文章编号:1007 - 4252(2024)03 - 0003 - 158　　DOI:10.20027/j.gncq.2024.0024

$NiO/NiCo_2O_4$ 微米花的制备及其丙酮气敏特性

马冬则,王亚玲,陈　辉,贾建峰,田林海
(山西电子科技学院新能源与材料工程学院,山西 041000)

摘要:采用溶剂热法制备了 $NiO/NiCo_2O_4$ 微米花复合材料,通过扫描电子电镜(SEM)、X - 射线衍射(XRD)、X - 射线光电子能谱(XPS)和比表面积及孔径分析(BET)对样品的形貌、晶体结构、化学组成和比表面积进行了详细表征。随后将上述材料制成传感器对丙酮进行气敏性能测试。实验结果表明,当镍源与钴源的摩尔比为 1.5 时形成 $NiO/NiCo_2O_4$,该传感器对 100 ppm 丙酮在 190 ℃下的响应值为 7.4,高于纯的 NiO 和 $NiCo_2O_4$,并且展现出良好的选择性和可靠的稳定性。这归因于微米花状复合物多孔结构为气体的扩散提供了便利通道,同时较大的比表面积为丙酮和吸附氧之间发生氧化还原反应提供了更多的反应活性位点,提高了传感器对丙酮的气敏性能。

关键词:溶剂热;$NiO/NiCo_2O_4$;气敏传感器;丙酮
中图分类号:TP212　　**文献标志码**:A

Preparation and acetone gas sensitive properties of $NiO/NiCo_2O_4$ micronflower

MA Dongze, WANG Yaling, CHEN Hui, JIA Jianfeng, TIAN Linhai
(College of New Energy and Materials Engineering, Shanxi University of Electronic Science and Technology, Shanxi 041000, China)

Abstract: $NiO/NiCo_2O_4$ with microflower composites were prepared by solvothermal method. The morphology, crystal structure, chemical composition and specific surface area of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X - ray diffraction (XRD), X - ray photoelectron spectroscopy (XPS) and specific surface area and aperture analysis (BET). Then, the sensitive properties of acetone were tested by the sensor made of the prepared materials. The experimental results show that $NiO/NiCo_2O_4$ is formed when the molar ratio of nickel source to cobalt source is 1.5, and the response value of the sensor to 100 ppm acetone at 190 ℃ is 7.4, which is higher than that of pure NiO and $NiCo_2O_4$, and shows good selectivity and reliable stability. This is attributed to the porous structure of the microflower - like complex providing a convenient channel for gas diffusion, while the large specific surface area provides more reactive active sites for the Redox reaction between acetone and adsorbed oxygen,

收稿日期:2024 - 04 - 10;　　**修订日期**:2024 - 05 - 10
基金项目:山西省高等学校科技创新项目(No. 2023L456).
作者简介:马冬则(1994—),男,硕士,助教,主要研究方向为金属氧化物的制备及气敏性能(E - mail:1046082480@qq.com).
通信作者:田林海(1969—),男,博士,教授,主要研究方向为新材料的制备及表面工程(E - mail:76551193@qq.com).

which improves the gas sensitivity of the sensor to acetone.

Key words: solvothermal; $NiO/NiCo_2O_4$; gas sensors; acetone

0　引言

丙酮是一种易燃、易挥发、具有辛辣气味的有机化合物,不仅广泛用于化工生产中成为重要的有机合成原料,也是实验室良好的溶剂[1-4]。但长时间接触高浓度的丙酮可能会引起头痛、恶心和疲劳等多种负面的生理性疼痛,甚至可能引起中枢神经系统麻醉和肝损伤[5-8]。且丙酮也是一种挥发性有机物化合物(VOC),会对大气环境造成污染。因此,对于一些重点监控的行业,如化工厂、印刷厂、涂装厂等,在环保监管方面,迫切需要开发高效检测丙酮气体的新方法[9-10],有效地保护环境和公众健康。

