

基于 ZIF8/rGO 的高性能 NO₂ 室温传感器

李豪^{1,2}, 唐志红¹, 卓尚军², 钱荣²

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 国家大型科学仪器中心上海无机质谱中心, 上海 200050)

摘要: 二氧化氮气体是一种常见的大气污染物, 对自然环境和人类健康造成严重的危害, 开发检测该类有毒有害气体的高效检测设备势在必行。新型复合薄膜气体传感器可以在常温下对二氧化氮进行高选择性、高灵敏度检测, 为自然环境和人类健康保驾护航。本工作采用化学沉淀法和超声法制备了多孔、高比表面积的 ZIF8/还原氧化石墨烯(ZIF8/rGO)复合材料, 以此为气敏材料构建 NO₂ 传感器, 并系统研究了其在室温下对 NO₂ 的气敏性能, 进一步探讨了 ZIF8/rGO 气敏传感器感应 NO₂ 的可能机理。气敏实验结果表明: ZIF8/rGO 气敏传感器对 50×10⁻⁶ NO₂ 的响应达到 34.77%, 是纯 rGO 气敏传感器的 3.2 倍。ZIF8/rGO 传感器在 4 个可逆循环测试中表现出较好的可重复性, RSD(Relative Standard Deviation)为 3.9%。此外, ZIF8/rGO 传感器表现出优秀的长期稳定性(RSD 为 2.5%)、选择性和低的检出限(3.8×10⁻⁸)。室温下灵敏感应 NO₂ 的气敏性能主要归因于 ZIF8 的多孔结构和超大的比表面积以及 rGO 的优越性能。本工作将为 ZIF8/rGO 作为气敏材料检测有毒有害的 NO₂ 气体提供新思路。

关键词: 气体传感器; ZIF8; 还原氧化石墨烯; NO₂

中图分类号: O649 文献标志码: A

High Performance of Room-temperature NO₂ Gas Sensor Based on ZIF8/rGO

LI Hao^{1,2}, TANG Zhihong¹, ZHUO Shangjun², QIAN Rong²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. National Center for Inorganic Mass Spectrometry Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: As a common air pollutant, nitrogen dioxide (NO₂) gas does serious harm to the natural environment and human health. Therefore, it is imperative to develop efficient detection methods for detecting such toxic and harmful gases. Developing a new type of composite film gas sensor to achieve high selectivity and high sensitivity detection of nitrogen dioxide at room temperature has become a research hotspot. Here, we prepared zeolitic imidazolate framework 8 /reduced graphene oxide (ZIF8/rGO) composite with porosity and large specific surface area through chemical precipitation and ultrasonic method. Based on this materials, an NO₂ sensor was constructed and then

收稿日期: 2021-03-02; 收到修改稿日期: 2021-03-23; 网络出版日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(21775156); 上海市政府国际间国际合作项目(19520712000); 上海市科技创新行动计划(20142201100); 上海无机材料测试技术平台(19DZ2290700)

National Natural Science Foundation of China (21775156); Shanghai Intergovernmental International Cooperation Project (19520712000); Shanghai Science and Technology Innovation Action Project (20142201100); Shanghai Technical Platform of Testing on Inorganic Materials (19DZ2290700)

作者简介: 李豪(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: lh960714211@163.com

LI Hao (1996-), male, Master candidate. E-mail: lh960714211@163.com

通信作者: 钱荣, 研究员. E-mail: qianrong@mail.sic.ac.cn

QIAN Rong, professor. E-mail: qianrong@mail.sic.ac.cn

evaluated at room-temperature. Its possible mechanism of sensing NO_2 was explored. The results showed that ZIF8/rGO sensor presented a response of 34.77% toward 50×10^{-6} NO_2 , which was 3.2-fold of pure rGO sensor. Meanwhile it exhibited excellent repeatability after 4 reversible cycles with the relative standard deviation (RSD) only 3.9% and remarkable long-term stability in four-week test with the RSD of 2.5%, accompanied outstanding selectivity toward NO_2 and a low limit of detection of 3.8×10^{-8} . These hypersensitive properties at room temperature were attributed to its porous structure and large specific surface and high performance of rGO. This work offers a new idea for efficiently detecting poisonous NO_2 based on ZIF8/rGO.

