文章编号:1007 - 4252(2022)03 - 0003 - 187 DOI:10.20027/j.gncq.2022.0027

# 二氧化碳气体传感器的研究进展

杨伊娜[1],郝建淦[2],郑晓虹[1,*]

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 201418; 2. 东风银轮(十堰)非金属部件有限公司技术中心,十堰 442000)

**摘要:** 随着温室效应的加剧,全球开始变暖,对二氧化碳传感器的需求更加迫切。在二氧化碳传感器中,半导体气体传感器最为常见。半导体气体传感器工作温度低、灵敏度高,但是选择性不好,而电化学型气体传感器由于其敏感电极对 $CO_2$ 具有特定的催化作用,从而使其选择性大大提高。与传统的传感器相比,纳米传感器可以从微观角度丰富传感器理论,最常见的纳米材料为金属氧化物。随着研究的深入,在金属氧化物中加入一些贵金属催化、利用可见光催化等等,可以进一步提高气体传感器的性能。本文针对二氧化碳气体传感器做了阐述,着重介绍了二氧化碳气体传感器的原理、研究进展、发展趋势等几个方面。

**关键词:** $CO_2$; 气体传感器; 半导体型; 电化学型; 光学型; 研究进展

**中图分类号:** TP212.2 **文献标志码:** A

# Research Progress of Carbon Dioxide Gas Sensor

YANG Yi-na[1],HAO Jian-Gan[2],ZHENG Xiao-Hong[1,*]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Dongfeng Yinlun (Shiyan) Non-metallic Parts Co. LTD, Shiyan 442000, China)

**Abstract:** With the intensification of greenhouse effect and global warming, the demand for carbon dioxide sensors is more urgent. Among carbon dioxide sensors, semiconductor gas sensors are the most common. The semiconductor gas sensor has low working temperature and high sensitivity, but the selectivity is not good. The selectivity of electrochemical gas sensor is greatly improved because its sensitive electrode has a specific catalytic effect on $CO_2$. Compared with traditional sensors, nano sensors can enrich the sensor theory from the micro point of view. The most common nano material is metal oxide. With the deepening of research, the performance of gas sensor is further improved by adding some noble metal catalysts to metal oxides and using visible light catalysis. This paper expounds the carbon dioxide gas sensor, and focuses on the principle, research progress and development trend of carbon dioxide gas sensor.

**收稿日期:** 2022-01-28; **修订日期:** 2022-04-25

**基金项目:** 上海应用技术大学引进人才科研启动项目(YJ2021-9).

**作者简介:** 杨伊娜(1999-),女,研究生在读(E-mail:619327240@qq.com); 郝建淦(1989-),男,工程师,硕士研究生,主要研究方向为车用轻量化材料(E-mail:dffjshjgzl@163.com).

**通信作者:** 郑晓虹(1991-),女,讲师,理学博士,主要研究方向为气体传感器(E-mail:zhengxiaohong@sit.edu.cn).

**Key words:** Carbon dioxide; Gas sensor; Semiconductor type; Electrochemical type; Optical type; Research progress

## 0 引言

近年来,随着工业的兴起、科技的飞速发展,人们的物质生活水平逐渐提高,进而对生态环境也愈加重视,而大量二氧化碳等温室气体的排放所造成的环境问题依然很严峻。

据统计数据显示,全球平均气温升高速度逐渐加快,较工业化前平均气温升高 1.1 ℃,上升速度是过去 200 年平均增速的 7 倍,这都是二氧化碳过度排放所导致的; 同时,2020 年中国碳排放量居全球第一,排放总量占全球碳排放总量的 32%,都与过度碳排放有着密切的联系,因此二氧化碳的检测非常重要。

随着人工智能以及材料科学等学科的发展,气体传感器得到越来越广泛的应用,为了满足需求,气体传感器不仅要具备良好的灵敏度、重复性、稳定性和选择性等性能,而且在工作过程中还要考虑低温条件、快响应时间和快恢复时间等。目前所研究的二氧化碳气体传感器的类型有半导体型、电化学型、光学型等,本文详细介绍了三种二氧化碳气体传感器的研究进展。

## 1 二氧化碳气体传感器

气体传感器是气体检测系统的核心,通常安装在探测头内部。从本质上讲,二氧化碳气体传感器是一种将 $CO_2$ 气体的浓度转化成对应电信号的转换器。

### 1.1 半导体型二氧化碳气体传感器

半导体气体传感器利用金属氧化物薄膜制成阻抗材料,其电阻随着气体含量不同而发生变化。气体分子在薄膜表面进行氧化还原反应以引起传感器电导率的变化进而达到检测的目的。

半导体电阻变化主要与空穴和电子这两种载流子有关。对于 N 型半导体材料来说,在空气环境里,氧气会吸附在材料表面并发生化学反应,将电子从导带中向氧气分子转移,氧气获得电子并随环境温度的升高形成不同形式的氧离子吸附在材料表面[1]。同时,N 型半导体失去电子后能带向上弯曲,在靠近表面的位置形成电子耗尽层,导致材料内部载流子浓度降低,从而引起材料电阻增大[2]。当材料暴露于目标气体时,目标气体会与表面的吸附氧发生反应,逆转能带弯曲,使电导率产生变化。例如还原性气体与吸附氧反应,将电子重新释放到导带中,从而使材料载流子浓度增加,电阻下降,而氧化性气体则相反,会使材料中载流子浓度进一步减小,电阻上升[3-4]。同样,对于 P 型半导体材料,空气环境中吸附的氧气分子从半导体的价带中获取电子,从而在靠近纳米材料表面的位置形成空穴积累层,促进载流子传导,使材料的电导率增加。当材料暴露于目标气体时,目标气体与吸附氧反应,电导率产生变化[5]。例如还原性气体将电子重新释放回价带,使电阻上升,氧化性气体则使电阻下降。图 1 所示为在 N 型和 P 型氧化物半导体中形成的电子核壳结构。

在半导体型气体传感器的研究中,研究者主要从以下两方面着手: 不同的敏感材料以及不同形貌的材料对传感器性能的影响。

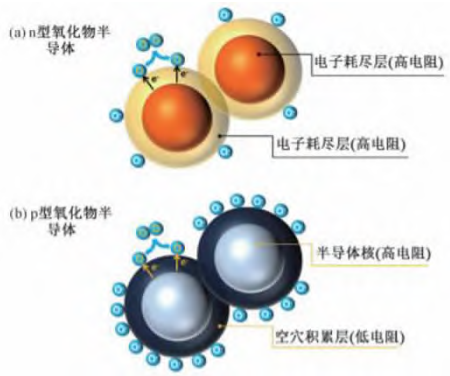


图 1 在 N 型(a)和 P 型(b)氧化物半导体中形成的电子核壳结构[1]

Fig. 1 Formation of electron core-shell structures in (a) n-type and (b) p-type oxide semiconductors[1]

#### 1.1.1 ZnO

Joshi[6]等人用 CuO 纳米片调制交错 ZnO 组装成复合材料来作为制备 $CO_2$ 气体传感器的敏感材料,并用可见光进行催化。实验表明,CuO/ZnO (1∶8) 复合材料和单一的 ZnO、CuO 相比,复合材料在 320 ℃下传感器响应提高了 34%,响应、恢复时

间分别为 76 s、265 s（图 2（a）），稳定性好（图 2（b））。Jeong[7] 等人提出 50% La 负载 ZnO 纳米管作为一种合适的检测 $CO_2$ 的半导体材料。结果表明，400 ℃纯 ZnO 对 5 000 ppm $CO_2$ 的响应为 11.1%（图 2（c）），而 50% La 负载的 ZnO 响应为 65% 且恢复时间快（38 s）（图 2（d））。Dhahri[8] 等人提出了一种 Ca 纳米粒子掺杂 ZnO 的电阻式 $CO_2$ 气体传感器 C5ZO，通过分析 Ca 负载与纯 ZnO 对 $CO_2$ 的敏感性的影响，得出与原始的 ZnO 传感器相比，Ca 掺杂剂的存在使 $CO_2$ 在半导体表面有更高的吸附率，传感器对 5% $CO_2$ 的响应值为 113（图 2（e）），并且选择性良好（图 2（f））。

