文章编号:1007 - 4252(2023)01 - 0001 - 052　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0002

片状 ZnO/ZIF-8 异质结的正丁醇气敏性能增强研究

刘秀琳
(中国民航大学理学院,天津　30030)

摘要:本文利用水热法,以 2-甲基咪唑和氧化锌(ZnO)纳米片为原料原位合成了片状 ZnO/ZIF-8 异质结复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)和扫描电子显微镜(SEM)对样品进行表征,并通过气敏性能测试仪系统研究了样品的气敏性能,进一步探讨了 ZnO/ZIF-8 气敏性能增强的可能机理。气敏性能分析结果表明:与纯相 ZnO(其最佳工作温度为 180℃)相比,ZnO/ZIF-8 的最佳工作温度降低为 160℃。在最佳工作温度下,ZnO/ZIF-8 对正丁醇表现出了优异的选择性,对 200 ppm 正丁醇的响应达到了 76.778。在 5 ~200 ppm 正丁醇浓度范围内,ZnO/ZIF-8 的灵敏度与浓度的相关性近似呈线性,重复性及稳定性良好,适合检测低浓度的正丁醇气体。

关键词:ZIF-8;ZnO/ZIF-8;正丁醇;气敏性能增强
中图分类号: TB34　　**文献标志码**:A

Study on enhancement of n-butanol gas sensing performance of sheet ZnO/ZIF-8 heterojunction

LIU Xiulin
(College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300)

Abstract: Using 2-methylimidazole and ZnO nano sheets as raw materials, sheet ZnO/ZIF-8 heterojunction composites were synthesized by hydrothermal method in this work. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The gas sensing performance of the samples was systematically studied by gas sensing performance tester, and the possible mechanism of the enhanced gas sensing performance of ZnO/ZIF-8 was further discussed. The results of gas sensing performance analysis show that the optimum working temperature of ZnO/ZIF-8 is 160℃, lower than that of pure ZnO (its optimum working temperature is 180℃). At the optimum operating temperature, ZnO/ZIF-8 exhibited excellent selectivity for n-butanol, with a response of 76.778 to 200 ppm n-butanol. In the concentration range of 5-200 ppm n-butanol, the sensitivity of ZnO/ZIF-8 is approximately linear in correlation with the concentration, with good repeatability and stability, which is suitable for detecting low concentration n-butanol gas.

Key words: ZIF-8; ZnO/ZIF-8; N-butanol; Enhanced Gas Sensing Performance

---

收稿日期:2023-01-10;　　**修订日期**:2023-01-15
通信作者:刘秀琳, 教授,主要研究方向为功能纳米材料(E-mail: xl_liu@cauc.edu.cn).

0　引言

正丁醇是一种无色透明、具有麻醉性和刺激性气味的液体,被广泛应用于各种有机合成的涂料中。当人体长期暴露在正丁醇环境中时,会出现一些有害症状,如头晕、头痛、嗜睡、皮炎等;当正丁醇与其他气体混合时,会产生易燃易爆的气体。为了保护人类健康和环境安全,快速有效地检测空气中的微量正丁醇成为一个越来越受到关注的问题[1-3]。

氧化锌(ZnO)是一种具有直接带隙的典型半导体材料,其禁带宽度为 3.37 eV,具有优异的电学和光电特性,在光催化、气敏、电化学和太阳能电池等方面应用广泛。采用不同的合成方法,可以使 ZnO 具有极其丰富的形貌,例如纳米棒[4, 5]、球形[6]、纳米线[7]、纳米片[8-10]等等。而片状结构有利于气体的扩散和吸附,片状 ZnO 纳米粒子具有的独特形貌在气敏器件的制备方面具有一定优势。但纯相 ZnO 的实际应用还受到一定的限制,比如工作温度偏高,灵敏度不理想,选择性差等。为了进一步提高其气敏性能,Wang 等人[8]利用 Co 对 ZnO 纳米片进行掺杂,发现 Co 的掺杂大大提高了其响应程度,在 100 ppm乙醇蒸汽中,1%Co-ZnO 响应高达 279.8,是纯 ZnO 器件的 2.7 倍。供体杂质 Co 增加了 ZnO 的内部电子浓度和氧空位浓度,促进了氧分子的吸附和电离,从而提高了传感性能。Cui 等人[11]利用 Ce 对 ZnO 进行掺杂而获得 CeO_2-ZnO 纳米材料,发现 Ce 的质量分数为 7.04 %时 CeO_2-ZnO 具有优异的气敏性能,其响应和恢复时间非常短(4 s/3 s),响应较高(61.92),是纯 ZnO 在 75℃下对 100 ppm 丙酮的 5 倍以上。田海林[12]通过水热法制备了 NiO/ZnO 异质结纳米材料。气敏性能测试表明,纯 ZnO 的最佳工作温度为 350℃,而 NiO/ZnO 异质结的最佳工作温度为 200℃,表明异质结构的形成可有效降低气敏传感器的工作温度。