Key words: gas sensor; zeolitic imidazolate framework 8; reduced graphene oxide; NO_2

二氧化氮是一种常见的空气污染物, 主要由车辆排放和化石燃料燃烧产生, 会导致光化学烟雾、酸雨等, 对自然环境产生破坏, 并且会对人类呼吸系统造成损害, 导致多种疾病, 严重的甚至会导致死亡^[1-3]。开发高性能 NO_2 检测仪器尤为重要, 常见的 NO_2 检测手段有光学传感器、电化学传感器以及谱学法等, 然而上述方法存在样品处理时间长、价格昂贵、仪器笨重等缺点^[4-5]。气体传感器以快速灵敏、实时在线检测的特点成为检测该类有毒有害气体的研究热点。

近些年, 金属氧化物的气敏传感器^[6-7]以其高灵敏度、低成本和制备简单吸引了众多科研工作者的目光。Kiruba 等^[8]利用脉冲直流磁控溅射的方法成功构建了 NiO-SnO_2 异质结的 NO_2 传感器, 在 200°C 下, 该传感器对 10×10^{-6} 的 NO_2 表现出 144% 的高响应, 具有快速的响应和恢复时间以及良好的可重复性。Zeng 等^[9]采用水热法制备了 $\text{SnO}_2\text{-Sn}_3\text{O}_4$ 异质结的 NO_2 传感器, 该传感器在 150°C 下表现出高的灵敏度和低于 20×10^{-9} 的检出限, 同时具有较好的可重复性和稳定性。这些气敏传感器需要在高温下工作, 与低功耗、节能环保的理念相违背, 因此有必要开发能够在常温下实现对 NO_2 灵敏检测的气体传感器^[10]。

石墨烯及其衍生物由于具有大的比表面积、高的电子迁移率和优异的导电性被作为理想的气敏材料, 广泛应用于室温气体传感器的研制和开发^[10-12]。基于纯 rGO 的气敏传感器显现出一些不足, 如低的灵敏度和差的选择性^[13-15]。ZIF8 材料作为金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOF)的一种, 具有多孔性和高比表面积, 这些特性有利于气体扩散并能提供更多的活性位点, 使气敏传感器的性能得以提升。ZIF8 被广泛应用于不同气体的检测, 如氢气^[16]、甲醛^[17]、乙醇^[18]等, 表明 ZIF8 材料具有制备气敏传感器的应用前景。综上, 以 ZIF8/rGO 为气敏材料制备 NO_2 传感器可以克服单一材料的缺点,

综合二元材料的优点, 从而实现高效检测 NO_2 的目的。

本研究通过化学沉淀法和超声法成功制备了 ZIF8/rGO 复合物, ZIF8/rGO 传感器对 50×10^{-6} NO_2 表现出 34.77% 的高响应, 相对于纯 rGO 传感器响应值提高了 2.2 倍, 且具有极低的检出限(3.8×10^{-8})、优秀的可重复性、长期稳定性以及选择性。ZIF8/rGO 传感器的优异性能归因于: 1) ZIF8 材料的独特多孔结构, 有利于 NO_2 气体的扩散, 且高比表面积提供了大量的活性位点; 2) rGO 高电导率提高了传感器的灵敏度。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 阿拉丁), 二甲基咪唑(AR, 阿拉丁), 还原氧化石墨烯(rGO)分散液(5.4wt%, 中国科学院成都有机化学有限公司), 无水乙醇($\geq 99.7\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司), 甲醇($\geq 99.5\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

1.2 材料制备

ZIF8 由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和二甲基咪唑通过化学沉淀法制得, 具体制备过程如下: 称取 810 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中, 加入 40 mL 甲醇, 超声 30 min, 加入 721.6 mg 的二甲基咪唑, 搅拌 20 min 后在室温下静置 24 h。离心烧杯中的沉淀物, 甲醇溶液洗涤 3 次, 放入烘箱 60°C 干燥 24 h 得到干燥的 ZIF8 粉末。