目前,气相色谱/质谱法、电化学法、化学发光法主要用于丙酮的常规检测[11-12],但这些传统的技术操作繁琐、所需的仪器设备价格昂贵,受环境条件影响比较大,并且选择性差,阻碍了此类技术的进一步发展。尖晶石型金属氧化物气敏传感器因其低成本、易使用、优良的选择性和可靠的稳定性而被深入研究。常见的$NiCo_2O_4$、$NiFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$等[13-16]等尖晶石型金属氧化物都可制成气敏传感器用于气体检测。Liang 等[17]以水热法制备的一维 ZnO 纳米纤维为骨架材料,然后通过化学沉积在单晶 ZnO 纳米纤维表面进一步生长出具有大表面积的多孔$NiCo_2O_4$纳米片复合材料,在 250 ℃下对 100 ppm 甲醇响应值约为 6.7,远高于纯的 ZnO 和$NiCo_2O_4$对甲醇的灵敏度; Wang 等[18]通过普鲁士蓝模拟$Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$固体纳米立方的退火处理,成功合成了多孔$NiFe_2O_4$纳米立方晶体作为传感材料,在 160 ℃下对 200 ppm 丙酮气体响应值高达 30; Zhang[19]等在水热条件下成功合成了直径约为 0.10 nm 的$ZnFe_2O_4$纳米颗粒,在 200 ℃下对 200 ppm 丙酮气体的响应值达到 39.5。然而,$NiCo_2O_4$基传感器的气体响应较差,不能有效地将化学信号转化为电信号。迫切需要通过更多手段来改善此类传感器的功能,以获得具有高气敏性能和低功耗的$NiCo_2O_4$基传感器。

研究人员合成了多种$NiCo_2O_4$材料并用于气体传感器,Zhou[20]等采用牺牲 MOF 模板和催化剂功能化相结合的方法,制备了 PdO 修饰的$NiO/NiCo_2O_4$纳米笼复合物,在 210 ℃下对 100 ppm 丙酮气体的响应值为 6.7; Chen 等[21]以 Ni - Co - BTC 固体微球双金属有机骨架为模板,通过退火处理制得$NiO/NiCo_2O_4$空心微球,在 160 ℃下对 100 ppm 丙酮气体的响应值为 17.86。但这些气敏材料所需的工作温度较高,同时还需要贵金属的负载,极大地增加了实验的成本。同时这些气敏材料的合成方法复杂,结构不可控。溶剂热法成本低、工艺简单和材料形貌可控,可以制备具有多孔结构的各种气敏材料,其较大的比表面积为发生氧化还原反应提供了活性位点,同时也有利于气体的吸附和脱附,这对气敏材料的合成和应用研究具有指导性的意义。

因此,本文采用溶剂热法制备了$NiO/NiCo_2O_4$微米花复合材料,并在 190 ℃下对不同气体进行了气敏测试,发现该传感器对丙酮展现出较高的响应。通过对$NiO/NiCo_2O_4$微米花复合材料的晶体结构、形貌、元素价态以及比表面积分析,探讨了该材料的丙酮气敏响应机理。

1　实验

1.1　试剂和仪器

实验中采用的六水合硝酸镍($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)作为镍源,六水合硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)作为钴源、二乙二醇($C_4H_{10}O_3$)和异丙醇(C_3H_8O)作为溶剂。四种材料均为分析级,购自国药集团化学试剂有限公司。所有实验采用的去离子水由实验室超纯水机(西安优普,UPT - I - 5/10/20T)制备。

实验仪器包括:聚四氟乙烯水热反应釜(西安仪贝尔,100 ml);恒温磁力搅拌器(上海乐仪,85 - 2);台式高速离心机(湖南湘仪,TG16 - WS);可编程气氛保护箱式炉(杭州蓝天,SXQC - 3 - 10);真空干燥箱(上海姚式,YZF - 6020);马弗炉(洛阳力宇,LYL - 18LMB);X 射线衍射分析仪(德国 Bruker Rigaku Ultima IV);扫描电子显微镜(日本电子,JSM - 7500F);X 射线光电子能谱仪(赛默飞,K - Alpha +);比表面积及孔径分析仪(北京贝士德,3H - 2000PS2);气敏分析系统(北京中聚高科,CGS -

MT)。

1.2 $NiO/NiCo_2O_4$微米花的制备

首先,将 1.5 mmol 的硝酸镍 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 1 mmol 的硝酸钴 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(标记为 Ni – Co = 1.5)溶于 3 ml 二乙二醇($C_4H_{10}O_3$)中,搅拌直到固体完全溶解。随后将上述溶液逐滴加入到 47 ml 异丙醇(C_3H_8O)中,持续搅拌 2 h。然后将混合溶液转移到 100 ml 聚四氟乙烯水热反应釜的内衬中密封,在 120 ℃下保持 12 h。待反应釜温度自然冷却到室温后,将反应后产物分别用无水乙醇和去离子水交替离心洗涤多次,得到的沉淀物在 60 ℃的真空干燥箱中保持 8 h。最后将干燥好的固体粉末在 300 ℃的马弗炉中焙烧 2 h 得到 $NiO/NiCo_2O_4$。在保持实验条件和 1 mmol 钴源 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 投入量不变的条件下,将镍源的投入量改为 0.5 mmol、1 mmol 和 2 mmol,分别将得到的样品标记为 Ni – Co = 0.5、Ni – Co = 1 和 Ni – Co = 2。在不加钴源的条件下用上述相同的实验方法可制得纯 NiO。