1995 年,Yaghi 等[13]首次提出了金属有机骨架材料(metal-organic frameworks,MOFs)的概念。实际上,MOFs 是一种由有机配体和金属离子组成的具有二维结构的多孔材料,由于其大的表面积、多孔晶体结构、高孔隙率和高灵活性,使 MOFs 成为一类独特的材料。ZIFs(沸石咪唑骨架材料)是 MOFs 材料的一个子类, ZIFs 具有独特的骨架结构,与沸石类材料相比可以做到更好的表面修饰,甚至是表面性能设计,热稳定性和化学稳定性都比较好[14]。其中 ZIF-8 是研究最多的类型,它是由 Zn 离子和 2-甲基咪唑组成的。由于其具有优异的化学稳定性,大的表面积和良好的孔隙率分布可以促进气体的吸附和扩散,会极大地影响气敏的传感性能。Zhang 等人[13]将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 2-甲基咪唑反应制得 ZIF-8,把 ZIF-8、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与 2-甲基咪唑进一步反应,煅烧后获得 ZnO/Co_3O_4纳米多面体,这种材料独特的中空纳米结构以及 ZnO 与 Co_3O_4之间形成的 p-n 结提高了对丙酮的气敏传感性能。Ren 等人[15]采用自模板法合成了 ZnO@ ZIF-8 核壳微球材料,该核壳微球对乙醇的响应、选择性和稳定性比纯 ZnO 高得多,显示出作为选择性乙醇检测器的潜在应用。

本工作通过水热法制备纳米片状 ZnO,利用该 ZnO 作为自牺牲模板,将其与 2-甲基咪唑为主要原料原位合成片状 ZnO/ZIF-8 异质结构,利用 ZIF-8 独特的性能来改善 ZnO 的气敏性能。通过 SEM、XRD、IR 等方法对样品进行表征,并利用气敏性能测试系统对所制备样品的气敏性能进行分析。

1　实验方法

本工作采用两步法制备 ZnO/ZIF-8 异质结复合材料:首先利用水热法合成纳米片状 ZnO,接着在 ZnO 纳米片的表面原位生长 ZIF-8。实验流程如图 1 所示。

1.1　材料与试剂

二水合醋酸锌(AR,天津市北方天医化学试剂厂),尿素(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司),2-甲基咪唑(AR,阿拉丁),无水甲醇(AR,天津市福晨化学试剂厂),无水乙醇(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2　材料制备

ZnO 纳米片的水热法制备:首先将 3.6 g 二水合醋酸锌和 2.0 g 尿素溶于盛有 50 mL 去离子水的烧杯中并充分搅拌,得到均匀混合的反应物。将反应物转移到聚四氟乙烯内衬中,盖好内盖,小心地放入不锈钢反应釜中,拧紧反应釜,并放入烘箱中,在 130℃下反应 4.5 h。待反应结束,反应釜自然冷却到室温后,即可取出内衬,得到白色沉淀物,用无水

图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

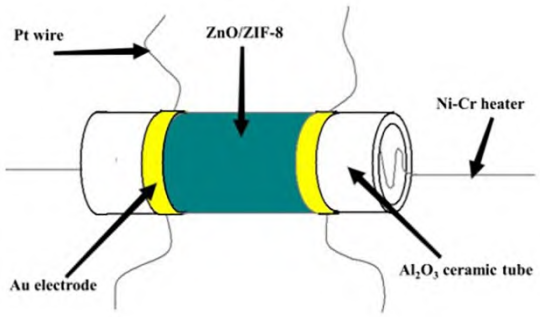

图 2 气敏元件示意图

Fig.2 Schematic diagram of gas sensor

乙醇和去离子水多次离心洗涤,所得产物放入 80℃烘箱中干燥 8 h,得到前驱体。随后将前驱体在500℃的箱式高温电阻炉中煅烧 2 h,获得白色 ZnO 纳米片,并将产物标记为 C-1。

片状 ZnO/ZIF-8 异质结的原位制备:将0.065 g ZnO 纳米片充分分散在 50 mL 无水甲醇中,再将0.525 g 的 2-甲基咪唑完全溶解在另一个含有 50 mL无水甲醇的烧杯中。然后将 2-甲基咪唑溶液与 ZnO 悬浮液混合,放入水浴锅中,在 60℃下剧烈搅拌 4 h。过滤所得的产物依次用去离子水和无水乙醇洗涤几次,在 60℃烘箱中干燥 12 h,获得 ZnO/ZIF-8异质结构材料,将其标记为 Z-4。重复上述操作,将搅拌时间变为 5 h 和 6 h,所得样品分别标记为 Z-5 和 Z-6。

