文章编号:1007 - 4252(2023)03 - 0003 - 141 DOI:10.20027/j.gncq.2023.0027

介孔金属氧化物半导体 NO_x 气体传感器研究进展

郭元元,蒋楚宁,郑晓虹*
(上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 201418)

摘要:由氮氧化物引起的环境污染一直是一个非常严峻的问题,我们需要利用气体传感器对氮氧化物进行检测以便预防和解决污染问题。金属氧化物半导体式气体传感器受到科研学者的广泛关注。大量实验数据表明,制备具有介孔结构的半导体材料,将会提升传感器在工作温度、气体检测限、稳定性和选择性等方面的性能。本文将从响应机理、性能参数和影响因素方面对金属氧化物半导体式气体传感器进行简要介绍并具体综述了具有介孔结构的钨基、锌基和锡基 NO_x 气体传感器的研究现状。

关键词:金属氧化物半导体;气体传感器;氮氧化物;介孔结构;气敏性能
中图分类号:TP212.2 **文献标志码**:A

Research Progress of Mesoporous Metal Oxide Semiconductor NO_x Gas Sensors

GUO Yuan-Yuan[1], JIANG Chu-Ning[2], ZHENG Xiao-Hong[1,*]
(1. School of Materials science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;
2. School of Materials science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Environmental pollution caused by nitrogen oxides has always been a very serious problem, we need to use gas sensors to detect nitrogen oxides in order to prevent and solve pollution problems. Metal oxide semiconductor gas sensor has been widely concerned by researchers. A large number of experimental data show that the preparation of semiconductor materials with mesoporous structure will improve the performance of the sensor in the aspects of operating temperature, gas detection limit, stability and selectivity. In this paper, the response mechanism, performance parameters and influencing factors of metal oxide semiconductor gas sensors are briefly introduced and the research status of tungsten, zinc and tin based NO_x gas sensors with mesoporous structure is specifically reviewed.

收稿日期:2023-05-18; **修订日期**:2023-06-08
基金项目:2022 宁东能源化工基地重点支持领域科技项目,NO_2-NH_3电化学片式气体传感器芯片的研究与中试开发,项目编号 2022NDKJ0001.
作者简介:郭元元(1999-),女,硕士研究生,研究方向为半导体气敏传感器。E-mail:1693212870@ qq.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: Metal oxide semiconductor; Gas sensor; Nitrogen oxide; Mesoporous structure; Gas-sensitive property

0 引言

随着工农业的发展,环境中有害气体的含量越来越高,氮氧化物(NO_x)是其中一种极具危害性的气体。研究表明,NO_x在环境中会引发酸雨并形成城市中的光化学烟雾,同时,二氧化氮气体的接触上限是 38 mg/m^3[1],当人体长期暴露在超过极限浓度的 NO_x环境中时会引发多种健康问题,并增加人们呼吸道疾病的发病率。环境中 NO_x的排放途径主要是硝酸工厂工业化石燃料的废气排放以及汽车燃烧燃料的尾气排放,而在减少氮氧化物的排放过程中,对于氮氧化物气体浓度的检测是必不可少的一步[2]。目前氮氧化物的检测技术有差分光学吸收光谱法、激光诱导荧光法、光腔衰荡光谱法、分光光度法、离子色谱法、传感器法、荧光光谱法和化学发光法。其中传感器法以应用广泛、便于携带和价格低廉等优点广泛被应用于生活和工业生产中氮氧化物的检测[3]。此方法所使用的传感器是采集所需信息的源头,起着“翻译者”的作用,是不同系统之间信息交流的“桥梁”。如图 1 所示,传感器的组成一般包括敏感元件、转换元件、变换电路和辅助电源四部分[4]。

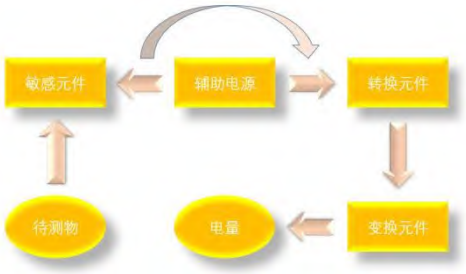

图 1 传感器系统组成部分

Fig. 1 Components of the sensor system

气体传感器按反应原理可以分为电化学式、催化燃烧式、热导式、红外吸收式、固体电解质式和金属氧化物半导体式,而金属氧化物半导体(MOS)式传感器是气体传感器中研究较多的一类[5]。氧化物基传感器的性能从材料自身方面来说一般主要是由传感器材料的形貌和结构来决定的,金属氧化物半导体材料的化学组成、材料形态和粒子结构是影响气体传感器灵敏度的重要因素。近年来,通过对气敏材料纳米结构尺寸的改变来提升材料的气敏性成为研究热点,而对气敏材料纳米结构尺寸改变的采用的措施有:引入外来元素、利用贵金属修饰和使用混合复合材料等。而在工业生产中,可应用的纳米结构材料应具备在经过系列工艺生产后仍具有纳米结构特征的特性。介孔材料可以满足这种需求。介孔材料是孔径尺寸在 2-50 nm 之间的材料,与其他纳米结构材料相比,介孔结构金属氧化物具有更好的孔隙结构、规则的孔径阵列以及较大的比表面积[6],这样更有利于目标气体在材料中的扩散[7]。

在对气体传感器性能方面进行研究时,首先要了解评估气体传感器性能的参数。评估气体传感器性能的重要参数有灵敏度、选择性、检测限、重复性、稳定性和响应恢复时间等。其中,灵敏度是指检测气体浓度的变化对传感器电化学信号的影响程度[3,4],是衡量传感器性能的首要指标,提高传感器灵敏度可以降低目标气体的检测下限,一般采用增大材料的比表面积来提高传感器灵敏度;气体传感器的选择性是指传感器在混合的气体中表现出对目标气体的高度识别。目前,提高传感器性能的方法有化学改性和物理改性,物理改性包括对气敏材料的表面结构和形态进行改变,提高气体与传感层的接触率;化学改性包括使用催化剂、对气敏材料纯物质进行复合掺杂和对材料进行表面修饰使其功能化。传感器对目标气体的低选择性要求我们寻找能降低敏感材料与气体之间反应活化能的催化剂例如贵金属,贵金属的催化可以提高目标气体与传感层的反应速率从而提高传感器对气体的选择性[8]。此外,还有一些其他的参数也对传感器的性能产生影响,例如工作温度、晶体缺陷以及暴露在外的敏感材料的晶体面等。晶体缺陷与氧空位的浓度密切相关,敏感材料暴露出的晶面会对传感器的传感性能产生影响,暴露出的晶面为低密度晶面时,会更有利于材料的表面吸附。通过对这些参数的调整可以有效的提高传感器性能,因此,确定影响传感器性能的关键因素也是十分重要的。研究者提出,影响传感器性能的关键因素有 MOS 表面与目标气体分子之间的接触反应,这一反应与 MOS 材料的化学性质相

关联,可以通过引用外来物质对材料的化学性质进行改性提高。目标气体分子进入 MOS 材料内部的实际接触率也影响着传感器性能,当目标气体不能完全进入材料内部与其相互作用时,就会降低传感器响应,这一功能由气体的扩散深度决定,而气体的扩散深度受敏感材料的孔径大小影响。经过对影响气体传感器因素的讨论,我们可以通过优化这些功能或者调整参数来提高传感器性能[9],而使用正确的敏感材料是实现氮氧化物传感器高灵敏度、快速响应和恢复时间、长期稳定性和可重复性的关键[10]。本文将对传感器的响应机理、影响传感器的内因及外因以及介孔金属氧化物半导体(MOS)式 NO_x 气体传感器研究进展进行简要介绍。