1.3 材料表征

利用电子扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌和结构;X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构和相态,采用 Cu Kα 光源辐射,波长 λ = 0.1542 nm,衍射角度范围 2θ = 10° ~ 90°,扫描速率为 20°/min;X 射线光电子能谱仪(XPS)判定材料的元素组成和原子价态;使用比表面积和孔径分析仪测得材料的 BET 比表面积并对其孔径分布进行分析。

1.4 气敏元件的制备与测试

首先将焙烧好的 $NiO/NiCo_2O_4$ 复合材料置于研钵中充分研磨,然后滴入适量的无水乙醇搅拌成均匀浆料。随后用涂料笔涂敷到干净的 Pd – Ag 陶瓷基片上形成一层均匀稳定的薄膜,待基片自然晾干后放置在 300 ℃的马弗炉中焙烧 5 h,最终得到所需的气敏元件。利用静态配气装置在不同的蒸汽条件下使用自制的测量方法进行传感性能的评估。

通过测定气敏元件在空气和目标气体中电阻的变化情况来反映其气敏性能,这里定义气敏传感器的响应值 $S = R_g / R_a$,这里 R_a 为传感器在空气中稳定时的电阻值,R_g 为传感器暴露在目标气体中稳定时的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 $NiO/NiCo_2O_4$微米花的表征

通过 X 射线衍射仪(XRD)分析得到的样品的晶体结构如图 1 所示。NiO 的 XRD 图谱与绿镍矿标准卡片 JCPDS: 47 – 1049 高度匹配;$NiCo_2O_4$(Ni – Co = 0.5)的 XRD 图谱与尖晶石结构 $NiCo_2O_4$ 的标准卡片 JCPDS: 20 – 0781 吻合;随着 Ni – Co = 1 增大到 Ni – Co = 2 时,样品的 XRD 图谱中除含有主要的 $NiCo_2O_4$ 衍峰外,可以观察到 NiO 的(200)晶面的衍射峰,且强度随 Ni – Co 比增加不断增大,证明了 $NiO/NiCo_2O_4$ 复合物的成功制备。所有样品的图谱中没有其他杂质峰的出现,说明了制备的样品具有高的纯度和结晶性。

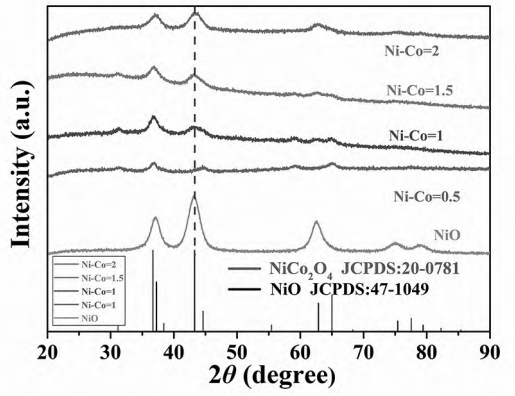


图 1 NiO, Ni – Co = 0.5, Ni – Co = 1, Ni – Co = 1.5 和 Ni – Co = 2 的 XRD 谱图

Fig. 1XRD patterns of NiO, Ni – Co = 0.5, Ni – Co = 1, Ni – Co = 1.5 and Ni – Co = 2

$NiO/NiCo_2O_4$(Ni – Co = 1.5)的 SEM 表征结果如图 2 所示。从图 2(a)和(b)中可以观察到大部分样品呈现出直径约为 5 – 6 μm 的花状形态,这些微米花大小不一,并且黏合在一起。同时由纳米片组装形成的微米花表面为多孔结构,有利于目标气体的扩散,这为气体在其表面发生氧化还原反应提供了更多的活性位点。

Ni – Co = 1.5($NiO/NiCo_2O_4$)的元素组成及其化合物价态通过 XPS 分析进一步证实。从如图 3(a)的 XPS 全谱可清楚地看到对应于 Ni(850 – 890 eV),Co(775 – 810 eV),O(527 – 536 eV)的谱峰,并且没有其他杂质峰出现。在图 3(b)中分析得到的