1.3 气敏元件的制备

取适量的纯相 ZnO 纳米片和 ZnO/ZIF-8 异质结,加入少量水,在研钵中仔细研磨,用细刷蘸取稀糊状样品,在陶瓷管上均匀涂抹,至金电极被完全覆盖。将加热丝穿过陶瓷管,拉伸至刚好不暴露于陶瓷管的长度,借助电烙铁和助焊剂,将加热丝与铂丝锡焊于传感器底座上,即可得到气敏元件(见图 2)。为了提高稳定性,将气敏元件在 100℃下老化 12 h,获得具有不干裂、组织均匀致密厚膜 ZnO 基气敏元件。

1.4 表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪(丹东,DX-2700BH 型)分析样品的晶体结构,设定的扫描速度为 0.06°/s,衍射角 2θ 的扫描范围为 5° ~ 80°。将测得的数据用 Jade6 处理,经过扣除背景、平滑等一系列处理后获得衍射图谱,根据衍射图谱可以确定其物相组成。

利用扫描电子显微镜(蔡司,Sigma 500)分析样品的表面形貌,加速电压为 0.02~30 kV;采用紫外可见光谱仪(日本岛津,UV-2600 型)对样品的光吸收性能进行分析;利用红外光谱仪(美国,AVATAR330)分析样品中各分子键的吸收振动情况;最后,采用气敏性能测试仪(北京,CGS-8 智能气敏分析系统)分析样品的气敏性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 3 给出了纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 的 XRD 谱图。由图 3(a)可以看出,纯 ZnO 在 2θ 为 31.828°、34.466°、36.300°、47.589°、56.640°、62.886°、68.008°的 XRD 谱图处出现了衍射峰,与六方纤锌矿 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面相对应,与标准的 JCPDS 卡片(No. 36-1451)相吻合。ZnO/ZIF-8 在衍射角为 30° ~ 80°之间所出现的衍射峰为 ZnO 的衍射峰,而在 5° ~ 30°之间所出现的衍射峰与报道的 ZIF-8 的图谱相一致[16]。这说明 ZnO/ZIF-8 异质结中确实存在 ZIF-8,即成功制备出了 ZnO/ZIF-8 异质结复合材料[17]。另外,随着反应时间的增加,ZnO/ZIF-8中对应 ZIF-8 的衍射峰强度出现了先增强后减弱的趋势[见图 3(b)],说明反应时间的增加不利于 ZIF-8 晶粒的结晶。尖锐而强烈的 XRD 峰表明了纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 的高结晶性质,其中没有明显的杂质特征峰,表明样品的纯度高。

利用谢乐公式可以计算出样品的晶粒尺寸:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{HKL}\cos\theta} \quad (1)$$

其中,D 为垂直于晶面方向的平均晶粒厚度,λ 为 X 射线波长,β 为衍射峰的半高宽,θ 为布拉格角。根据三强线的衍射数据,计算出样品的晶粒尺寸,结果如表 1 所示。与纯相 ZnO 相比,ZnO/ZIF-8 复合材料的晶粒尺寸都有所增加,说明通过水热处理在 ZnO 表面生长 ZIF-8 在一定程度上改变了 ZnO 晶粒的结晶行为。