ZIF8/rGO 采用超声法制备。称取 10 mg ZIF8 粉末置于试管中, 加入 1 mL 的无水乙醇和 0.1 mL 的 rGO 分散液, 超声 30 min 得到 ZIF8/rGO 复合物。

ZIF8/rGO 制备流程如图 1 所示。

1.3 气敏材料的表征

利用扫描电子显微镜(Hitachi SU8220)观察

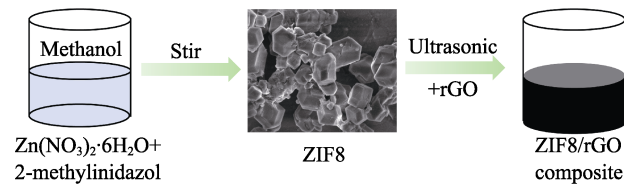


图 1 ZIF8/rGO 的制备流程图
Fig. 1 Preparation of ZIF8/rGO

ZIF8/rGO 的微观形貌结构, 放大倍数 3×10^3 到 5×10^4 倍, 加速电压为 0.01~30 kV。采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE, 40 kV, 40 mA)分析材料的晶相, Cu K α 射线, 能量分辨率小于 380 eV, 扫描范围 $2\theta = 0^\circ \sim 80^\circ$ 。采用拉曼光谱仪(RENISHAW in Via)研究材料的成分信息, 扫描范围为 $98 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 气体传感器的制备与测试平台的搭建

将上述制备的 ZIF8/rGO 复合物分散液用移液枪取 0.5 μL 滴于洗净的叉指电极上, 置于表面皿中, 放入烘箱 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 3 h。叉指电极使用前用丙酮、无水乙醇和去离子水超声洗涤并烘干。

如图 2 所示, 将干燥的叉指电极置于气敏腔内, 用两个铂电极固定。本工作的气敏测试平台包括 300 mL 的气敏腔, 两个气瓶(干燥空气和 NO₂), 流量控制装置(Mass Flow Controller, MFC)和电阻采集装置 Keithley 2701 以及连接 Keithley 2701 的电脑组成。气敏腔由 300 mL 的电解池、聚四氟乙烯盖子、两个铂电极和两个通气孔构成。两个铂电极固定住负载气敏材料的叉指电极, 并连接 Keithley 2701 测试气敏材料的电阻变化, 并在电脑上显示实时数据。两个气瓶通过导管与气敏腔的一个通气孔连接, 将具有一定浓度的 NO₂ 气体通入气敏腔中。

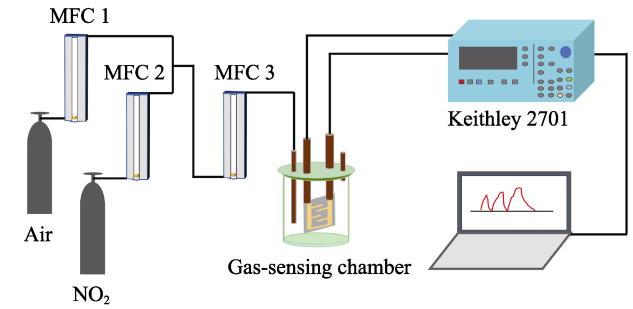


图 2 气敏测试装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of gas-sensing test device (MFC, Mass Flow Controller)

气体的流速和浓度由流量控制装置调节。本实验中, 气体的总流速设定为 400 mL/min, NO₂ 气瓶中的浓度为 100×10^{-6} 。本实验中的响应值定义为 $(R_0 - R_g) / R_0 \times 100\%$, R_0 是传感器在空气中的稳定电阻, R_g 是传感器在目标气体中的实时电阻。传感器与 NO₂ 的接触时间为 600 s。本实验所有数据均在室温下测得。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

气敏材料的微观结构和形貌很大程度影响着气敏传感器的性能, 通过 SEM 对气敏材料 ZIF8/rGO 的微观结构和形貌进行了研究。如图 3(a)所示, 可以观察到大量的微小块状物, 如图 3(b, c)所示, 可以看到 ZIF8 呈现出正十二面体的形貌特征。图 3(d)表明, ZIF8 的尺寸约为 500 nm, 小的粒径具有更大的比表面积, 从而赋予气敏材料更多的气体吸附活性位点, 有利于促进传感器响应。同时 ZIF8 表面有一层 rGO, 表明 ZIF8 与 rGO 成功复合。为进一