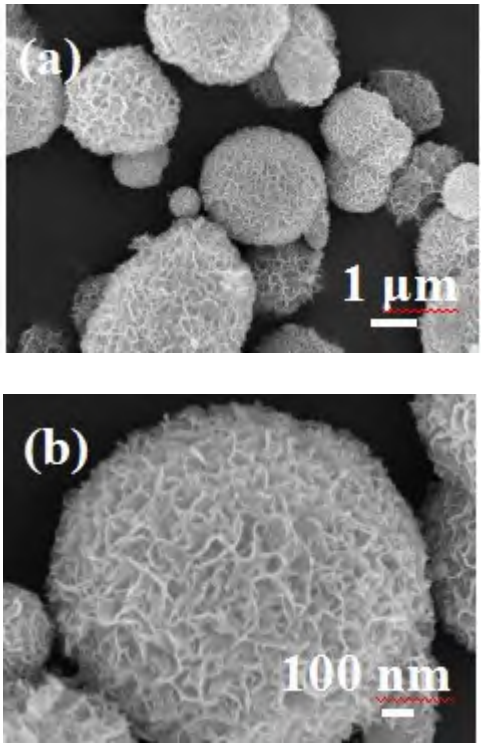
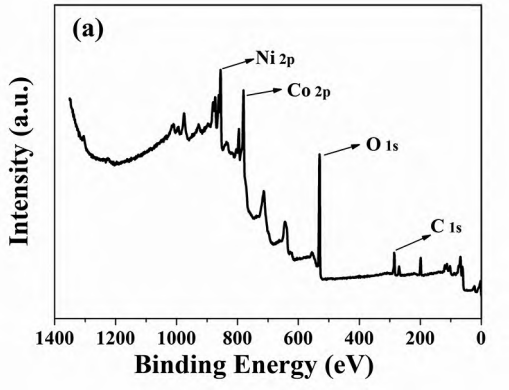


图 2　样品 Ni – Co = 1.5 (a, b)的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of the Ni – Co = 1.5 (a, b)

Ni 2p XPS 光谱 Ni $2p_{1/2}$和 Ni $2p_{3/2}$分别对应于 Ni^{2+}与 Ni^{3+}的两个自旋轨道耦合的拟合峰和两个卫星峰(记为"sat")。在图 3(c)中,Co $2p_{1/2}$、Co $2p_{3/2}$的结合能位置和两个卫星峰匹配良好。值得注意的是,Ni^{2+}/Ni^{3+}和 Co^{2+}/Co^{3+}双氧化还原对的存在为增强 $NiO/NiCo_2O_4$(Ni – Co = 1.5)复合物表面的催化活性提供了可能。在图 3(d)中 O 1s 光谱可以观察到晶格氧(O_{latt})、缺陷氧(O_{def})和吸附氧(O_{ads})三种不同的拟合峰,其相应的结合能分别为 529.6 eV、531.2 eV、532.4 eV。