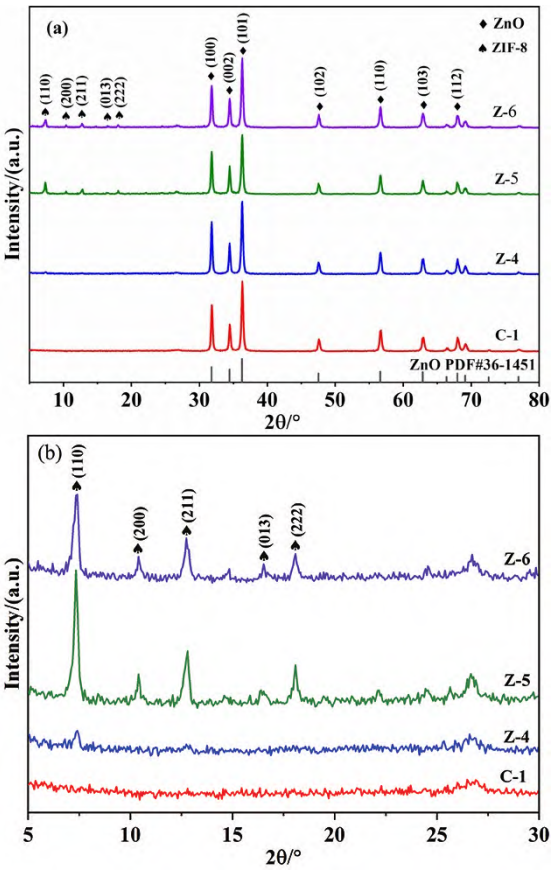

图 3　样品的 XRD 谱图

(a)全图;(b)局部放大图

Fig.3 XRD spectra of Samples

(a) Overall drawing; (b) Partial enlarged view

表 1　样品的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of samples

样品名称	C-1	Z-4	Z-5	Z-6
晶粒尺寸/nm	29.6	33.5	32.6	33.1

2.2　IR 分析

图 4 所示为纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 的红外光谱图。414 cm^{-1}为 Zn—O 的拉伸振动峰,说明 ZnO 被保留在Z-4、Z-5和Z-6中。1308cm^{-1}、1146cm^{-1}、995cm^{-1}和 759 cm^{-1}处的峰是咪唑环的平面弯曲所致,而 1420 cm^{-1}处的峰对应的是咪唑环的拉伸振动,并且随着反应时间的增加,峰的强度略微增强。芳香族和脂肪族 C—H 的拉伸振动峰分别位于2925cm^{-1}和 3135 cm^{-1},3442 cm^{-1}处的吸收峰则是与煅烧后样品表面的吸附水分子有关[18]。上述红外数据证实了 ZIF-8 的存在,表明成功合成了 ZnO/ZIF-8 异质结复合材料,与 XRD 的分析结果一致。

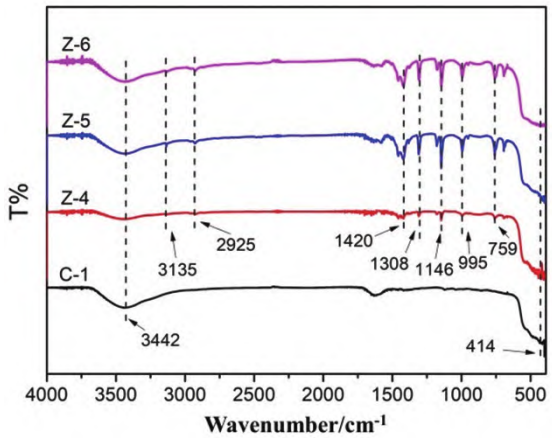

图 4　纯相 ZnO 与 ZnO/ZIF-8 异质结的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of pure ZnO and ZnO/ZIF-8 heterojunction

2.3　SEM 分析

图 5 所示为纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 系列样品的 SEM 照片。可以看出,纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 都呈现出比较明显的片层结构,片与片之间具有比较大的空隙,这对于其气敏性能都是十分有益的。由图 5(a)还可以看出,纯相 ZnO 主要是由一些不规则的纳米片构成的,其中还伴随较多的尺寸比较小的球状纳米颗粒,样品呈现出疏松多孔的结构。这些孔道主要是由于高温煅烧时 CO_2和 H_2O 的逸出造成的,这种情况有利于目标气体的吸附和脱附,改善传感性能。另外,由图 5(c)可以看出,当反应时间为 4 h 时,所制备的 ZnO/ZIF-8 中纳米片之间出现了粘连,并且在纳米片的表面出现了一些零星分布的具有规则多面体形状的 ZIF-8 晶粒。随着反应时间的延长,ZIF-8 晶粒逐渐增多,如图 5 (e)所示,逐渐覆盖了之前的纳米片状 ZnO,形成了 ZnO/

ZIF-8 异质结构。而随着反应时间的进一步延长，ZIF-8 晶粒的形状开始变得不太规则，如图 5(g)所示，这可能是由于随着反应的进行，溶液中反应物的浓度逐渐降低，晶体的成核与溶解平衡被破坏，ZIF-8晶粒部分溶解造成的。

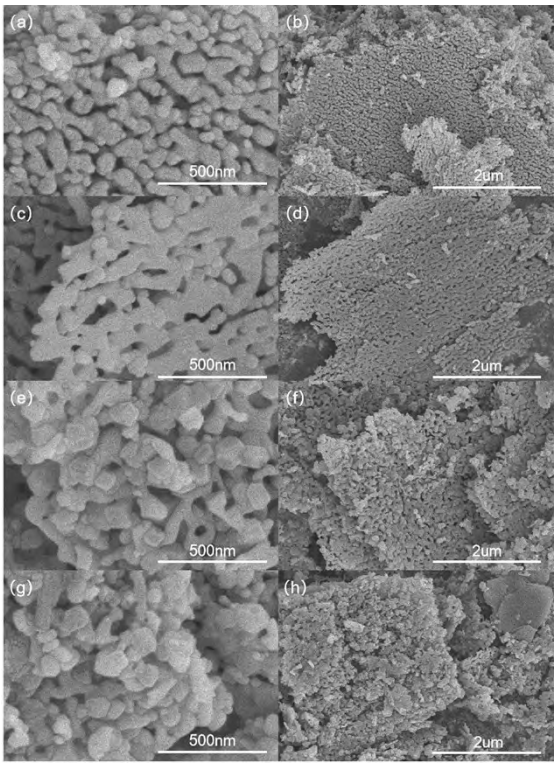

图 5 纯相 ZnO(a, b)和 ZnO/ZIF-8 异质结 Z-4(c, d)、Z-5(e, f)、Z-6(g, h)的 SEM 图

Fig.5 SEMphotos of pure ZnO(a, b) and ZnO/ZIF-8 heterojunction Z-4(c, d), Z-5(e, f), Z-6(g, h)