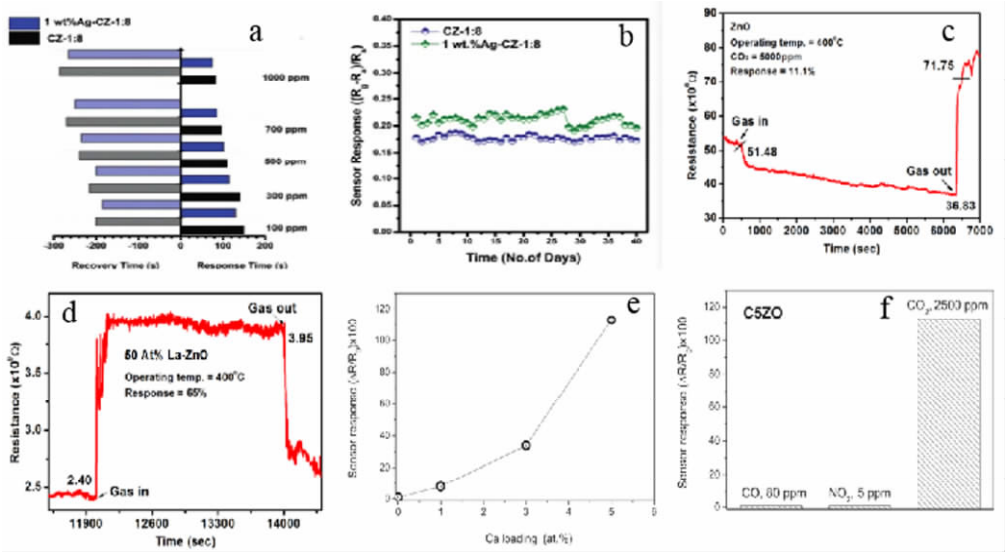


**图 2**　（a）描述传感器响应和恢复时间的条形图[6]；（b）传感器在 1 000 ppm $CO_2$ 下的稳定性测试图[6]；（c）400 ℃下，当 $CO_2$ 浓度为 5 000 ppm 时，纯 ZnO 纳米粉体传感器的响应与恢复图[7]；（d）400 ℃下，当 $CO_2$ 浓度为 5 000 ppm 时，50% La 负载 ZnO 传感器的响应与恢复图[7]；（e）C5ZO 传感器对 5% $CO_2$ 的响应图[8]；（f）在 450 ℃工作温度下，C5ZO 传感器对 $CO_2$ 气体的选择性图[8]

Fig. 2（a）Bar plot depicting sensor response and recovery times[6]；（b）Stability test diagram of sensor under 1 000 ppm $CO_2$[6]；（c）Response and recovery diagram of pure ZnO nano powder sensor at 400 ℃ when $CO_2$ concentration is 5 000 ppm[7]；（d）Response and recovery diagram of 50% La loaded ZnO sensor at 400 ℃ when $CO_2$ concentration is 5 000 ppm[7]；（e）Response diagram of C5ZO sensor to 5% $CO_2$[8]；（f）Selectivity diagram of C5ZO sensor for $CO_2$ gas at 450 ℃[8]

1.1.2 CuO

Tanvir[9] 等人用 CuO 纳米膜制备 $CO_2$ 气体传感器，实验表明，该传感器在 65 ℃下检测 $CO_2$ 浓度范围为 400～4 000 ppm，且随着温度的增加，响应时间对湿度的依赖性逐渐降低（图 3（a））。Bouachma[10] 等人成功制造了 n-PSi/p-CuO/n-$Cu_2O$ 双层异质结构并将其用于 $CO_2$ 气体传感器（图 3（b））。通过测试，证明了 PSi/CuO/$Cu_2O$ 结构对 $CO_2$ 气体敏感，在低偏置电位下对 930 mbar 的 $CO_2$ 具有 80% 量级的高灵敏度以及快速响应（1.6 s）和恢复时间（1 s）（图 3（c））。Tanvir[11] 等人制备了 CuO-ZnO（10∶1）NPs 作为 $CO_2$ 气体传感器气敏层，研究表明，该传感器在 300 ℃的工作温度下对 400～4 000 ppm 的 $CO_2$ 表现出良好的灵敏性（图 3（d））。

1.1.3 其他氧化物

Shinde[12] 等人研究出纳米片型 $Bi_2O_3$ 传感器在 100 ppm $CO_2$ 浓度下表现出 179% 的响应、132 s 的响应时间、82 s 的恢复时间（图 4（a））。Yadav[13] 等人采用超声波喷雾热解法制备了 $La_2O_3$ 薄膜作为传感器的敏感材料，该传感器在 498 K 的低工作温度下显示出优异的 $CO_2$ 气体传感性能（图 4（b））。当暴露于 300 ppm 的 $CO_2$ 时，信号变化约为 75%（图 4（c））。Andreev[14] 等人制备 $La_2O_3$ 基纳米复合材料 $CO_2$ 气体传感器应用于温室气体监测系统中，实验

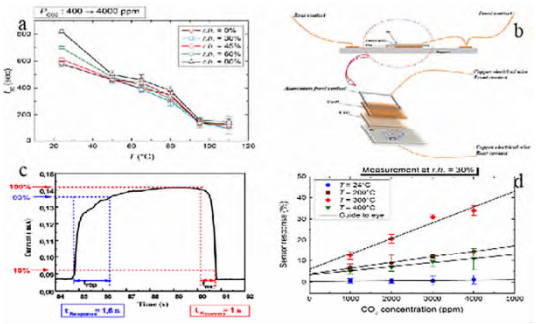

图 3 (a) 不同湿度下,CuO 纳米膜制备的传感器工作温度与响应时间的关系图[9];(b) (PSi-n⁺/CuO-p/$Cu_2O$-n) 传感器器件的原理图[10];(c) 在室温下,传感器的响应时间和恢复时间图[10];(d) 当 $CO_2$ 浓度为 400 ~ 4 000 ppm 时,基于 CuO-ZnO (10:1) NPs 的传感器在不同温度下的响应图[11]

Fig. 3 (a) Relationship between sensor working temperature andresponse time under different humidity [9]; (b) A schematic structure of the (PSi-n+/CuO-p/$Cu_2O$-n) sensor device [10]; (c) At room temperature, the response time and recovery time of the sensor [10]; (d) Response diagram of CuO-ZnO (10:1) NPs sensor at different temperatures when $CO_2$ concentration is 400 ~ 4 000 ppm [11]

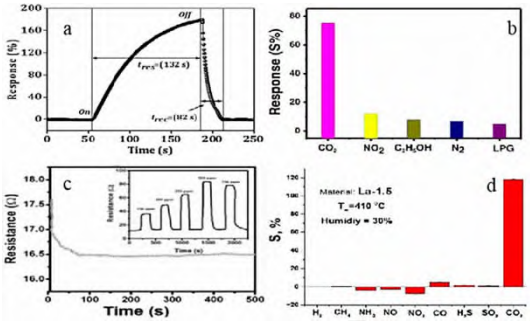

图 4 (a) $Bi_2O_3$ 传感器对 100 ppm $CO_2$ 的响应/恢复图[12];(b) 敏感材料为 $La_2O_3$ 薄膜的气体传感器在 498 K 下对 $CO_2$ 气体的选择性能[13];(c) 在不同 $CO_2$ 气体浓度下,传感器电阻随时间的变化[13];(d) 在 410 ℃、RH = 30% 的条件下,$La_2O_3$ 基纳米复合材料 $CO_2$ 气体传感器对 $CO_2$ 气体的选择性能[14]