s

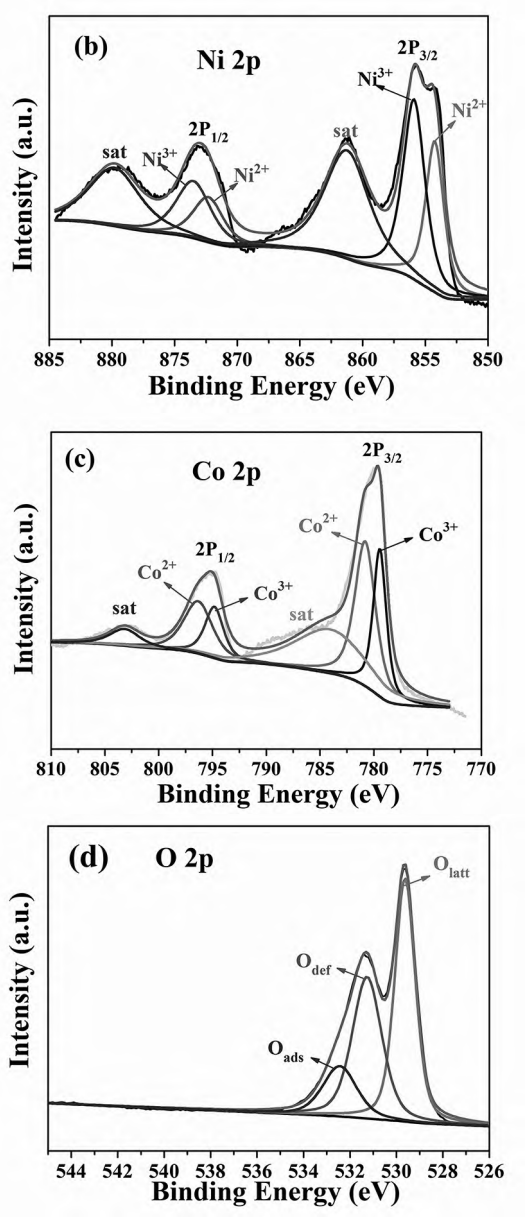


图 3　Ni – Co = 1.5 的 XPS 全谱(a), Ni 2p XPS 谱图(b), Co 2p XPS 谱图(c), O 1s XPS 谱图(d)

Fig. 3 XPS spectra of Ni – Co = 1.5 survey spectrum (a), Ni 2p spectrum (b), Co 2p spectrum (c), O 1s spectrum (d)

2.2　气敏性能测试

利用静态配气法对所制备的材料进行传感性能的评估,在测试过程中,所有传感器在不同的温度下(160 – 220 ℃)对 100 ppm 丙酮的灵敏度如图 4(a)所示。响应值随着温度的升高而增加,在达到最大值后,响应值随着温度的进一步升高而减小。基于 Ni – Co = 1.5 ($NiO/NiCo_2O_4$)气敏传感器在 160 – 220 ℃温度范围内对 100 ppm 丙酮的响应值要明显

高于其他四种传感器。在 190 ℃时对 100 ppm 丙酮的响应值达 7.4,而 NiO 和 $NiCo_2O_4$(Ni – Co = 0.5)对 100 ppm 丙酮的响应值较低,这也说明了 NiO 和 $NiCo_2O_4$形成复合材料有利于增强传感器的气敏性能。

传感器 Ni – Co = 0.5、1、1.5、2 对不同浓度(10 – 400 ppm)丙酮的瞬间动态响应的检测结果如图 4(b)所示。随着丙酮浓度的增加,每个传感器的响应值明显增大,与 Ni – Co = 0.5、1、2 三种传感器相比,基于 Ni – Co = 1.5 气敏传感器在 10 – 400 ppm 范围内呈现出对丙酮最高的响应。从图中可以观察到在 10 – 100 ppm 浓度范围内响应值增加的速率大于 100 – 400 ppm,这是因为随着浓度的进一步增大,气敏材料表面的气体吸附达到饱和,响应值增加趋于平缓。

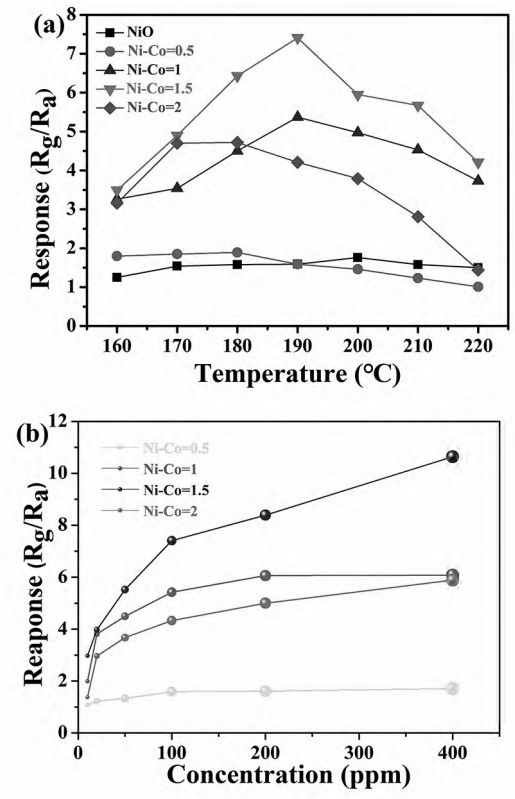


图 4 (a)NiO, Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 气敏传感器对 100 ppm 丙酮在不同工作温度下的响应;(b)Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 气敏传感器对 10 – 400 ppm 不同浓度丙酮的响应

Fig. 4 (a) The response of the NiO, Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 gas sensors towards 100 ppm acetone at different operating temperatures; (b) The response of Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 gas sensors to different acetone concentrations from 10 – 400 ppm