2.4 气敏性能分析

2.4.1 最佳工作温度

对于半导体氧化物传感器，工作温度是一个很重要的影响因素。图 6 为纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 异质结在 100 ppm 正丁醇气氛下，在 120 ~ 220℃温度范围内的工作温度曲线。当温度达到 160℃时，ZnO/ZIF-8 气敏元件的灵敏度都达到了最高，而纯相 ZnO 气敏元件的灵敏度在 180℃时达到了最高。其他温度下，ZnO/ZIF-8 与纯相 ZnO 的低响应可能是由于在较低的工作温度下具有较低的活化能和在较高的工作温度下具有较低的吸附率[19]造成的。在后续的测试中，选择 160℃作为 ZnO/ZIF-8 的最佳工作温度。

2.4.2 气体选择性

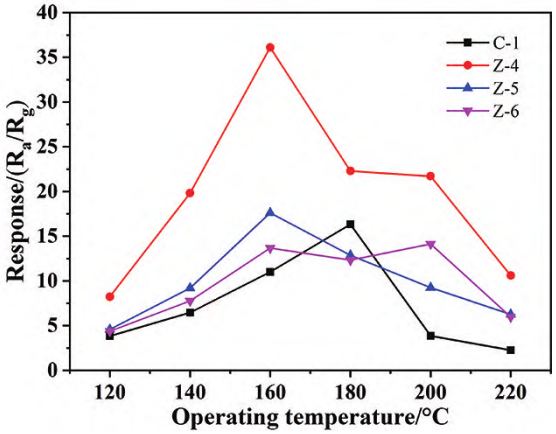

图 6 四种气敏元件对 100 ppm 正丁醇的工作温度曲线

Fig.6 Working temperature curve of four gas sensors for 100 ppm n-butanol

在 160℃的工作温度下，测试了纯相 ZnO 与 ZnO/ZIF-8 (Z-4)对 200 ppm 乙醇、丙酮、正丁醇、氨水和甲醇的灵敏度，如图 7 所示。很明显，除氨水以外，ZnO/ZIF-8 对各种气体的灵敏度均高于纯相 ZnO。尤其是纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 对正丁醇显示出了更好的灵敏度，而对乙醇、丙酮、氨水和甲醇的响应都比较弱。ZIF-8 的多孔性和高比表面积，有利于气体的吸附，使得 ZnO/ZIF-8 对正丁醇的灵敏度达到了 76.778，明显高于纯相 ZnO 的 55.669。故 ZnO/ZIF-8 异质结构的形成是有利于改善 ZnO 的气敏性能的。

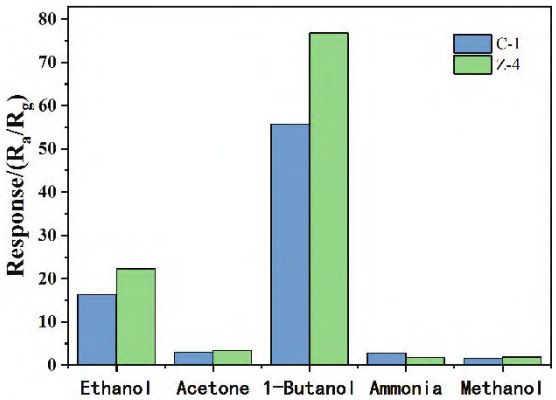

图 7 气敏元件对不同气体的选择性

Fig.7 Selectivity of gas sensors to different gases

2.4.3 响应-恢复时间特性

从气体输入时刻，到气敏元件由空气阻值降到电阻变化阻值的 90%，这个时间跨度称为气体响应

时间,而气敏元件恢复到空气电阻的 90%所需的时间称为恢复时间。图 8 和图 9 为纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 异质结对 200 ppm 正丁醇的一个响应恢复周期,据此可算出其相应的响应恢复时间。可以看出,在 160℃的工作温度下,ZnO/ZIF-8 对 200 ppm 正丁醇的响应时间是 6 s,恢复时间为166 s,而 ZnO 在相同条件下的响应时间为 4 s,恢复时间为 198 s。二者的响应速度都很快,但恢复速度较慢。ZnO/ZIF-8 的响应时间比纯相 ZnO 的响应时间长,这是由于 ZIF-8 包覆于 ZnO 的表面,气体分子穿过包覆层需要一定的时间,然后才能与 ZnO 表面的氧负离子发生反应,故 ZnO/ZIF-8 的气敏机理是纯相 ZnO 与 ZIF-8 共同作用[11]所致。

