文章编号:1674-2869(2024)05-0516-06

Co_3O_4纳米棒的制备及其室温气敏性能研究

程乐航,林志东*

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:以$Co(NO)_3·6H_2O$为钴源,$CO(NH_2)_2$为沉降剂,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,NH_4F为前驱体氟源,通过水热法制备了Co_3O_4纳米棒,并以此制备旁热式气敏元件。X射线衍射和场发射扫描电子显微镜对材料的晶体结构特征、晶粒尺寸、形貌的表征结果显示,Co_3O_4为多孔纳米棒,其晶粒尺寸为22.2 nm,颗粒尺寸在35~69 nm之间,长约4.7 μm,直径范围为220~300 nm,长径比为15.7~21.4。气敏测试结果表明,在80 ℃下,Co_3O_4纳米棒气敏元件对0.1 g/L乙醇的灵敏度为465.43,在25 ℃下仅为2.14。引入0.02 g/L臭氧(O_3)作为环境气体时,在80 ℃下气敏元件灵敏度提高到923.16,在25 ℃下提高到7.64。该气敏元件的恢复过程可采用交替切换O_3与测试气体的方式在3 min内完成,实现了室温下元件气敏检测的可重复性。O_3的引入,在室温下实现了Co_3O_4气敏元件对乙醇的气敏检测。

关键词:四氧化三钴;气敏性;室温;纳米材料;乙醇;臭氧

中图分类号:TP212.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202311005

Preparation of Co_3O_4 nanorods and their gas-sensitivity performance at room temperature

*CHENG Lehang, LIN Zhidong**

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Using $Co(NO)_3·6H_2O$ as the cobalt source, $CO(NH_2)_2$ as the precipitant, polyvinylpyrrolidone as the dispersant, and NH_4F as the precursor fluoride source, Co_3O_4 nanorods were prepared via a hydrothermal method, followed by the fabrication of a calorimetric gas sensor. Based on the characterization results from X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy regarding the material's crystal structure, grain size, and morphology, the Co_3O_4 exhibited nanorods were porous with a grain size of 22.2 nm, particle sizes ranging from 35 to 69 nm, a length of approximately 4.7 μm, diameter range of 220 to 300 nm, and an aspect ratio between 15.7 and 21.4. Gas sensing tests revealed that at 80 ℃, the gas sensing element based on the Co_3O_4 nanorods exhibited a sensitivity of 465.43 towards 0.1 g/L ethanol, while at 25 ℃, it was only 2.14. Introducing 0.02 g/L ozone (O_3) as ambient gas increased the sensitivity of the gas sensor to 923.16 at 80 ℃ and 7.64 at 25 ℃, showing enhanced performance. The recovery process of the gas sensor could be achieved within 3 minutes by alternately switching between O_3 and the test gas, demonstrating the repeatability of gas sensing detection at room temperature. The introduction of O_3 enabled the Co_3O_4 gas sensor to detect ethanol sensitively at room temperature.

Keywords: tricobalt tetraoxide; gas sensitivity; room temperature; nanomaterials; ethanol; ozone

金属氧化物半导体传感器广泛用于高温(200~400 ℃)空气中有毒易爆气体的检测[1-3],然而,高温带来的显著功耗问题限制了其对易燃易爆气体的检测范围,同时也对器件的可靠性构成

收稿日期:2023-11-09

基金项目:武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022260)

作者简介:程乐航,硕士研究生。Email:17699029559@qq.com

***通信作者**:林志东,博士,教授。Email:187238077@qq.com

引文格式:程乐航,林志东. Co_3O_4纳米棒的制备及其室温气敏性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):516-521.

