文章编号:1007 - 4252(2024)02 - 0002 - 096　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0014

基于质子化胍-碳纳米管 vdW 异质结构的超灵敏 SO_2 气体传感器

骆熙蒙[1,2],徐　炜[2],贺庆国[2],程建功[2*]

(1.传感技术国家重点实验室,中国科学院微系统与信息技术研究所,上海 200050;2.材料科学与光电工程中心,中国科学院大学,北京 100039)

摘要:二氧化硫是一种有害的空气污染物,对环境和人体健康有严重影响。传统的 SO_2 检测方法面临着诸如特异性差和运行成本高等限制。本研究提出了一种全新的 SO_2 检测方法,利用胍基官能团质子化策略,将作为结构基底的 1,8-双(四甲基胍)萘转化为高活性的离子型敏感材料,并和碳纳米管复合形成范德华异质结构,以此为核心构建化学电阻型气体传感器。该传感器在室温下对 SO_2 的检测限达到了 12.8 ppb,且对常见大气成分气体如 NO_2、CO_2 等均具有高特异性,具有很强的实用价值,为 SO_2 检测提供了一种成本效益高、高灵敏度和高特异性的解决方案。

关键词:单壁碳纳米管;质子化胍基团;范德华异质结构;超灵敏 SO_2 检测

中图分类号:TQ246.3　　**文献标识码**:A

Ultrasensitive SO_2 gas sensor based on protonized guanidine-CNT vdW heterostructure

LUO Ximeng[1,2], XU Wei[2], HE Qingguo[2], CHENG Jiangong[2*]

(1. State Key Lab of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Changning Road 865, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of the Chinese Academy of Sciences, Yuquan Road 19, Beijing, 100039, China.)

Abstract: Sulfur dioxide (SO_2) is a hazardous air pollutant with significant implications for the environment and human health. Traditional detection methods for SO_2 are challenged by limitations such as poor specificity and high operational costs. This study introduces an innovative approach for SO_2 detection using chemiresistive sensors composed of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and 1,8-bis(tetramethyl-guanidino)naphthalene with highly active protonized guanidino ionic groups through vdW interface heterostructure. This carbon nanotube composite sensing film serves as the core to construct a chemiresistive gas sensor, the developed sensors demonstrate a low detection limit of 12.8 ppb for SO_2 at room temperature along with high specificity to common gases such as NO_2 and CO_2, offering a cost-effective, highly sensitive, and specific solution for SO_2 detection.

Key words: SWCNTs; protonized guanidino; vdW heterostructure; ultrasensitive SO_2 detection

收稿日期:2024-03-04;　　**修订日期**:2024-03-15

通信作者:程建功(1968-),男,博士,研究员,主要研究方向为敏感材料及其传感器应用(Email:jgcheng@mail.sim.ac.cn).

0　引言

二氧化硫(SO_2)是一种典型的大气污染物,主要来源于煤炭和石油等化石燃料的燃烧,尤其是在发电等工业过程中大量排放,对环境和人体健康造成严重的危害。人体长期暴露在 SO_2 环境中,易引发喉炎、慢性支气管炎和呼吸系统感染等疾病[1,2],暴露 SO_2 浓度超过 2 ppm 时[3,4],还会导致一系列更为严重的病例。同时,SO_2 在大气环境中的浓度约为 ppb 级别[5,6],且常与具有相似结构但有着更强氧化性的 NO_2 共存,这给 SO_2 的精准检测带来了很大的技术挑战。

针对 SO_2 检测,国内外研究者们已开发了多种高效方法,包括碘量法[7]、红外/紫外吸收光谱法[8]、离子色谱法[9]、电导法[10]和电化学方法[11,12]。其中,金属氧化物半导体(MOS)化学电阻型气体传感器凭借着其在材料和设备组装、成本、操控性和实用性等方面[13]的优势,是目前相关传感应用中最主要的技术手段。然而,MOS 化学电阻型气体传感器在特异性、能耗和检测限等方面[14],依然存在一些重要问题,有很大的性能提升空间。尤其是在检测特异性方面,由于高温下界面氧化反应的固有机制,MOS 化学电阻型气体传感器无法有效区分 SO_2 和 NO_2,从而无法达到高特异性检测目的[15]。

为了提高气体传感器的特异性以及灵敏度,基于碳纳米管(CNTs)的化学电阻型气体传感器凭借着碳管易与贵金属、金属氧化物、有机小分子和聚合物分子等物质[16-21]复合修饰的特点而受到广泛关注。同时,碳纳米管还具有大的比表面积、稳定的聚集形态结构、杰出的电导率和极低的湿度响应等优良特性[22]。

利用范德华(vdW)作用将 CNTs 与高特异性探针分子组装在一起,在进行非共价修饰的同时保持碳管独特的结构,能够使复合物兼具碳纳米管的良好导电性和探针分子的高特异性。相对于共价修饰的 CNTs 体系,范德华异质结构的导电性不会因为 π-共轭结构的断裂而降低,适配现代电子和光电子设备的材料基础[23,24]。且由于以范德华力结合,电子界面的异质结构具有更强可设计性,可通过整合具有不同化学组成或电子结构的有机敏感材料,产生各种全新的异质结构[25,26]。本课题组前期工作,曾成功基于有机探针和单壁碳纳米管(SWCNTs)的一维 vdW 异质结构界面作为直接感测位点,实现对挥发性有机物 N-甲基苯乙胺的超灵敏传感[27,28]。

基于四甲基胍(TMG)的离子液体(ILs)在 SO_2 吸收方面表现出了相当的优势[29],其分子结构中的强极性离子位点可有效吸附 SO_2,其中,亚胺结构可与 S=O 中的 O 形成分子内氢键[30],从而成为 SO_2 捕获过程中的活性吸附位点。然而,常规的 TMG 离子液体缺乏共轭平面,很难与 CNTs 形成稳定的范德华界面,无法构建高效气体传感所需的活性异质结构。

基于上述设计,我们成功制备了 1,8-双(四甲基胍基)萘四氟硼酸盐([TMGN][BF_4])-单壁碳纳米管型气体传感薄膜,其室温下 SO_2 检测限低至 12.8 ppb,可应用于 SO_2 的高灵敏度传感检测。

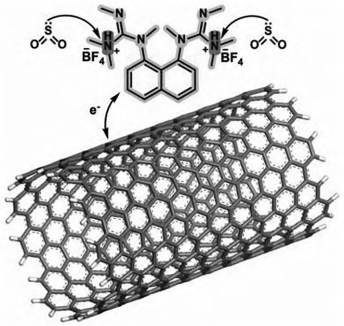

图 1　利用[TMGN][BF_4]和 SWCNTs 范德华异质结构的 SO_2 传感策略图解

Fig. 1 Diagram of SO_2 sensing strategy by SWCNTs van der Waals heterostructure with [TMGN][BF_4]

因此,受前期工作的启发[26],我们提出了基于质子化胍基芳香衍生物的 SO_2 高特异性识别传感策略。我们采用 1,8-双(四甲基胍基)萘(TMGN)来构建 SO_2 传感器的敏感探针分子,通过质子化策略赋予胍基分子更强的氢键结合能力,作为 SO_2 捕获与识别位点。同时利用萘与 CNTs 的强 π-π 堆叠相互作用,作为范德华异质结构界面的主要组装驱动力,构建稳定的复合传感薄膜。

1　实验

1.1 [TMGN][BF_4]的合成

1,8-双(四甲基胍基)萘四氟硼酸盐的合成路线如下:将 177 mg 的 1,8-双(四甲基胍基)萘(0.5 mmol)溶解在 20 ml 的乙醇溶液中。在冰浴条件下,充分搅拌溶液,然后逐滴加入 70μl(1.1 mmol)的 98%氟硼酸。反应混合物在冰浴中搅拌 24 小时,得到无色透明的溶液。将混合物加入乙醇洗涤后,通过旋转蒸发去除溶剂,固体在室温下真空干燥 48 小时,得到灰色粉末状固体,即为 1,8-双(四甲基胍基)萘四氟硼酸盐([TMGN][BF_4]),产率 74%。

TMGN: ^{1}H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ 7.33 -7.26 (m, 1H), 7.19 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.37 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 2.68 (d, J = 41.7 Hz, 12H).

[TMGN][BF_4]: ^{1}H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ 7.36 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 6.40 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 2.94 (s, 13H).

1.2 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合物的制备

称取 2mg [TMGN][BF_4]粉末于锥形瓶,加入 20 ml DMF 溶剂,溶解得到 20 ml 0.1 mg/ml 的[TMGN][BF_4] DMF 溶液。向溶液中加入 0.2 mg 的单壁碳纳米管粉末,并将此混合物超声波处理 30 分钟,得到 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合物前驱体溶液。

1.3 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合薄膜传感器的制备

根据课题组之前的工作[28],通过标准 lift-off 工艺在 4 英寸硅片上制备具有特征形状的 Sierpinski 分形电极。该传感电极器件的尺寸为 4 mm × 8 mm。

在每个电极上滴加 2 μl 上述复合物前驱体溶液,将其放置在真空中,使溶剂挥发干燥,形成复合物薄膜的化学电阻型传感器。这些传感器由电极和电极表面的敏感材料传感薄膜组成,下方有两个引脚用于连接外部电路。

1.4 传感测试

使用 Keysight 34461A 数字万用表,在 4 线电阻模块下测试传感器对二氧化硫的响应。将复合物薄膜传感器放置在封闭气室内,引脚连接到数字万用表。在 25℃下,用玻璃注射器以 60 ml/min 的流速将不同浓度的 SO_2气体注入测试腔,保持 40 ml 的 SO_2气体处于一个相对封闭的空间中,气体浓度均匀。在测试腔中,传感薄膜与 SO_2接触,有效吸收气体并发生电阻变化,电阻变化率可用于确定气体的浓度。

1.5 传感过程表征与计算模拟

采用 Materials Studio 8 软件依托 Xeon 8173M 56 核计算平台,计算模拟分析 TMGN 的特性,考察了其在质子化前后活性的显著激活效应,并分析其对 SO_2的传感机理。采用原位拉曼光谱和傅立叶变换红外光谱(FTIR),对 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合薄膜进行原位分析,说明所述分子与 SWCNTs 之间的范德华异质结构组合,以及 SO_2感应前后的变化。

2 结果与讨论

首先,我们成功合成了[TMGN][BF_4]质子化材料,如图 2 所示,在反应后的核磁氢谱中,萘环上的氢原子分别向高场移动了 0.10 ppm、0.08 ppm 和 0.02 ppm;胍基团上共四个甲基的十二个氢原子向高场移动了 0.29 ppm。同时,质谱结果中也成功找到了质量数为 354 的正离子峰和质量数为 87 的负离子峰,证明了离子型敏感材料[TMGN][BF_4]的成功合成。

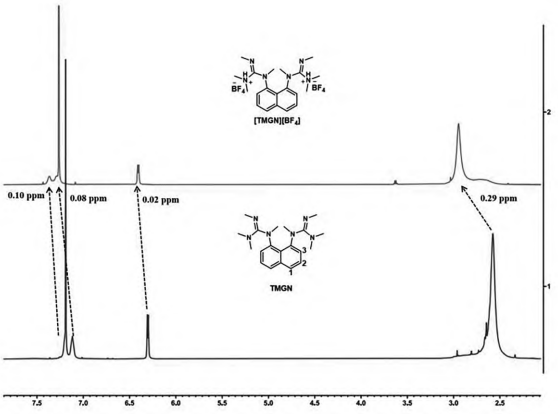

图 2 TMGN 和[TMGN][BF_4]的核磁氢谱对照图

Fig. 2 ^{1}H NMR spectra of TMGN and [TMGN][BF_4]

基于上述敏感材料,我们成功获得了具有范德华异质结构的 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合材料,

并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱得证实。

首先, SEM 揭示了电极间的导电通道,即 CNTs 薄膜的形貌状态。稀疏分散的 CNTs 形成二维薄膜,有利于有效的气体和材料接触,增加有效感测表面积。单一成分的 SWCNTs 倾向于团聚,如图 3(a)所示,而复合物 SWCNTs-[TMGN][BF_4]则展示出良好的分散性,如图 3(b)所示。其红外光谱也很好的证明了[TMGN][BF_4]在 SWCNTs 上的复合界面,如图 3(c)所示,与单一成分的 SWCNTs 薄膜相比,复合物薄膜在 1200 ~ 1570 cm^{-1}附近[31,32]存在伸缩和弯曲振动的吸收峰,详细来说,是氨基的 C-N 在 1360 cm^{-1}处的振动以及其 N-H 在 1490 cm^{-1}处的振动,这说明了[TMGN][BF_4]在 SWCNTs 上的良好结合。

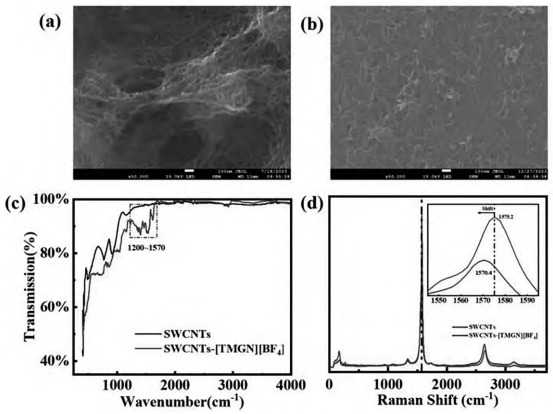

图 3　(a) SWCNTs 团聚状态的 SEM 图像. (b) SWCNTs-[TMGN][BF_4]分散状态的 SEM 图像. (c) SWCNTs 和 SWCNTs-[TMGN][BF_4]的 FTIR. (d) SWCNTs 和 SWCNTs-[TMGN][BF_4]的拉曼光谱.

Fig. 3 (a) SEM images of SWCNTs agglomeration. (b) SEM image of dispersed SWCNTs-[TMGN][BF_4]. (c) FTIR of SWCNTs and SWCNTs-[TMGN][BF_4]. (d) Raman spectra of SWCNTs and SWCNTs-[TMGN][BF_4].

此外,为了进一步研究 SWCNTs 和[TMGN][BF_4]之间的复合状态,我们比较了它们的拉曼光谱,并监测了复合物在结合前后 SWCNTs 中 G 带和 D 带信号的变化,如图 3(d)所示。G 带代表 sp2 杂化碳原子的平面内伸缩振动,D 带与缺陷诱导的共振散射相关。与单一成分的 SWCNTs 中 G 带峰值 1575.2 cm^{-1}处相比,在 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合薄膜上观察到 1570.4 cm^{-1}的 G 峰位置。这表明在 SWCNTs 与[TMGN][BF_4]结合后,电子有效地转移到探针分子上,导致碳纳米管上的电子减少[33-35]。这一点通过薄膜的拉曼光谱中 G 峰向较低波数移动得到证明,表明了[TMGN][BF_4]和 SWCNTs 之间强烈的非共价相互作用,即形成了稳定的一维范德华异质结构[26]。

基于 SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合材料,我们成功将其制成薄膜基气体传感器,并通过一系列的传感测试,获得了优秀的传感性能。

如图 4(a)所示,我们首先测试了质子化胍基复合薄膜对不同浓度的 SO_2 进行连续性传感测试,其电阻变化率从 200 ppm SO_2 中的 152.94%,逐步降低为 12.8 ppm SO_2 中的 4.94%。由于传感器在稳定状态下的最大波动为每秒 0.97%,因此选择三倍信噪比 2.91% 作为检测极限对应电阻变化率。由此得出,SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感器的检测限为 12.8 ppb,优于文献报道的结果如 RGO/WO_3 的 30 ppb[36] 以及其他化学电阻型气体传感器[37,38]。相比之下,未质子化的 TMGN-SWCNTs 薄膜对 SO_2 的传感性能微乎其微,在 200 ppm SO_2 中的电阻变化率仅为 0.43%。

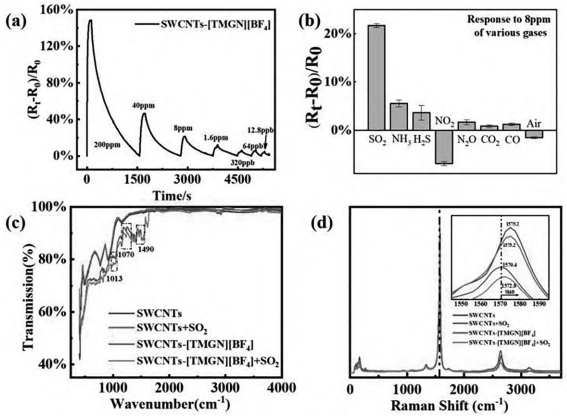

图 4　(a) 梯度浓度 SO_2 中连续测试的电阻变化率. (b) 选择性测试的电阻变化率. (c) SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感 SO_2 前后的 FTIR. (d) SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感 SO_2 前后的拉曼光谱.

Fig. 4 (a) Resistance change rate tovarious concentrations of SO_2. (b) Resistance change rates to various gases. (c) FTIR of SWCNTs and SWCNTs-[TMGN][BF_4] before and after sensing SO_2. (d) Raman spectra of SWCNTs and SWCNTs-[TMGN][BF_4] before and after sensing SO_2.

在传感器的实际应用中,特异性是必须考虑的关键指标,因此我们选择了几种大气中常见气体作为作为对照组,包括 NH_3、H_2S、N_2O、CO_2、CO、空气,以及最重要的干扰气体 NO_2。SWCNTs-[TMGN][BF_4]复合薄膜传感器表现出高特异性,如图 4(b)所示,在 8ppm 浓度的不同气体中,传感器对 SO_2 的信号增加幅度明显大于其他气体,为 21.68%;而对 NH_3 为 5.58%,对 H_2S 为 3.61%,对其他气体的响应数值则非常小。在相同条件下,SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感器对关键干扰气体 NO_2 展示出 6.93% 的电阻降低,与 SO_2 中的电阻增加具有鲜明的差异性。综上,SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感器对 SO_2 展示出了优秀的特异性。

为了对 SO_2 的传感机理进行揭示,我们分别从表征和动力学模拟,很好的阐明了该体系优秀综合传感性能的来源。

根据图 4(c)展示的 SWCNTs-[TMGN][BF_4]和单一成分 SWCNTs 在 SO_2 传感前后的红外吸收光谱,主要变化出现在 B-F 键在 1013 cm^{-1} 处[39]的特征振动,C-N 在 1070 cm^{-1} 处的伸缩振动,以及 N-H 在 1490 cm^{-1} 处的弯曲振动[30]。这表明在传感过程中,该探针分子有效地吸附 SO_2 到感测单元。

同时,拉曼光谱在传感 SO_2 后,G 峰发生了蓝移。位移从 1570.4 cm^{-1} 变化到 1572.8 cm^{-1},如图 4(d)所示。正如我们先前的分析,G 峰的位置反映了[TMGN][BF_4]与 SWCNT 的结合状态。在传感前,G 带的红移意味着电子从 SWCNTs 转移到[TMGN][BF_4]。吸附 SO_2 后,G 带的蓝移表明电子过程逆转,即电子从[TMGN][BF_4]转移到 SWCNTs[33-35]。

为了更具象的揭示[TMGN][BF_4]与 SO_2 相互作用以及电荷转移过程和传感机理,我们使用 ORCA 软件进行了第一性原理计算,如图 5 所示。

首先,静电势能分布指示出质子化胍复合结构的传感优势。四个甲基结构具有较大额空间位阻,可以有效防止致密堆积,从而在异质结构上构建气体进出的通道。质子化体系中,两个质子之间的静电排斥,使得分子构型中空腔增大,进一步提升了位点的空间通透性。

具体的,TMGN 的静电势极值为 -42.08kcal/mol 和 14.83 kcal/mol,而质子化的 $TMGN^+$ 为 -44.64 kcal/mol 和 45.79 kcal/mol,质子化后,正电

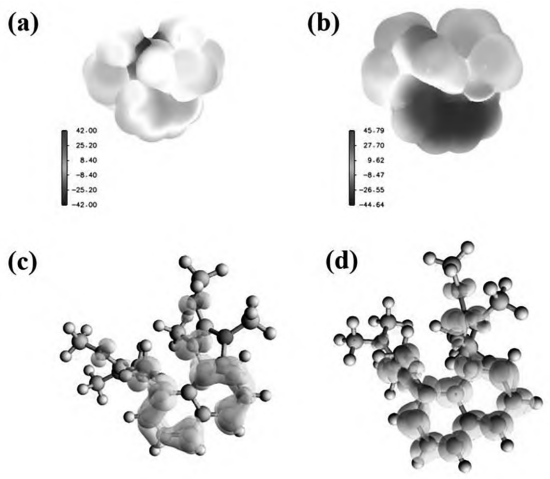

图 5 (a) TMGN 的静电势. (b)[TMGN][BF_4]的静电势. (c) TMGN 的原子轨道能级. (d)[TMGN][BF_4]的原子轨道能级.

Fig. 5 (a) Electrostatic of TMGN. (b) Electrostatic of [TMGN][BF_4]. (c) Molecular orbital energy level of TMGN. (d) Molecular orbital energy level of [TMGN][BF_4].

势极大值增加到初始值的约 3.1 倍,利于捕获二氧化硫气体。

对于未质子化的 TMGN,胍位点上不存在质子,负电荷活性作用区域被封锁在内侧,外侧主要是弱正电静电势的甲基基团,无法有效捕获 SO_2。对于质子化 $TMGN^+$ 结构,不仅胍位点的正电性显著增强,由于质子化对整体电性分布的调制,萘环上的负电性也明显增强了,导致整体极化程度显著增加。因此,当 $N-H^+$ 位点捕获 SO_2 时,负电荷的萘环区域也能够与正电性的硫原子位点形成额外的协同相互作用。而对于线性结构的 CO_2 分子中,则由于碳原子不在外侧而无法实现协同吸附,因此该敏感材料对 CO_2 几乎没有相互作用,与实验结果吻合。

另外,敏感结构激发态的能垒从 3.941 eV 显著降低到 1.424 eV,使得电荷转移过程更易发生,有利于范德华异质结构通过电荷转移,更灵敏的感知客体分子的结合。

基于 Materials Studio 软件的动力学模拟结果也很好地证明了质子化胍基团对 SO_2 检测的有效捕获能力。根据图 6 所示的 50 ps 动力学模拟结果,SO_2 分子的氧原子被 $TMGN^+$ 阳离子的胍基团吸引。在质子化的 SWCNTs-[TMGN][BF_4]传感器中,SO_2 的

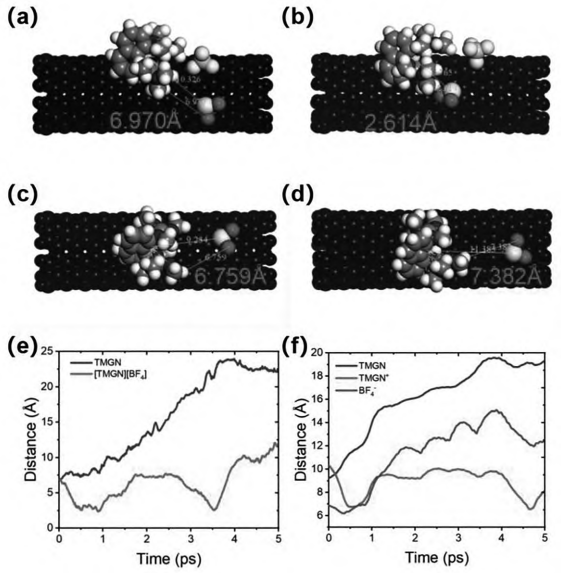

图 6　在 50 ps 动力学过程中,TMGN 的空间结构在(a). 0 ps 和(b). 0.5 ps;以及[TMGN][BF4]在(a). 0 ps 和(b). 0.5 ps 时. 在 50 ps 动力学过程中,(e). TMGN/TMGN 与 SO_2 分子最近接触原子之间的距离演化曲线;(f). SO_2 分子与 TMG/$TMGN^+$/BF_4^- 的几何中心之间的距离演化曲线.

Fig. 6 The spatial structure during 50 ps dynamics process of TMGN at (a). 0 ps and (b). 0.5 ps; and [TMGN][BF_4] at (a). 0 ps and (b). 0.5 ps. The distance evolution curves during 50 ps dynamics process between (e). the most close contact atoms of TMGN/TMGN and SO_2 molecule; (f). geometric centers of SO_2 molecule and TMGN/$TMGN^+$/BF_4-.

氧原子与胍的氨甲基的氢原子(O-H 距离)的距离在短短 0.5 ps 内迅速从 6.970 Å 减少到 2.614 Å(图 6a-b)。相比之下,对于未质子化的 TMGN 来说,在最初的 0.5 ps 内,O-H 距离仅从 6.759 Å 略微增加到 7.382 Å(图 6c-d),并在整个 50 ps 动力学过程中持续增加到约 25 Å,如图 6e 所示的距离演化曲线所示。

此外,几何中心距离演化曲线表明,质子化的 $TMGN^+$ 阳离子作为 SO_2 吸附的主要活性位点。在图 6f 中,对于质子化的[TMGN][BF_4],SO_2 与 $TMGN^+$ 之间的几何中心距离迅速从 10.326 Å 减少到 6.757 Å,并在整个 50 ps 动力学过程中保持在 10 Å 以下,表明 $TMGN^+$ 阳离子对 SO_2 持续的吸引力。相比之下,BF_4^- 阴离子对 SO_2 吸附的影响甚微,几乎可以忽略不计,这一点通过整个 50 ps 动力学过程中几何中心距离从 6.887 Å 持续增加到 12.444 Å 来证明。因此,对 SO_2 产生了强烈的相互作用主要位点确认为 $TMGN^+$ 阳离子。

基于测试表征和计算仿真结果,我们可以构建以下传感历程:首先,TMGN 的质子化增强了胍位点的正电性,并加强了萘环上的负电性,共同作用使探针分子能够有效捕获 SO_2。同时,萘环与 SWCNTs 形成有效的范德华异质结构,促进了电子从碳纳米管到[TMGN][BF_4]的转移。之后,当传感薄膜与 SO_2 充分接触时,$TMGN^+$ 阳离子捕获 SO_2,在分子上发生电荷转移,有效地调制了有机探针与碳纳米管复合界面的激发态分布,导致电子转移回碳纳米管,从而导致复合薄膜电阻信号增加,灵敏地反映出 SO_2 的浓度变化。

3　结论

总而言之,本研究通过质子化策略优化胍基团对于 SO_2 的识别能力,成功与 SWCNTs 复合,得到了 SWCNTs-[TMGN][BF_4]的化学电阻型 SO_2 传感器。该传感器在大气环境下具有非常灵敏的检测能力,检测极限低至 12.8 ppb,并拥有着良好的特异性和可逆性,显著优于传统方法。该工作为 SO_2 的精准环境监测提供了一种有价值的方法,在未来我们将基于该设计策略,发挥 vdW 异质结构独有的优势,进一步提高其成本效益、制造简便性和灵敏度。

参考文献:

[1] Paul S, Ghoshal K, Bhattacharyya M, et al. Detection of HSO3 $^-$: A Rapid Colorimetric and Fluorimetric Selective Sensor for Detecting Biological SO2 in Food and Living Cells [J]. ACS Omega 2017, 2 (12), 8633-8639.

[2] Sang N, Yun Y, Li H, et al. SO2 Inhalation Contributes to the Development and Progression of Ischemic Stroke in the Brain [J]. Toxicological Sciences 2010, 114 (2), 226-236.

[3] Chen A, Liu R, Peng X, et al. 2D Hybrid Nanomaterials for Selective Detection of NO2 and SO2 Using "Light On and Off" Strategy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9 (42), 37191-37200.

[4] Che S, Shou Q, Fan Y, et al. Fluorescent Ionic Liquid Membranes Based on Coumarin for the Real-Time and Visual Detection of Gaseous SO2 [J]. ACS Sustain Chem Eng 2022, 10 (8), 2784-2792.

[5] Li Z, Wang N, Lin Z, et al. Room-Temperature High-Performance H2S Sensor Based on Porous CuO Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method [J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8 (32), 20962-20968.

[6] Guidotti T L. Hydrogen Sulfide: Advances in Understanding Human Toxicity [J]. International Journal of Toxicology 2010, 29 (6), 569-581.

[7] Vahl J M, Converse J E. Ripper Procedure for Determining Sulfur Dioxide in Wine: Collaborative Study [J]. Journal of Association of Official Analytical Chemists 1980, 63 (2), 194-199.

[8] Happel M, Luckas N, Viñes F, et al. SO2 Adsorption on Pt(111) and Oxygen Precovered Pt(111): A Combined Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Density Functional Study [J]. The Journal of Physical Chemistry C 2011, 115 (2), 479-491.

[9] Krochmal D, Kalina A. A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography [J]. Atmospheric Environment 1997, 31 (20), 3473-3479.

[10] Danchana K, Clavijo S, Cerdà V. Conductometric Determination of Sulfur Dioxide in Wine Using a Multipumping System Coupled to a Gas-Diffusion cell [J]. Analytical Letters 2019, 52 (9), 1363-1378.

[11] Gauthier M, Bellemare R, Belanger A. Progress in the Development of Solid-State Sulfate Detectors for Sulfur Oxides [J]. Journal of The Electrochemical Society 1981, 128 (2), 371.

[12] Fergus J W. A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO2 and SO2 gas sensors [J]. Sens. Actuators B Chem 2008, 134 (2), 1034-1041.

[13] Verma G, Gokarna A, Kadiri H, et al. Multiplexed Gas Sensor: Fabrication Strategies, Recent Progress, and Challenges [J]. ACS Sensors 2023, 8 (9), 3320-3337.

[14] Paul D, Aamir L, Yunus G, et al. Selectivity of an Ag/BTO-Based Nanocomposite as a Gas Sensor Between NO2 and SO2 Gases [J]. Langmuir 2023.

[15] Cho S Y, Cho K M, Chong S, et al. Rational Design of Aminopolymer for Selective Discrimination of Acidic Air Pollutants [J]. ACS Sens 2018, 3 (7), 1329-1337.

[16] Xiao M, Liang S, Han, J, et al. Batch Fabrication of Ultrasensitive Carbon Nanotube Hydrogen Sensors with Sub-ppm Detection Limit [J]. ACS Sens 2018, 3 (4), 749-756.

[17] Schroeder V, Savagatrup S, Swager T M, et al. Carbon Nanotube Chemical Sensors [J]. Chem Rev 2019, 119 (1), 599-663.

[18] Jaini A K A, Hughes L B, Kitimet M M, et al. Halogen Bonding Interactions for Aromatic and Nonaromatic Explosive Detection [J]. ACS Sens 2019, 4 (2), 389-397.

[19] Ishihara S, Azzarelli J M, Swager T M, et al. Ultratrace Detection of Toxic Chemicals: Triggered Disassembly of Supramolecular Nanotube Wrappers [J]. J Am Chem Soc 2016, 138 (26), 8221-7.

[20] Hwang S I, Chen H Y, Fenk C, et al. Breath Acetone Sensing Based on Single-Walled Carbon Nanotube-Titanium Dioxide Hybrids Enabled by a Custom-Built Dehumidifier [J]. ACS Sens 2021, 6 (3), 871-880.

[21] Huang X, Li B, Wang L, et al. Superhydrophilic, Underwater Superoleophobic, and Highly Stretchable Humidity and Chemical Vapor Sensors for Human Breath Detection [J]. ACS Appl Mater Interfaces 2019, 11 (27), 24533-24543.

[22] Schroeder V, Savagatrup S, Swager T M, et al. Carbon Nanotube Chemical Sensors [J]. Chem Rev 2019, 119 (1), 599-663.

[23] Wang P, Jia C, Huang Y, et al. Van der Waals Heterostructures by Design: From 1D and 2D to 3D [J]. Matter 2021, 4 (2), 552-581.

[24] Guo J, Xiang R, Cheng T, et al. One-Dimensional van der Waals Heterostructures: A Perspective [J]. ACS Nanosci Au 2021, 2 (1), 3-11.

[25] Oh S H, Altug H, Jin X, et al. Nanophotonic biosensors harnessing van der Waals materials [J]. