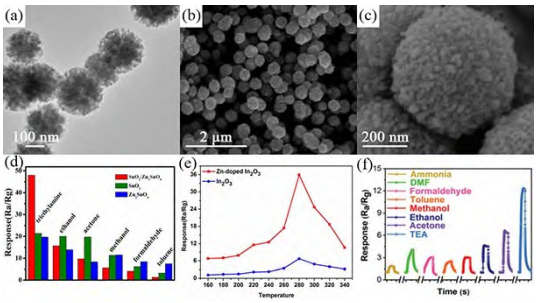

图 9　(a) SnO_2/Zn_2SnO_4 微球复合材料的 TEA 图像[58];(b) ZIO NSs 纳米微球的 SEM 图像[59];(c) $(Cu,Zn)Fe_2O_4$ 的 FESEM 图像[60];(d) 在最佳工作温度下 SnO_2/Zn_2SnO_4 传感器对各种 451.7 mg/m^3 测试气体的响应图像[58];(e) ZIO NSs 对 225.9 mg/m^3 TEA 工作温度和相应的关系图像[59];(f) $(Cu,Zn)Fe_2O_4$ 在 160 ℃下对 903.5 mg/m^3 TEA 的响应曲线图像[60]

Fig. 9 (a) TEA images of SnO_2/Zn_2SnO_4 microsphere composites [58]; (b) SEM images of ZIO NSs nanospheres [59]; (c) FESEM image of $(Cu,Zn)Fe_2O_4$ [60]; (d) Response image of SnO_2/Zn_2SnO_4 sensor to various 451.7 mg/m_3 test gases at optimal operating temperature [58]; (e) Image of ZIO NSs on 225.9 mg/m^3 TEA operating temperature and the corresponding relationship [59]; (f) Response curve image of $(Cu,Zn)Fe_2O_4$ to 903.5 mg/m^3 TEA at 160 ℃ [60]

3.3　钼基复合金属氧化物三乙胺气体传感器

三氧化钼(MoO_3)是一种宽带隙(3.2 eV)N 型半导体。近年来,MoO_3作为一种新型的气敏材料受到人们的关注,研究人员发现 MoO_3对氧化和还原气体都有较高响应[61]。

Jiang 等人[62]采用水热法合成和煅烧制备了 MoO_3微片(如图 10(a))。在 275 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 响应(R_a/R_g)为 27.1(如图 10(b)),且具有较快速的响应/恢复时间(3 s/50 s)。此外,该传感器表现出良好的稳定性和可重复性,在 5 个月内和 TEA 反应的波动小于 4%。Wei 等人[63]采用化学浸泡法制备了 MoO_3@RuO_2纳米复合材料(如图 10(c))。与 RuO_2结合后的 MoO_3@RuO_2材料对 45.1 mg/m^3 TEA 的响应(R_a/R_g = 75)比 260 ℃时纯相 MoO_3(15)高了 5 倍(如图 10(d)),且具有极快的响应与恢复时间(2 s/10 s)。

表 2　锌基复合材料对 TEA 气体的性能总结表

Table 2 Performance summary of zinc-based composite for TEA gas

材料名称	TEA 浓度/mg/m^3	响应值	最佳工作温度/℃	响应恢复时间/s	最低检测限/mg/m^3	参考文献
Au-SnO_2/ZnO	225.9	12.4(R_a/R_g)	40	1.2/75	9.0	[51]
Pt-ZnO	451.7	240(R_a/R_g)	200	15/70	90.3	[52]
rGO/Au@ ZnO	22.6	12.1%(R_a-R_g)/R_g	50	27/46	4.5	[53]
ZnO/Co_3O_4	225.9	67.8(R_a/R_g)	240	17/25	45.1	[54]
ZnO/$ZnFe_2O_4$	451.7	7.6(R_a/R_g)	170	1/9	4.5	[55]
ZnO/$ZnFe_2O_4$	451.7	28(R_a/R_g)	240	-/-	22.6	[56]
α-Fe_2O_3/ZnO	225.9	63(R_a/R_g)	300	4/68	4.5	[57]
SnO_2/Zn_2SnO_4	451.7	48(R_a/R_g)	250	2/184	2.3	[58]
Zn-In_2O_3	225.9	36(R_a/R_g)	280	9/7	22.6	[59]
$(Cu,Zn)Fe_2O_4$	225.9	6.77(R_a/R_g)	160	58/136	45.1	[60]

研究发现,α-MoO_3由于具有优异的催化解离 TEA 分子中 C-N 键的能力,被认为是一种探测 TEA 气体的有益材料。酸性的 α-MoO_3与碱性的 TEA 之间特定的表面相互作用也会使其对 TEA 气体有出色的反应和良好的选择性[61]。Sui 等人[64]通过溶剂热合成法合成了一种由平均直径为 150~200 nm

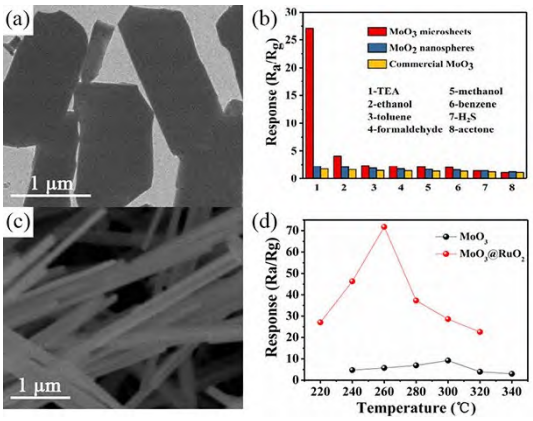

图 10 （a）MoO_3微片的 TEM 图像[62]；（b）275 ℃下 MoO_3微片传感器对不同气体的响应图像[62]；（c）MoO_3@ RuO_2纳米复合材料的 FESEM 图像[63]；（d）MoO_3@ RuO_2对 45.1 mg/m^3 TEA 的响应随工作温度变化图像[63]