1　半导体金属氧化物传感器工作原理

MOS 气体传感器具有将目标气体接触敏感材料时引起的电阻变化转换成电信号的作用,而在解释传感器机理时所用到的氧吸附模型对这种电信号的转换作出了解释[11]。

MOS 气体传感器检测目标气体的过程可以分为两个阶段:第一阶段是 MOS 材料暴露在高温和还原性气体环境中,此时,氧气分子占据高掺杂半导体敏感材料上的氧空位形成氧负离子,导带中的电子被消耗形成电子损耗层,电子损耗层在材料表面建立势垒[12],电信号值变化最大;第二阶段是传感器与目标气体接触,此时气体分子和材料表面的氧负离子发生反应释放电子,使得半导体材料的氧空位重新形成,电子损耗层消失,电信号值恢复。如图 2 所示,展示了氧气分子和目标气体分子在半导体材料表面的变化过程[11]。

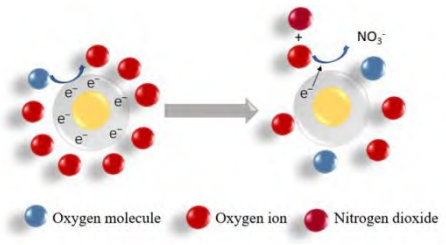

图 2　半导体材料对 NO_2 的气敏响应机理图

Fig. 2 Gas-sensitive response mechanism diagram of semiconductor material to NO_2

在高温环境中,半导体材料的晶体中会产生许多缺陷,这些晶体缺陷给氧气分子提供大量的活性位点促使吸附在金属氧化物表面上的氧气分子从材料中得到电子变成吸附氧。通常情况下,MOS 传感器材料表面氧的形式状态完全取决于传感器的工作温度,而表面氧的形态随温度的变化过程如下式(式(2-1)(2-2)(2-3)(2-4))所示[13]。

$$O_{2(gas)} \leftrightarrow O_{2(ads)} \quad (2-1)$$

$$O_{2(gas)} + e^- \leftrightarrow O^-_{2(ads)} \ (<100℃) \quad (2-2)$$

$$O^-_{2(gas)} + e^- \leftrightarrow 2O^-_{(ads)} \ (100-300℃) \quad (2-3)$$

$$2O^-_{(ads)} + e^- \leftrightarrow O^{2-}_{(ads)} \ (>300℃) \quad (2-4)$$

对于 n 型和 p 型半导体而言,其对于目标气体的响应过程是不同的。n 型半导体的主要载流子为电子,而 p 型半导体的主要载流子为空穴。当 n 型半导体处于空气中时,空气中的氧分子从材料导带中夺得电子进而形成吸附氧,使得电子数量减少形成电子耗尽层,材料导电性变差,直接表现为材料的电阻值增大。以 n 型半导体 SnO_2[14] 为例,当其暴露在氧化性气体(例如 NO_2)中时,NO_2 会与吸附氧发生氧化还原反应夺得电子,电阻进一步增大,该类材料在还原性气体中对应的响应过程与上述过程相反。此时传感器对气体的响应定义为 $S = R_a$(材料在空气中的阻值)/R_g(材料在待测材料中的阻值)[15]。当 p 型半导体处于空气中时,空气中的氧分子从 p 型半导体的导带中夺得电子,材料中的电子减少,暴露的空穴含量增加,形成空穴累积层,材料导电性增强具体表现为材料的电阻值降低。以 p 型半导体 NiO[16] 为例,当 NiO 处于氧化性气体(例如 NO_2)中时,由于 NO_2 的强氧化性和亲电性,NO_2 与吸附氧发生反应,并从材料中继续夺得电子,空穴堆积层也随之增厚,最终表现为电阻进一步减小,该类材料在还原性气体中所对应的响应过程与上述过程相反。这时传感器对气体的响应定义为 $S = R_g/R_a$。传感器在对目标气体 NO_2 的响应过程中会发生以下传感反应(式(2-5)(2-6))[17]。

$$NO_{2(gas)} + e^-_{(surface)} \rightarrow NO^-_{2(adsorbed)} \quad (2-5)$$

$$NO^-_{2(gas)} + O^{2-}_{(ads)} + 2e^-_{(surface)} \rightarrow NO^-_{2(adsorbed)} + 2O^-_{(ads)} \quad (2-6)$$

3　材料外因对传感器性能的影响

研究表明,环境温湿度[18] 和基线漂移[19] 是对 MOS 气体传感器气敏性能影响较大的因素。研究

者猜测,MOS 气体传感器的长期漂移很大可能是产生于氧气在材料表面的扩散过程,而传感器周围环境温度的不恒定可能是造成这种现象的原因之一[20]。MOS 气体传感器的传感机制表明,传感器在工作过程中,其材料表面的吸附氧和扩散氧会在一定条件下达到平衡,此时,环境中氧浓度的改变会促使新加入的吸附氧或解吸氧原子分别代替扩散到本体或从本体表面离开的氧原子。当环境温度发生变化时,目标气体分子的体积密度和移动平均速度会同时发生变化并且两者的变化方向相反,这样会导致传感器工作环境中的单位面积内有大量气体分子撞击本体表面,在此过程中,气体的分子通量用下式(式(3-1))表示:

$$F = N_A/(2\pi MRT_A)^{1/2} \quad (3-1)$$

式中 N_A 是阿伏伽德罗数;T_A 是环境温度;M 是气体分子的质量;R 是气体常数。

式(3-1)表明,撞击本体表面的目标气体分子通量会随着环境温度的增加而减少。由此得知,T_A 发生变化后,MOS 材料本体与气相之间会在建立新的平衡后产生新的氧空位,最终导致材料的电导发生变化[18]。

研究发现,环境湿度对 MOS 气体传感器灵敏度也产生影响。当传感器的工作环境湿度较高时,水分子会结合在传感器传感区域并覆盖其表面,致使传感表面面积减少,导致目标气体与金属氧化物薄层间的化学吸附活性位点减少进而导致气体传感器产生响应漂移[18]。

空气中的水蒸气量通常用环境的相对湿度和绝对湿度来估计。相对湿度(RH)是指在同一温度下空气中的水蒸气压与饱和蒸气压的比率。绝对湿度是指空气中不受温度影响的水蒸气浓度,绝对湿度的单位为 g/m^3。环境中氧分子有几种不同的存在形式,分别是 O^{2-}、O^- 和 O^{-2},而氧分子处于哪种形式与 MOS 敏感材料的表面吸附性相关联。MOS 材料处于空气中时,空气中氧分子充当受体从材料中吸收电子。当 MOS 气体传感器暴露在目标气体中时,目标气体分子与氧负离子发生反应释放出或者进一步吸收电子来调节传感器电化学信号的变化。当 MOS 气体传感器在空气中工作时,空气中的水分子会吸附在传感器表面发生如下式(式(3-2))反应:

$$H_2O + 2M_m + O_{ad}^- = 2(M_m^+ - OH) + e^- + S \quad (3-2)$$

式中,M 为金属氧化物中的金属元素;M_m 为 M 在曲面上的位置;O_{ad}^- 为离子吸附氧;e^- 是一个电子;M_m^+-OH 为末端羟基;S 为化学吸附氧的表面位点。