Fig. 4 (a) Response/recovery diagram of $Bi_2O_3$ sensor to 100 ppm $CO_2$ [12]; (b) Selective performance of the $La_2O_3$ sensor for $CO_2$ gas at 498 K [13]; (c) Variation of sensor resistance with time under different $CO_2$ concentration [13]; (d) Selection performance of the $La_2O_3$ sensor for $CO_2$ gas at 410 ℃ and RH = 30% [14]

表明,该传感器在 410 ℃、RH = 30% 的条件下,对 200 ppm $CO_2$ 表现出良好的响应且选择性好(图 4(d))。

1.1.4 不同因素对传感器性能的影响

对形貌的研究集中在纳米棒、纳米线、纳米薄膜、纳米纤维等。Gang[15] 等人制备了 $La_2O_2CO_3$ 纳米棒,实验表明在 325 ℃ 的工作温度下,传感器在 3 000 ppm $CO_2$ 的潮湿空气中最大响应为 7.08(图 5(a))。Ding[16] 等人制备的 $La_2O_2CO_3$ 纳米颗粒薄膜在 2 500 ppm $CO_2$ 环境中响应/恢复时间为 53 s/120 s,具有良好的稳定性(图 5(b)) 和选择性(图 5(c))。Naama[17] 等人制备的硅纳米线表明,当 $CO_2$ 气体浓度为 0.5 mbar 时,响应和恢复时间分别为 111 s、82 s,而 Au 修饰的硅纳米线响应最好(图 5(d))。Abou Hammad[18] 等人制备了壳聚糖/钙铝硅酸盐(CH/CAS) 纳米复合膜能在中低温下有效地捕获 $CO_2$ 气体,具有良好的灵敏度、稳定性和重复性。Nimkar[19] 等人用二氧化钛($TiO_2$) 插层聚苯胺 (PANI) 形成的复合纳米纤维薄膜在 48 ℃(最高灵敏度操作温度)(图 5(e)) 下对 1 000 ppm $CO_2$ 气体的响应时间为 80 s,恢复时间约为 100 s(图 5(f))。

掺杂是改变材料性能的常用手段之一,因此许多研究者通过掺杂一些金属来提高传感器性能。Hsu[20] 等人基于 Au-$La_2O_3$ 掺杂 $SnO_2$ 得到纳米纤维,在 300 ℃ 下,对 100 ppm $CO_2$ 的响应为 10.1%,而 $La_2O_3$ 掺杂 $SnO_2$ 的纳米纤维,相同条件下响应为 5.1%,实验表明,Au 颗粒使气体传感器的响应提高了 50%,其气敏机理图如下(图 5(g))。Ehsani[21] 等人用金属 Pt 掺杂 $La_2O_3/SnO_2$ 制备了纳米薄膜用于 $CO_2$ 气体传感器。研究表明,在 225 ℃ 左右,Pt 含量为 3 wt. % 的 $La_2O_3/SnO_2$ 薄膜具有良好的 $CO_2$ 气敏性能,可监测 100 ppm 范围内的 $CO_2$ 浓度,在 100 ~ 1 000 ppm 范围内,传感器的灵敏度随 $CO_2$ 浓度增加而增加(图 5(h))。

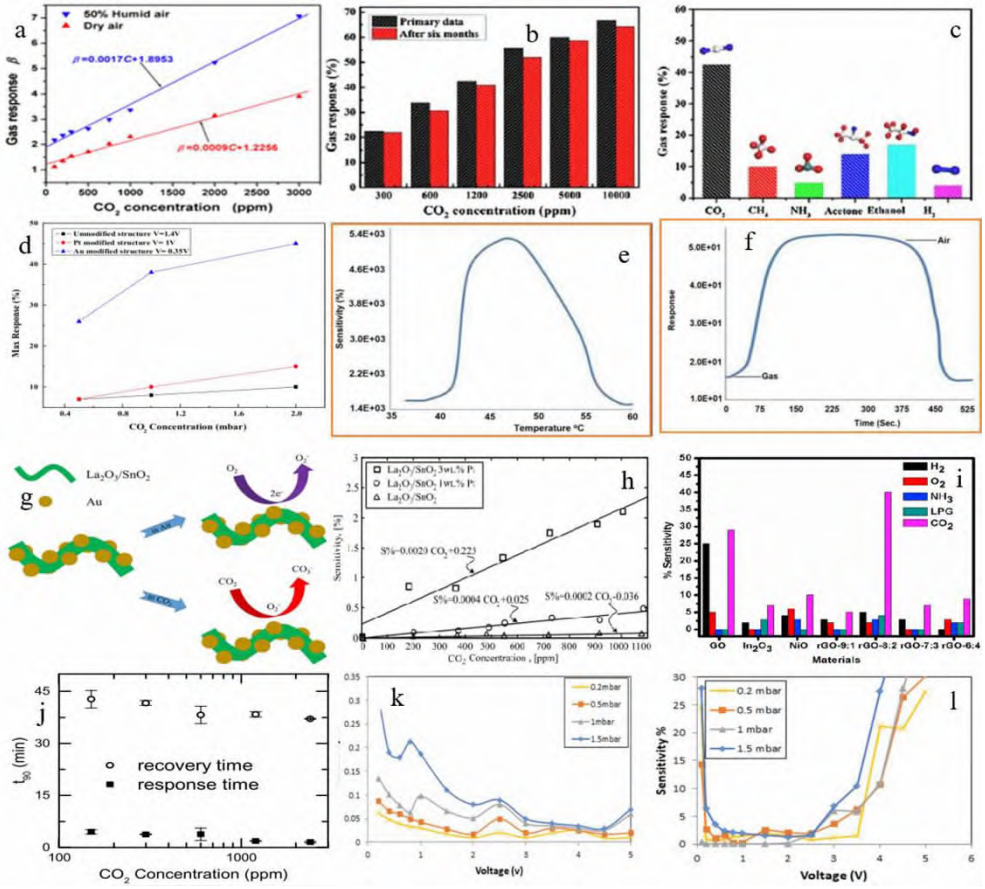


**图 5**　( a) **不同湿度下，传感器的响应与** $CO_2$ **浓度的关系图**[15]；( b) **传感器在不同** $CO_2$ **浓度下的稳定性图**[16]；( c) **传感器对** $CO_2$ **的选择性图**[16]；( d) **每种结构的传感器对** $CO_2$ **气体浓度的最大响应图**[17]；( e) **传感器的响应随温度的变化而变化**[19]；( f) **传感器在** 1 000 ppm $CO_2$ **中的响应/恢复时间**[19]；( g) $A_u$ **吸附** $La_2O_3$/ $SnO_2$ NFs **的** $CO_2$ **气敏机理**[20]；( h) **在** 225℃ **下，**$CO_2$ **气体浓度与** $La_2O_3$/$SnO_2$ **薄膜敏感层灵敏度的关系**[21]；( i) **传感器对** $CO_2$ **的选择性图**[22]；( j) **传感器的响应和恢复时间**[23]；( k) Al/macro-Psi/n-Si/Al **结构传感器的灵敏度-电压特性图**[24]；( l) Al/AuAgNPs/macro-Psi/n-Si/Al **杂化结构传感器的灵敏度-电压特性图**[24]

Fig. 5( a) Relationship between sensor response and $CO_2$ concentration under different humidity[15]; ( b) Stability of the sensor under different $CO_2$ concentrations[16]; ( c) Sensor selectivity to carbon dioxide[16]; ( d) Maximum response diagram of sensor of each structure to $CO_2$ gas concentration[17]; ( e) The response of the sensor varies with temperature[19]; ( f) Response / recovery time of sensor in 1 000 ppm $CO_2$[19]; ( g) $CO_2$ gas sensing mechanism of Au adsorbed $La_2O_3$/$SnO_2$ NFs[20]; ( h) Relation between $CO_2$ gas concentration and the sensitivity of $La_2O_3$/$SnO_2$ thick film sensitive layer at 225℃[21]; ( i) Sensor selectivity to carbon dioxide[22]; ( j) Response and recovery time of the sensors[23]; ( k) Sensitivity-voltage characteristics of Al/macro-Psi/n-Si/Al structures[24]; ( l) Sensitivity-voltage characteristics of Al/AuAgNPs/macro-Psi/n-Si/Al hybrid structures[24]

