

基于 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料的正己烷催化 发光传感器

孙 柏^{1, 2}, 唐 卓¹, 程运明¹, 张 杰¹, 王 云¹

(1. 安徽建筑大学 环境与能源工程学院, 安徽 合肥 230601;
2. 安徽省智慧城市工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘 要: 采用水热法成功制备了 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料, 并将其用作催化发光 (CTL) 方法检测正己烷的敏感材料。研究表明 MoS_2 修饰能有效增强 Bi_2S_3 催化发光特性, 该敏感材料对正己烷具有较高的灵敏度、较好的选择性及较快的响应、恢复速度, 响应时间为 3 秒, 恢复时间为 16 秒。在 12~480 ppm 浓度范围内, 催化发光信号强度与正己烷浓度呈良好的线性关系: $y=909.18x+1\ 533$ ($R^2=0.986\ 5$), 检出限为 1.81 ppm。此外, 将其用于检测 10 种不同挥发性有机物, 结果显示除了对甲苯、异戊醇、异丁醛、乙酸乙酯有很弱的敏感信号外, 对正己烷有着明显的响应信号, 而对其他挥发性有机物没有响应, 由此表明该传感器对正己烷具有良好的选择性。传感器使用寿命研究结果发现其具有良好的稳定性及使用寿命。

关键词: 传感器; 正己烷检测; 催化发光; $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 2095-8382 (2022) 03-054-08

Cataluminescence Sensor for N-Hexane Based on $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ Composite Nanomaterials

SUN Bai^{1, 2}, TANG Zhuo¹, CHENG Yunming¹, ZHANG Jie¹, WANG Yun¹

(1. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;
2. Anhui Province Smart City Engineering Technology Research Center, Hefei 230601, China)

Abstract: The $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composite nanomaterials were successfully prepared by hydrothermal method and used as sensitive materials for the detection of n-hexane by cataluminescence (CTL) method. The results showed that the MoS_2 modification can effectively enhance the CTL properties of Bi_2S_3 , and the sensor has high sensitivity, good selectivity, fast response and recovery for n-hexane with a response time of 3 s and a recovery time of 16 s. In the concentration range of 12~480 ppm, the CTL signal intensity showed a good linear relationship with the n-hexane concentration: $y=909.18x+1\ 533$ ($R^2=0.986\ 5$), and the detection limit was 1.81 ppm. In addition, it was used for the detection of 10 VOCs, and the results showed that it has a significant response signal for hexane, while a weak sensitive signal for toluene, isoamyl alcohol, isobutyraldehyde and ethyl acetate, and no response for others, indicating that the sensor has good selectivity for n-hexane. The lifetime study found that the sensor has good stability and longevity.

Keywords: sensor; n-hexane; cataluminescence; $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composites

收稿日期: 2021-09-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0408503); 安徽省科技重大专项 (18030801106); 安徽省重点研究与开发计划项目 (201904a07020070); 安徽省高校自然科学基金项目 (KJ2020A0468)

作者简介: 孙柏 (1980-), 男, 研究员, 博士, 主要从事环境污染物监测与治理;
唐卓 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境污染物监测与治理。

正己烷是在工业中广泛使用的一种挥发性有机化合物,可用于印刷、硬件和电子设备制造的清洁剂,以及食品制造业的原油提取剂^[1-2]。正己烷蒸气与空气可形成爆炸性混合物,遇明火、高热极易燃烧爆炸。此外,正己烷也可能使人产生神经毒性,造成严重后果,引起了极大的关注^[3-4]。目前正己烷的检测方法主要有液相/气相色谱法^[5-6]、气质联用法^[7],这些方法灵敏度和选择性良好,但是仪器价格昂贵、体积庞大、操作复杂、检测过程复杂且耗时长,不能实时监测。因此,探索正己烷的快速、实时监测的方法和技术成为当前研究热点。

催化发光(cataluminescence, CTL)是 Breyse 等^[8]在 1976 年研究固体材料表面一氧化碳的催化氧化时首次发现的。近年来,有关催化发光气体传感器的研究工作已经得到广泛报道,该方法具有灵敏度高、选择性好、稳定性好、系统简单等特性,可用于对气体进行快速、实时的监测^[9-10]。同时,在催化发光反应过程中只消耗样品和氧气,而不消耗固体材料^[11-12],这一特性意味着催化发光传感器具有良好的稳定性及使用寿命,具有长期工作的能力,是极具前景的气体传感机制。