威胁[4-5]。四氧化三钴（tricobalt tetraoxide，Co_3O_4）纳米材料由于在化学催化剂、锂离子电池、磁性材料、气体传感器等应用方向具有优异性能而得到广泛研究[6-9]。在气体传感器领域，人们对一维纳米线和纳米棒材料的兴趣显著增加。这些基于一维纳米线材料的气体传感器与其他薄膜气体传感器相比，灵敏度显著提升。这种性能的增强可归因于其显著提高的长径比（纵横比）和比表面积[10]。

Wen等[11]采用氟介导法在水热过程中合成一维纳米线状氢氧化氟钴（cobalt fluoride hydroxide，Co(OH)F）前驱体并在450 ℃进行热分解制备Co_3O_4，其气敏元件最佳工作温度与未含氟离子的对照组相比，从240 ℃降至160 ℃。此外，Wen等通过调节NH_4F含量和生长温度改变前驱体的生长方向，制备了Co_3O_4纳米棒，提高了Co_3O_4气敏元件的灵敏度，并降低了其工作温度。2016年，Pang等[12]对Alphasense公司的2种商用低成本臭氧传感器（Model OX-B421，Essex，U.K）在受控实验室环境和实际现场条件下的性能进行了研究，在低温下，Co_3O_4气敏元件还受空气湿度的影响。在不同湿度条件下确保气敏元件的可靠性是一项重大挑战。

为了进一步降低气敏元件的最佳工作温度，本文将气体测试氛围替换为0.005~0.100 g/L的臭氧（zone，O_3）。与O_2相比，O_3更容易从Co_3O_4中夺取电子[13]，因此可以利用该性质提高元件的低温灵敏度并实现低温下检测还原性气体。为了检测气敏元件的可靠性，研究了不同湿度环境下元件的灵敏度。

1　实验部分

1.1　Co_3O_4纳米棒的制备

本研究使用的所有化学试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司，无需进一步纯化。

将0.70 g（5 mmol）的六水合硝酸钴（cobaltous nitrate hexahydrate，$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$）、0.22 g（6 mmol）的氟化铵（ammonium fluoride，NH_4F）和0.60 g（10 mmol）的尿素（carbamide，$CO(NH_2)_2$）溶解于75 mL去离子水中。为了微调Co_3O_4的形貌并获得纳米棒[14]，在其中添加了0.01 g聚乙烯吡咯烷酮（polyvinylpyrrolidone，PVP）。然后搅拌15 min，形成粉红色悬浊液。将悬浊液转移到100 mL聚四氟乙烯衬底中，并将该衬底密封在水热反应釜中，在120 ℃下保存6 h以获得Co(OH)F前驱体，自然冷却至室温。将沉淀物过滤，用去离子水和乙醇交替洗涤并沉淀。将沉淀在80 ℃真空干燥箱中干燥24 h。将干燥后的粉末沉淀物放入马弗炉，350 ℃煅烧0.5 h，得到黑色的Co_3O_4纳米棒。

1.2　材料表征

取少量Co_3O_4纳米棒粉体，用X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）（Bruker D8 Advance）对其进行表征，测试条件以Cu为靶材（$K\alpha$，λ=0.154 06 nm），扫描速度为5 (°)/min，2θ范围为10°~90°。采用场发射扫描电子显微镜（field emission scanning electron microscope，FESEM）表征样品的微观形貌和结构。

根据本课题组报道的方法[15]制备Co_3O_4气敏元件并测量其气敏性能。制作气敏元件时将含有Co_3O_4粉末和乙醇混合物的糊状物涂在Al_2O_3管元件外壁，为了使乙醇挥发并确保元件稳定性，在280 ℃下干燥并老化元件24 h。气敏性能使用静态气敏元件测试系统（WS-30A，郑州炜盛电子科技有限公司）进行测试。本文对灵敏度有3种定义方式：①R_g/R_a（R_g为元件在测试气体中的电阻，R_a为元件在空气中的电阻），定义为测试气体（乙醇）在空气中的灵敏度；②R_a/R_{O_3}（R_{O_3}为材料在O_3氛围中的电阻），定义为O_3在空气中的灵敏度；③R_g/R_{O_3}，定义为测试气体在O_3氛围中的灵敏度。在进行气敏元件的湿度测试时，将$R_a/R_{a,54\%}$定义为不同湿度下元件空气电阻与空气相对湿度为54%的空气电阻的比率，将R_g/R_{O_3}定义为元件在不同湿度下0.02 g/L O_3氛围对0.1 g/L乙醇的灵敏度，$(R_g/R_{O_3})/(R_g/R_{O_3})_{54\%}$为不同湿度下气敏元件灵敏度与空气相对湿度为54%时灵敏度的比率。气敏元件的响应时间t_{res}和恢复时间t_{rec}是指其从接触待测气体开始到其电阻值达到稳态90%所需时间，以及从离开待测气体到其电阻值恢复到稳定值90%所需时间。