**研究者通过对结构的改进来提高传感性能。** Amarnath[22] **等人使用** NiO-$In_2O_3$( 8∶2) **纳米球包覆氧化还原石墨烯得到的** $CO_2$ **气体传感器，检测限为** 5 ppm**，室温下对** 50 ppm $CO_2$ **灵敏度高达** 40% **且选择性好(** 图 5( i)**)，响应/恢复时间为** 6 s/18 s。Willa[23] **等人用** P [VBTMA] [$PF_6$] /$Al_2O_3$ **复合材料制备了** $CO_2$ **气体传感器，随着** $CO_2$ **浓度的增加，响应时间和恢复时间都在减少(** 图 5( j)**)。** Alwan[24] **等人利用** Au-Ag **双金属纳米颗粒增强大孔硅的形貌以改善对** $CO_2$ **气体的传感性能。研究发现与裸宏** Psi **层(** 图 5( k)**)相比，双金属** Ag-AuNPs/**宏** Psi **杂化结构**

对 $CO_2$ 展现出高灵敏度(图 5(1))。

半导体型二氧化碳传感器具有成本低、灵敏度高、工作温度低的优点,但其选择性差,即当气体分子在纳米材料表面发生反应时,可以通过电阻变化区分出氧化性气体和还原性气体,但是当同时有几种氧化性气体时,不能准确区分出具体的气体分子,电化学型气体传感器则可以改善这一缺点。

### 1.2 电化学型二氧化碳气体传感器

电化学气体传感器是由敏感电极与固体电解质组成,且敏感电极与固体电解质对传感器的性能都有着不同的影响,而电解质由于其优劣性直接决定着传感器的性能引起了科研人员的重视,从 1977 年 Gauthier [23] 首先采用 $K_2CO_3$ 固体电解质制备了 $CO_2$ 传感器以来,对电化学气体传感器的研究就主要集中在固体电解质。

以 NASICION 为固体电解质,$Li_2CO_3$ 或 $BaCO_3$ 为敏感电极,该电化学 $CO_2$ 气体传感器的工作原理如下所述。由于 NASICON 材料的载流子 $Na^+$ 与被测气体 $CO_2$ 生成的离子不同,故需要在电极界面增加副电极,即敏感电极,使固体电解质的导电离子与被测气体之间能够建立化学平衡。

其电极界面附近 $Li^+$ 反应如下:

$$2\,Li^+ + CO_2 + 1/2\,O_2 + 2\,e^- = Li_2CO_3 \qquad (1)$$

其反应的电势是由氧分压和 $CO_2$ 的分压来决定,满足 Nernst 方程:

$$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_{CO_2''}(P_{O_2''})^{1/2}}{P_{CO_2'}(P_{O_2'})^{1/2}} \qquad (2)$$

其中 $T$: 绝对温度(K),$R$: 气体常数,$F$: 法拉第常数。

该传感器通过在离子导体上增加不同的副电极来检测多种气体,其电极反应可以简化为:

$$O_2, CO_2, Pt、|Li_2CO_3||NASICON|Pt, O_2$$

这时按简单的 $CO_2$ 浓差电池来看待。当两侧的氧分压相等时,其 Nernst 方程可简化为:

$$E = E_0 + (RT/2F)\ln(P_{CO_2}) \qquad (3)$$

可见,此时电势 $E$ 与 $CO_2$ 分压的对数成比例,即元件对 $CO_2$ 气体敏感。

NASICON 固体电解质 $CO_2$ 气体传感器可看作如下的化学电池,图 6 是这种化学电池的结构示意图 [24]:

$CO_2$+空气,Au| 碳酸盐 || NASICON | Pt,$CO_2$+空气

(敏感电极) (参比电极)

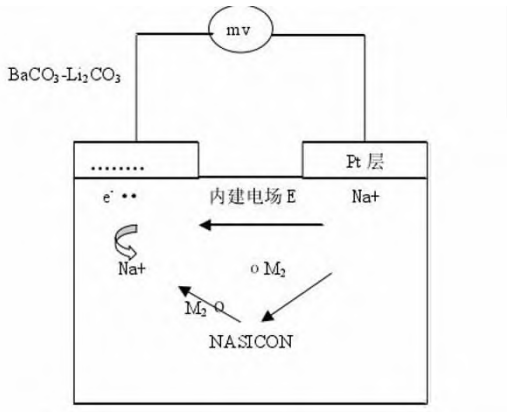


图 6 化学电池的结构示意图 [24]

Fig. 6 Structure of the chemistry battery [24]

在两极处发生的反应可以写成:

$$Li_2CO_3(BaCO_3) = 2\,Li^+(Ba^{2+}) + CO_2 + 1/2\,O_2 + 2\,e^- \qquad (敏感电极)\quad (4)$$

$$2\,Na^+ + 1/2\,O_2 + 2\,e^- = Na_2O\ (NASICON\ 中) \qquad (参比电极)\quad (5)$$

由能斯特方程得到两电极的电动势为:

$$E_S = E_{OS} + \frac{RT}{2F}\ln[(P_{O_2})_S^{1/2}\cdot(P_{CO_2})_S] \qquad (敏感电极)\quad (6)$$

$$E_C = E_{OC} + \frac{RT}{2F}\ln(P_{O_2})_C^{1/2} \qquad (参比电极)\quad (7)$$

总的电极反应及元件的输出电势可以写作:

$$2\,Li^+(Ba^{2+}) + CO_2 + Na_2O = Li_2CO_3(BaCO_3) + 2\,Na^+ \qquad (8)$$

$$E = E_S - E_C = E_0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(P_{O_2})_S^{1/2}\cdot(P_{CO_2})_S}{(P_{O_2})_C^{1/2}} \qquad (9)$$

其中 $E_0 = E_{0S} - E_{0C}$,脚标 $S$ 和 $C$ 分别代表敏感电极和接触电极。

当 $BaCO_3$、$Li_2CO_3$、$Li^+$、$Ba^{2+}$、$Na^+$ 及 $Na_2O$ 的活度保持一定时,$CO_2$ 分压与传感器 $E$ 值的关系可简化为:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F}\ln(P_{CO_2})_S \qquad (10)$$

对 $E \sim \ln Pco_2$ 作图,其斜率 $RT/2F$ 的大小可表示对 $CO_2$ 的敏感性能,即传感器的灵敏度。

与半导体型传感器相比,电化学型传感器选择

性好，但是工作温度相对较高，且固体电解质的制备过程比较复杂。

1.2.1 NASICION 电解质

NASICON，又称为钠快离子导体，其母体为 $NaZr_2P_3O_{12}$。Si 部分取代 $NaZr_2P_3O_{12}$ 中的 P 得到的 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$（$0<x<3$）固溶体，具有较高的 $Na^+$ 电导率，当 $x=2$ 时，$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 具有较高的离子电导率，可达到约 $10^{-5}$ S/cm 数量级[25]。Wang[26] 等人研究了基于 Nasicon/Sr-β-$Al_2O_3$ 复合电解质的 $CO_2$ 气体传感器。实验结果表明，在固定温度 781 K、$CO_2$ 气体浓度 12 ~ 10 000 ppm 内（图 7（a）），传感器电动势与 $CO_2$ 分压对数之间呈线性关系（图 7（b））。Aono[27] 等人进一步研究了在 NASICON 中加入 Si 元素后用 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 固体电解质和以 $Li_2CO_3$ 和 $Nd_2O_3$ 的热处理混合物 $Nd_2O_2CO_3$ 作为辅助电极制作的 $CO_2$ 气体传感器，提高了电极的传感稳定

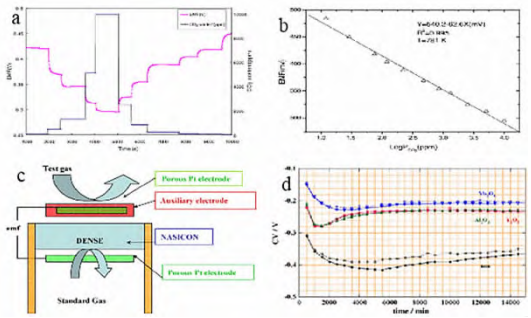


图 7　基于 Nasicon/Sr-β-$Al_2O_3$ 复合电解质的 $CO_2$ 传感器（a）在 781 K 下的瞬态响应[24]；（b）781 K 时电动势与 $CO_2$ 浓度的关系[24]；基于 NASICON 的 $CO_2$ 气体传感器（c）结构示意图[28]；（d）$Li_2CO_3$ 与金属氧化物混合后，传感器在较短的时间内达到稳态。虚线和实线分别代表 370 ppm 和 10 000 ppm $CO_2$[28]

Fig. 7 (a) Transient response at 781 K[24]; (b) The relationship between emf and $CO_2$ concentration at 781 K[24] of $CO_2$ sensor based on Nasicon/Sr-β-$Al_2O_3$ composite electrolyte; (c) Schematic illustration structure[28]; (d) After $Li_2CO_3$ is mixed with metal oxide, the sensor reaches steady state in a short time of the $CO_2$ sensor based on NASICON. The dotted line and solid line represent 370 ppm and 10 000 ppm carbon dioxide respectively[28]

性。Sadaoka[28] 研究了基于 NASICON 的 $CO_2$ 气体传感器（图 7（c）），其辅助电极由 $Li_2CO_3$ 与金属氧化物混合物组成，实验结果表明，与单一的 $LiCO_3$ 作为辅助电极材料相比，在 370 ppm 和 10 000 ppm $CO_2$ 浓度下，采用 $Li_2CO_3$ 与金属氧化物混合后，传感器在较短的时间内达到稳态（图 7（d））。

1.2.2 $Li_3PO_4$ 电解质

Lee[29] 等人研究了一种以 $Li_3PO_4$ 同时作为参比材料、固体电解质材料的电位 $CO_2$ 气体传感器，结果表明，与含有 $Li_2TiO_3$ 作为参比材料和 $Li_3PO_4$ 作为固体电解质的传统传感器相比，在 5 000 ppm $CO_2$ 浓度下传感器响应速度提高了 30%（图 8（a））。Jeong[30] 等人使用固体电解质 $Li_3PO_4$ 薄膜在 $Al_2O_3$ 衬底上制备了平面型 $CO_2$ 气体传感器。研究表明，

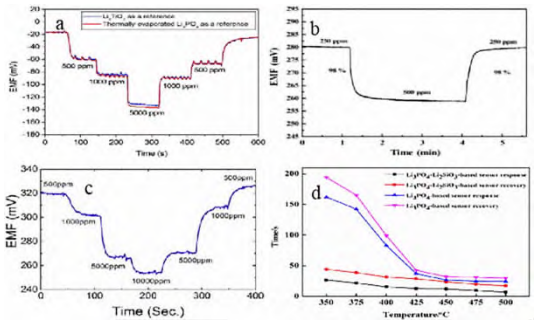


图 8　（a）以 $Li_2TiO_3$ 和 $Li_3PO_4$ 为参比材料的传感器的响应图[29]；（b）在 $CO_2$ 浓度为 500 ppm 时，电动势变为 260 mV[30]；（c）电动势随着 $CO_2$ 浓度 500 ~ 10 000 ppm 而降低，净化空气后恢复初始状态[31]；（d）传感器在不同工作温度下的响应和恢复时间[32]

Fig. 8 (a) Response diagram of sensor with $Li_2TiO_3$ and $Li_3PO_4$ as reference materials[29]; (b) At a $CO_2$ concentration of 500 ppm, the electromotive force becomes 260 mV[30]; (c) The electromotive force decreases with the $CO_2$ concentration of 500 ~ 10 000 ppm, after purifying the air, it returns to the initial state[31]; (d) Response and recovery times of the sensors at different working temperatures[32]

在 $CO_2$ 浓度为 500 ppm 时，电动势变为 260 mV（图 8（b）），响应和恢复时间分别为 5 s 和 7 s，具有良好的防潮性能。Lee[31] 等人研究了在硅衬底上先后沉积了固体电解质 $Li_3PO_4$ 厚膜的 $CO_2$ 气体传感器，研究结果显示，在常温下的普通大气中，所测得的直流电压（电动势）约为 320 mV，在 500 ~ 10 000 ppm 范围内，电动势随着 $CO_2$ 浓度增加而降低，停止通气体后恢复初始状态（图 8（c））。Zhang[32] 等人使用 $Li_3PO_4$-$Li_2SiO_3$ 薄膜制备了 $CO_2$ 气体传感器，研究表明，与传统的 $Li_3PO_4$ 传感器相比，基于 $Li_3PO_4$ -

$Li_2SiO_3$的传感器灵敏度更高，响应和恢复时间更短，输出电动势更稳定（图8（d））。

1.2.3 其他电解质

在对固体电解质的研究中，Kudo[33]等人利用陶瓷靶材制备固体电解质$La_2O_2CO_3$晶体薄膜，基于该薄膜的传感器在1 500 ppm $CO_2$的影响下电导率降低了2倍以上，测量电流由$2.4\times10^{-8}$ A减小到$1.1\times10^{-8}$ A（图9（a））。Berouaken[34]等人研制了覆盖VO薄膜的石英晶体微天平（QCM）气敏装置，用于在室温下检测$CO_2$气体。在40 mbar的$CO_2$压力下，在200 ℃下加热3 h，响应快（57 s）、恢复时间短（43 s）（图9（b）），稳定性良好（图9（c））。Ma[35]等人研究了基于掺Y的$La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$新型固体电解质，以$Li_2CeO_3$-Au-$Li_2CO_3$复合材料为敏感电极，Pt为参比电极的电位$CO_2$气体传感器，分别测试了干燥、潮湿环境下电动势（EMF）在100～10 000 ppm范围内随$CO_2$浓度的变化，结果表明，该传感器可以在相对较低的温度下（450 ℃）工作，且在潮湿的大气中检测$CO_2$气体更佳（图9（d））。Yoon[36]等人利用锂镧钛酸盐（$Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$，LLTO）电解液、$Li_2CO_3$敏感电极和$Li_2TiO_3$、$TiO_2$参比电极构成新型电位式$CO_2$气体传感器。在400 ℃引入高浓度的$CO_2$消除了$Li_2CO_3$和LLTO之间的反应，促进了电极和电解质之间的结合，$O_2$对该传感器的干扰最小（图9（e）），但湿度对该传感器的干扰较大（图9（f））。

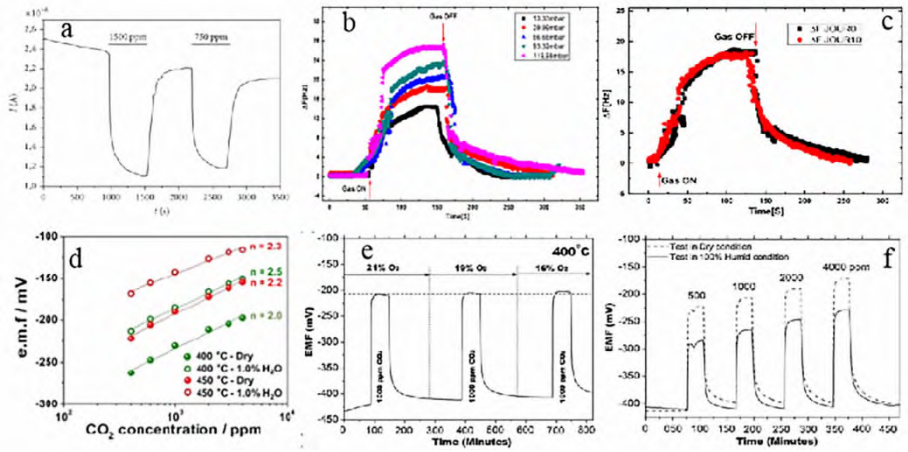


图9 （a）基于固体电解质$La_2O_2CO_3$晶体薄膜的传感器电流的时域响应（在施加电压3 V）1 500 ppm和750 ppm的$CO_2$气体[33]；（b）室温下QCM气敏装置暴露在不同压力$CO_2$气体下的响应恢复曲线[34]；（c）10天后，QCM的响应恢复曲线[34]；（d）不同温度、不同湿度下，电位$CO_2$传感器的电动势随浓度的变化[35]；（e）400 ℃下，新型电位$CO_2$传感器在不同氧浓度下的变化[36]；（f）400 ℃下，100%潮湿条件和干燥条件下新型电位$CO_2$传感器的响应图[36]

Fig. 9 (a) The time domain response of the sensor based on $La_2O_2CO_3$ current (at the applied voltage of 3 V) 1 500 ppm and 750 ppm of carbon dioxide gas[33]; (b) Response-recovery curves of QCM sensor exposed to different pressures of $CO_2$ gas at room temperature[34]; (c) After 10 days, the response recovery curve of QCM[34]; (d) The electromotive force of the sensor changes with the concentration at different temperatures and humidity[35]; (e) Sensor changes at different oxygen concentrations at 400 ℃[36]; (f) Sensor response at 400 ℃, 100% wet and dry[36]

1.2.4 不同因素对传感器性能的影响

在材料形貌的选择上，Jeong[32]等人使用固体电解质$Li_3PO_4$薄膜在$Al_2O_3$衬底上制备了平面型$CO_2$气体传感器。研究表明，传感器的灵敏度在450 ℃时急剧增加，但在450 ℃以上达到饱和（图10（a））。Lee[33]等人研究了在硅衬底上沉积$Li_3PO_4$厚膜的$CO_2$气体传感器，研究表明，在常温下，所测得的电动势约为320 mV，在500～10 000 ppm范围内，电动势随着$CO_2$浓度增加而降低。Zhang[34]等人制备了一种$Li_3PO_4$-$Li_2SiO_3$薄膜的电位式$CO_2$气体传感器，与$Li_3PO_4$相比，化合物$Li_3PO_4$-$Li_2SiO_3$薄膜有较高的离子电导率（图10（b）），使得传感器具

有快速稳定的响应和恢复特性。Sun [37] 等人制备了基于 Au 薄膜电极、$Li_3PO_4$ 薄膜固体电解质的 $CO_2$ 气体传感器，结果表明，在 420 ~ 530 ℃的工作温度下，响应时间和恢复时间随温度的升高而降低（图 10（c））。

在对结构改进的研究中，Varfolomeev [38] 等人研究的传感器是基于金属/固体电解质/绝缘体/硅结构和氟导电固体电解质 $LaF_3$ 层的，其特点是随着空气湿度的增加，传感器的响应时间缩短，在 80% RH 下传感器对不同 $CO_2$ 浓度的响应如图 10（d）所示。

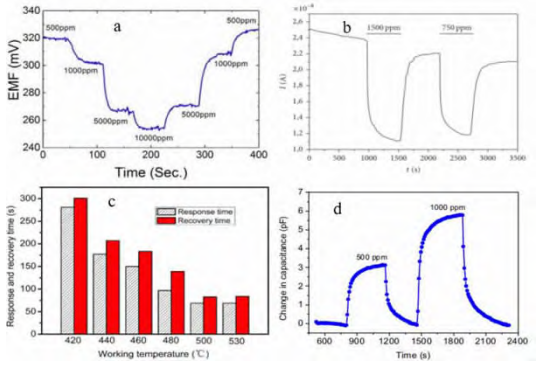


图 10　（a）平面型 $CO_2$ 传感器在 420 ~ 480 ℃工作温度范围内的灵敏度 [32]；（b）两种电解质的离子电导率比较 [34]；（c）基于 Au 薄膜电极、$Li_3PO_4$ 薄膜固体电解质的传感器在不同工作温度下的响应和恢复时间 [37]；（d）基于金属/固体电解质/绝缘体/硅结构和氟导电固体电解质 $LaF_3$ 层的传感器在 80% RH 下对不同 $CO_2$ 浓度的响应 [38]

Fig. 10（a）Sensitivity of $CO_2$ sensor at the operating temperature range of 420 to 480 ℃ [32]；（b）Ionic conductivity comparison of the two electrolytes [34]；（c）Response and recovery time of the sensor based on Au and $Li_3PO_4$ at different working temperatures [37]；（d）The responses of sensor to different $CO_2$ concentrations at 80 % RH [38]

## 1.3　光学型二氧化碳气体传感器

由于非色散红外吸收法具有稳定性较好、选择性较好、响应速度较快、信噪比高、测量范围较宽、防爆性好、精度较高、使用寿命长等优点，在传感器的应用中，光学传感器的使用相对广泛，其原理介绍如下：

分子在特定的光照条件下吸收光子的能量，其内部会发生包括电子能级、振动能级以及转动能级在内的三种跃迁，当振动能级发生跃迁时，往往会伴随着转动能级同时发生跃迁，此时所形成的复杂带状光谱，即为红外吸收光谱。三种能级的跃迁所需要吸收的光能不同，其对应光的波长也就不同，大部分的气体分子都具有各自对应的红外吸收光谱（4.26 μm 为 $CO_2$ 气体的吸收波长）。因此，根据不同气体分子的红外吸收光谱，可以对气体进行定性定量的分析。

在理想状态条件下，当红外光源发射出的红外光穿过待测气体时，气体分子能够对特定波长的红外光选择性吸收，导致该波长的红外光出射光强相应被削弱，出射光强与入射光强之间的关系符合朗伯-比尔定律。如图 11 所示，当一束初始光照强度为 $I_0$ 的单色光在穿过某一待测气体介质中时，会被待测气体分子吸收其中一部分的光能，透射出来的光照强度也会相应地降低为 I [37]。

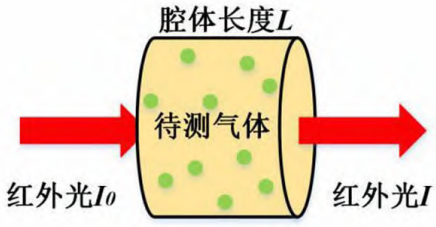


图 11　红外光的传播示意图 [39]

Fig. 11 Schematic diagram of infrared light propagation [39]

朗伯-比尔定律的公式表示为：

$$I = I_0 \exp[-K(\lambda)\,CL] \tag{11}$$

式中，$K(\lambda)$ 为 $CO_2$ 气体分子的红外吸收系数，$C$ 为待测气体的浓度，$L$ 为辐射通过气体层的厚度。当系统的结构已经确定并且待测气体充满气室后，$K(\lambda)$、$L$、$I_0$ 这三者是确定值，出射光强 $I$ 的数值只与待测气体的浓度 $C$ 有关，因此，通过 $I$ 的数值可算出待测气体的浓度。

### 1.3.1　光学气体传感器的研究进展及对传感器性能的改进

通常对 $CO_2$ 浓度进行测量时采用非色散红外（NDIR）气体传感方法，将气体室作为传感器的主要部分。Tan [40] 等人展示了一个基于 NDIR 的检测 $CO_2$ 的光学气体传感器，该传感器表现出良好的稳定性（图 12（a）），在对 $CO_2$ 气体的测试中也表现出良好的稳定性（图 12（b））。Al-Saymari [41] 等人用中红外谐振腔发光二极管（RCLED）组成了 $CO_2$ 气体传感器，通过测量 RCLED 和参考 LED 的 EL 光谱，RCLED 表现出很强的发射增强，峰值发射量和积分峰发射量分别增加了 70 倍和 11 倍（图 12（c）），通过计算总积分发射增强量为 33 倍。而

Vafaei[42]等人将镀金反射表面和抛物面反射器与光源和探测器结合在一起制作了无腔室 NDIR 光学 $CO_2$ 气体传感器。结果表明，在 400～2 200 ppm 的 $CO_2$ 浓度下，该传感器具有线性、准确、可重复的校准曲线。Chocarro-Ruiz[43]等人通过将沸石咪唑酸骨架-8(ZIF-8)纳米颗粒集成到双模光波导(BiMW)上制备了光学 $CO_2$ 气体传感器(图 12(d))，室温下的检测限为 3 130 ppm，278 K 下的检测限为 774 ppm。该传感器选择性好(图 12(e))，并且经过 50 次测量(图 12(f))、在 80% RH 下存放 1 天和在空气中存放 1 个月后对 100% $CO_2$ 的响应表现出 RSD<2% 的重复性(图 12(g))。Aguayo-López[44]等人制备了水溶解聚合物 HPMC(羟基丙基甲基纤维素)膜 $CO_2$ 气体传感器，研究表明该光学传感器检测限为 0.006% $CO_2$，响应时间为 19 s，恢复时间为 100 s(图 12(h))。

在对结构的改进中，Wang[45]等人提出了一种基于毛细管阵列的新型 $CO_2$ 气体传感器。该传感探头具有体积小、结构紧凑、传感面积大等优点。结果表明，该传感器响应时间为 12 s，恢复时间约为 93 s，重复性好(图 12(i))，在 $CO_2$ 体积比($CO_2/N_2$)为 0% ～10% 范围内具有线性响应，相关系数为 0.9802(图 12(j))。

研究者还通过离子掺杂来改进传感器性能。Starecki[46]等人制备了 $Dy^{3+}$: $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ 的光学 $CO_2$ 气体传感器，在对 $CO_2$ 检测中阈值为 400 ppm 左右，该光学传感器气敏性能(图 12(k))、重复性和稳定性都很好(图 12(l))。

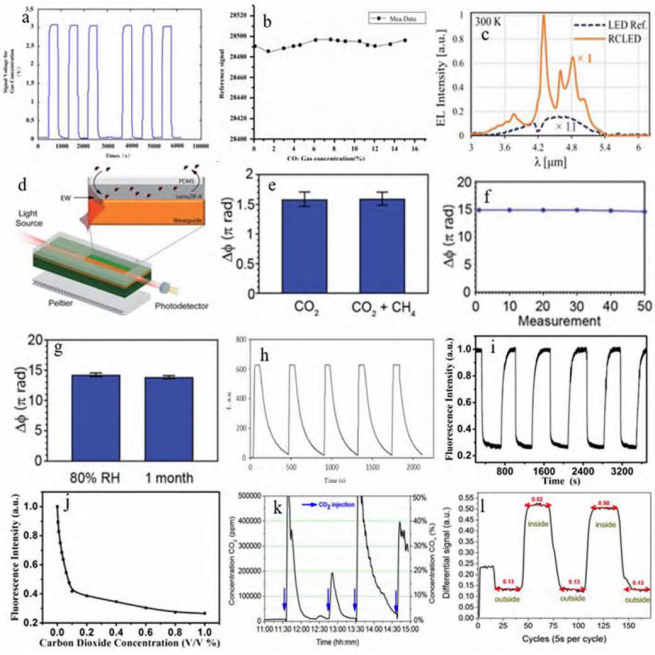


图 12 (a)红外气体传感器稳定性测试结果[40]；(b)参考信号随 $CO_2$ 气体浓度变化图[40]；(c)RCLED(实心曲线)和参考 LED(虚线曲线)的 EL 发射光谱[41]；(d)基于 nanoZIF-8 的 BiMW 传感器原理图[43]；(e)1% $CH_4$ 存在和不存在时，BiMW 传感器对 10% $CO_2$ 的响应[43]；(f)连续 50 次 $CO_2$ 浓度为 100% 的测量结果[43]；(g)传感器在 80% RH 下存放 1 天或在空气中存放 1 个月后对 100% $CO_2$ 的响应[43]；(h)在 HPMC 膜传感器 B4 中，当增加和降低 $CO_2$ 浓度(从 0% 增加到 100%，反之亦然)时，$CO_2$ 传感膜的响应和恢复特性[44]；(i)传感器的响应曲线[45]；(j)在 100% 氮气和 100% $CO_2$ 之间切换时记录的光强变化[45]；(k)在 90 m 处，$CO_2$ 浓度随时间的变化[46]；(l)传感器的重复性测试[46]

Fig. 12(a) Results of stability test for IR gas sensor[40]; (b) Variation of reference signal with carbon dioxide concentration[40]; (c) EL emission spectra of the RCLED (solid curve) and reference LED (dashed curve)[41]; (d) Schematic of the nanoZIF-8-based BiMW sensor[43]; (e) Sensor response to 10% $CO_2$ in the presence and absence of 1% $CH_4$[43]; (f) 50 consecutive measurements at 100% $CO_2$[43]; (g) Sensor response to 100% $CO_2$ after storage under RH of 80% for 1 day or in the air for 1 month[43]; (h) Response and recovery characteristics of $CO_2$ sensing membrane while increasing and decreasing $CO_2$ concentrations (from 0% to 100% and vice versa) in HPMC membrane sensor B4[44]; (i) Response curve of sensor[45]; (j) Light intensity changes recorded when switching between 100% $NO_2$ and 100% $CO_2$[45]; (k) At 90m, the change of carbon dioxide concentration with time[46]; (l) Repeatability test of sensor[46]

## 2 展望

综合二氧化碳气体传感器的优缺点,其进一步的发展可以从以下几个方面进行:

(1) 气敏材料的开发: 一方面,寻找新的添加剂,进一步提高已开发气敏材料的灵敏度,特别是通过选择不同的添加剂,提高同一基体材料对不同气体的选择性; 另一方面,随着纳米和薄膜等新材料制备技术的充分利用,可使气体传感器的性能显著提高;

(2) 新型气敏传感器的开发: 根据气敏材料可能产生的不同效应开发新型气敏传感器是未来气敏传感器发展的一个重要方向;

(3) 辅助电极和催化剂的发展: 对于气体传感器,贵金属通常用作辅助电极或催化剂(如铂、金、银等) 用于增加传感器层的化学活性和增加 $CO_2$ 的吸附反应。在未来的研究过程中,可以多开发一些贵金属来替代贵金属,也可以用可见光催化替代贵金属催化来降低成本。

随着材料学科的不断发展,在未来会设计出更多的二氧化碳气体传感器,它们会发扬更多的优点,进而在环境监测、医疗卫生、航空航天、电气交通等各个方面得到更加广泛的使用。

**参考文献:**


[1] Wang C N, Li Y L, Gong F L, et al. Advances in dopedZnO nanostructures for gas sensor [J]. The Chemical Record, 2020, 20(12): 1553-1567.

[2] 李晓伟. 基于氧化物半导体及其异质结构的气体传感器研究 [D]. 长春: 吉林大学,2016.

[3] Hyodo T, Abe S, Shimizu Y, et al. Gas-sensing properties of ordered mesoporous $SnO_2$ and effects of coatings thereof [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93(1-3): 590-600.

[4] Shimizu Y,Maekawa T, Nakamura Y, et al. Effects of gas diffusivity and reactivity on sensing properties of thick film $SnO_2$-based sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 46(3): 163-168.

[5] Wu C H, Zhu Z, Chang H M, et al. Pt@ NiO core-shell nanostructure for a hydrogen gas sensor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 814: 151815.

[6] Joshi S, CB R K, Jones L A, et al. Modulating interleavedZnO assembly with CuO nanoleaves for multifunctional performance: perdurable $CO_2$ gas sensor and visible light catalyst [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4(11): 1848-1861.

[7] Jeong Y J, Balamurugan C, Lee D W. Enhanced $CO_2$ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 229: 288-296.

[8] Dhahri R, Hjiri M, El Mir L, et al. ZnO: Ca nanopowders with enhanced $CO_2$ sensing properties [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(25): 255503.

[9] Tanvir N B, Yurchenko O, Laubender E, et al. Investigation of low temperature effects on work function based $CO_2$ gas sensing of nanoparticulate CuO films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 247: 968-974.

[10] Bouachma S, Ayouz-Chebout K, Kechouane M, et al. Synthesis of PSi-n/CuO-p/$Cu_2$O-n heterostructure for $CO_2$ gas sensing at room temperature [J]. Applied Physics A, 2022, 128(1): 1-13.

[11] Tanvir N B, Yurchenko O, Laubender E, et al. Zinc peroxide combustion promoter in preparation of CuO layers for conductometric $CO_2$ sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257: 1027-1034.

[12] Shinde P V, Shinde N M, Shaikh S F, et al. Room-temperature synthesis and $CO_2$-gas sensitivity of bismuth oxide nanosensors [J]. RSC Advances, 2020, 10(29): 17217-17227.

[13] Yadav AA, Lokhande V C, Bulakhe R N, et al. Amperometric $CO_2$ gas sensor based on interconnected web-like nanoparticles of $La_2O_3$ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Microchimica Acta, 2017, 184(10): 3713-3720.

[14] Andreev M,Platonov V, Filatova D, et al. Flame-Made $La_2O_3$-Based Nanocomposite $CO_2$ Sensors as Perspective Part of GHG Monitoring System [J]. Sensors, 2021, 21(21): 7297.

[15] Gang C, Han B Q, Deng S J, et al. Lanthanum Dioxide Carbonate $La_2O_2CO_3$ Nanorods as a Sensing Material for Chemoresistive $CO_2$ Gas Sensor [J]. Electrochimica Acta, 2014,127: 355-361.

[16] Ding D, Lu W,Xiong Y, et al. Facile synthesis of $La_2O_2CO_3$ nanoparticle films and its $CO_2$ sensing properties and mechanisms [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 725-733.

[17] Naama S, Hadjersi T, Keffous A, et al. $CO_2$ gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 38: 367-372.

[18] Abou Hammad A B, Elnahrawy A M, Youssef A M. Sol gel synthesis of hybrid chitosan/calcium aluminosilicate nanocomposite membranes and its application as support for $CO_2$ sensor [J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 125: 503-509.

[19] Nimkar S H, Agrawal S P, Kondawar S B. Fabrication of electrospun nanofibers of titanium dioxide intercalated polyaniline nanocomposites for $CO_2$ gas sensor [J]. Procedia Materials Science, 2015, 10: 572-579.

[20] Hsu K C, Fang T H, Hsiao Y J, et al. Highly response $CO_2$ gas sensor based on Au-$La_2O_3$ doped $SnO_2$ nanofibers [J]. Materials Letters, 2020, 261: 127144.

[21] Ehsani M, Hamidon M N, Toudeshki A, et al. $CO_2$ gas sensing properties of screen-printed $La_2O_3/SnO_2$ thick film [J]. IEEE Sensors Journal, 2016, 16(18): 6839-6845.

[22] Amarnath M, Gurunathan K. Highly selective $CO_2$ gas sensor using stabilized NiO-$In_2O_3$ nanospheres coated reduced graphene oxide sensing electrodes at room temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157584.

[23] Gauthier M, Chamberland A. Solid-State Detectors for the Potentio-metric Determination of Gaseous Oxides [J]. Journal of the Electro- chemical Society, 1977, 124(10): 1579-1583.

[24] 张春萍. 微型 $CO_2$ 气体传感器的研制 [D]. 吉林: 吉林大学, 2007.

[25] Ohtomo T, Mizuno F, Hayashi A, et al. Electrical and electrochemical properties of $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ glass-ceramic electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1-2): 715-718.

[26] Wang L, Zhou H, Liu K, et al. A $CO_2$ gas sensor based upon composite Nasicon/Sr-β-$Al_2O_3$ bielectrolyte [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27-32): 1662-1665.

[27] Aono H, Itagaki Y, Sadaoka Y. $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$-based $CO_2$ gas sensor with heat-treated mixture of $Li_2CO_3$ and $Nd_2O_3$ as an auxiliary electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(2): 406-414.

[28] Sadaoka Y. NASICON based $CO_2$ gas sensor with an auxiliary electrode composed of $LiCO_3$-metal oxide mixtures [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 121(1): 194-199.

[29] Lee H K, Choi N J, Moon S E, et al. A solid electrolyte potentiometric $CO_2$ gas sensor composed of lithium phosphate as both the reference and the solid electrolyte materials [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(6): 938-941.

[30] Jeong C, Song H G, Chang D R, et al. Fabrication of the planar-type $CO_2$ gas sensor using an evaporated $Li_3PO_4$ film and its sensing characteristics [J]. Metals and Materials International, 2009, 15(1): 101-105.

[31] Lee J, Choi N J, Lee H K, et al. Low power consumption solid electrochemical-type micro $CO_2$ gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 248: 957-960.

[32] Zhang M, Chen H L, Wang H R. Improved sensing properties of $CO_2$ gas sensor based on $Li_3PO_4-Li_2SiO_3$ thin film compared with $Li_3PO_4$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 106(5): B167.

[33] Kodu M, Avarmaa T, Mändar H, et al. Structure-Dependent $CO_2$ Gas Sensitivity of $La_2O_2CO_3$ Thin Films [J]. Journal of Sensors, 2017: 1-6.

[34] Berouaken M, Talbi L, Alkama R, et al. Quartz Crystal Microbalance Coated with Vanadium Oxide Thin Film for $CO_2$ Gas Sensor at Room Temperature [J]. Arabian Journal for Science & Engineering (Springer Science & Business Media BV), 2018, 43(11): 5957-5963.

[35] Ma N, Ide S, Suematsu K, et al. Novel solid electrolyte $CO_2$ gas sensors based on c-axis-oriented Y-doped $La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$ [J]. ACS applied materials and interfaces, 2020, 12(19): 21515-21520.

[36] Yoon J, Hunter G, Akbar S, et al. Interface reaction and its effect on the performance of a $CO_2$ gas sensor based on $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ electrolyte and $Li_2CO_3$ sensing electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 182: 95-103.

[37] Sun G, Wang H, Li P, et al. Response characteristics of a potentiometric $CO_2$ gas sensor based on $Li_3PO_4$ solid electrolyte using Au film as the electrodes [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(12): 124505.

[38] Varfolomeev A E, Vasiliev A A, Zaretskiy N, et al. $CO_2$ gas sensor based on MIS structure with $LaF_3$ layer [J]. Procedia Engineering, 2014, 87: 1047-1050.

[39] 裴 昱. 带恒温低湿控制功能的红外 $CO_2$ 气体传感器系统研究 [D]. 江苏: 南京信息工程大学, 2021.

[40] Tan Q, Tang L, Yang M, et al. Three-gas detection system with IR optical sensor based on NDIR technology [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2015, 74: 103-108.

[41] Al-Saymari F A, Craig A P, Noori Y J, et al. Electroluminescence enhancement in mid-infrared InAsSb resonant cavity light emitting diodes for $CO_2$ detection [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(17): 171103.

[42] Vafaei M, Amini A, Siadatan A. Breakthrough in $CO_2$ measurement with a chamberless NDIR optical gas sensor [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2019, 69(5): 2258-2268.

[43] Chocarro-Ruiz B, Pérez-Carvajal J, Avci C, et al. A $CO_2$ optical sensor based on self-assembled metal-organic framework nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(27), 13171-13177.

[44] Aguayo-López M, Capitán-Vallvey L, Fernández-Ramos M. Optical sensor for carbon dioxide gas determination, characterization and improvements [J]. Talanta, 2014, 126: 196-201.

[45] Wang J, Wen Z, Yang B, et al. Optical carbon dioxide sensor based on fluorescent capillary array [J]. Results in Physics, 2017, 7: 323-326.

[46] Starecki F, Charpentier F, Doualan J L, et al. Mid-IR optical sensor for $CO_2$ detection based on fluorescence absorbance of $Dy^{3+}$: $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$ fibers [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207: 518-525.