纳米材料具有比表面积大、表面反应活性高、吸附能力强、催化效率高等特性,对拓宽催化发光方法在环境监测等领域的应用具有非常重要的意义。早在 20 世纪末,纳米材料就引起了研究人员广泛关注,2002 年 Zhu 等^[13]第一次将 TiO_2 纳米材料引进催化发光研究领域,开创性地实现纳米材料与催化发光结合,并取得了突破性进展^[14-15]。迄今为止,已经报道了多种基于催化发光检测气体的纳米传感材料,极大促进了催化发光系统的发展,例如 Jiang 等^[16]基于纳米 Sm_2O_3 粒子表面的强催化发光现象,发明了一种高度敏感和选择性的异丁醛传感器。张绪等^[17]基于一定条件下丙酮气体在氧化钙表面产生强烈化学发光现象,设计了一种检测空气中丙酮气体的催化发光传感器。Shi 等^[18]利用铝/铁氧化物复合材料,研制了一种在 180°C 下对乙醚有反应的催化发光传感器,低于大多数报道的催化发光反应温度。

传感材料是催化发光系统的关键部分,寻找合适的传感材料一直是广大研究者的目标。作为一种结构类似于石墨烯的层状金属硫化物, MoS_2

引起了人们的极大关注^[19]。 MoS_2 在光催化等应用中是一种极有前途的催化剂,但由于 MoS_2 存在晶格缺陷、低稳定性和高载流子重组限制了其性能^[20-21]。而有研究表明,复合后材料可能会提高孔隙率和表面积,为气体的相互作用提供额外的活性点位^[22],复合后材料比单一的材料具有更好的催化性能^[23-25]。例如 Shi 等^[26]通过正硅酸四乙酯(TEOS)的水解法,合成了直径约为 500 nm 的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球,该复合材料对乙醚表现出优异的催化发光特性,且与纯 Fe_3O_4 相比,利用 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作为敏感材料时,与乙醚的催化发光性能明显增强。Zeng 等^[27]采用表面回流法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂,在检测硫化氢气体的过程中表现出明显的催化发光特性。 Bi_2S_3 由于其低毒性和直接带隙较窄(1.3~1.7 eV),是一种很有前途的可见光催化剂^[28],广泛用于多个领域,如光电探测器^[29]、光催化^[30]、太阳能电池^[31]和锂离子电池^[32]等。基于上述分析,我们拟采用 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料作为敏感材料用于催化发光的研究。

目前,还没有关于 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料用于催化发光的研究,本文采用了水热方法成功制备了 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料,对 Bi_2S_3 及 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料进行催化发光特性研究,结果发现这两种材料与正己烷均能够产生强烈的催化发光现象。基于 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料的催化发光传感器能够实现正己烷的快速检测, MoS_2 修饰可能是增强 Bi_2S_3 催化发光特性的有效途径。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂

实验中所使用的化学试剂均为分析纯级别,其中五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、二水钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)购自上海凇恩科技发展有限公司,正己烷购自天津市光复精细化工研究所,乙腈、氯代苯、四氯化碳、异戊醇、甲苯、乙酸乙酯、正丁醇、丁酮、甲醛、正丁醚购自国药集团化学试剂有限公司,去离子水由上海富石仪器设备有限公司(中国)FST-TOP-A24 超纯水设备制备。

1.2 主要分析仪器

利用 Zeiss Auriga 仪器进行扫描电子显微镜

(SEM) 表征, 应用 Auriga 能量色散谱仪 (EDS) 测定化学成分, 采用 Panalytical 多功能 X 射线衍射仪 (XRD、X-Pert 粉末、Cu K α) 对样品进行 X 射线衍射分析。

1.3 MoS₂/Bi₂S₃ 纳米复合材料的制备

首先, 将 Bi(NO₃)₃·5H₂O (30 mg) 溶解在去离子水中, 然后向溶液中加入 Na₂MoO₄ (30 mg) 和硫脲 (70 mg), 溶液的总体积固定在 20 ml。将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 在 200℃ 下反应 24 小时, 然后通过离心法收集 MoS₂/Bi₂S₃, 最后用无水乙醇、去离子水反复洗涤收集到的样品, 洗涤后在 60℃ 下干燥 12 小时。为了对比 MoS₂ 修饰的效果, 在不添加 Na₂MoO₄ 的条件下用

相同的方法制备了 Bi₂S₃ 纳米材料。

1.4 催化发光装置与检测方法

图 1 为超微弱化学发光测量仪器 (BPCL-1, 广州微光技术有限公司) 示意图。整个实验装置由三部分组成: (1) 反应室: 由陶瓷加热棒和石英反应室组成。待测气体从进气口流入石英管, 与纳米材料接触和反应; (2) 温度控制系统和载体气体流速控制系统; (3) 光电检测 and 数据处理系统: BPCL 仪器用于检测、采集和处理光电信号, 将弱光信号转换为电信号存储进计算机。检测步骤: (1) 将合成的纳米材料研磨并均匀涂抹在陶瓷棒表面, 然后放入烘箱内蒸发材料中水分, 随后放入石英管反应室内; (2) 将陶瓷加热棒的接线端与温度控制器相