2　结果与讨论

2.1　Co_3O_4纳米棒的结构与形貌

Co_3O_4纳米棒的XRD图如图1所示。在2θ=19.0°、31.3°、36.9°、44.8°、55.6°、59.4°和65.2°处，呈现尖晶石型Co_3O_4晶体（JCPDS No. 43-1003）的特征峰，分别对应Co_3O_4的（111）、（220）、（311）、（400）、（422）、（511）和（844）的衍射指数。未发现Co(OH)F前驱体或其他杂质的衍射峰，表明前驱体完全分解为Co_3O_4。根据谢乐（Scherrer）公式，计算出Co_3O_4纳米棒的晶粒尺寸约为22.2 nm。

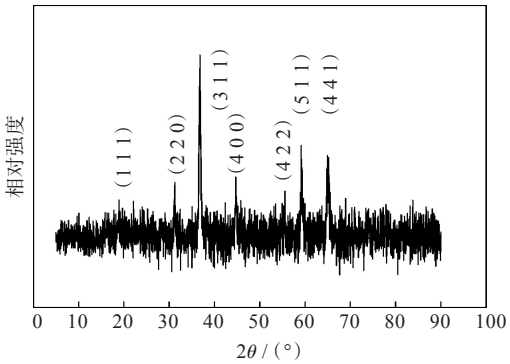

图1 Co_3O_4纳米棒的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of Co_3O_4 nanorods

Co_3O_4纳米棒的FESEM图如图2所示。结果表明，Co_3O_4的颗粒尺寸在35~69 nm之间，具有长约4.7 μm、直径范围为220~300 nm、长径比为15.7~21.4的纳米棒多孔结构[16]。这证实了在350 ℃下30 min的退火过程未破坏在水热过程中形成的Co(OH)F前驱体的一维结构。

2.2 气敏特性

从图3(a)中可以看出，随着工作温度的升高，Co_3O_4纳米棒气敏元件的总电阻减小，在0.02 g/L O_3环境中的元件电阻小于相同温度的空气环境中的电阻。图3(b)显示，在25~280 ℃范围内，随着温度的升高，Co_3O_4纳米棒气敏元件对0.02 g/L O_3的灵敏度先上升后下降。在图3(c)中可以发现，在相同温度下，O_3质量浓度的增加进一步降低了Co_3O_4纳米棒气敏元件的电阻，导致更多的O_2^-和O^-被吸附在半导体氧化物表面。

气敏元件对乙醇气体的灵敏度曲线如图4所示。在图4(a)中，在60 ℃的最佳工作温度下，Co_3O_4纳米棒气敏元件对0.10 g/L乙醇的灵敏度为595.86，80 ℃下灵敏度为465.43，其对还原性气体乙醇表现出优异的低温敏感特性。但是，在25 ℃时，气敏元件对0.10 g/L乙醇的灵敏度仅为2.14。引入0.02 g/L O_3后，气敏元件在25 ℃下对乙醇的灵敏度增加到7.64，在60 ℃时达到387.19，在80 ℃时进一步上升到923.16。O_3的引入提高了气敏元件在室温下对还原性气体的灵敏度。

图4(b)显示了在25 ℃下不同O_3质量浓度下气敏元件对0.10 g/L乙醇的灵敏度变化。在25 ℃下，对于0.10 g/L乙醇进行O_3辅助，O_3的最佳工作质量浓度约为0.02 g/L。这可能是由于在O_3浓度较高的环境中，因引入相同质量浓度的乙醇而导致Co_3O_4纳米棒表面的吸附位点不足，致使还原气体引起的电阻增加不明显。图4(c)为在25 ℃的0.02 g/L O_3环境中，气敏元件对乙醇质量浓度范围从0.005 g/L到0.600 g/L的响应图。随着乙醇质量