上式表明,水分子的化学吸附可以直接改变 MOS 气体传感器在潮湿环境下的基线电阻和传感器对目标气体的响应效果,从而影响传感器检测精度。

此外,大多数传感器在发展过程中会出现漂移和老化现象,这样会导致传感器在对目标分析物进行检测时出现误差从而影响传感器性能[21]。传感器漂移一般在传感器的基线电阻和气体响应的缓慢变化中产生,这种现象不同程度地影响着阵列内的不同气体传感器。因此,传感器漂移将不是简单的模仿气体浓度的变化而是直接导致传感器阵列对气体的辨识度降低。MOS 气体传感器在工作过程中有向越来越高的基线电阻 R 和减小气体诱导电阻变化 ΔR 的漂移趋势,在此过程中,比率 ΔR/R 会随着时间的推移趋于近似恒定。研究者认为,上述的这种变化是源于金属氧化物内部热生成大量氧空位,而这种金属氧化物通常是没有掺杂化学价不同于其晶格内部核心技术离子的外来杂质的 n 型半导体材料,所谓热生成的氧空位通常产生于材料高温制备过程中对冷却这一步骤进行淬火的过程中。此外,MOS 材料是非平衡实体,作为热供体会倾向于向较低密度缓慢松弛,这样会导致 MOS 材料逐渐向较低基准电导率漂移并且降低材料表面局部负氧离子的吸附能力,限制了传感器对气体的响应[22]。

4 材料内因对传感器性能的影响

研究表明,晶粒尺寸[23]、晶界控制理论及物理化学吸附[24]、异质结构[9]和纳米结构[25,26]均是影响 MOS 气体传感器性能的内在因素。

4.1 晶粒尺寸

当 MOS 材料的晶粒尺寸比材料表面化学吸附氧形成的空间电荷深度小时,减小气敏材料的晶粒尺寸会明显提高传感器的灵敏度。此外,提高传感器的灵敏度还可以通过改变 MOS 材料传感层或覆盖层的孔隙结构(例如管状)或者制备纳米级材料的方法实现[23]。

4.2 晶界控制理论

晶界控制理论是指空气中的氧分子会吸附在

MOS 材料表面,当材料暴露在目标气体环境时,氧分子从材料的晶体颗粒中获得电子形成氧离子,而颗粒的孔隙率影响着氧分子在颗粒上的扩散情况进而影响氧分子获得电子的能力。材料中的电子与氧分子结合后,材料会在低电子密度情况下形成电子损耗层,并且材料晶粒间产生势垒阻碍晶粒间的电子传递[24]。事实上,材料的孔隙率越大,这种晶粒间传递电子的阻碍越强,越有利于提高传感器性能。

4.3　物理化学吸附

物理吸附是指发生在目标气体与传感器之间,由范德华力和极化相互作用引起的吸附现象。由于被吸附分子与传感器表面的结合作用较弱和吸附热较低,使得物理吸附发生速度较快,对气体传感器性能产生可逆影响。化学吸附与气体分子和传感器表面载离子的交换及结合相关。当基于 MOS 气体传感器的费米能级高于目标气体分子的最低空轨道时,电子会从敏感材料运输到气体分子中与其结合;相反,当 MOS 气体传感器的费米能级低于目标气体分子的最低空轨道时,在传感器工作时使用的吸附剂会给敏感材料提供电子,这种电荷迁移的现象会引起能带弯曲,而通过调节敏感材料中费米能级的位置可以提高传感器材料表面的电导率进而提升传感器的响应[24]。

4.4　异质结

异质结产生于两种不同的半导体材料制备成的一块单晶中。MOS 敏感材料的异质结包括 n-n 异质结、n-p 异质结、p-p 异质结和肖特基结几种类型。通常具有异质结构的 MOS 传感器工作时一般会涉及两个或两个以上的传感机制,这些传感机制之间可以产生协同作用从而提高传感器的气敏性能。具有异质结构的敏感材料相较于传统敏感材料在传感器工作过程中具有增强催化反应、调节电荷运输和提供更多的活性吸附位点的功能。半导体材料异质结构上的电荷运输情况取决于不同分量的费米能级。为了保持平衡,材料中的载流子从费米能级高的一侧转移到低的一侧从而使得异质层界面形成载流子损耗层,当传感器暴露在目标气体中时,载流子浓度发生变化造成势垒升高进而放大检测信号表现出响应。此外,具有异质结构的敏感材料的制备方法不同会使得敏感材料与电极之间的连接方式不同从而制备出不同类型的传感器器件[9]。

4.5　纳米结构

纳米结构材料包括具有纳米尺度(1-100 nm)的外部尺寸结构材料或具有纳米尺度的内部尺寸或表面尺寸结构材料。纳米结构材料的表面原子总是具有更高的能量,具有很强的分子吸引力,并且比内部原子更容易与吸附的物质结合,这些优点有利于传感应用[26]。

相比于零、一维材料,二维层状材料具有更大的比表面积,使得二维层状材料的表面存在大量的活性位点,是气体传感器良好的敏感材料[27]。而三维有序介孔材料被认为是气体传感器的更有吸引力的敏感材料,三维有序介孔材料中的结构由一个骨架组成,骨架周围紧密排列着均匀的介孔,这些孔相互连接,有利于气体传递。同时,三维有序介孔材料具有较高的孔隙率,因此,相互连接的介孔不仅为气体传递提供了可达的途径,而且在整个传感层内提供了更多的反应位点[28]。

此外,与微孔材料(孔径≤2 nm)相比,介孔结构中的空隙足够大,可以容纳各种官能团,它们的介孔网络十分有利于大分子的通过,非常适用于各种环境应用[29],而介孔材料在纳米结构尺寸、比表面积以及孔内特定的气体扩散现象方面也表现出更好的性能。具有介孔的材料在气敏方面具有特殊的优势,结合了高气体可及性和大比表面积的优点,而在这种尺寸范围内,气体扩散率与孔径大小密切相关,使其可以用于制造气体选择性传感器。

敏感材料的纳米结构尺寸在半导体电阻传感器中起着重要的作用。对于没有固定孔隙的传统颗粒状材料,材料的纳米结构尺寸一般指的是晶粒尺寸或晶体尺寸;而对于有序的介孔材料,结构尺寸指的是相邻孔之间的距离,即孔壁厚度。在大多数常见的半导体气体传感器中,一般用电子耗尽层的形成来描述传感机制的模型,电子损耗层的厚度通常为几纳米,因此,当介孔材料的晶粒尺寸或孔壁厚度位于几纳米区域即不超过损耗层厚度的大约两倍时,可以获得最佳传感结果。此外,随着晶粒尺寸的减小,传感器灵敏度的增加主要归因于晶粒尺寸效应,而不是敏感材料比表面积的差异。其次,敏感材料的孔径、孔隙几何形状和比表面积会对目标气体在传感器中的滞留时间产生强烈影响,影响传感器的

响应恢复时间,同时,有序孔隙度对传感器的重复性也非常有利[30]。

由上述可知,制备具有介孔结构的纳米级 MOS 气体传感器材料可以提高传感器的气敏性。纳米级 MOS 材料作为传感器材料的优势得到广泛研究者的证明,而纳米级 MOS 材料的制备方法有湿化学法[31-33]、微波或激光辅助湿化学法[34,35]和物理气相沉积法[36]等。纳米级传感器开始进行工作时,会相对容易获得高灵敏度,但在高温下长期工作时,其纳米结构易被破坏,因此稳定敏感材料的纳米结构即限制纳米颗粒的晶粒生长或聚集的研究对传感器实际应用至关重要[23]。

5 介孔金属氧化物半导体 NO_x 气体传感器研究进展

5.1 WO_3 基 NO_x 气体传感器

WO_3 是金属氧化物半导体材料中一种典型的 n 型半导体,对 NO_x、H_2、NH_3 等气体均有良好的响应,是探测有害气体的敏感材料之一。其中,WO_3 对 NO_x 气体表现出优异的选择性。

Kukkola 等人[37]通过阳极氧化法在 NaF 电解质中合成了纳米氧化钨,再通过水渗透孔隙形成介孔颗粒(如图 3a)。纳米介孔氧化钨对 2.5 mg/m^3 的 NO 表现较好的响应,但在 Ar 和空气缓冲器中对不同浓度的 NO 表现出相反的传感效应(如图 3b)。Pham 等人[38]通过水热法合成了直径可以控制的纳米氧化钨棒束,并在水热过程中加入一定量的表面活性剂使其形成介孔结构。通过对材料的 SEM 表征可以在氧化钨纳米棒束上观察到孔径平均为 20 nm 的纳米介孔棒束(如图 3c)。结果表明,纳米介孔氧化钨棒束对 NO_2 表现出良好的选择性(如图 3d),其中,在相同实验条件下使用了 2g 表面活性剂的传感器在 250℃下对 4.8 mg/m^3 的 NO_2 表现出 $R_a/R_g=42.09$ 的最大响应。Wang 等人[39]通过水热路线但加入了结构诱导剂和甘油来优化 WO_3 颗粒合成了包含丰富介孔结构的层状 WO_3 纳米板(如图 3e)。图 3f 分别为原始 WO_3 和层状 WO_3 在不同温度下对 NO_2 的响应。NO_2 在传感器中的传感机理(如图 3g)表明层状 WO_3 气敏性的提高可能是敏感材料的层状介孔结构提高了敏感材料的比表面积,进而提供了更多的活性位点,增强了传感器的气敏性。

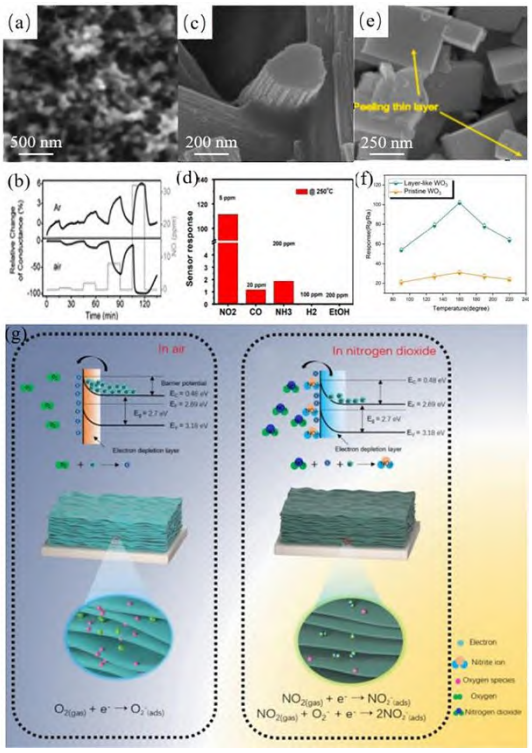

图 3 (a) 纳米介孔氧化钨 SEM 图像[37];(b) 传感器在 200℃ 下对 Ar/空气缓冲液中 NO (0.6,2.5,9.9,39.7 mg/m^3) 的响应图像[37];(c) 纳米介孔氧化钨纳米棒束 SEM 图像[38];(d) 250℃下测量的不同气体的传感器响应图像[38];(e) 层状介孔 WO_3 纳米片[39];(f) 原始 WO_3 和层状 WO_3 在不同温度下对 NO_2 的响应图像[39];(g) 基于类层 WO_3 传感材料的 NO_2 传感器传感机理[39]

Fig. 3 (a) SEM image of mesoporous tungsten oxide[37]; (b) Image of sensor response to NO (0.6,2.5,9.9,39.7 mg/m^3) in Ar/ air buffer at 200℃[37]; (c) SEM image of mesoporous tungsten oxide nanorods bundle[38]; (d) Sensor response images of different gases measured at 250℃[38]; (e) Lamellar mesoporous WO_3 nanosheets[39]; (f) Images of the response of raw WO_3 and layered WO_3 to NO_2 at different temperatures[39]; (g) Sensing mechanism of NO_2 Sensor based on Layered WO_3 Sensing material[39]

上述表明,传感器灵敏度的提高可能是由于介孔 WO_3 具有良好的孔状结构和较大的比表面积,介孔材料为目标气体提供了更多的附着点,进而提升了传感器的响应。我们可以通过简单直接的实验方法制造出具有良好介孔结构的 WO_3 纳米材料来提升传感器性能。但是当敏感材料的纳米结构对气体

响应的影响不够理想时,还可以通过加入其它物质来改变材料的纳米结构形状使其呈现出更加均匀的介孔结构来增加材料的活性位点改善传感器的性能。

Zhang 等人[40]采用了静电纺丝技术在前驱体中结合有机物聚乙烯基吡罗烷酮来制备介孔纳米 WO_3 纤维(如图 4a),并在制备过程中通过控制加热速率来调节 WO_3 的孔隙率和氧空位数量。结果表明,升温速率为 10 ℃/min 的 WO_3 纳米纤维(WO_3-10)在 90℃时对 5.7 mg/m^3 NO_2 的响应最高,响应值 R_a/R_g = 101.3(如图 4b)。Zheng 等人[41]制备了三种的不同 WO_3 纳米结构(WO_3 纳米颗粒、WO_3 纳米片和介孔 WO_3)的超离子导体电解质和传感电极,并进行了气敏性能研究。如图(如图 4c)为介孔 WO_3 的 TEM 图像,可以看出,介孔 WO_3 上出现直径为 7.5 nm 的均匀蜂窝孔。如图 4d 为三种材料在各自最佳工作温度下的工作曲线,其中介孔 WO_3 在 100℃工作温度下具有最高的灵敏度 3.1,这可能是由于介孔 WO_3 具有稳定介孔的独特结构特性和较大的表面积,可以提高对 NO_2 的灵敏度。Sun 等人[42]以 KIA-6 介孔 SiO_2 为模板、磷钨酸为前驱体采用水热法制备了介孔 WO_3(mWO_3),并在此基础上添加了不同量的 ZnO 制备了具有 n-n 异质结的复合材料(TEM 图像如图 4e)。样品的气敏测试结果表明(如图 4f),当添加 ZnO 的质量分数为 5 wt% 时,复合材料(mWO_3/5%ZnO)对 1.9 μg/m^3 NO_2 的气敏响应最高为 R_a/R_g = 167.8 是原始 WO_3 响应值的 10.7 倍,同时表现出较好的稳定性。传感器响应值的大幅度提高一方面可能是由于介孔结构提供了更多的吸附面积,另一方面是形成的 n-n 异质结有利于气体的吸附。

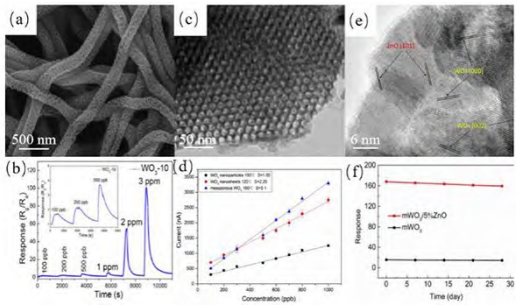

图 4　(a) 介孔纳米纤维 WO_3 的 SEM 图像[40];(b) 基于 WO_3-10 纳米纤维的传感器在 90℃对不同 NO_2 浓度的响应时间曲线图像[40];(c) 介孔 WO_3 的 TEM 图像[41];(d) 三种 WO_3 纳米结构材料在各自的最佳工作温度下的工作曲线[41];(e)介孔 WO_3/5%ZnO 的 TEM 图像[42];(f) mWO_3 和 mWO_3/5%ZnO 在 150℃下对 1.9 μg/m^3 NO_2 近一个月的稳定性响应图像[42]

Fig. 4 (a) SEM image of mesoporous nanofiber WO_3[40]; (b) Image of response time curve of sensor based on WO_3-10 nanofiber to different NO_2 concentrations at 90℃[40]; (c) TEM image of mesoporous WO_3[41]; (d) Working curves of three WO_3 nanostructured materials at their respective optimum operating temperatures[41]; (e) TEM image of mesoporous WO_3/5% ZnO[42]; (f) Image of stability response of mWO_3 and mWO_3/5% ZnO to 1.9μg /m^3 NO_2 at 150℃ for nearly one month[42]

5.2　ZnO 基 NO_x 气体传感器

ZnO 对于检测有害气体 NO_x 有着较好的灵敏度和选择性,而且纳米级 ZnO 的晶粒尺寸、微观形貌和结构不同程度影响着 ZnO 的传感性能,因此不同纳米介孔结构的 ZnO 被广泛研究。下面将对此进行综述。

Nundy 等人[43]采用水热法合成了碳酸氧化锌前驱体,在真空煅烧条件下制备了更为立体的三维介孔氧化锌微球(如图 5a),而图 5b 显示了真空煅烧样品在不同温度下对不同浓度 NO_x 的气体响应特性,估计了样品对气体浓度的检测下限约为 1.9 mg/m^3,最佳工作温度在 100℃。实验表明,样品的响应值 R_a/R_g 最高可达 43,响应时间减少了 20s,恢复时间几乎不变。Liu 等人[44]采用化学沉积法制备了介孔氧化铜/氧化锌复合材料(CZC)传感器,样品表面可以看到有序的介孔结构(样品 TEM 图像如图 5c),表现较高的表面积。实验表明,制备的 CZC 传感器在室温下对约为 190 mg/m^3 的 NO_x 气体的响应最高,最高值为 R_a/R_g = 11.73(如图 5d),响应时间是 11.5s。Hu 等人[45]通过溶液煅烧法和水热法合成了 N 掺杂的氧化锌(NCZ)纳米复合材料,NCZ(120)-300 复合材料经 120℃水热及 300℃退火 1h 后最终呈现介孔纳米板结构(如图 5e)。制备的 NCZ 材料在恰当的白光强度下可以提高对 5.7 mg/m^3 NO_2 的响应。此外,将材料中的 ZnO 纳米颗粒转化为介孔 ZnO 纳米颗粒时,可使材料在室温下对5.7 mg/m^3 NO_2 有较好的选择性且响应值达到 R_a/R_g = 28.21(如图 5f)。

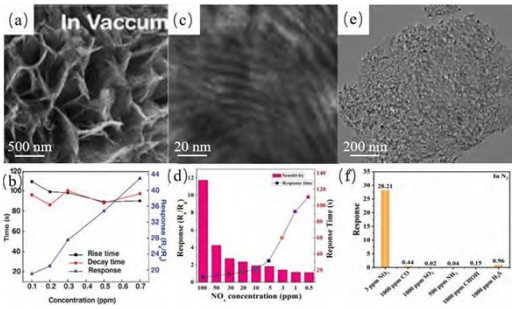

图 5 （a）三维介孔氧化锌微球的 SEM 图像[43]；(b) 真空焙烧样品在 100℃时对不同 NO_x 浓度的气体响应，以及上升和恢复时间图像[43]；(c) 氧化铜/氧化锌复合材料的 TEM 图像[44]；(d)室温下 CZC 气体传感器对不同 NO_x 浓度的响应及响应时间曲线图像[44]；(e) NCZ(120)-300 复合材料的 TEM 图像[45]；(f) NCZ(120)-300 对不同 NO_x 浓度的气体响应图像[45]

Fig. 5 (a) SEM image of three-dimensional mesoporous zinc oxide microspheres[43]; (b) Images of gas responses of vacuum roasted samples to different NO_x concentrations at 100℃, as well as rising and recovery times[43]; (c) TEM image of copper oxide/zinc oxide composites[44]; (d) Response of CZC gas sensor to different NO_x concentrations and response time curves at room temperature[44]; (e) TEM image of NCZ(120)-300 composites[45]; (f) Image of gas response of NCZ(120)-300 to different NOx concentrations[45]

通过对 ZnO 材料纳米结构尺寸的改变来提升材料的气敏性成为研究热点，而对纳米级气敏材料采用引入外来元素、利用贵金属修饰和使用混合复合材料等措施改变其尺寸可以使材料的气敏性能显著提高。

Han 等人[46]采用了将三甲基氯硅烷偶联剂添加在用软模板法制得的表面有新型 n-n 组合有序介孔 WO_3/ZnO 的传感器材料后对其进行改性，然后用化学镀法将金属 W 组装在改性后表面煅烧得到有序介孔 WO_3/ZnO(OM-WO_3/ZnO)的复合材料(复合材料 SEM 图像如图 6a)。研究表明，当化学镀时间为 1h 即 WO_3 含量为 1.24%时，传感器对 NO_x 在浓度约为 190 mg/m^{3}时的响应最好，响应可达 R_a/R_g=82.64(如图 6b)。研究者认为，WO_3 的含量可能对复合材料中 n-n 异质结构的形成是有利的，而异质结的形成有利于 NO_x 的吸附，可以提升传感器性能。Liu 等人[47]采用高温原位氧化法在空气中以 ZnO 为基体材料结合 ZnSe 制备了具有介孔 ZnSe/ZnO 异质结的复合材料(SEM 图像如图 6c)。结果表明，如图(如图 6d)所示，在 200℃工作温度条件下，对比原基体敏感材料 ZnO 和 ZnSe，介孔 ZnSe/ZnO 复合材料传感器对 15.2 mg/m^3 NO_2 的响应值为 R_a/R_g=10.42。这种结果的形成可能是由于介孔结构的形成和异质结构中存在着大量的 Se 空位从而产生了更多的活性位点提高了传感器性能。Vishnuraj 等人[48]研制了具有介孔纳米颗粒堆积成的 n-n 型一维 ZnO@In_2O_3 异质结纳米线(如图 6e)，并对其进行气敏性能研究。实验结果表明，ZnO@In_2O_3 接触 NO_2 气体时在材料异质结处发生了局部电子传递，这表明了材料中载流子的重组使得材料的能带结构发生了相当大的变化进而影响了材料的气敏性，实验也对 6.2 μg/m^{3}到 5.7 mg/m^{3}范围内不同浓度 NO_2 的相对响应进行了估计，结果如图 6f 所示。

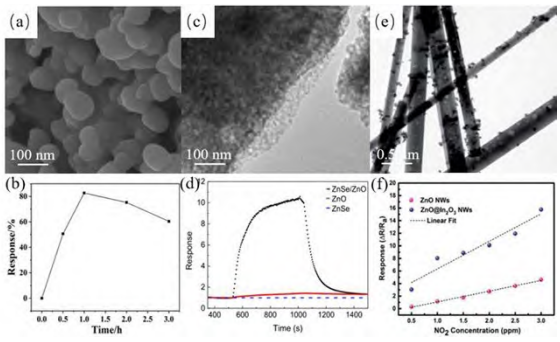

图 6 （a）OM-WO_3/ZnO 的 SEM 图像[46]；(b) 不同化学镀时间 OM-WO_3/ZnO 样品对浓度约为 190 mg/m^{3}的 NO_x 气体的响应曲线图像[46]；(c) ZnSe/ZnO 样品的 SEM 图像[47]；(d) ZnSe-、ZnSe/ZnO-和 ZnO-基传感器在 200℃下对 15.2 mg/m^3 NO_2 的响应比较图像[47]；(e) ZnO@In_2O_3 异质结纳米线的 TEM 图像[48]；(f) ZnO 和 ZnO@In_2O_3 对不同 NO_x 浓度的气体响应曲线图像[48]

Fig. 6 (a) SEM image of OM-WO_3/ZnO[46]; (b) Response curves of OM-WO_3/ZnO samples at different electroless plating times to NO_x gas with a concentration of about 190 mg/m^3[46]; (c) SEM images of ZnSe/ZnO samples[47]; (d) Comparison of the responses of ZnSe-, ZnSe/ZnO- and ZnO-based sensors to 15.2 mg/m^3 NO_2 at 200℃[47]; (e) TEM image of ZnO@In_2O_3 heterojunction nanowires[48]; (f) Gas response curves of ZnO and ZnO@In_2O_3 to different NO_x concentrations[48]

5.3　SnO_2基 NO_x气体传感器

SnO_2是一种重要的 n 型半导体材料,用于检测还原性和氧化性气体,其因具有优良的化学稳定性、高灵敏度和低成本等优点被应用于制备各种纳米结构(纳米线、纳米棒和纳米管等)材料。其中,纳米孔径在 2-50 nm 的 SnO_2材料因具有高的孔隙体积和大的比表面积从而表现出优越的气敏性能被广泛研究。

Zhang 等人[49]通过自组装工艺制备了比表面积为 147.5 m^2/g 的介孔 SnO_2,对比了在空气中被油酸包覆且分别在 300℃(介孔 S-300)和 500℃(介孔 S-500)温度下进一步反应的 SnO_2样品的气敏性能,对照样品在 300℃高压釜条件下反应。通过扫描透射电镜可以看出在 300℃温度条件下反应的样品有良好的介孔结构(如图 7a),此样品在气敏性能测试中对 NO_2气体表现出良好的选择性并在最佳工作温度 300℃下对 19 mg/m^3浓度的 NO_2灵敏度高达 $R_a/R_g=94.3$(如图 7b)。Teng 等人[50]采用静电纺丝法一步合成了 PdO-SnO_2复合纳米管(SPCTs)。复合纳米管是由多个介孔纳米颗粒组成(如图 7c)。SnO_2:PdO 摩尔比为 100:3(3-SPCT)的样品在室温(RT)下对 190 mg/m^3二氧化氮(NO_2)的气体响应较好(如图 7d)。Li 等人[51]以大麻茎为生物模板,采用了一步水热法制备了具有介孔结构的 SnO_2纳米颗粒(如图 7e 所示)。研究表明,对比其他煅烧温度的样品,在煅烧温度为 450℃的以大麻茎为模板制备的样品 BCS-450 对 190 mg/m^3的 NO_2表现出较好的响应,响应值为 $R_a/R_g=35.86$(如图 7f)。出现上述结果的原因可能是样品在进行煅烧时形成了介孔碳结构,材料的比表面积增大,吸附氧的活性位点增多,提高了传感器的响应。

Zhen 等人[52]以杨树枝为模板,采用了将 $SnCl_4\cdot 6H_2O$ 在空气中煅烧的方法制备了介孔 SnO_2敏感材料。实验中,当煅烧温度为 600℃时,样品 SnO_2-600 的粒径较于样品 SnO_2-550 更小(如图 8a)。而当煅烧温度升高时,样品中的电子在传输过程中会产生更多的晶粒势垒有利于提升传感器的响应,所以在 600℃煅烧条件下的样品表现更好的气敏性能。实验表明,样品 SnO_2-600 在 50℃工作温度下对 36.1 mg/m^3 NO_2的响应值高达 $R_a/R_g=3411$,且在 17s 内快速恢复,与样品 SnO_2-550 的温度依赖性

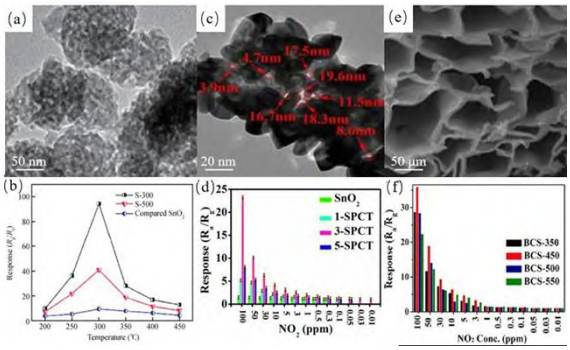

图 7　(a) 介孔 S-300 的 TEM 图像[49];(b) 介孔 S-300、S-500 和 SnO_2传感器在不同工作温度下对浓度约为 19 mg/m^3 NO_x气体的响应图像[49];(c) 3-SPCT 纳米管的 TEM 图像[50];(d) 1-SPCT, 3-SPCT and 5-SPCT 纳米管分别对不同浓度 NO_2的响应图像[50];(e) 样品 BCS-450 的 SEM 图像[51];(f) BCS 传感器对不同浓度 NO_2的响应[51]

Fig. 7 (a) TEM image of mesoporous S-300[49]; (b) Images of the response of mesoporous S-300, S-500 and SnO_2 sensors to NO_x gases with concentrations of approximately 19 mg/m^3 at different operating temperatures [49]; (c) TEM image of 3-SPCT nanotubes[50]; (d) Images of 1-SPCT, 3-SPCT and 5-SPCT nanotubes responding to different concentrations of NO_2[50]; (e) SEM image of sample BCS-450[51]; (f) Response of BCS sensors to different concentrations of NO_2[51]