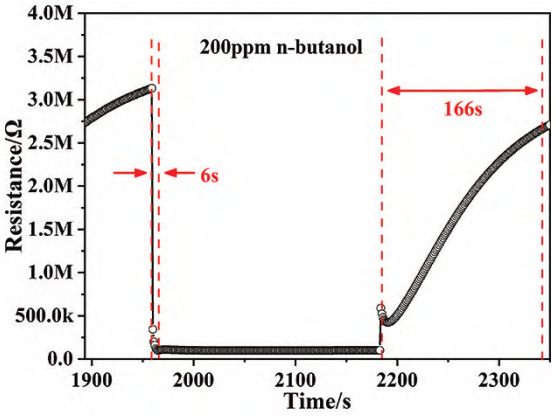

图 8　在 160℃下,Z-4 对 200ppm 正丁醇的响应恢复曲线

Fig.8 Recovery curve ofZ-4 response to 200 ppm n-butanol at 160℃

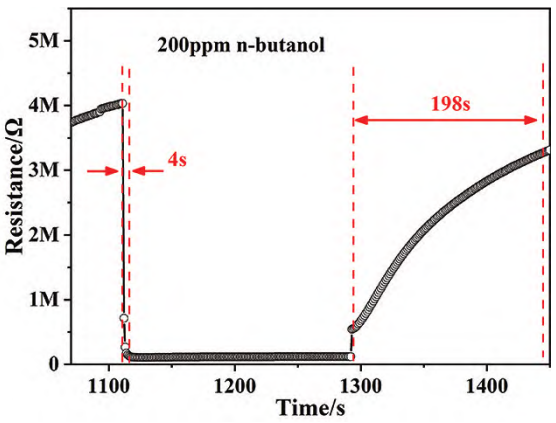

图 9　160℃时,C-1 对 200 ppm 正丁醇的响应恢复曲线

Fig.9 Recovery curve of C-1 response to 200ppm n-butanol at 160℃

2.4.4 气体浓度-灵敏度特性

图 10 和图 11 为样品 C-1 和 Z-4 对正丁醇气体的气体浓度-灵敏度特性的拟合曲线图。在 160℃的工作温度下,随着正丁醇浓度的升高,纯相 ZnO 和 ZnO/ZIF-8 异质结的灵敏度都迅速增加,同时它们对低浓度正丁醇的响应也比较高。由样品在 5 ppm 的响应值可以看出,该传感器的检测下限很低。ZnO/ZIF-8 对不同浓度正丁醇的灵敏度均高于纯相 ZnO。

在 5 ~200 ppm 正丁醇浓度的范围内,C-1 和 Z-4的灵敏度与浓度的相关性都近似呈线性。Z-4 气敏元件在低浓度正丁醇气体中的拟合函数为

$$y=9.66+0.55x \tag{2}$$

其中,x 为浓度,y 为灵敏度,其相关系数 R^2为0.987。C-1 在低浓度正丁醇气体中的拟合曲线为

$$y=10.88+0.42x \tag{3}$$

其相关系数 R^2为 0.977。这一结果表明,ZnO/ZIF-8 异质结和纯相 ZnO 的浓度和灵敏度间有较好的线性相关关系,证实了 ZnO/ZIF-8 适用于检测低浓度的正丁醇[19]。

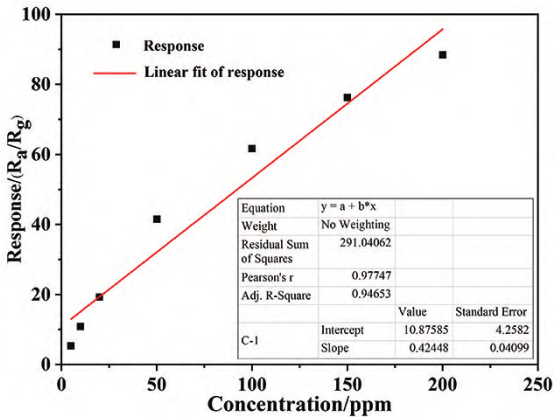

图 10　C-1 在低浓度正丁醇范围内的线性拟合曲线

Fig.10 Linear fit curve of C-1 in the range of low concentration of n-butanol

2.4.5 重复及稳定性

可重复性是气体传感器在实际应用中的重要特征之一,如果一个传感器在连续的周期中显示出很大的响应变化,它可能无法准确地检测到特定的气体。为了研究可重复性,本工作在 160℃的工作温度下,测量了 Z-4 在 200 ppm 正丁醇气体中的响应恢复值,如图 12 所示。显然,没有发现气体敏感度的显著变化,表明该传感器具有良好的可重复性。

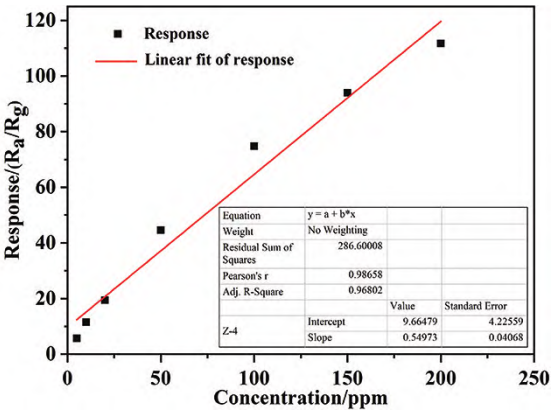

图 11 Z-4 在低浓度正丁醇范围内的线性拟合曲线

Fig.11 Linear fit curve of Z-4 in the range of low concentration of n-butanol

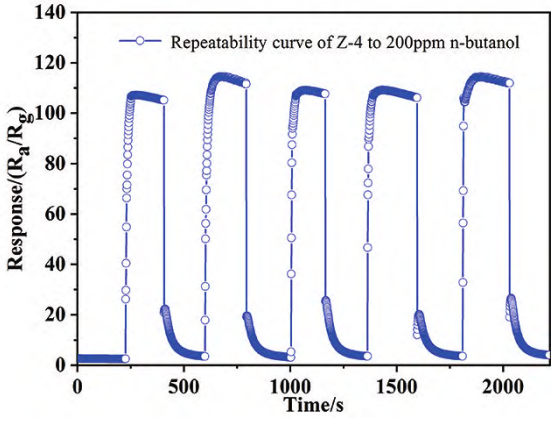

图 12 气敏元件 Z-4 在最佳工作温度下对 200 ppm 正丁醇的响应恢复周期曲线

Fig.12 Recovery period curve of Z-4 gas sensor response to 200 ppm n-butanol at optimum operating temperature

2.4.6 气敏机理分析

对 ZnO 基传感器的感应机制可以用电子耗尽层理论来解释。由于半导体的电阻受到半导体表面周围气体的化学吸附和解吸的影响,当传感器暴露在空气中时,氧分子被吸附在传感器表面而形成 O_2(ads),由于从导带捕获自由电子而产生化学吸附氧 O^-(ads)和 O^{2-}(ads),半导体中形成电子耗尽层,如图 13(a)所示,使传感器具有较高的电阻值(R_a)[20]。将传感器转移到正丁醇气氛中,吸附氧与正丁醇分子反应生成 CO_2和 H_2O,捕获的电子被释放回半导体,传感器导带中的自由电子浓度增加,电子耗尽层变窄,如图 13(b)所示,使半导体具有较低的电阻值(R_g)[6,21]。以上过程可用式(4)~(9)表示如下:

$$O_2(gas)\leftrightarrow O_2(ads) \quad (4)$$

$$O_2(ads)+2e^-\rightarrow 2O^-(ads) \quad (5)$$

$$O^-(ads)+e^-\rightarrow O^{2-}(ads) \quad (6)$$

$$C_4H_9OH(gas)\leftrightarrow C_4H_9OH(ads) \quad (7)$$

$$C_4H_9OH(ads)+12O^-(ads)\rightarrow 4CO_2+5H_2O+12e^- \quad (8)$$

$$C_4H_9OH(ads)+12O^{2-}(ads)\rightarrow 4CO_2+5H_2O+24e^- \quad (9)$$

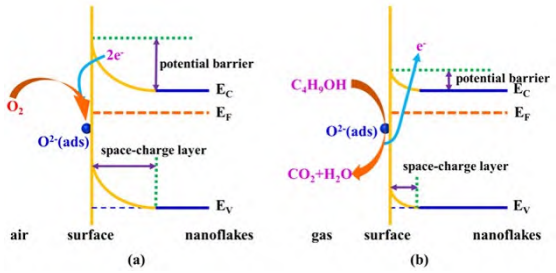

图 13 气敏机理示意图

Fig.13 Schematic diagram of the gas-sensitive mechanism

与纯 ZnO 相比,ZnO/ZIF-8 之所以表现出优异的气体传感性能,一方面是由于 ZIF-8 是一种锌基多孔材料,具有很高的比表面积,这可以增加吸附目标气体的活性部位[22]。而更重要的是,ZnO/ZIF-8 异质结是以 ZnO 纳米片中的锌作为锌源,在其表面来生长 ZIF-8 的,ZnO 和 ZIF-8 之间是以 Zn 原子作为桥梁紧密地联系在一起。但是 ZIF-8 的晶胞比 ZnO 的大几十倍,二者接触的界面必然形成大量的缺陷[17],而缺陷越多越有利于气敏性能的提高。

3 结论

本工作利用水热法制备了 ZnO 纳米片,通过自模板法成功制备出了片状 ZnO/ZIF-8 异质结复合材料,并对其气敏性能进行了研究。ZnO/ZIF-8 气敏元件在其最佳工作温度下对 200 ppm 正丁醇气体的响应达到了 76.778,对正丁醇显示出了更好的选择性。该气敏元件的灵敏度与浓度呈线性关系,重复性及稳定性良好。ZnO/ZIF-8 的气敏性能增强归因于 ZIF-8 可以增加吸附目标气体的活性部位及二者接触的界面形成的大量缺陷。总之,ZnO/ZIF-8异质结是一种有前景的检测低浓度正丁醇气体的气敏材料。

参考文献:

[1] Sun L, Guo Y, Hu Y, et al. Conductometric n-butanol gas sensor based on Tourmaline @ ZnO hierarchical micro - nanostructures [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2021, 337:129793.

[2] LiuT, Wang Y, Liu X, et al. Enhanced n-butanol sensitivity and selectivity of Sb-doped ZnO - Co_3O_4 nanoparticles synthesized by solvothermal method [J]. Ceramics International, 2021, 47(24): 34979-34986.

[3] Wang X, Liu F, Chen X, et al. In_2O_3 nanoparticles decorated ZnO hierarchical structures for n-butanol sensor [J]. ACS Applied Nano Materids, 2020, 3-4: 3295-3304.

[4] Wu X, Xiong S, Mao Z, et al. A designed ZnO@ ZIF-8 core-shell nanorod film as a gas sensor with excellent selectivity for H_2 over CO [J]. Chemistry - A European Journal, 2017, 23(33):7969-7975.

[5] Huang B, Zeng W, Li Y. Synthesis of ZnO@ ZIF-8 nanorods with enhanced response to VOCs [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169: 047508.

[6] B Han, X Liu, X Xing, et al. A high response butanol gas sensor based on ZnO hollow spheres [J]. Sensors and Actuators, B, Chemical, 2016, 237:423-430.

[7] Ren R, Ren X, Liu H, et al. Length-dependent photoelectric property of ZnO nanowires [J]. Nanoscale Reserch Letters, 2022, 17: 76.

[8] Wang X, Li H, Huang D, et al. Effect of Co-doping on the performance of nanosheet-like ZnO ethanol gas sensor [J]. Journal of Materials Science. Materials in Electronics, 2021, 32: 26529-26538.

[9] Kim J H, Mirzaei A, Osada M, et al. Hydrogen sensing characteristics of Pd-decorated ultrathin ZnO nanosheets [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 329: 129222.

[10] Nakate U T, Yu Y T, Park S. Hydrothermal synthesis of ZnO nanoflakes composed of fine nanoparticles for H_2S gas sensing application [J]. Ceramics International, 2022, 48(19B): 28822-28829.

[11] Cui J, Pan G, Yang X, et al. Enhanced acetone sensing performance of CeO_2-ZnO at low temperature and its photo-excitation effect [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 118: 105221.

[12] 田海林.氧化锌异质结纳米材料制备及传感器特性研究 [D]. 西安:西北工业大学,2017.

[13] Yaghi O M, Li G M, Li H L. Selective binding and removalof guests in a microporous metal-organic framework [J]. Nature, 1995, 378(6558):703-706.

[14] Zhang D, Yang Z, Wu Z, et al. Metal organic frameworks derived hollow zinc oxide/cobalt oxide nano hetero structure for highly sensitive acetone sensing [J]. Sensors and Actuators, 2019, B283 (MAR): 42-51.

[15] Ren G, Li Z, Yang W, et al. ZnO@ ZIF-8 core-shell microspheres for improved ethanol gas sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2019, 284: 421-427.

[16] Jian M, Liu B, Liu R, et al.Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature [J]. RSC Advances, 2015, 5(60): 48433-48441.

[17] 崔　芳. ZnO@ ZIFs 复合材料制备及其气体传感器检测特性研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2019.

[18] Nundy S, Eom T, Song K Y, et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous ZnO microspheres as NO_x gas sensor materials — Calcination effects on microstructure and sensing performance [J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19354-19364.

[19] Chandrasekar L B, Gnaneswari M D, Karunakaran M. Synthesis, Characterization and anti-bacterial activity of Mg and Ba-doped ZnO nanoparticles [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(22): 20270-20276.

[20] Chen Y,Li H, Huang D, et al. Highly sensitive and selective acetone gas sensors based on modified ZnO nanomaterials [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 148: 106807.

[21] Kaneti Y V, Yue J, Jiang X, et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflakes with exposed $(10\bar{1}0)$ for enhanced gas sensing performance [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2013,117(25): 13153-13162.

[22] Ren G, Li Z, Yang W, et al. ZnO@ ZIF-8 core-shell microspheres for improved ethanol gas sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2019, 284: 421-427.