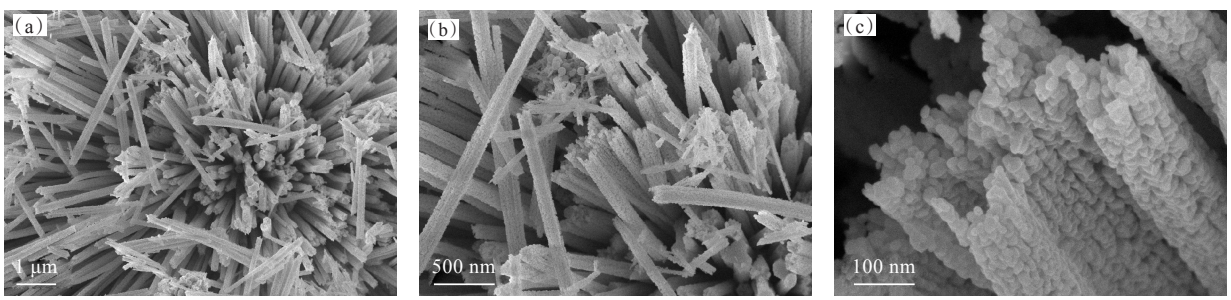

图2 Co_3O_4纳米棒的FESEM图

Fig. 2 FESEM images of Co_3O_4 nanorods

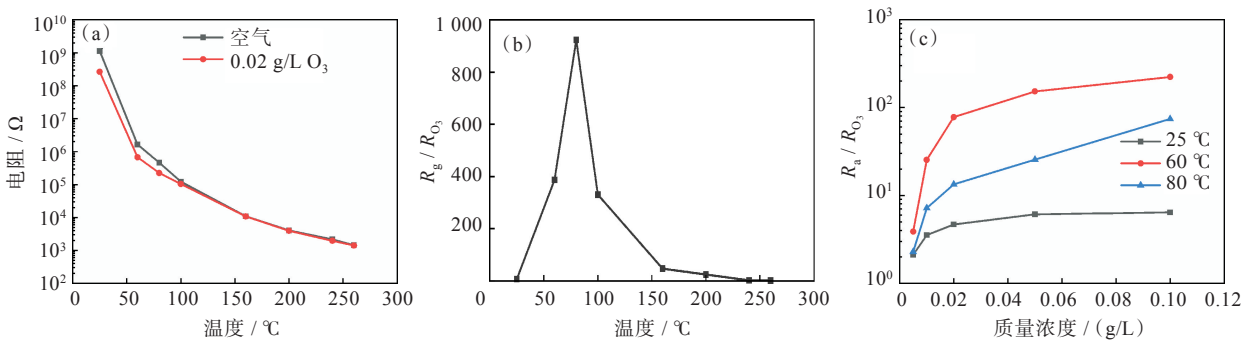

图3 Co_3O_4气敏元件的气敏性能：(a)空气与0.02 g/L O_3环境中，气敏元件电阻值随温度的变化曲线，(b)气敏元件在不同温度下对0.02 g/L O_3气敏性能，(c)气敏元件在25~80 ℃对不同质量浓度O_3气敏性能

Fig. 3 Gas sensitivity performance of Co_3O_4 nanorods gas sensors: (a)resistance of gas sensors in air and in a 0.02 g/L O_3, (b)the sensitivity of Co_3O_4 sensors to 0.02 g/L O_3 at different temperatures, (c)the sensitivity of Co_3O_4 sensors to different O_3 mass concentrations at 25−80 ℃

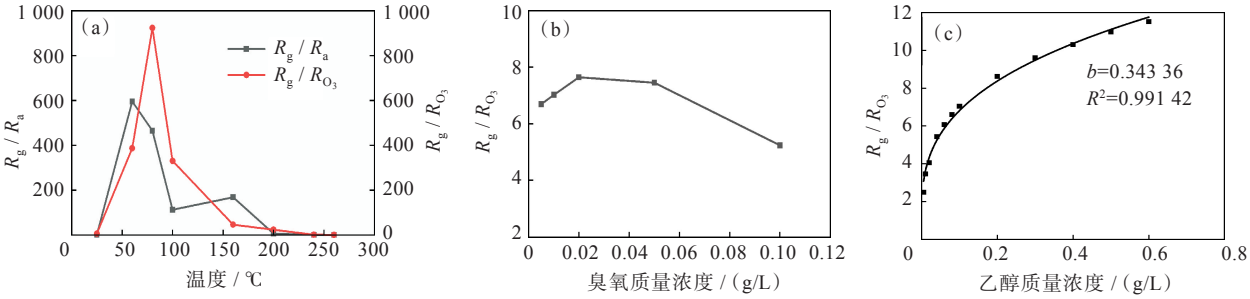

图4　Co_3O_4气敏元件对乙醇气体的灵敏度：(a)在不同温度和环境气体下气敏元件对0.1 g/L乙醇的灵敏度，(b)25 ℃时气敏元件在不同浓度的O_3中对0.1 g/L乙醇的灵敏度，(c)25 ℃时气敏元件在0.02 g/L的O_3中对不同浓度的乙醇的灵敏度

Fig. 4　The sensitivity of Co_3O_4 nanorods gas sensor to ethanol gas: (a)the gas sensitivity of Co_3O_4 sensors to 0.1 g/L ethanol at different temperatures and under different ambient gas, (b)the sensitivity of Co_3O_4 sensors at 25 ℃ to 0.1 g/L ethanol under different concentrations O_3, (c)the sensitivity of Co_3O_4 at 25 ℃ to different concentrations ethanol gas under 0.02 g/L O_3

浓度的增加，气敏元件的灵敏度也随之增加，灵敏度从0.005 g/L的2.48增加到0.100 g/L的7.64，最终增加到0.600 g/L的11.52。金属氧化物半导体气敏元件对气体浓度的响应曲线通常表示为$S=a\rho^b+1$[17]，其中ρ为测试气体的质量浓度，a和b为常数。气敏元件的拟合曲线如图4(c)实线所示。Co_3O_4纳米棒气敏元件对乙醇质量浓度响应曲线的b值为0.343 36，R^2为0.991 42。一般情况下，O_2^-的b值约为0.3，O^{2-}的b值约为0.5，O^-的b值约为1.0，氧吸附在Co_3O_4纳米棒气敏元件表面。由此可以推断，在80 ℃时，Co_3O_4纳米棒气敏元件表面的氧物质主要为O_2^-[18]，两者的b值均约为0.3。

图5(a)展示了0.1 g/L乙醇在不同O_3质量浓度辅助下的响应-恢复能力。可以观察到，当气体氛围在O_3和被测气体之间切换时，气敏元件的电阻曲线迅速上升和下降，揭示了Co_3O_4纳米棒气敏元件的响应和恢复性能。当乙醇和O_3交替引入时，气敏元件电阻相应变化，可在3 min内恢复到第1次O_3暴露的电阻水平。这在一定程度上解决了低温下气敏元件对还原性气体恢复困难的问题，实现了可持续性和可重复性。由此可知，较高的O_3浓度在降低p型半导体电阻的同时，也使得引入相同浓度的还原性气体所引起的电阻变化不明显，从而导致灵敏度下降。

如图5(b)所示，气敏元件在25 ℃时的空气阻力和灵敏度随空气湿度的变化而变化。在潮湿环境中，金属氧化物半导体气敏材料与空气中的水分子相互作用，导致气敏元件的基线电阻漂移，并显著影响其气敏性能[19]。在高湿条件下，氧分子会与材料表面的氧空位[20]结合，降低空位浓度，降低Co_3O_4纳米棒气敏元件的电导率，导致气敏元件灵敏度下降。

该气敏元件的长期稳定性如图5(c)所示，在0.02 g/L O_3环境中进行了180 d的测试，对0.1 g/L乙醇的响应灵敏度范围为6.04~8.02。180 d后，Co_3O_4纳米棒气敏元件的响应值变化小于17%，该变化主要受空气湿度的影响。图5(d)显示了气敏元件的5个可逆响应周期，表明其气敏性能具有良好的可重复性，验证了该气敏元件在低温下的实用价值。

2.3　气敏机理

p型半导体氧化物的表面一般会吸附氧分子[21]。吸附的O_2^-在温度升高时变成O^-，再继续升温变成O^{2-}，这些氧离子从Co_3O_4中提取电子。它在表面形成一层空穴的堆积层，并减少电阻率。温度越高，O_2吸收的电子越多，产生的空穴越多，Co_3O_4作为一种p型半导体材料[22]，其电阻率就越低。

与O_2相比，O_3更容易从Co_3O_4中获取电子，从而增加了Co_3O_4中的空穴浓度，降低了气敏元件的电阻。在60 ℃下，O_3吸附在Co_3O_4纳米棒表面形成高活性的O_3，使Co_3O_4纳米棒气敏元件对O_3具有较高灵敏度。在高温下，O_3分解能(1.1~1.3 eV)低于O_2的分解能(5.1 eV)而变得不稳定，靠近气敏元件的O_3分解成O_2，因此电阻接近空气中的电阻。

$$O_{2(g)} \leftrightarrow O^-_{2(ads)} + h^+ 或 \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow O^-_{(ads)} + h^+ \quad (1)$$

$$O_{3(g)} \leftrightarrow O_{3(ads)} \quad (2)$$

$$O_{3(ads)} \leftrightarrow O^-_{2(ads)} + O^-_{(ads)} + 2h^+ (\leqslant 90\ ℃) \quad (3)$$

$$O_{3(ads)} \leftrightarrow 3O^-_{(ads)} + 3h^+ (90\ ℃ < t < 300\ ℃) \quad (4)$$

当Co_3O_4纳米棒气敏元件与乙醇等还原性气体接触时，涉及乙醇和氧阴离子的气敏反应符合Langmuir-Hinshelwood机制[23]。随着工作温度的升高，对这些气体的灵敏度呈现出“增加—最大—减少”的趋势，这是表面反应控制半导体气敏元件的典型特征[24]。

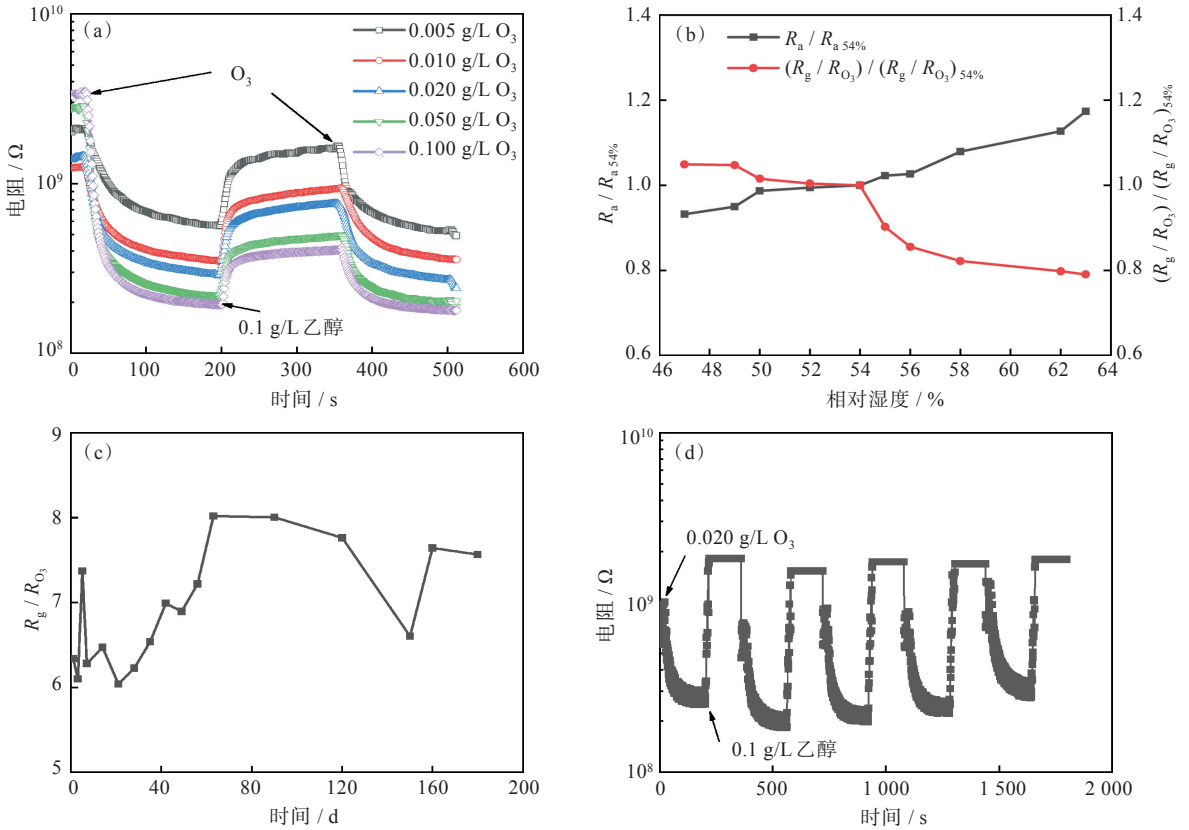

图5 Co_3O_4纳米棒气敏元件在室温下的可靠性测试:(a)不同O_3质量浓度下Co_3O_4对0.1 g/L乙醇的响应-恢复图;(b)气敏元件的湿度与空气阻力的比率,以及在0.02 g/L O_3环境中对0.1 g/L乙醇的气敏响应电阻的比率图;(c)气敏元件在0.02 g/L O_3环境中对0.1 g/L乙醇的长期稳定性图;(d)气敏元件在0.02 g/L O_3环境中对0.1 g/L乙醇的可重复性图

Fig. 5 Co_3O_4 nanorods sensors' reliability test graph at room temperature:(a)response-recovery graph of Co_3O_4 to 0.1 g/L ethanol injection under different O_3 mass concentrations;(b)the sensor's humidity ratio to air resistance, and its gas-sensitive response to 0.1 g/L ethanol under 0.02 g/L O_3;(c)the long-term stability of the Co_3O_4 sensor to 0.1 g/L ethanol under 0.02 g/L O_3,(d)the reproducibility of the Co_3O_4 sensor to 0.1 g/L ethanol under 0.02 g/L O_3

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^-_{2(ads)} (t \leqslant 150\ ℃) \quad (5)$$

$$O^-_{2(ads)} + e^- \rightarrow 2O^-_{(ads)} (150\ ℃ < t < 300\ ℃) \quad (6)$$

$$CH_3CH_2OH + 6O^-_{2(ads)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} + 3O_{2(g)} + 6e^- \quad (7)$$

在60 ℃的0.02 g/L O_3环境中,气敏元件对0.1 g/L乙醇气体的灵敏度降低,这可能与该温度下Co_3O_4对O_3具有更高的灵敏度相关,Co_3O_4在乙醇和O_3的综合影响下灵敏度比80 ℃相同浓度测试气体的灵敏度更低。

$$x_1 h^+ + y_1 e^- \rightarrow (x_1 - y_1) h^+ (t = 60\ ℃) \quad (8)$$

$$CH_3CH_2OH + 6O^-_{2(ads)} + (x_1 - y_1) h^+ \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} + 3O_{2(g)} + \left(6 - x_1 + y_1\right) e^- (t = 60\ ℃) \quad (9)$$

$$x_2 h^+ + y_2 e^- \rightarrow (y_2 - x_2) e^- (t = 80\ ℃) \quad (10)$$

$$CH_3CH_2OH + 6O^-_{2(ads)} + (y_2 - x_2) h^+ \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} + 3O_{2(g)} + (6 + y_2 - x_2) e^- (t = 80\ ℃) \quad (11)$$

3 结 论

通过添加氟离子的水热法合成了Co_3O_4纳米棒,使用该方法制得的Co_3O_4晶粒尺寸小、长径比高,并将Co_3O_4纳米棒制作成气敏元件。为了进一步降低气敏元件的工作温度,将环境气体换成0.02 g/L O_3,与大气环境相比,在该气体氛围中Co_3O_4气敏元件对0.1 g/L乙醇气体的灵敏度显著提高。在80 ℃下,灵敏度从465.43增加至923.16,在25 ℃下,灵敏度从2.14增加至7.64,且该气敏元件的恢复过程可采用交替切换O_3与被测气体的方式在3 min内完成。O_3作为环境气体被引入气敏测试,成功在室温下实现了Co_3O_4纳米棒气敏元件对乙醇气敏性能的有效检测。

参考文献

[1] BEHERA B, CHANDRA S. A MEMS based acetone sensor incorporating ZnO nanowires synthesized by

wet oxidation of Zn film [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015, 25(1): 015007.

[2] WANG Y L, JIANG X C, XIA Y N. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO_2 nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(52): 16176-16177.

[3] LI F, XU J Q, YU X H, et al. One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, 81(2/3): 165-169.

[4] PISAREV R V, PAVLOV V V, KALASHNIKOVA A M, et al. Near-band gap electronic structure of the tetragonal rare-earth cuprates R_2CuO_4 and the bismuth cuprate Bi_2CuO_4 [J]. Physical Review B, 2010, 82(22): 224502.

[5] NERI G, BONAVITA A, RIZZO G, et al. Methanol gas-sensing properties of CeO_2-Fe_2O_3 thin films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 114(2): 687-695.

[6] FUJITA S, SUZUKI K, MORI T. Preparation of high-performance Co_3O_4 catalyst for hydrocarbon combustion from Co-containing hydrogarnet [J]. Catalysis Letters, 2003, 86(1/2/3): 139-144.

[7] LI W Y, XU L N, CHEN J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(5): 851-857.

[8] LOU X W, DENG D, LEE J Y, et al. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes [J]. Advanced Materials, 2008, 20(2): 258-262.

[9] 罗海彬，曹庆成，覃远航.Co掺杂ZIF-8衍生合成高效Co-N-C氧还原催化剂的研究[J].武汉工程大学学报，2023，45(1)：35-41.

[10] KOLMAKOV A, MOSKOVITS M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures [J]. Annual Review of Materials Research, 2004, 34: 151-180.

[11] WEN Z, ZHU L P, MEI W M, et al. A facile fluorine-mediated hydrothermal route to controlled synthesis of rhombus-shaped Co_3O_4 nanorod arrays and their application in gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(25): 7511-7518.

[12] PANG X B, SHAW M D, LEWIS A C, et al. Electrochemical ozone sensors: a miniaturised alternative for ozone measurements in laboratory experiments and air-quality monitoring [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 829-837.

[13] GONG S Y, LI W H, XIE Z, et al. Low temperature decomposition of ozone by facilely synthesized cuprous oxide catalyst [J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(12): 4828-4834.

[14] BAKSHI M S. How surfactants control crystal growth of nanomaterials [J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(2): 1104-1133.

[15] 贺胜，林志东.纳米Co_3O_4的制备及其臭氧辅助下对乙醇的气敏性能[J].武汉工程大学学报，2021，43(6)：622-625，631.

[16] CHENG L H, WANG Y K, LIN Z D, et al. Preparation and morphology controlling of Co_3O_4 nanostructures and their gas-sensing properties [J]. MRS Communications, 2024, 14(3): 356-362.

[17] WANG W C, TIAN Y T, WANG X C, et al. Ethanol sensing properties of porous ZnO spheres via hydrothermal route [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(8): 3232-3238.

[18] CHEN Z W, LIN Z D, XU M Y, et al. Effect of gas sensing properties by Sn-Rh codoped ZnO nanosheets [J]. Electronic Materials Letters, 2016, 12(3): 343-349.

[19] 谭依玲，李诗纯，杨希，等.金属氧化物半导体气敏材料抗湿性能提升策略[J].化学进展，2022，34(8)：1784-1795.

[20] CAO R R, LI L X, ZHANG P Y, et al. Regulating oxygen vacancies in ultrathin δ-MnO_2 nanosheets with superior activity for gaseous ozone decomposition [J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8(6): 1628-1641.

[21] KIM H J, LEE J H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview [J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2014, 192: 607-627.

[22] HU J, GUAN W W, XIONG X Q, et al. Modulation of rGO-Co_3O_4 heterojunction with multi-walled carbon nanotubes for efficient ethanol detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 368: 132202.

[23] KOZIEJ D, THOMAS K, BARSAN N, et al. Influence of annealing temperature on the CO sensing mechanism for tin dioxide based sensors: operando studies [J]. Catalysis Today, 2007, 126(1/2): 211-218.

[24] LIU L M, WANG H H, ZHANG X W, et al. Synthesis of novel RuO_2/$NaBi(MoO_4)_2$ nanosheets composite and its gas sensing performances towards ethanol [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237: 275-283.

本文编辑：苗　变