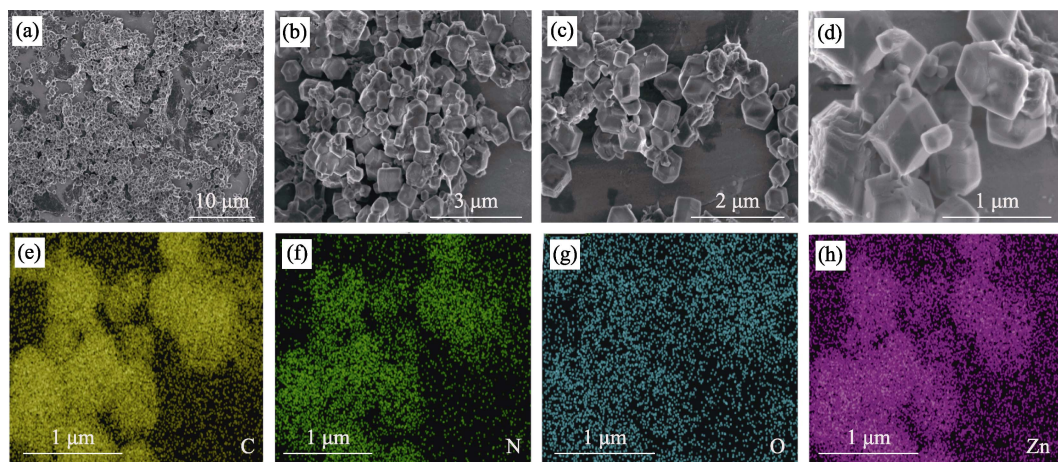


图 3 ZIF8/rGO 的 SEM 照片(a~d)和元素分布图(e~h)
Fig. 3 SEM images (a-d) and corresponding elemental mappings (e-h) of ZIF8/rGO

步探究材料的元素分布,测试了材料的元素面分布,结果如图 3(e~h)所示,ZIF8/rGO 中包含 C、N、O、Zn 元素,未检测出其他杂质元素,且这四种元素在材料中分布较为均匀,为传感器的响应提供了稳定的保障。

ZIF8/rGO 的 XRD 测试结果如图 4(a)所示,XRD 图谱与已报道的 ZIF8^[19]一致。衍射图谱中未见 rGO 的特征峰,这可能是由于 rGO 的峰强度较弱而被 ZIF8 的峰掩盖。为此对 ZIF8/rGO 进行了拉曼光谱测试,结果如图 4(b)所示,D 带和 G 带的存在表明 ZIF8/rGO 复合物中存在 rGO,也进一步证明了 ZIF8/rGO 复合物的成功制备。

2.2 气敏性能研究

传感器的各项性能对于实际应用十分重要,需要系统地考察传感器的气敏性能。实验中,首先调节流量计,通入 400 mL/min 的干燥空气,持续一段时间直到传感器电阻保持稳定。然后通入 20 mL/min 的 NO₂ 和 380 mL/min 的干燥空气,使气敏腔中的 NO₂ 浓度为 5×10⁻⁶,持续时间为 600 s,如图 5(a)所示,电阻下降,然后关闭 NO₂,恢复通入 400 mL/min 的干燥空气,使传感器恢复。以同样的方法,分别测试传感器在 10×10⁻⁶、25×10⁻⁶、50×10⁻⁶、100×10⁻⁶ 下的响应与恢复。图 5(a)表明,ZIF8/rGO 传感器在 5×10⁻⁶、10×10⁻⁶、25×10⁻⁶、50×10⁻⁶ 和 100×10⁻⁶ 下

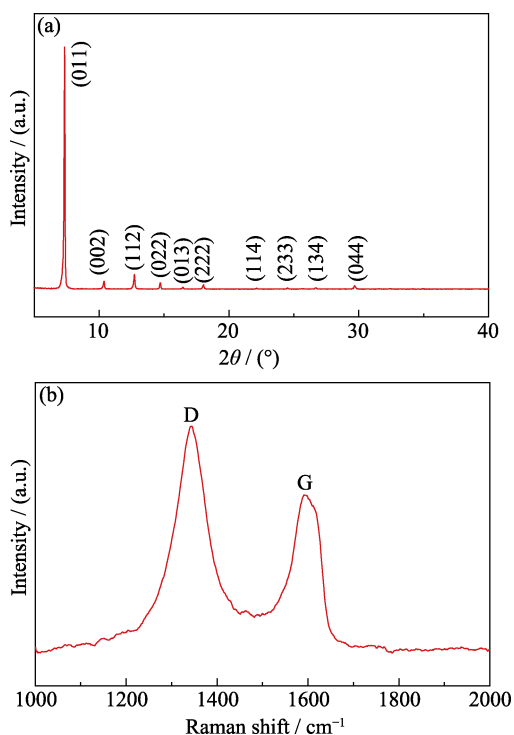


图 4 ZIF8/rGO 的 XRD 图谱(a)和拉曼表征(b)
Fig. 4 XRD pattern (a) and Raman characterization (b) of ZIF8/rGO

的响应值达到 11.33%、20.03%、31.21%、34.77% 和 37.87%。随着 NO₂ 浓度的增大,传感器对 NO₂ 的响应值也相应提高,传感器响应值的变化与 NO₂ 浓度的变化成正相关,呈现出递增的趋势。值得注意的是,如图 5(b)所示,当 NO₂ 浓度为(5~25)×10⁻⁶ 时,传感器对 NO₂ 的响应值随 NO₂ 浓度的增加而显著增大,当 NO₂ 浓度为(25~100)×10⁻⁶ 时,响应值随浓度的增加变得缓慢,表明传感器对 NO₂ 的响应接近饱和^[20-21],这可能是气敏材料上的气体吸附活性位点被占据,当增加 NO₂ 气体的浓度时,不能提供更多的活性位点与 NO₂ 发生反应,因此浓度的增加没有导致传感器响应值的快速增加。本研究中传感器的检出限通过 $DL = 3\text{rms}_{\text{noise}}/k$ ^[22],式中 rms_{noise} 为基线上响应的均方根偏差, k 为响应值与 NO₂ 浓度线性拟合曲线的斜率。计算得出,ZIF8/rGO 传感器的理论检出限是 3.8×10⁻⁸,低于世界卫生组织规定的大气中 NO₂ 的浓度极限(10.6×10⁻⁸)。

图 6(a)是 ZIF8/rGO 传感器和纯 rGO 传感器在室温下对 50×10⁻⁶ NO₂ 响应-恢复曲线。当通入 NO₂ 气体时,ZIF8/rGO 传感器和纯 rGO 传感器都立刻出现电阻下降的现象,表现出 p 型特性,ZIF8/rGO 传感器的响应值为 34.77%,纯 rGO 传感器的响应值是 10.82%,表明在引入 ZIF8 后,传感器的响应值

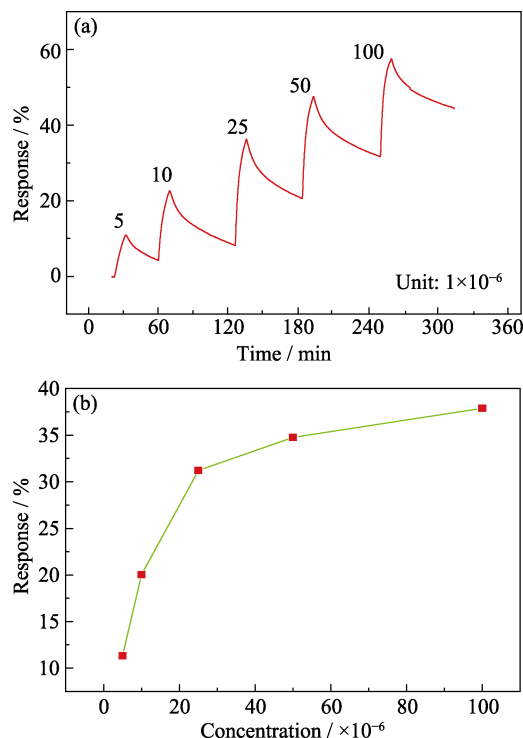


图 5 ZIF8/rGO 传感器对不同浓度 NO₂ 的响应-恢复曲线(a)和 ZIF8/rGO 传感器响应值与 NO₂ 浓度的关系(b)

Fig. 5 Response-recovery curve toward various concentration of NO₂ of ZIF8/rGO sensor (a), and response of ZIF8/rGO sensor to the concentration of NO₂ (b)

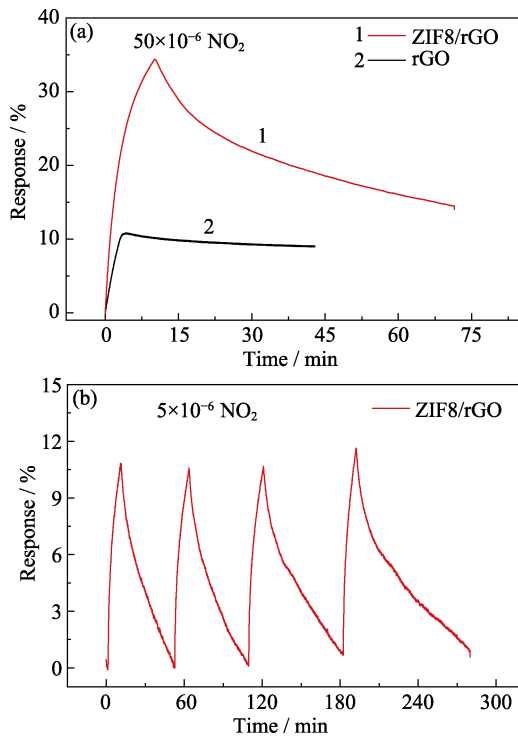


图 6 ZIF8/rGO 传感器和 rGO 传感器对 50×10^{-6} NO₂ 的响应恢复对比(a)以及 ZIF8/rGO 传感器的可重复性(b)
Fig. 6 Comparison of response and recovery between ZIF8/rGO sensor and rGO sensor toward 50×10^{-6} NO₂ (a) and repeatability of ZIF8/rGO sensor (b)

提高了 2.2 倍, 这可能是由于 ZIF8 材料的多孔结构有利于 NO₂ 气体扩散, 从而增强传感器的响应。关闭 NO₂, 通入干燥空气使传感器恢复。ZIF8/rGO 传感器恢复较快, 而纯 rGO 传感器恢复较慢, 表明 ZIF8/rGO 传感器的恢复性能优于 rGO 传感器。实验测试了 ZIF8/rGO 传感器在室温下对 5×10^{-6} NO₂ 的可重复性。如图 6(b)所示, ZIF8/rGO 传感器在 4 个循环中的响应值几乎一致, RSD(Relative Standard Deviation)为 3.9%, 且具有良好的可逆性, 表明 ZIF8/rGO 传感器具有优越的可重复性能。

长期稳定性测试结果如图 7(a)所示, ZIF8/rGO 传感器在 4 周内对 5×10^{-6} NO₂ 的响应值分别为 11.33%, 11.83%, 11.43% 和 11.17%, RSD 为 2.5%, 表明传感器具有很好的长期稳定性。气体选择性测试结果如图 7(b)所示, ZIF8/rGO 传感器对 25×10^{-6} NO₂ 的响应值达到 31.21%, 而对其他 1000×10^{-6} 的高浓度干扰气体的响应值均在 2% 左右, 表明 ZIF8/rGO 传感器能够特异性地感应 NO₂, 具有优秀的气体选择性。

2.3 感应机理分析

当 ZIF8/rGO 传感器暴露于空气环境中, 空气中的氧分子会吸附在材料的表面, 并且捕获材料中电

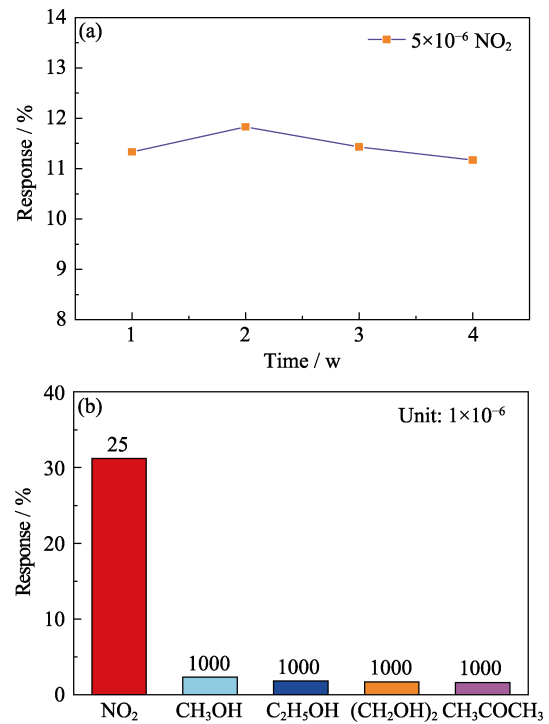


图 7 ZIF8/rGO 传感器的长期稳定性(a)和气体选择性(b)
Fig. 7 Long-term stability (a) and selectivity (b) of ZIF8/rGO sensor

子, 形成表面吸附氧。本实验工作温度为室温, 形成化学吸附氧是 O₂^{-[23]}。当传感器暴露于 NO₂ 时, 由于 NO₂ 的强吸电子能力, 会从材料中吸电子, 导致材料的空穴积累层的宽度增加, 降低传感器的电阻。当 NO₂ 停止通入后, 传感器再次暴露于空气中, 被吸附的 NO₂ 从材料表面脱附, 表现出电阻立即恢复。ZIF8/rGO 传感器对 NO₂ 的优异性能可以归功于 ZIF8 材料的多孔性和超大的比表面积以及 rGO 的高电导率。ZIF8 的多孔性有利于 NO₂ 气体在材料中的扩散, 大的比表面积可以促进气体分子在材料表面的吸附, 从而提高传感器的性能^[18, 24]。电阻型的气体传感器主要是基于传感器暴露于目标气体后电导率的变化, 而引入 rGO 大大提高了传感器的电导率, 使传感器的性能大幅提升^[25]。

3 结论

本工作通过化学沉淀法合成了 ZIF8, 并利用超声的方法成功实现了 ZIF8/rGO 的复合, 研究 ZIF8/rGO 在室温下对 NO₂ 的气敏性能。ZIF8/rGO 传感器对 50×10^{-6} NO₂ 的响应值是 34.77%, 是纯 rGO 传感器的 10.82% 的 3.2 倍, 实现了传感器性能的大幅提升。ZIF8/rGO 传感器的检出限低至 3.8×10^{-8} , 具备检测极低浓度的 NO₂ 的能力。此外, ZIF8/rGO 传感器具有优秀的可重复性、长期稳定性和气体选择性,

这些性能归因于 ZIF8 的独特结构和超大的比表面积以及 rGO 的高电导率。因此, ZIF8/rGO 是一种室温下检测 NO₂ 气体的非常有前景的气敏材料。

参考文献:

- [1] WU J, WU Z X, DING H J, *et al.* Flexible, 3D SnS₂/reduced graphene oxide heterostructured NO₂ sensor. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2020, **305**: 127445.
- [2] YIN M L, WANG Y T, YU L M, *et al.* Ag nanoparticles-modified Fe₂O₃@MoS₂ core-shell micro/nanocomposites for high-performance NO₂ gas detection at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **829**: 154471.
- [3] HE L, ZHANG W Y, ZHANG X Y, *et al.* 3D flower-like NiCo-LDH composites for a high-performance NO₂ gas sensor at room temperature. *Colloids and Surfaces A*, 2020, **603**: 125142.
- [4] WANG X D, WOLFBEIS S O. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2008–2012). *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(2): 487–508.
- [5] CHANG S C, STETTER D J. Electrochemical NO₂ gas sensors: model and mechanism for the electroreduction of NO₂. *Electroanalysis*, 1990, **2**(5): 359–365.
- [6] ZHOU P F, SHEN Y B, LU W, *et al.* Highly selective NO₂ chemiresistive gas sensor based on hierarchical In₂O₃ microflowers grown on clinoptilolite substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **828**: 154395.
- [7] WU Y C, JOSHI N, ZHAO S L, *et al.* NO₂ gas sensors based on CVD tungsten diselenide monolayer. *Applied Surface Science*, 2020, **529**: 147110.
- [8] KIRUBA M S, ANN S J, PRAJWAL K, *et al.* Sputter deposited p-NiO/n-SnO₂ porous thin film heterojunction based NO₂ sensor with high selectivity and fast response. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2020, **310**: 127830.
- [9] ZENG W W, LIU Y Z, MEI J, *et al.* Hierarchical SnO₂-Sn₃O₄ heterostructural gas sensor with high sensitivity and selectivity to NO₂. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2019, **301**: 127010.
- [10] ZHANG B, CHENG M, LIU G N, *et al.* Room temperature NO₂ gas sensor based on porous Co₃O₄ slices/reduced graphene oxide hybrid. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2018, **263**: 387–399.
- [11] WEI W, CHEN R S, QI W Z, *et al.* Reduced graphene oxide/mesoporous ZnO NSs hybrid fibers for flexible, stretchable, twisted, and wearable NO₂ E-textile gas sensor. *ACS Sensors*, 2019, **4**(10): 2809–2818.
- [12] NIU F, SHAO Z W, GAO H, *et al.* Si-doped graphene nanosheets for NO₃ gas sensing. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2021, **328**: 129005.
- [13] WU J, TAO K, GUO Y Y, *et al.* A 3D chemically modified graphene hydrogel for fast, highly sensitive, and selective gas sensor. *Advanced Science*, 2017, **4**: 1600319.
- [14] LIU S, YU B, ZHANG H, *et al.* Enhancing NO₂ gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2014, **202**: 272–278.
- [15] LI W W, GUO J H, CAI L, *et al.* UV light irradiation enhanced gas sensor selectivity of NO₂ and SO₂ using rGO functionalized with hollow SnO₂ nanofibers. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2019, **290**: 443–452.
- [16] MATATAGUIA D, VIDALA A S, GRACIA I, *et al.* Chemoresistive gas sensor based on ZIF-8/ZIF-67 nanocrystals. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2018, **274**: 601–608.
- [17] JAFARI N, ZEINALI S. Highly rapid and sensitive formaldehyde detection at room temperature using a ZIF-8/MWCNT nanocomposite. *ACS Omega*, 2020, **5**: 4395–4402.
- [18] FENG S P, JIA X H, YANG J, *et al.* One-pot synthesis of core-shell ZIF-8@ZnO porous nanospheres with improved ethanol gas sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**: 22534–22545.
- [19] ZHAO J J, QUAN X, CHEN S, *et al.* Cobalt nanoparticles encapsulated in porous carbons derived from core-shell ZIF67@ZIF8 as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(34): 28685–28694.
- [20] LI Z, ZHANG Y, ZHANG H, *et al.* Superior NO₂ sensing of MOF-derived indium-doped ZnO porous hollow cages. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(33): 37489–37498.
- [21] MA D F, SU Y J, TIAN T, *et al.* Multichannel room-temperature gas sensors based on magnetic field-aligned 3D Fe₃O₄@SiO₂@reduced graphene oxide spheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(33): 37418–37426.
- [22] LI J, LU Y J, YE Q, *et al.* Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Letters*, 2003, **3**(7): 929–922.
- [23] BARSAN N, WEIMAR U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 2001, **7**: 143–167.
- [24] LIU Y S, WANG R, ZHANG T, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)-coated In₂O₃ nanofibers as an efficient sensing material for ppb-level NO₂ detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **541**: 249–257.
- [25] ZHANG H, YU L, LI Q, *et al.* Reduced graphene oxide/ α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites for room temperature NO₂ sensing. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2017, **241**: 109–115.