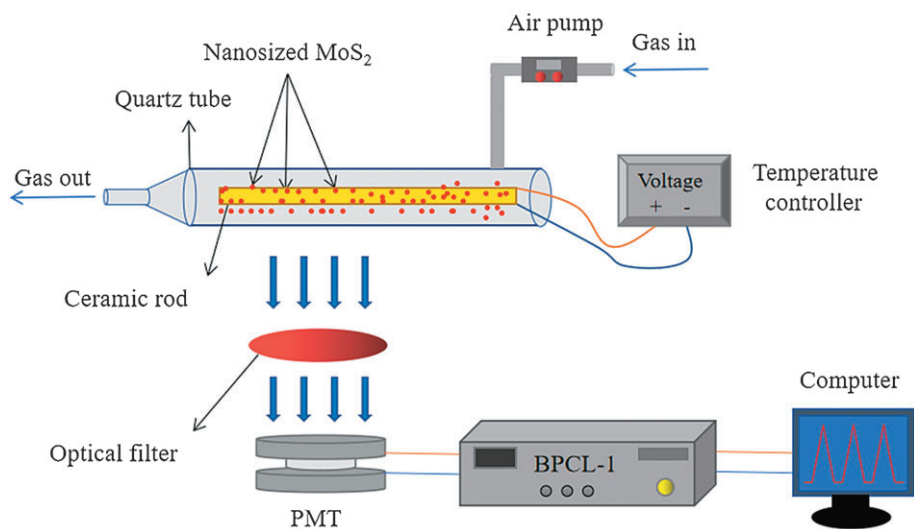


图 1 基于 CTL 的传感器系统的示意图

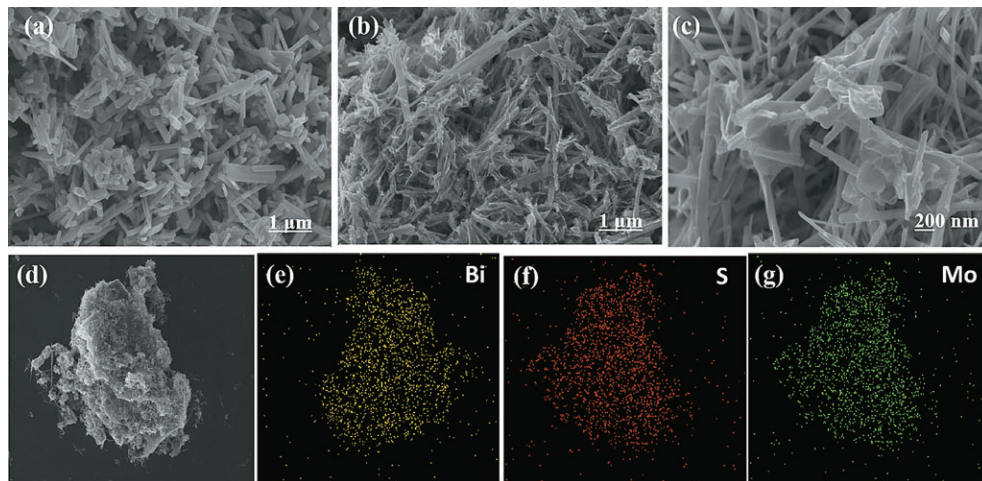


图 2 Bi₂S₃ 扫描电子显微镜图片 (a) 和 MoS₂/Bi₂S₃ 扫描电子显微镜图片 (b-c); (d-g) MoS₂/Bi₂S₃ 的 EDS mapping 图谱

连,以此控制反应温度,通过控制空气泵的电压来调节载气速度;(3)通过微量进样器将待测气体注入反应室,产生的催化发光信号用光电检测及数据处理系统进行检测和处理。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图2为制备的 Bi_2S_3 和 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料的SEM图像。图2(a)显示了 Bi_2S_3 材料的SEM图像,可以观察到制备的 Bi_2S_3 为纳米棒状结构,且棒的直径比较相近,纳米棒表面呈现出光滑平面无褶皱,纳米棒的直径为45 nm左右,长度为500~800 nm。图2(b)展示了 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的典型SEM图像,可以观察到大量 MoS_2 材料直接生长覆盖在 Bi_2S_3 的纳米棒上。图2(c)为 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的放大形貌图,可以更直观地看出棒状材料表面覆盖着 MoS_2 材料。为了考察不同元素在材料中的分布情况,对材料进行了EDS mapping表征,见图2(d-g),并分析测试区域内的元素分布,EDS mapping显示了 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 材料中包含特征元素S、Mo和Bi,且三种元素分布比较均匀,说明合成的 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 样品质量较好。再结合样品的EDS谱(图3)和元素含量表格(表1),可以清晰得到 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料中S、Mo和Bi元素的相对比例。