为了了解传感器的响应和恢复特征,传感器 Ni – Co = 1.5 对 100 ppm 丙酮在 190 ℃下的响应恢复时间如图 5(a)所示,传感器 Ni – Co = 1.5 的响应和恢复时间分别为 235 s 和 432 s,并且所有传感器的响应和恢复时间较长,响应时间基本维持在 200 – 300 s,恢复时间都超过 400 s。基于 Ni – Co = 1.5 气敏传感器的稳定性分析结果如图 5(b)所示,经过一个月的测试,该传感器在 190 ℃下对 100 ppm 丙酮的响应值基本保持不变,证明了该传感器有着良好的耐久稳定性。

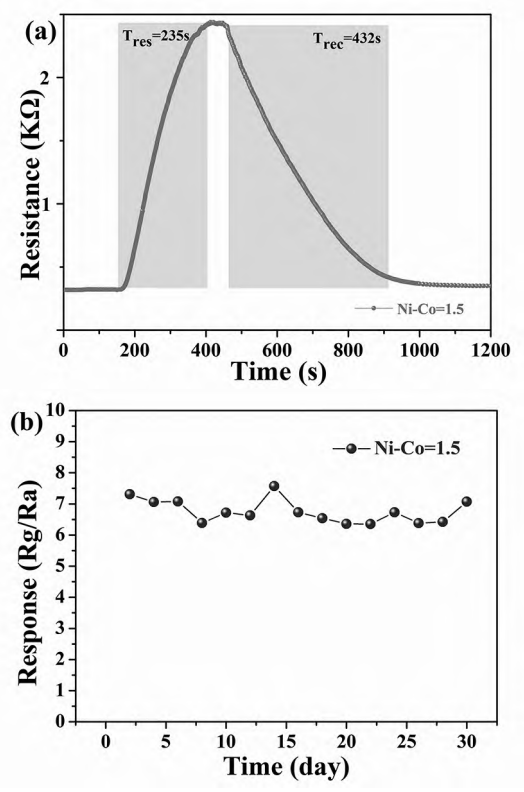


图 5 (a)传感器 Ni – Co = 1.5 对 100 ppm 丙酮在 190 ℃下的响应恢复时间;(b)Ni – Co = 1.5 气敏传感器对在 190 ℃下对 100 ppm 丙酮的稳定性

Fig. 5 (a) The response – recovery times of Ni – Co = 1.5 gas sensors to 100 ppm acetone at 190℃; (b) The long – term stability of the Ni – Co = 1.5 gas sensors to 100 ppm acetone at 190℃

传感器的选择性直接影响着其实际的应用,四种传感器对 100 ppm 不同测试气体(丙酮、乙醇、甲醇、苯和甲苯)在各自最佳工作温度时的响应灵敏度测试结果如图 6 所示。可以观察到与其他四种气体相比,所有传感器对丙酮呈现出最高的响应,Ni –

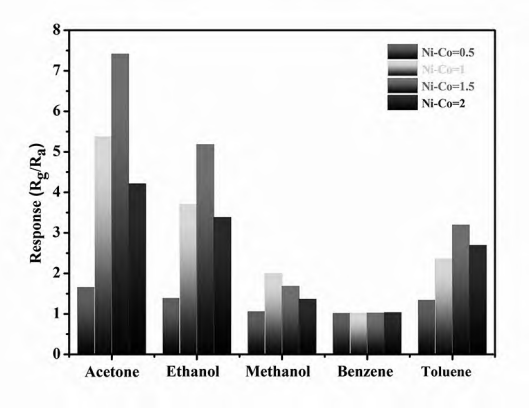


图 6　Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 气敏传感器对 100 ppm 的不同气体在各自最佳工作温度下的响应

Fig. 6 The response of Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 gas sensors to 100ppm of differnt gases at optimum operating temperature for each

Co = 1.5 传感器在 190℃时对 100 ppm 丙酮、乙醇、甲醇、苯和甲苯的相应值分别为 7.4、5.1、1.6、1.0 和 3.1,全部高于其他三种传感器。

2.3　气敏机理分析

$NiO/NiCo_2O_4$复合材料是一种以空穴为载体的 p 型半导体,其气敏机理是基于传感过程中气体分子表面吸附和解吸引起的电阻变化[22-23]。当 $NiO/NiCo_2O_4$传感器与空气接触时,氧气的吸附反应发生并且捕获材料导带中的电子,从而在传感材料表面产生 O^-、O_2^- 和 O^{2-} 离子,这些产物从 $NiO/NiCo_2O_4$ 的表面中释放出来,空穴浓度增大,这时材料呈现出一个低电阻的状态[24-25]。