Fig. 10.（a）TEM images of MoO_3 microslices [62]；（b）Response image of MoO_3 microchip sensor to different gases at 275 ℃ [62]；（c）FESEM image of MoO_3@ RuO_2 nanocomposite [63]；（d）Response of MoO_3@ RuO_2 to 45.1 mg/m^3 TEA with operating temperature [63]

的纳米棒组成的 α-MoO_3纳米花（如图 11（a））。该传感器在工作温度下（250 ℃）对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应（R_a/R_g）达到 416（如图 11（d）），最低检测限为 2.3 mg/m^3，且此时响应为 1.4，对 TEA 具有高灵敏度和特异选择性。Bai 等人[65]通过水热法合成了 α-MoO_3纳米棒，然后通过金属有机分解法在纳米棒上生长 $BiVO_4$纳米颗粒，构建了 N-N 异质结构复合材料。结果表明：在最佳工作温度为 125 ℃时，该复合材料对 90.3 mg/m^3 TEA 的响应（R_a/R_g=64.5）分别是 α-MoO_3（34.7）和 $BiVO_4$（4.3）的 1.86 倍和 15 倍。He 等人[66]将粒径约为 20 nm 的 Ag 纳米粒子（NPs）均匀地包覆在酸性 α-MoO_3表面，制备了 2 mol% AgNPs 修饰的 α-MoO_3传感器。测试表明，该复合材料的最高响应值（R_a/R_g）在 200 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 可达到 408.6，响应时间仅为 3 s，恢复时间小于 2 min（107 s）。Li 等人[67]合成了 5% Cr 掺杂的 α-MoO_3纳米棒（如图 11（b）。结果表明，200 ℃下对 100 mg/m^{3}TEA 有较高的响应（R_a/R_g=150.25），并且选择性显著，稳定性可靠（如图 11（e）），回收率快。Liu 等人[68]制备了 α-Fe_2O_3/α-MoO_3复合纳米片（如图 11（c））。由该材料制作的传感器在 280 ℃下对 225.9 mg/m^3 TEA 响应值（R_a/R_g）可达 76.7，远远超过 α-MoO_3的响应值（32）。此外，复合纳米片还具有较快的响应/恢复时间（4 s/370 s），且稳定性好（如图 11（f））。

MoS_2作为一种新型的过渡金属二卤代化物（TMD）材料。由于其具有相当大的带隙和较高的比表面积，研究人员们也将其应用于气体传感方面。Li 等人[69]将 MoS_2纳米花合成到 Al_2O_3管上并用 Au 修饰其表面后得到 Au@ SnO_2/MoS_2（R_a/R_g=96）纳米结构（如图 12（a）），由此提高原始 MoS_2纳米花的 TEA 传感性能。与原始 MoS_2（R_a/R_g=32）传感器相比，该传感器的响应值在 300 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 提高了 3 倍，恢复时间缩短了 54 s，响应恢复时间较短（如图 12（b））。Hou 等人[70]合成了具有三维异质结构的 MoS_2/GO 纳米复合材料（如图 12（c））。MoS_2/GO 传感器对 TEA 高度敏感，检测浓度低至 4.5 mg/m^3，且稳定性高（如图 12（d））。在 260 ℃时其对于 4.5mg/m^3 TEA 的响应（R_a/R_g）高达 2.8，对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应为 192，响应/恢复时间为 20 s/18 s。其对 TEA 表现出的优越性能得益于氧化石墨烯和 MoS_2的正协同效应、高比表面积以及高电子导电性。材料复合过程中，电子从 MoS_2向 GO 转移，电子空穴进一步分离，吸附氧在 GO 侧聚集，大大提高了传感器的基线电阻，这也为 TEA 超高响应提供了必要条件。Xu 等人[71]采用水热法制备了由纳米花和纳米片组成的 MoS_2/ZnO 桥状非均相复合纳米材料，其在最佳工作温度（200 ℃）下，对 451.7 mg/m^3 TEA 有显著的响应（31.08），响应时间短（35 s），恢复时间短（142 s），并且对 TEA 具有良好的选择性，在空气中 5 周内仍具有优异的稳定性。