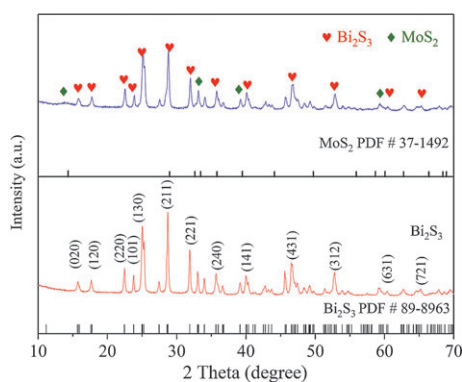


图3 Bi_2S_3 和 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的XRD图谱

表1 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的元素含量

元素	重量 (%)	原子 (%)
S K	1.02	53.87
Mo L	0.83	14.78
Bi M	3.85	31.35
总量	5.70	100

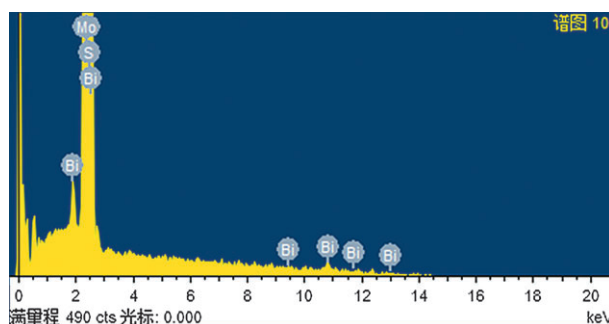


图4 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的EDS能谱图

采用X射线衍射方法对材料的晶体结构进一步表征(图3所示),可以观察到所制备 Bi_2S_3 的XRD谱图,所有的特征衍射峰与 Bi_2S_3 标准卡(PDF 89-8963)的(020)、(120)、(220)、(101)、(130)、(211)、(221)、(240)、(141)、(431)、(312)、(631)、(721)晶面一一对应,且特征峰强烈、尖锐,未检测到其他的杂峰,表明合成的样品结晶度较好、纯度较高。对于复合后材料的XRD谱图,可以明显观察到 Bi_2S_3 衍射峰和 MoS_2 衍射峰,证明成功制备出 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 。其中 MoS_2 衍射峰较弱,可能是含量较低、结晶度稍差导致,这与EDS谱(图4)和元素含量表格(表1)所得的Mo元素含量相比Bi元素较低的结果一致,此外没有观察到其他杂质的衍射峰,表明合成样品具有高纯度。

2.2 MoS_2 修饰对 Bi_2S_3 催化发光性能的影响

利用 Bi_2S_3 材料及 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米材料分别作为催化发光敏感材料,研究 MoS_2 修饰对 Bi_2S_3 催化发光检测正己烷性能的影响,工作条件为:载气流速 200 mL/min,反应温度 171 $^{\circ}\text{C}$,正己烷浓度 96 ppm。结果如图5所示,两者均在通入正己烷的3秒内达到发光强度最高峰,说明响应速度快。与 Bi_2S_3 相比,利用 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 作为敏感材料时,与正己烷催化发光信号强度明显增强,且复合材料对正己烷表现出强烈而稳定的催化发光反应。由此表明,与 Bi_2S_3 材料相比, $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合材料表现出优异的催化发光性能, MoS_2 的加入能够有效增强 Bi_2S_3 材料催化发光方法检测正己烷的信号强度,后续对正己烷敏感特性的研究均以 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合材料作为敏感材料进行。