响应图像如图 8b 所示。Liu 等人[53]采用用水热法先制备出 ZnSe 微球,再经二次水热处理将 SnO_2涂覆在 ZnSe 微球上(如图 8c),制备出了一种新型介孔结构材料 ZnSe/SnO_2。样品制备的传感器以复合材料中 Zn 和 Sn 的不同摩尔比 X 不同命名为 Zn/Sn-X。Zn/Sn-1 传感器相较于原始 SnO_2传感器对 8.7 mg/m^3浓度的 NO_2表现出更好的响应,约为 $R_a/R_g=6.94$(如图 8d)。后者更高的响应可能是由于 ZnSe/SnO_2中异质结的形成,异质结使电子在其空间中进行更好地转移,使得传感器对目标气体更加敏感。同时,电子在 SnO_2壳上积累后,会使更多电离氧吸附在 SnO_2上,进而增强材料的气敏性能(机理图如图 8g)。研究者 Maziarz[54]采用了反应磁控溅射技术分别在硅和氧化铝衬底上沉积由 TiO_2覆盖在 SnO_2上形成的具有介孔结构的薄膜,TiO_2/SnO_2薄膜的截面 SEM 图像如图 8e 所示。研究表明,TiO_2/SnO_2传感器在 150℃工作温度条件下对 7.6 mg/m^3 NO_2气体表现出优异的响应。相较于传统

SnO_2传感器,传感器在 102℃工作温度下的响应增加了 500 倍(如图 8f),这种结果可能是由于 TiO_2层的沉积增加了材料的表面粗糙度,从而增大了气体的吸附面积提升了传感器的性能。

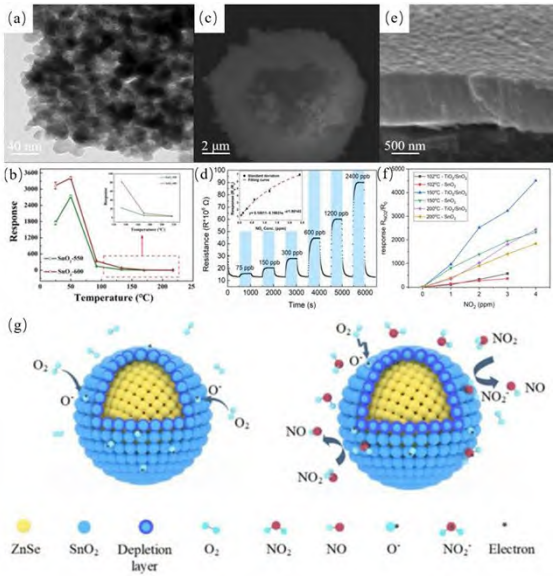

图 8 (a) SnO_2-600 的 TEM 图像[52];(b) SnO_2-550 和 SnO_2-600 传感器对 19 mg/m^3 NO_2的温度依赖性响应图像[52];(c) Zn/Sn-1 样品表面的元素分布图[53];(d) Zn/Sn-1 基传感器在 160℃下从 75 ppb 到 4.6 mg/m^{3}的响应和拟合曲线(插图)图像[53];(e) TiO_2/SnO_2薄膜的截面 SEM 图像[54];(f) TiO_2/SnO_2和纯 SnO_2传感器在不同温度下R_{NO2}/R_0的响应[54];(g) 气敏机理中相应的气体吸附模型示意图[53]

Fig. 8 (a) TEM image of SnO_2-600[52];(b) Images of temperature dependent response of SnO_2-550 and SnO_2-600 sensors to 19 mg/m^3 NO_2[52];(c) Distribution of elements on the surface of Zn/Sn-1 samples[53];(d) Image of the response and fitting curve of the Zn/Sn-1 based sensor from 75 ppb to 4.6 mg/m^3 at 160℃[53];(e) SEM images of TiO_2/SnO_2 thin films[54];(f) R_{NO2}/R_0 responses of TiO_2/SnO_2 and pure SnO_2 sensors at different temperatures[54];(g) Schematic diagram of gas-sensitive mechanism Corresponding gas adsorption model[53]

6 总结与展望

敏感材料的内因和外因同时影响着材料对目标气体的吸附,而纳米级 MOS 敏感材料由于其优越的自身条件能够极大地提升传感器性能受到了学者的广泛研究。当气敏材料的晶粒尺寸足够小时,传感器的灵敏度可以得到显著提升。此外,传感器的灵敏度还可以通过设计敏感材料传感层的特定孔隙结构来提高。介孔金属氧化物半导体材料因其具有良好的比表面积可以为目标气体提供了更多的活性位点被广泛挖掘。但是,在目前的研究中,介孔 MOS 材料较大的缺点是其介孔结构的热稳定性不好以及利用率较低。综合大量文献,未来介孔结构金属氧化物半导体材料的研究可以从以下方面入手:

(1)通过制备具有稳定介孔结构的敏感材料来增加传感器对目标气体的吸附位点、降低传感器的工作温度以及提高敏感材料介孔结构的热稳定性来提升传感器的性能。

(2)有望在制备传感器气敏材料的较为精细的工艺过程中时搭建出不同的介孔结构材料生产线以适用于传感器不同的测试模式。

(3)传感器基线漂移是对传感器响应产生负面影响的因素之一。传感器在实际环境中运行时,空气或天气等因素对传感器工作的负面影响仍无法避免,因此我们迫切需要开发新的检测方法以适应 MOS 气体传感器在实际工作中的测试。

(4)部分应用于氮氧化物的气体传感器具有优异的气敏性能,但是没有一套较为统一的标准指导体系,因此寄希望于制定出标准指导体系,为气体传感器气敏材料的研究提供更为明确的研究方向。

参考文献:

[1]Zhang C, Hong X, Jiang C N, et al. A special gas sensor based on mesoporous WO_3 sensing electrode in medium low temperature for NO_2 detection[J]. Materials Letters, 2022, 306: 130927.

[2]Gao J, Wu H Y, Zhou J, et al. Mesoporous In_2O_3 nanocrystals: synthesis, characterization and NO_x gas sensor at room temperature[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(2): 1306-1311.

[3]李赵翔,王煊军,慕晓刚,等.空气中二氧化氮检测技术的研究进展[J].装备环境工程,2022,19(2):124-131.

[4]罗凤羽.钨基纳米材料的制备及其气敏性能研究[D].上海应用技术大学,2022.DOI:10.27801/d.cnki.gshyy.2022.000112

[5]蒋楚宁, 杨若琳, 吴忠元, 阮宸, 郑晓虹, 张骋. 基于复合金属氧化物的三乙胺气体传感器研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(06): 475-491.

[6] Ariga K, Yamauchi Y, Ji Q M, et al. Research update: Mesoporous sensor nanoarchitectonics[J]. Apl Materials, 2014, 2(3): 030701.

[7] Li S, Cheng M, Liu G N, et al. High-response and low-temperature nitrogen dioxide gas sensor based on gold-loaded mesoporous indium trioxide[J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 524: 368-378.

[8] Wusiman M, Taghipour F. Methods and mechanisms of gas sensor selectivity[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2022, 47(3): 416-435.

[9] Liu L, Wang Y, Liu Y, et al. Heteronanostructural metal oxide-based gas microsensors[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2022, 8(1): 85.

[10] Zhang C, Jiang C N, Zheng X H, et al. Medium-Low-Temperature NO_2 Sensor Based on YSZ Solid Electrolyte and Mesoporous WO_3 Sensing Electrode for Detection of Vehicle Emissions[J]. Nano, 2021, 16(07): 2150083.

[11] Ji H C, Zeng W, Li Y Q. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review[J]. Nanoscale, 2019, 11(47): 22664-22684.

[12] Al-Hashem M, Akbar S, Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: a review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 301: 126845.

[13] Lawaniya S D, Kumar S, Yu Y, et al. Functional nanomaterials in flexible gas sensors: recent progress and future prospects[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 29: 101428.

[14] Yang T, Lu B G. Highly porous structure strategy to improve the SnO_2 electrode performance for lithium-ion batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2014, 16(9):4115-4121.

[15] Walker J, Karnati P, Akbar S A, et al. Selectivity mechanisms in resistive-type metal oxide heterostructural gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 355: 131242.

[16] San X G, Wang G S, Liang B, et al. Flower-like NiO hierarchical microspheres self-assembled with nanosheets: Surfactant-free solvothermal synthesis and their gas sensing properties[J]. J ALLOY COMPD, 2015, 2015, 636(-): 357-362.

[17] Zheng X H, Qiao X F, et al. Low-cost high- performance NO_2 sensor based on nanoporous indium tin oxide (ITO) film[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 346: 130440-.

[18] Abdullah A N, Kamarudin K, Mamduh S M, et al. Effect of environmental temperature and humidity on different metal oxide gas sensors at various gas concentration levels[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020, 864(1): 012152.

[19] Romain, A.-C., André, P., & Nicolas, J. (2002). Three years experiment with the same tin oxide sensor arrays for the identification of malodorous sources in the environment. Sensors and Actuators B: Chemical, 84(2-3), 271-277.

[20] Giberti A, Carotta M C, Guidi V, et al. Influence of ambient temperature on electronic conduction in thick-film gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 137(1): 111-114.

[21] Paul S, Sharma R, Tathireddy P, et al. On-line drift compensation for continuous monitoring with arrays of cross-sensitive chemical sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 368: 132080.

[22] Wang Y J, Zhou Y. Recent Progress on Anti-Humidity Strategies of Chemiresistive Gas Sensors[J]. Materials, 2022, 15(24): 8728.

[23] Shimizu Y, Hyodo T, Egashira M. Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1389-1398.

[24] Paul R, Das B, Ghosh R. Novel approaches towards design of metal oxide based hetero-structures for room temperature gas sensor and its sensing mechanism: A recent progress[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023: 168943.

[25] Zhang J, Liu X H, Neri G, et al. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors[J]. Advanced Materials, 2016, 28(5):795-831.

[26] Betty C A, Choudhury S, Shah A. Nanostructured metal oxide semiconductors and composites for reliable trace gas sensing at room temperature[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36:102560.

[27] Luo F Y, Qiao X F, Wan B, et al. High-response dual-purpose NO_2 sensor with layered-Bi_2WO_6 sensing electrode[J]. Sensors and Actuators A Physical, 2021, 331(285): 112937.

[28] Wang M D, Li Y Y, Yao B H, et al. Synthesis of three-dimensionally ordered macro/mesoporous C-doped WO_3 materials: Effect of template sizes on gas sensing properties[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2019.

[29] Wagner T, Haffer S, Weinberger C, et al. Mesoporous materials as gas sensors[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42.

[30] Szczniak B, Choma J, Jaroniec M. Major advances in the

development of ordered mesoporous materials[J]. Chemical Communications.

[31] Martinelli G, Carotta M C, Traversa E, et al. Thick-film gas sensors based on nano-sized semiconducting oxide powders[J]. MRS Bulletin, 1999, 24(6): 30-36.

[32] Chiorino A, Ghiotti G, Prinetto F, et al. Preparation and characterization of SnO_2 and MoO_x-SnO_2 nanosized powders for thick film gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 58(1-3): 338-349.

[33] Baik N S, Sakai G, Miura N, et al. Hydrothermally treated sol solution of tin oxide for thin-film gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 63(1-2): 74-79.

[34] Cirera A, Vila A, Dieguez A, et al. Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO_2 gas sensor powders[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 64(1-3): 65-69.

[35] Cirera A, Cabot A, Cornet A, et al. $CO-CH_4$ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO2 nanoparticles for gas detectors using active filter[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 78(1-3): 151-160.

[36] Comini E, Guidi V, Frigeri C, et al. CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1-2): 16-21.

[37] Kukkola J, Mäklin J, Halonen N, et al. Gas sensors based on anodic tungsten oxide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 153(2): 293-300.

[38] Van Tong P, Hoa N D, Van Quang V, et al. Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO_2 gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 183: 372-380.

[39] Wang X Z, Ansari D. Superior sensitivity and low detection limit of NO_2 sensor based on layered tungsten oxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107786.

[40] Zhang J N, Leng D Y, Zhang L Z, et al. Porosity and oxygen vacancy engineering of mesoporous WO_3 nanofibers for fast and sensitive low-temperature NO_2 sensing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 157339.

[41] Zheng X H, Zhang C, Xia, J F, et al. Sensing properties of amperometric ppb-level NO_2 sensor based on sodium ion conductor with sensing electrodes comprising different WO_3 nanostructures. Journal of Materials Science, 2018, 54(7): 5311-5320.

[42] Sun J H, Sun L X, Han N, et al. Ordered mesoporous WO_3/ZnO nanocomposites with isotype heterojunctions for sensitive detection of NO_2[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 285: 68-75.

[43] Nundy S, Eom T, Song K Y, et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous ZnO microspheres as NO_X gas sensor materials—Calcination effects on microstructure and sensing performance[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19354-19364.

[44] Liu N, Li T T, Yu H, et al. Fabrication of a Disordered Mesoporous ZnO Matrix Modified by CuO Film as High-Performance NO_x Sensor[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(19): 5377-5385.

[45] Hu J, Yin C M, Xu S X, et al. Enhanced room temperature NO_2 sensing performance based on N-doped carbon nanosheets@ ZnO nanoplates by morphology transition and white light illumination[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153980.

[46] Han J, Wang T Y, Li T T, et al. Enhanced NO_x gas sensing properties of ordered mesoporous WO_3/ZnO prepared by electroless plating[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(9): 1701167.

[47] Liu W, Gu D, Li X G. Ultrasensitive NO_2 detection utilizing mesoporous ZnSe/ZnO heterojunction-based chemiresistive-type sensors[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(32): 29029-29040.

[48] Vishnuraj R, Karuppanan K K, Aleem M, et al. Boosting the performance of NO_2 gas sensors based on n-n type mesoporous ZnO@ In_2O_3 heterojunction nanowires: in situ conducting probe atomic force microscopic elucidation of room temperature local electron transport[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(10): 4785-4797.

[49] Zhang H N, Zhuo M, Luo Y Z, et al. Mesoporous tin oxide nanospheres for a NO_x in air sensor[J]. Journal of Semiconductors, 2017, 38(2): 023003.

[50] Teng L, Liu Y, Ikram M, et al. One-step synthesis of palladium oxide-functionalized tin dioxide nanotubes: Characterization and high nitrogen dioxide gas sensing performance at room temperature[J]. Journal of colloid and interface science, 2019, 537: 79-90.

[51] Li W N, Kan K, He L, et al. Biomorphic synthesis of 3D mesoporous SnO_2 with substantially increased gas-sensing performance at room temperature using a simple one-pot hydrothermal method[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145657.

[52] Zhen Y X, Song B Y, Liu W X, et al. Ultra-high response and low temperature NO_2 sensor based on meso-

porous SnO_2 hierarchical microtubes synthesized by biotemplating process[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 363: 131852.

[53] Liu W, Gu D, Li X G. Detection of Ppb-level NO_2 using mesoporous ZnSe/SnO_2 core - shell microspheres based chemical sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 320: 128365.

[54] Maziarz W. TiO_2/SnO_2 and TiO_2/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 361-370.