三氧化钼及其复合钼基材料对 TEA 气体的性能总结在表 3 中。

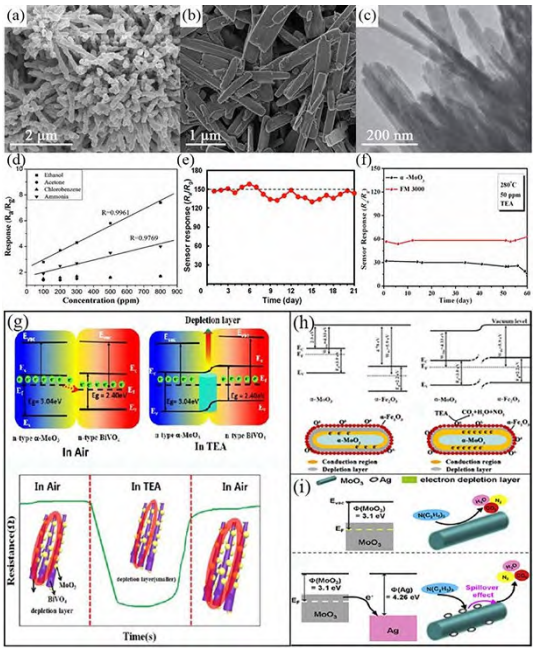

图 11　(a) α-MoO_3纳米花的 SEM 图像[64]；(b) 5% Cr 掺杂 α-MoO_3纳米棒的 SEM 图像[67]；(c) α-Fe_2O_3/α-MoO_3复合纳米片的 TEA 图像[68]；(d) 在 250 ℃的工作温度下 α-MoO_3纳米花传感器对不同 TEA 浓度的响应图像[64]；(e) 5% Cr 掺杂 α-MoO_3纳米棒对 451.7 mg/m^3 TEA 的稳定性图像[67]；(f) α-Fe_2O_3/α-MoO_3气体传感器的长期稳定性关系图像[68]；(g) α-MoO_3和 $BiVO_4$异质结电子转移机理图像及气敏响应机理图像[65]；(h) α-Fe_2O_3/α-MoO_3复合纳米片的电子转移机理图像和气敏响应机理图像[68]；(i) α-MoO_3-Ag 异质结的电子转移机理图像[66]

Fig. 11 (a) SEM image of α-MoO_3 nanoflower [64]; (b) SEM image of 5%Cr doped α-MoO_3 nanorods [67]; (c) TEA image of α-Fe_2O_3/α-MoO_3 composite nanosheets [68]; (d) Response image of α-MoO_3 nanoflower sensor to different TEA concentrations at 250 ℃ [64]; (e) Stability image of 5% Cr-doped α-MoO_3 nanorods for 451.7 mg/m^3 TEA [67]; (f) Long-term stability relationship image of α-Fe_2O_3/ α-MoO_3 gas sensor [68]; (g) Electron transfer mechanism and gas-sensitive response mechanism of α-MoO_3 and $BiVO_4$ heterojunctions [65]; (h) Electron transfer mechanism image and gas sensitive response mechanism image of α-Fe_2O_3/ α-MoO_3 composite nanosheets [68]; (i) Electron transfer mechanism image of α-MoO_3-Ag heterojunction [66]

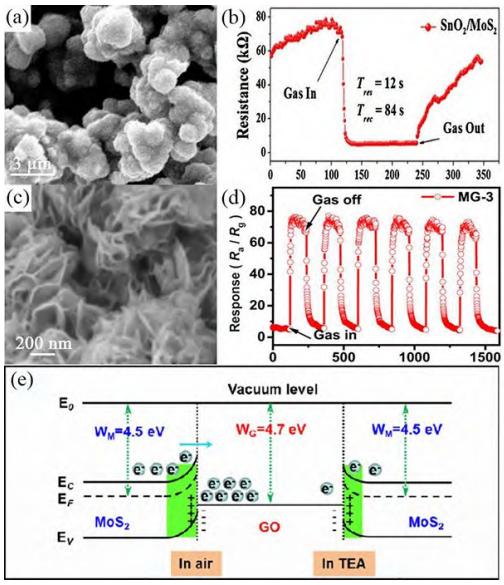

图 12　(a) Au@ SnO_2/MoS_2纳米结构的 SEM 图像[69]；(b) Au@ SnO_2/MoS_2在 300 ℃时对 451.7 mg/m^3 TEA 的响应恢复时间图像[69]；(c) MoS_2/GO 纳米复合材料的 SEM 图像[70]；(d) MoS_2/GO 传感器在 260 ℃时对 225.9 mg/m^3 TEA 的重复性图像[70]；(e) MoS_2/GO 纳米复合材料的气敏响应机理图像[70]

Fig. 12 (a) SEM image of Au@ SnO_2/MoS_2 nanostructure [69]; (b) Response recovery time image of Au@ SnO_2/MoS_2 to 451.7 mg/m^3 TEA at 300 ℃ [69]; (c) SEM images of MoS_2/GO nanocomposites [70]; (d) Repetitive image of 225.9 mg/m^3 TEA by MoS_2/GO sensor at 260 ℃ [70]; (e) Image of gas-sensitive response mechanism of MoS_2/GO nanocomposite [70]

3.4　钨基复合金属氧化物 TEA 气体传感器

氧化钨(WO_3)作为一种带隙为 2.8 eV 的 N 型半导体,由于其热环境稳定性、可逆性和低成本,是一种非常有前途的气敏材料。以往的研究表明,WO_3在探测 NO、NO_2、NH_3、H_2等有毒爆炸性气体方面具有显著的特性,这促使研究人员们去设计一种基于 WO_3的 TEA 气体传感器。

表 3 三氧化钼及其复合钼基材料对 TEA 气体的性能总结表

Table 3 Performance summary of molybdenum trioxide and its composite molybdenum base materials for TEA gas

材料名称	TEA 浓度/mg/m^3	响应值	最佳工作温度/℃	响应恢复时间/s	最低检测限/mg/m^3	参考文献
MoO_3微片	451.7	27.1(R_a/R_g)	275	3/50	22.6	[62]
MoO_3/RuO_2	45.1	75(R_a/R_g)	260	2/10	4.5	[63]
α-MoO_3	451.7	416(R_a/R_g)	250	3/1283	2.3	[64]
α-$MoO_3/BiVO_4$	90.3	64.5(R_a/R_g)	125	15/110	22.6	[65]
Ag-MoO_3	451.7	408.6(R_a/R_g)	200	3/107	4.5	[66]
Cr-α-MoO_3	451.7	150.2(R_a/R_g)	200	7/80	4.5	[67]
α-Fe_2O_3@ α-MoO_3	225.9	76.7(R_a/R_g)	280	8/398	9.0	[68]
Au@ SnO_2/MoS_2	451.7	96(R_a/R_g)	300	12/66	9.0	[69]
MoS_2/GO	451.7	192(R_a/R_g)	260	20/18	4.5	[70]
MoS_2/ZnO	451.7	31.08(R_a/R_g)	200	35/142	4.5	[71]

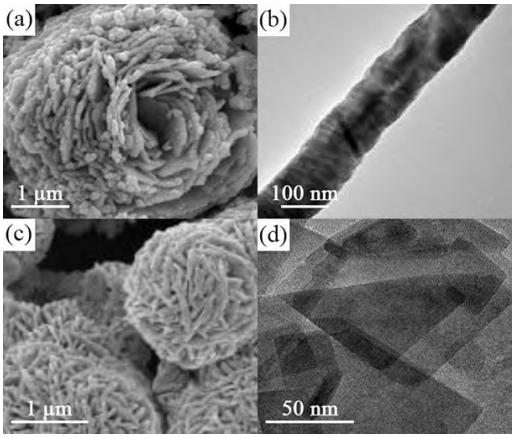

图 13 (a)WO_3纳米花的 FESEM 图像[72]；(b) WO_3纳米棒的 SEM 图像[73]；(c) WO_3纳米球的 SEM 图像[74]；(d) WO_3纳米片的 SEM 图像[75]

Fig. 13 (a) FESEM image of WO_3 nanoflower [72]; (b) SEM image of WO_3 nanorods [73]; (c) SEM images of WO_3 nanospheres [74]; (d) SEM images of WO_3 nanosheets [75]

研究人员们通过改变 WO_3的微观形态，合成了性能优异的纳米花、纳米棒、纳米微球和纳米片等。Gui 等人[72]利用微波-辅助气-液界面法制备了呈花状的 WO_3纳米材料(如图 13(a))，并通过控制水与乙二醇(EG)的体积比，得到水/EG 比为 8:32 时制备的样品在室温时对 451.7 mg/m^3 TEA 具有最佳的气敏响应 R_a/R_g = 180.7。Hu 等人[73]采用水热法制备了长度为 5 um、直径为 400 nm，形貌均匀具有针状纳米棒形貌的 WO_3样品(如图 13(b))。研究表明，在 250 ℃下针状纳米棒的最大感知响应(R_a/R_g)为 4.5~30.3 mg/m^3 TEA 和 45.1~216.8 mg/m^3 TEA。Zhai 等人[74]采用低温溶剂热法合成了由单晶纳米片组合而成的三维 WO_3空心微球(如图 13(c))。该传感器在 220 ℃下对 225.9 mg/m^3 TEA 响应(R_a/R_g)为 16，具有高选择性和较短的响应时间(1.5 s)。其优越的气敏性能与独特的三维分层空心结构和多孔结构有关。Chen 等人[75]采用沉淀法制备了单晶 WO_3纳米片(如图 13(d))，通过调节 NaOct/NaOA 的质量比和乙醇的体积来控制纳米片的厚度。研究发现，WO_3-5nm 传感器在 25 ℃下对 TEA 表现出快速的响应和较强的选择性，响应值(R_a/R_g = 14)约为 WO_3-10nm 传感器(R_a/R_g = 2.2)的 6.4 倍。

此外，学者也通过制备相关复合材料来提高传感器的响应性能。Sun 等人[76]采用原位氧化法合成了聚吡咯/WO_3复合材料(如图 14(a))，不仅在室温下对 451.7 mg/m^3 TEA 表现出最高响应($|R_g-R_a|/R_a$)为 680(如图 14(c))，对其他挥发性有机化合物也有很好的选择性。其传感性能的提高主要归功于无机 WO_3和有机聚吡咯界面上 P-N 异质结的形成。此时，电子从 WO_3向聚吡咯转移，在此过程中，整体材料的电子空穴对进一步分离，自由电子更容易被氧捕获。此时整体材料表面形成更厚的电子耗尽层，表现为材料的基线电阻进一步增大，进而有利于提高传感器的响应(如图 14(i))。Xu 等人[77]将

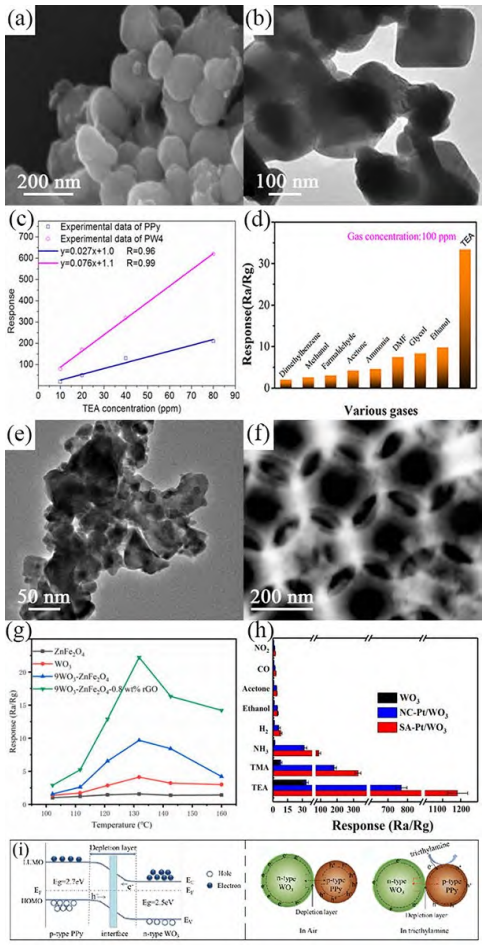

图 14　(a) 聚吡咯/WO_3复合材料的 FESEM 图像[67]；(b) Bi_2WO_6的 TEM 图像[69]；(c) 聚吡咯/WO_3传感器响应与 TEA 浓度的关系拟合图像[76]；(d) Bi_2WO_6传感器对不同测试气体的响应图像[78]；(e) rGO/WO_3/$ZnFe_2O_4$复合材料的 TEM 图像[79]；(f) 3DOM SA-Pt/WO_3的 STEM 图像[80]；(g) rGO/WO_3/$ZnFe_2O_4$复合材料在不同温度下对 10 mg/m^3 TEA 的响应图像[79]；(h) 3DOM SA-Pt/WO_3传感在 240 ℃时对不同气体的响应图像[80](i) 聚吡咯/WO_3复合材料的异质结结构图及气敏响应机理图像[76]

Fig. 14. (a) FESEM image ofpolypyrrole/WO_3 composite [76]; (b) TEM image of Bi_2WO_6 [78]; (c) Fitted image of the relationship between the response of polypyrrole/WO_3 sensor and TEA concentration [76]; (d) Response image of Bi_2WO_6 sensor to different test gases [78]; (e) TEM image of rGO/WO_3/$ZnFe_2O_4$ composites [79]; (f) STEM image of 3DOM SA-PT/WO_3 [80]; (g) Response image of rGO/WO_3/$ZnFe_2O_4$ composites to 10 mg/m^3 TEA at different temperatures [79]; (h) Response image of 3DOM SA-PT/WO_3 sensing to different gases at 240 ℃ [80] (i) Heterojunction structure diagram and gas-sensitive response mechanism image of polypyrrole/WO_3 composite [76]

Ag、Pt 纳米颗粒负载在 $W_{18}O_{49}$上,制备出新型 Ag/Pt/$W_{18}O_{49}$纳米线。研究表明,该纳米线在工作温度 240 ℃下对 225.9 mg/m^3 TEA 具有超高灵敏度(R_a/R_g=813)和 320.7 μg/m^3的低检测限。其优异的传感性能归因于 Ag 和 Pt 纳米粒子产生的新型双敏化机制。Yun 等人[78]用水热法制备了具有裂纹的块状 Bi_2WO_6(如图 14(b))。结果表明,Bi_2WO_3对 240 ℃下的 451.7 mg/m^3 TEA 具有超快的响应时间(7 s)、恢复速度(8 s)以及高选择性,响应值(R_a/R_g)也达到了 31.9(如图 14(d))。Bai 等人[79]合成了 rGO/WO_3/$ZnFe_2O_4$复合材料(如图 14(e))。测试结果表明,0.8 wt% rGO-$_9WO_3$-$ZnFe_2O_4$的三元复合材料不仅表现出了 26.92 的高响应(R_a/R_g),并且还分别是 WO_3(9)和 $ZnFe_2O_4$(2)的 6 倍和 13 倍,且操作温度更低(130 ℃)(如图 14(g))。同时,该材料具有更好的选择性、响应时间更短(51 s),检测限更低(0.09 mg/m^3)。Gu 等人[80]制备了 3DOM SA-Pt/WO_3(如图 14(f))的传感器,其在 240 ℃时对 225.9 mg/m^3 TEA 具有超高的灵敏度(R_a/R_g=28.37)、超低的检测限(0.81 μg/m^3)以及较好的选择性(如图 14(h))。

三氧化钨及其钨基复合材料对 TEA 气体的性能总结在表 4 中。

4　结语

近年来,TEA 气体检测越来越受到科研人员的关注,相关报道日渐增多,学者通过形貌敏化、电子敏化及多相协同效应以期待制备性能更优良的气体敏感材料。本文从影响气敏材料性能的内因出发,首先介绍了气敏材料的改性方法,并主要综述了不同金属基复合材料对 TEA 气体检测的研究进展(包括钴基、锌基、钼基、钨基),具体说明了材料微观结构和气敏性能之间的关系,简要概述了多元复合材料的气敏性能增强作用。为解决当前该领域的技术困难,以下方面的问题需要进一步研究:

1) N 型半导体基的 TEA 传感器数量远超其他类型的 TEA 传感器,然而研究过程中发现,该类型的传感器工作温度普遍偏高,平均高于 200 ℃,对于 N 型半导体气敏传感器而言,接下来的研究重点在于开发新型材料,降低产品能耗。

表 4 三氧化钨及其钨基复合材料对 TEA 气体的性能总结表

Table 4 Performancesummary of tungsten trioxide and tungsten matrix composites for TEA gas

材料名称	TEA 浓度/mg/m^3	响应值	最佳工作温度/℃	响应恢复时间/s	最低检测限/mg/m^3	参考文献
WO_3花	451.7	180.7(R_a/R_g)	室温	264/72	45.1	[72]
WO_3纳米棒	22.6	34.8(R_a/R_g)	250	60	4.5	[73]
WO_3微球	225.9	16(R_a/R_g)	220	1.5/22	22.6	[74]
WO_3-5 nm	4517.4	14(R_a/R_g)	25	-/-	45.1	[75]
PPy@ WO_3	451.7	680%((R_g-R_a)/R_g)	室温	78/49	45.1	[76]
Ag/Pt/$W_{18}O_{49}$	22.6	56.5(R_a/R_g)	240	15/35	0.32	[77]
Bi_2WO_6	451.7	30.19(R_a/R_g)	240	7/8	22.6	[78]
rGO-9WO_3-$ZnFe_2O_4$	45.1	26.92(R_a/R_g)	130	51/144	4.5	[79]
SA-Pt/WO_3	225.9	1182(R_a/R_g)	260	20/253	0.00018	[80]

2) P 型半导体基的 TEA 传感器由于其较低的工作温度成为目前该类传感器的研究热点(平均工作温度低于 200 ℃)。然而,其对于 TEA 气体的响应值远小于多数 N 型半导体基 TEA 气体传感器,且选择性较差,这将为精确测量环境中 TEA 气体的实际含量带来困难。后续的研究应该将重点置于增强传感器的抗干扰特性上。

3)构建多元复合材料是降低传感器工作温度、提升气体响应值的一个有效的手段。然而已经应用于 TEA 气敏传感领域并具有异质结结构的复合材料十分有限,这也要求研究人员在未来的工作中提出更多关于新型异质结的研究思路。

4)目前,部分应用于 TEA 气体传感器的复合材料表现出优异的气敏性能,但由于没有成熟的标准指导,现阶段研究人员所使用的设备以及测试方法多样,并未形成统一的体系,这也直接导致该领域的研究成果尚不成熟。因此,亟待解决有关问题,并制定相关标准体系,为材料的深入研究指明方向,以期待早日实现产品商业化。

参考文献:

[1] Liu F, Yang Z, He J, et al. Ultrafast-response stabilized zirconia-based mixed potential type triethylamine sensor utilizing $CoMoO_4$ sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 272: 433-440.

[2] Hu Q, He J Y, Chang J Y, et al. Needle-shaped WO_3 nanorods for triethylamine gas sensing [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(9): 9046-9054.

[3] Li H, Chu S S, Ma Q, et al. Novel Construction of Morphology-Tunable C-N/SnO_2/ZnO/Au Microspheres with Ultrasensitivity and High Selectivity for Triethylamine under Various Temperature Detections [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(8): 8601-8611.

[4] Warren D W, Selchan D F. An industrial hygiene appraisal of triethylamine and dimethyl ethylamine exposure limits in the foundry industry [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1988, 49(12): 630-634.

[5] Filippo E, Manno D, Buccolieri A, et al. Green synthesis of sucralose-capped silver nanoparticles for fast colorimetric triethylamine detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 178: 1-9.

[6] Moore W M, Edwards R J, Bavda L T. An improved capillary gas chromatography method for triethylamine. Application to sarafloxacin hydrochloride and GnRH residual solvents testing [J]. Analytical Letters, 1999, 32(13): 2603-2612.

[7] Zhang Y, Ma C, Yang X, et al. NASICON-based gas sensor utilizing $MMnO_3$(M: Gd, Sm, La) sensing electrode for triethylamine detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 295: 56-64.

[8] Nasiri N, Clarke C. Nanostructured chemiresistive gas sensors for medical applications [J]. Sensors, 2019, 19(3): 462.

[9] Qu J, Chai Y, Yang S X. A real-time de-noising algorithm for e-noses in a wireless sensor network [J]. Sensors, 2009, 9(2): 895-908.

[10] Ghosh A, Zhang C, Shi S Q, et al. High-temperature gas sensors for harsh environment applications: a review [J].

CLEAN-Soil, Air, Water, 2019, 47(8): 1800491.
[11]常俊玉, 胡　琪, 支　慧, 等. 基于聚吡咯气凝胶快速检测环境中的三乙胺气体 [J]. 分析化学, 2021, 49(11): 1873-1880.
[12]Morrison S R. Semiconductor gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1981, 2: 329-341.
[13]Liu J J, Zhang L, Fan J J, et al. Semiconductor gas sensor for triethylamine detection [J]. Small, 2022, 18(11): 2104984.
[14]Xu Q L, Zhang L Y, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst [J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
[15]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.
[16]Xiong Y, Liu W, Qiao X, et al. Confined synthesis of 2D ultrathin ZnO/Co_3O_4 nanomeshes heterostructure for superior triethylamine detection at low temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 346: 130486
[17]Lou C, Wang K, Liu X, et al. Heterogeneous Co_3O_4/carbon nanofibers for low temperature triethylamine detection: mechanistic insights by operando DRIFTS and DFT [J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(1): 2101479.
[18]Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 66(1-3): 277-279.
[19]Korotcenkov G C, Beongki K. Porous semiconductors: advanced material for gas sensor applications [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010, 35(1): 1-37.
[20]Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2008, 61(1-6): 1-39.
[21]Lee J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 140(1): 319-336.
[22]Li S, Zhang Y C, Han L, et al. Highly sensitive and selective triethylamine gas sensor based on hierarchical radial CeO_2/ZnO n-n heterojunction [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 367: 132031.
[23]Shimizu Y, Hyodo T, Egashira M. Meso-to macro-porous oxides as semiconductor gas sensors [J]. Catalysis surveys from Asia, 2004, 8(2): 127-135.
[24]Wagner T, Haffer S, Weinberger C, et al. Mesoporous materials as gas sensors [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 4036-4053.
[25]Teoh L G, Hon Y M, Shieh J, et al. Sensitivity properties of a novel NO_2 gas sensor based on mesoporous WO_3 thin film [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 96(1-2): 219-225.
[26]Ambardekar V, Bandyopadhyay P P, Majumder S B. Atmospheric plasma sprayed SnO_2 coating for ethanol detection [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 752: 440-447.
[27]Jiang R, Jia L H, Guo X F et al. Dimethyl sulfoxide-assisted hydrothermal synthesis of Co_3O_4-based nanorods for selective and sensitive diethyl ether sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 290: 275-284.
[28]Hu L, Peng Q, Li Y D. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16136-16137.
[29]Ji D, Fan L, Tao L, et al. The kirkendall effect for engineering oxygen vacancy of hollow Co_3O_4 nanoparticles toward high-performance portable zinc-air batteries [J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(39): 13978-13982.
[30]Laroy B C, Lilly A C, Tiller C O. A Solid-State Electrode for Reducible Gases [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1973, 120(12): 1668.
[31]Fergus J W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, 42(2): 119-130.
[32]Kong D, Han J, Gao Y, et al. Lower coordination Co_3O_4 mesoporous hierarchical microspheres for comprehensive sensitization of triethylamine vapor sensor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128469.
[33]Yu Q C, Kong W G, Zhang Y C, et al. Morphology-controllable synthesis of hierarchical hollow $GaFeO_3$ microcubes with selective triethylamine gas-sensing properties [J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 4554-4562.
[34]Li S, Zhang Y C, Han L, et al. Hierarchical kiwifruit-like ZnO/$ZnFe_2O_4$ heterostructure for high-sensitive triethylamine gaseous sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 344: 130251.
[35]Ma P, Li X L, Zhang Y C, et al. Hierarchical spinel-type corn-like MGa_2O_4(M= Ni, Co) architectures for selective triethylamine gas sensors [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 133: 105993.
[36]Kim B J, Jeong J H, Jung E Y, et al. A visible-light pho-

totransistor based on the heterostructure of ZnO and TiO_2 with trap-assisted photocurrent generation [J]. RSC advances, 2021, 11(20): 12051-12057.

[37] Jin H H, Sun G, Zhang B, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 nanochains and their improved TEA sensing performance by decorating with Au nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776: 782-790.

[38] Nakate U T, Ahmad R, Patil P, et al. Improved selectivity and low concentration hydrogen gas sensor application of Pd sensitized heterojunction n-ZnO/p-NiO nanostructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 456-464.

[39] Gu D, Li X, Zhao Y, et al. Enhanced NO_2 sensing of SnO_2/SnS_2 heterojunction based sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 244: 67-76.

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

[41] Gao H, Ma Y, Song P, et al. Three-dimensional reduced graphene oxide/cobaltosic oxide as a high-response sensor for triethylamine gas at room temperature [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 133: 105904.

[42] 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 B: Chemical, 2019, 284: 202-212.

[43] Shi S, Zhang F, Lin H, et al. Enhanced triethylamine-sensing properties of PN heterojunction Co_3O_4/In_2O_3 hollow microtubes derived from metal-organic frameworks [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 739-749.

[44] 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 B: Chemical, 2020, 302: 127154.

[45] Jiang C N, Guo X F, Jia L H, et al. LaF_3 Doped Co_3O_4 Mesoporous Nanomaterials with Hierarchical Structure for Enhanced Triethylamine Gas Sensing Performances [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168(9): 097509.

[46] 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: 129825.

[47] 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 and Actuators B: Chemical, 2019, 288: 104-112.

[48] Li H, Guo J, Chu S, et al. Construction of CN/SnO_2/Co_3O_4 microspheres with improvable electronic transmission for enhanced triethylamine gas-sensing performance [J]. Physics Letters A, 2021, 387: 127023.

[49] Liang Y, Yang Y, Xu K, et al. Controllable preparation of faceted Co_3O_4 nanocrystals@ MnO_2 nanowires shish-kebab structures with enhanced triethylamine sensing performance [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 304: 127358.

[50] Xu J, Pan Q, Tian Z. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 66(1-3): 277-279.

[51] Ju D X, Xu H Y, Qiu Z W, et al. Near room temperature, fast-response, and highly sensitive triethylamine sensor assembled with Au-loaded ZnO/SnO_2 core-shell nanorods on flat alumina substrates [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(34): 19163-19171.

[52] Liu J, Zhang L, Fan J, et al. Triethylamine gas sensor based on Pt-functionalized hierarchical ZnO microspheres [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 331: 129425.

[53] Peng R, Li Y, Chen J, et al. Reduced graphene oxide wrapped Au@ ZnO core-shell structure for highly selective triethylamine gas sensing application at a low temperature [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 283: 128-133.

[54] Gong F L, Peng M X, Yue L J, et al. Design of pn heterojunction on mesoporous ZnO/Co_3O_4 nanosheets for triethylamine sensor [J]. Chemical Physics Letters, 2021, 779: 138891.

[55] Zhai C, Zhao Q, Gu K, et al. Ultra-fast response and recovery of triethylamine gas sensors using a MOF-based ZnO/$ZnFe_2O_4$ structures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 660-667.

[56] Liu S R, Guan M Y, Li X Z, et al. Light irradiation enhanced triethylamine gas sensing materials based on ZnO/$ZnFe_2O_4$ composites [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 236: 350-357.

[57] Song X, Li L, Chen X, et al. Enhanced triethylamine sensing performance of α-Fe_2O_3 nanoparticle/ZnO nanorod heterostructures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 298: 126917.

[58] Yang X, Yu Q, Zhang S, et al. Highly sensitive and selective triethylamine gas sensor based on porous SnO_2/Zn_2SnO_4 composites [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 266: 213-220.

[59] Sun X, Liu X, Deng X, et al. Synthesis of Zn-doped In_2O_3 nano sphere architectures as a triethylamine gas sensor and photocatalytic properties [J]. Rsc Advances, 2016, 6 (92): 89847-89854.

[60] Yang J, Li X, Wu J, et al. Yolk-shell (Cu, Zn) Fe_2O_4 ferrite nano-microspheres with highly selective triethylamine gas-sensing properties [J]. Dalton Transactions, 2020, 49(41): 14475-14482.

[61] Kim W S, Kim H C, Hong S H. Gas sensing properties of MoO_3 nanoparticles synthesized by solvothermal method [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(5): 1889-1896.

[62] Jiang W, Wei D, Zhang S, et al. The facile synthesis of MoO_3 microsheets and their excellent gas-sensing performance toward triethylamine: high selectivity, excellent stability and superior repeatability [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(18): 15111-15120.

[63] Wei Q, Song P, Li Z, et al. Enhanced triethylamine sensing performance of MoO_3 nanobelts by RuO_2 nanoparticles decoration [J]. Vacuum, 2019, 162: 85-91.

[64] Sui L, Xu Y M, Zhang X F, et al. Construction of three-dimensional flower-like α-MoO_3 with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 208: 406-414.

[65] Bai S, Han J, Fan X, et al. A novel composite of α-$MoO_3/BiVO_4$ for triethylamine selective detection [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(6): 2402-2407.

[66] He K, He S, Yang W, et al. Ag nanoparticles-decorated α-MoO_3 nanorods for remarkable and rapid triethylamine-sensing response boosted by pulse-heating technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 808: 151704.

[67] Li W, He S, Feng L, et al. Cr-doped α-MoO_3 nanorods for the fast detection of triethylamine using a pulse-heating strategy [J]. Materials Letters, 2019, 250: 143-146.

[68] Liu C, Xu H, Chen Z, et al. Enhanced triethylamine sensing properties by designing an α-Fe_2O_3/α-MoO_3 nanostructure directly grown on ceramic tubes [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(10): 6715-6725.

[69] Li W, Xu H, Zhai T, et al. Enhanced triethylamine sensing properties by designing Au@ SnO_2/MoS_2 nanostructure directly on alumina tubes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 253: 97-107.

[70] Hou X, Wang Z, Fan G, et al. Hierarchical three-dimensional MoS_2/GO hybrid nanostructures for triethylamine-sensing applications with high sensitivity and selectivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 317: 128236.

[71] Xu X L, Wang X P, Chen Y, et al. Design of MoS_2/ZnO bridge-like hetero-nanostructures to boost triethylamine (TEA) sensing [J]. Vacuum, 2021, 196: 110733.

[72] Gui Y, Tian K, Liu J, et al. Superior triethylamine detection at room temperature by {-112} faceted WO_3 gas sensor [J]. Journal of hazardous materials, 2019, 380: 120876.

[73] Hu Q, He J, Chang J, et al. Needle-shaped WO_3 nanorods for triethylamine gas sensing [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(9): 9046-9054.

[74] Zhai C, Zhu M, Jiang L, et al. Fast triethylamine gas sensing response properties of nanosheets assembled WO_3 hollow microspheres [J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 1078-1084.

[75] Chen G, Chu X, Qiao H, et al. Thickness controllable single-crystal WO_3 nanosheets: Highly selective sensor for triethylamine detection at room temperature [J]. Materials Letters, 2018, 226: 59-62.

[76] Sun J, Shu X, Tian Y, et al. Preparation of polypyrrole@ WO_3 hybrids with pn heterojunction and sensing performance to triethylamine at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238: 510-517.

[77] Xu Y, Ma T, Zhao Y, et al. Multi-metal functionalized tungsten oxide nanowires enabling ultra-sensitive detection of triethylamine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 300: 127042.

[78] Yun P D, Ma S Y, Xu X L, et al. Excellent triethylamine sensor with ultra-fast response and recovery time based on bulk Bi_2WO_6 material [J]. Materials Letters, 2021, 285: 129162.

[79] Bai S, Zuo Y, Zhang K, et al. WO_3-$ZnFe_2O_4$ heterojunction and rGO decoration synergistically improve the sensing performance of triethylamine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 347: 130619.

[80] Gu F, Cui Y, Han D, et al. Atomically Dispersed Pt (II) on WO_3 for Highly Selective Sensing and Catalytic Oxidation of Triethylamine [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117809.