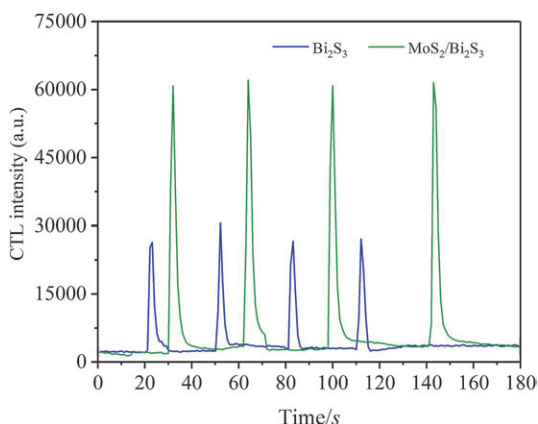


图 5 Bi_2S_3 和 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的 CTL 强度对比

2.3 温度对催化发光特性的影响

反应温度是催化发光反应过程中的重要影响因素。在温度为 117~215℃ 范围探索了正己烷在 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合材料表面的催化发光强度与温度的关系。结果如图 6 所示,在反应温度 117℃ 到 215℃ 范围内,催化发光信号强度随着温度的升高逐渐增大,前半程升高趋势较平缓,后半程急剧升高,同时信噪比 (S/N) 在 182℃ 时达到最大 (峰值)。这是因为随着温度进一步升高,信号强度增大,同时由于热辐射噪声随着工作温度升高而增加的速率要高于发光信号增加的速率,导致信噪比先增高后降低,因此 182℃ 的温度被选为最合适的工作温度进行后续研究。反应温度是限制催化发光传感器应用范围的一个重要因素,许多催化发光传感器需要在相对较高的温度下 (200~500℃) 工作,然而较高的温度会带来很多困扰^[11,33],研究人员一直在探索能够在较低温度下实现催化发光检测

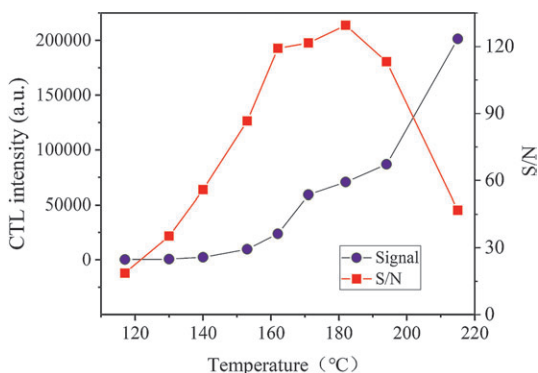


图 6 工作温度对 CTL 强度和 S/N 的影响
(浓度:96 ppm;流速:380 mL/min)

的敏感材料。与已经报道^[34-38]的研究工作相比(见表 2),基于纳米复合材料 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的正己烷传感器具有较低的工作温度,因此更有利于拓展该传感器的实际应用潜力。

表 2 不同催化剂的最佳温度

Sensitive materials	Analytes	Optimum temperature (°C)	References
$\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	环氧丙烷	197	34
NiO	硫化氢	246	35
V_2O_5	2-丁酮	231	36
$\text{Ti}_3\text{SnLa}_2\text{O}_{11}$	甲醛、氨气	350	37
ZnO	正丁醚	288	38
$\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$	正己烷	182	This study

2.4 载气流速对催化发光强度的影响

载气流速也是催化发光过程重要因素,载气流速过小,催化剂与气体的有效接触浓度较低,导致信号强度小;载气流速过大,气体未与催化剂反应就被导出,可能导致气体与催化剂的反应时间不够^[39]。图 7 显示了载气流速在 70~520 mL/min 的范围内,催化发光强度与载气流速的变化关系。如图可见,在 70~380 mL/min 范围,催化发光强度和 S/N 随着载气流速上升而增大;在载气流速为 380 mL/min 时两者同时达到峰值;随着流量进一步增大,超过 380 mL/min 时,部分正己烷气体还没有与材料表面接触就已经被带离了反应室,导致催化发光强度降低。综合分析,载气流速 380 mL/min 可选为最合适流速。

2.5 催化发光强度和待测物浓度对应关系

为了进一步研究传感器的实用化潜力,在优化

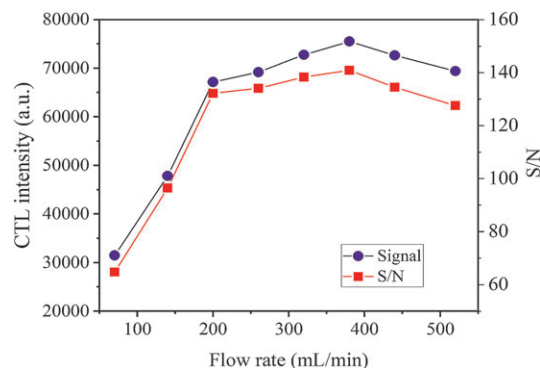


图 7 载气流速对 CTL 强度和 S/N 的影响
(浓度:96 ppm;温度:182℃)