当 $NiO/NiCo_2O_4$暴露在丙酮气体中时,丙酮分子与气敏材料表面的氧物种发生氧化还原反应生成二氧化碳和水,这一反应过程如方程式(1)[26-29]所示。同时被化学吸附氧捕获的电子释放于气敏材料 $NiO/NiCo_2O_4$中,与半导体中的空穴相结合,导致载流子密度减小,空穴累积层厚度变薄,电阻值瞬间变大。当传感材料再次暴露于空气气氛中时,材料中的自由电子将被吸附氧再次捕获,这时传感器的电阻再次降低[30-32]。通过记录电阻变化来估计气敏传感器的响应。

$$CH_3COCH_3 + 8O^- = 3CO_2 + 3H_2O + 8e^- \quad (1)$$

此外,$NiO/NiCo_2O_4$微米花优越的传感性能主要是由于其高度敏感的层次结构,多孔结构可以提供广阔的通道,更有利于气体扩散。各种材料的比表面积(BET)和平均孔径测试结果如表 1 所示,复合材料 $NiO/NiCo_2O_4$(Ni – Co = 1.5)具有较大的比表面积可以提供更多的分子吸附活性位点,进一步加速感应层内的电子传导。

3　结论

利用简单的溶剂热法,通过调整镍源与钴源的摩尔比,成功制备了一系列微米花状镍钴氧化物复合材料,对丙酮呈现出良好的响应特性。当镍源与钴源的摩尔比为 1.5:1 时,形成 $NiO/NiCo_2O_4$微米花状复合材料在 190 ℃时对 100 ppm 丙酮响应值最高,且具有优良的选择性和可靠的稳定性。这是由于形成的微米花多孔结构有利于气体的吸附和脱附,为在其表面发生氧化还原反应提供了更多的氧空位和活性位点,同时 NiO 和 $NiCo_2O_4$之间协同作用更有利于传感器气敏性能的提高。

表 1　样品 NiO, Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2 的比表面积和平均孔径

Table1 The specific surface area and average pore of the sample NiO, Ni – Co = 0.5, 1, 1.5, 2

Sample	Ni – Co = 0.5	Ni – Co = 1	Ni – Co = 1.5	Ni – Co = 2	NiO
Specific surface area (m^2/g)	130.00	137.65	169.30	164.30	98.75
Average pore (nm)	22.11	22.56	22.30	21.00	21.54

参考文献:

[1] Zhou H l, Ganesh R S, Ma K j, et al. Real – time detection of acetone gas molecules at ppt levels in an air atmosphere using a partially suspended graphene surface acoustic wave skin gas sensor [J]. Nanoscale advances, 2023, 24: 6999 – 7008.

[2] Güntner A T, Pineau N J, Chie D, et al. Selective sensing of isoprene by Ti – doped ZnO for breath diagnostics [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4: 5358 – 5366.

[3] Rudnicka J, Kowalkowski T, Buszewski B. Searching for selected VOCs in human breath samples as potential markers of lung cancer [J]. Lung Cancer, 2019, 135: 123 – 129.

[4] Choi S J, Lee I, Jang B H, et al. Selective diagnosis of diabetes using Pt – functionalized WO_3 hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85: 1792 – 1796.

[5] Das S, Rahaman A., Nath R., et al. Effect of acetone fraction of Ottelia alismoides on the G_2/M cell cycle arrest and apoptosis in the human carcinoma cell lines [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2023, 300: 115729.

[6] Guo W W, Huang L L, Zhang J, et al. Ni – doped SnO_2/g – C_3N_4 nanocomposite with enhanced gas sensing performance for the eff; ective detection of acetone in diabetes diagnosis [J]. Sensors and Actuators B: Chemical. 2021, 334: 129666.

[7] Rydosz A. Sensors for enhanced detection of acetone as a potential tool for noninvasive diabetes monitoring [J]. Sensors, 2018, 18: 2298 – 2312.

[8] Righettoni M, Tricoli A, Pratsinis S E. Si: WO_3 sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82: 3581 – 3587

[9] Majhi S M, Ali A, Greish Y E, et al. Accordion – like – Ti_3C_2 MXene – based gas sensors with sub – ppm level detection of acetone at room temperature [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4: 4094 – 4103.

[10] Majhi S M. Ali A, Greish Y E, et al. V_2CTX MXene – based hybrid sensor with high selectivity and ppb – level detection for acetone at room temperature [J]. Scientific Reports, 2023, 13: 3114.

[11] Korotcenkov G, ChoB K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 244: 182 – 210.

[12] Ananya D. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review [J]. Materials Science & Engineering B, 2018, 229: 206 – 217.

[13] Ma Y H, Lu Y, Gou H T, et al. Octahedral $NiFe_2O_4$ for high – performance gas sensor with low working temperature [J]. Ceramics International, 2018, 44: 2620 – 2625.

[14] Xu K, Yang Y, Yu Y, et al. WO_3 nanofibers anchored by porous $NiCo_2O_4$ nanosheets for xylene detection [J]. Ceramics International, 2018, 44: 21717 – 21724.

[15] Xu K, Wei W Y, Sun Y, et al. Design of $NiCo_2O_4$ porous nanosheets/α – MoO_3 nanorods heterostructures for ppb – level ethanol detection [J]. Powder Technology, 2019, 345: 633 – 642.

[16] Li L, Tan J F, Dun M H, et al. Porous $ZnFe_2O_4$ nanorods with net – worked nanostructure for highly sensor response and fast response acetone gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 248: 85 – 91.

[17] Liang Y, Liu W H, Hu W, et al. Synthesis and gas – sensing properties of ZnO@ $NiCo_2O_4$ core@ shell nanofibers [J]. Materials Research Bulletin, 2019, 114: 1 – 9.

[18] Wang X F, Ma W, Jiang F, et al. Prussian Blue analogue derived porous $NiFe_2O_4$ nanocubes for lowconcentration acetone sensing at low working temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 504 – 512.

[19] Zhang J, Song J M, Niu H L, et al. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 221: 55 – 62.

[20] Zhou T T, Liu X P, Zhang R, et al. NiO/$NiCo_2O_4$ Truncated nanocages with PdO catalyst functionalization as esnsing layers for acetone detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 37242 – 37250.

[21] Chen Q, Zhang Y H, Ma S Y, et al. Multishelled NiO/$NiCo_2O_4$ hollow microspheres derived from bimetal – organic frameworks as high – performance sensing material for acetone detection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415, 125662.

[22] Zhang Y B, Wang B, Liu F, et al. Full synergistic contribution of electrodeposited three – dimensional $NiCo_2O_4$@ MnO_2 nanosheet networks electrode for asymmetric super capacitors [J]. Nano Energy, 2016, (27): 627 – 637.

[23] Manuraj M, Chacko J, Unni K N N, et al. Heterostructured MoS_2 – RuO_2 nanocomposite: a promising electrode material for super capacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 368: 155420.

[24] Akhtar A, Di w, Fu G, et al. The detection of ethanol vapors based on a p – type gas sensor fabricated from heterojunction MoS_2 – $NiCo_2O_4$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, (282): 125964.

[25] Yang C, Xu Y, Zheng L, et al. Hierarchical $NiCo_2O_4$ microspheres assembled by nanorods with p – type response for detection of triethylamine [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(8): 2077 – 2082.

[26] Zhou H l, Ramaraj S G, Ma K J, et al. Real – time detection of acetone gas molecules at ppt levels in an air atmosphere using a partially suspended graphene surface acoustic wave skin gas sensor [J]. Nanoscale advances, 2023, 5 (24): 6999 – 7008.

[27] Yuan T W, Xue Z G, Chen Y X, et al. Single Pt atom – based gas sensor: Break the detection limit and selectivity of acetone [J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2023, 397.

[28] Moghimi E, Azim Araghi M E. Ethanol and acetone gas sensor properties of porous silicon based on resistance re-

sponse [J]. Silicon, 2023, 15(13): 5821 - 5827.

[29] Vitoria I, Gallego E E, MelendiEspina S, et al. Gas sensor based on Lossy mode resonances by means of thin graphene oxide films fabricated onto flanar coverslips [J]. Sensors 2023,23(3): 1459 - 1459.

[30] OchoaMuñoz H Y, Ruby G M D, Jorge E R P. Metal oxide gas sensors to study acetone detection considering their potential in the diagnosis of diabetes: A Review [J]. Molecules, 2023, 28(3): 1150 - 1150.

[31] Pandurang G, Pavan K, Digambar N, et al. Pd loaded bismuth ferrite: A versatile perovskite for dual applications as acetone gas sensor and photocatalytic dye degradation of malachite green [J]. Ceramics International, 2023, 49(4): 5738 - 5747.

[32] JiSun K, JunHo B, Sungmin K, et al. A high sensitivity acetonegas sensor based on polyaniline - hydroxypropyl methylcellulose core - shell - shaped nanoparticles [J]. Nanoscale advances, 2022, 4(24): 5312 - 5319.