条件下,研究了基于 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料的催化发光传感器在正己烷浓度 12~480 ppm 范围内信号强度与正己烷浓度的对应关系。图 8(a) 为不同浓度正己烷产生的催化发光信号,可以看到随着浓度升高,CTL 信号强度相应增大。图 8(b) 为催化发光强度与正己烷浓度的对应关系,可以看出催化发光强度与正己烷的浓度表现出良好的线性关系,线性回归方程为 $y=909.18x+1533$ ($R^2=0.9865$),其中 y 是四个平行实验后,正己烷在二维纳米复合材料表面产生的催化发光的平均相对强度, x 是正己烷浓度, R 是相关系数,得出检出限为 1.81 ppm ($S/N=3$, S 表示校准曲线斜率, N 表示噪声)。检出限是检验传感器的重要参数,卢启冰等^[40]用毛细管气相色谱法测定工作场所空气中的正己烷,检出限达到了 12 ppm。年娟^[41]等人采用气相色谱法对正己烷检出限 2.5 ppm。与他们的研究相比,本研究中的传感器对正己烷有更低的检出限,具有较好的应用潜力。

2.6 传感器的选择性和寿命

传感器的选择性也至关重要,作为重要的性能指标,会影响传感器的识别能力,只有具备高选择性,才能更好地应用于实践。为了研究复合材料制成催化发光传感器的选择性,在前期优化条件下,使用一系列可能的干扰物质来研究催化剂对正己烷传感的选择性,包括乙腈、丁酮、氯代苯、四氯化碳、乙酸乙酯、正丁醇、甲醛、异丁醛、异戊醇、甲苯。如图 9(a) 所示,传感器对甲苯、异戊醇、异丁醛、乙酸乙酯有微弱信号,但是对正己烷表现更强的信号,其余气体在传感器表面均没有检测到明显 CTL 信号,表明此材料对正己烷具有很高的选择性。除了优异的选择性外,良好的稳定性和使用寿命对传感器也至关重要,较长的寿命意味着传感器耐用,能有效降低频繁更换的成本。6 周后再次对传感器进行寿命检测,在最佳条件下,向反应室内连续 10 次注入同样浓度的正己烷,结果如图 9(b) 所示,10 次测量催化发光信号强度变化较小、重复性

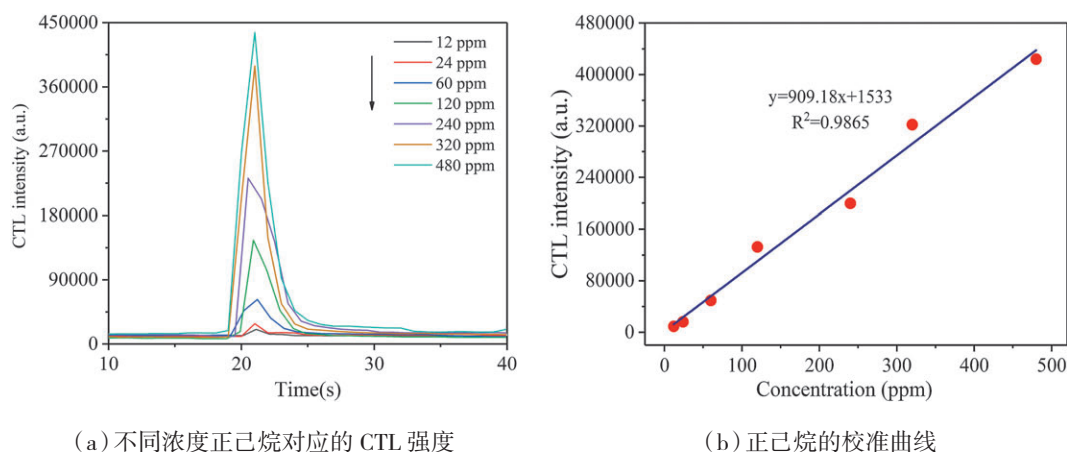


图 8 催化发光强度和待测物浓度对应关系

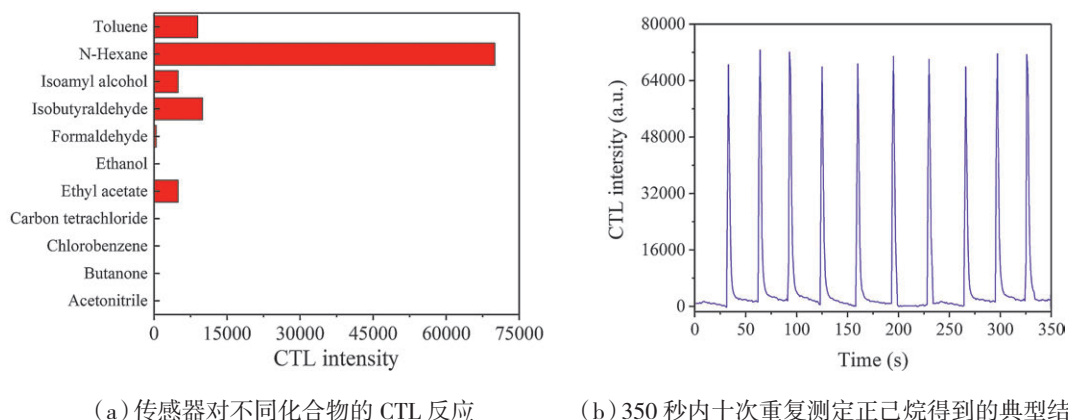


图 9 传感器的选择性和寿命

较好,10 次测量的相对标准偏差 ($RSD=2.58\%$) 小于 3%,表明该催化发光传感器检测正己烷具有良好稳定性和使用寿命。

3 结论

本文通过水热法成功制备了一种 MoS_2/Bi_2S_3 纳米复合材料,并基于此材料制作了催化发光气体传感器。研究发现 MoS_2 修饰是增强 Bi_2S_3 催化发光特性的有效途径,此传感器对正己烷具有较好的敏感特性。该传感器不仅工作温度较低,而且对正己烷的检测具有较高的灵敏度和较好的选择性,结果表明 MoS_2/Bi_2S_3 纳米复合材料是一种可用于实际的正己烷气体检测的敏感材料,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Sun Y, Wu X H, Chen J X, et al. The effect of rehabilitation in patients with polyneuropathy induced by occupational intoxication with n-hexane: a report of 9 cases[J]. *Annals of Palliative Medicine*, 2020, 9 (6): 4179-4186.
- [2] 刘移民. 职业病防治理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 蒋永军, 莫莲. 正己烷慢性中毒及防治研究进展 [J]. *疾病监测与控制*, 2015, 9 (11): 794-796.
- [4] 樊春月, 陈嘉斌, 吴小苑, 等. 职业性慢性正己烷中毒综合疗法与常规疗法效果比较 [J]. *中国职业医学*, 2016, 43 (6): 639-644.
- [5] 李立南, 段正康, 曾红艳, 等. 高效液相色谱-间接光度检测法测定己内酰胺酸团中的正己烷含量 [J]. *色谱*, 2011, 29 (1): 87-90.
- [6] 魏锡庚, 王成刚, 周立春, 等. 顶空气相色谱法限量检测紫杉醇中残留的甲醇、丙酮和正己烷 [J]. *首都医药*, 2006, 13 (22): 52.
- [7] 王文佳, 吴凡, 马小东. 一种同时检测工业己烷中正己烷和苯等 12 种化合物的方法 [J]. *石化技术*, 2020, 27 (12): 3-6, 15.
- [8] Breyse M. Chemiluminescence during the catalysis of carbon monoxide oxidation on a thoria surface[J]. *Journal of Catalysis*, 1976, 45 (2): 137-144.
- [9] Na N, Liu H Y, Han J Y, et al. Plasma-assisted cataluminescence sensor array for gaseous hydrocarbons discrimination[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84 (11): 4830-4836.
- [10] Han F F, Yang Y H, Han J Y, et al. Room-temperature cataluminescence from CO oxidation in a non-thermal plasma-assisted catalysis system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 293: 1-6.
- [11] Hu J X, Zhang L C, Lv Y. Recent advances in cataluminescence gas sensor: materials and methodologies[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2019, 54 (4): 306-324.
- [12] Zhang L C, Song H J, Su Y Y, et al. Advances in nanomaterial-assisted cataluminescence and its sensing applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 67: 107-127.
- [13] Zhu Y F, Shi J J, Zhang Z Y, et al. Development of a gas sensor utilizing chemiluminescence on nanosized titanium dioxide[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74 (1): 120-124.
- [14] 周考文, 张新荣. 纳米材料催化化学发光法测定车间废气中的丁酮 [J]. *分析化学*, 2004, 32 (1): 25-28.
- [15] 曹小安, 张振宇, 张新荣. 一种基于碳酸锶纳米材料的催化发光乙醛气体传感器研究 [J]. *分析化学*, 2004, 32 (12): 1567-1570.
- [16] Jiang L, Wu Y, Wang Y, et al. A highly sensitive and selective isobutyraldehyde sensor based on nanosized Sm_2O_3 particles[J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020, 2020: 5205724.
- [17] 张绪, 张琰图, 史时辉, 等. 基于氧化钙催化发光的丙酮气体传感器 [J]. *延安大学学报 (自然科学版)*, 2019, 38 (1): 56-59, 63.
- [18] Shi G L, He Y G, Zhang Y X, et al. Detection and determination of harmful gases in confined spaces for the Internet of Things based on cataluminescence sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 296: 126686.
- [19] Kajbafvala M, Farbod M. Effective size selection of MoS_2 nanosheets by a novel liquid cascade centrifugation: influences of the flakes dimensions on electrochemical and photoelectrochemical applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 527: 159-171.
- [20] Nurdiwijayanto L, Ma R Z, Sakai N, et al. Stability and nature of chemically exfoliated MoS_2 in aqueous suspensions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56 (14): 7620-7623.
- [21] Mak K F, Lee C G, Hone J, et al. Atomically Thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105 (13): 136805.
- [22] Xu S X, Zhang L C, Zhang X F, et al. Synthesis of Ag_2Se nanomaterial by electrodeposition and its application as cataluminescence gas sensor material for carbon tetrachloride[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 155 (1): 311-316.

- [23] Guo S Q, Jing T Z, Zhang X, et al. Mesoporous Bi_2S_3 nanorods with graphene-assistance as low-cost counter-electrode materials in dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (23): 14433–14440.
- [24] Hong T, Chamlagain B, Wang T J, et al. Anisotropic photocurrent response at black phosphorous- MoS_2 p-n heterojunctions[J]. *Nanoscale*, 2015, 00: 1–3.
- [25] Zhang J, Liu S W, Yu J G, et al. A simple cation exchange approach to Bi-doped ZnS hollow spheres with enhanced UV and visible-light photocatalytic H_2 -production activity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (38): 14655–14662.
- [26] Shi G L, Sun B, Jin Z, et al. Synthesis of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanomaterial and its application as cataluminescence gas sensor material for ether[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 171/172: 699–704.
- [27] Zeng B R, Zhang L C, Wan X Y, et al. Fabrication of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites for cataluminescence sensing of H_2S [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 211: 370–376.
- [28] Li L S, Sun N J, Huang Y Y, et al. Topotactic transformation of single-crystalline precursor discs into disc-like Bi_2S_3 Nanorod networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18 (8): 1194–1201.
- [29] Chao J F, Xing S M, Liu Z D, et al. Large-scale synthesis of Bi_2S_3 nanorods and nanoflowers for flexible near-infrared laser detectors and visible light photodetectors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 98: 194–199.
- [30] Weng B, Zhang X, Zhang N, et al. Two-dimensional MoS_2 nanosheet-coated Bi_2S_3 discoids: synthesis, formation mechanism, and photocatalytic application[J]. *Langmuir*, 2015, 31 (14): 4314–4322.
- [31] Li W X, Yang J Y, Jiang Q H, et al. Electrochemical atomic layer deposition of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3$ quantum dots co-sensitized TiO_2 nanorods solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 690–696.
- [32] Chai W W, Yang F, Yin W H, et al. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{C}$ nanorods as efficient anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48 (5): 1906–1914.
- [33] Wang S, Yuan Z Q, Zhang L J, et al. Recent advances in cataluminescence-based optical sensing systems[J]. *The Analyst*, 2017, 142 (9): 1415–1428.
- [34] 李铭, 陈景业, 胡玉斐, 等. 复合 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 催化发光环氧丙烷气体传感器 [J]. *分析化学*, 2019, 47 (2): 191–197.
- [35] Yu K L, Hu J X, Li X H, et al. Camellia-like NiO : a novel cataluminescence sensing material for H_2S [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 243–250.
- [36] Zhang R K, Wang J X, Cao H. High-performance cataluminescence sensor based on nanosized V_2O_5 for 2-butanone detection[J]. *Molecules*, 2020, 25 (15): 3552.
- [37] Fan H Z, Cheng Y L, Gu C X, et al. A novel gas sensor of formaldehyde and ammonia based on cross sensitivity of cataluminescence on nano- $\text{Ti}_3\text{SnLa}_2\text{O}_{11}$ [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 921–926.
- [38] 张国义, 付予锦, 吴金城, 等. 基于正丁醚在纳米氧化锌表面的催化发光设计制造的传感器测定空气中正丁醚的含量 [J]. *理化检验 - 化学分册*, 2018, 54 (10): 1117–1121.
- [39] Cai X L, Liu F, Sun B, et al. Peony-like $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$: a nanomaterial with the characteristic of high sensitivity and rapid response for the detection of alcohols[J]. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15 (13): 915–919.
- [40] 卢启冰, 范衍琼. 毛细管气相色谱法测定工作场所空气中正己烷 [J]. *现代预防医学*, 2006, 33 (6): 984–985.
- [41] 年娟, 王安祥, 陈炳灿. 气相色谱法同时测定工作场所空气中正己烷、乙酸丁酯、苯乙烯 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24 (8): 1092–1093, 1100.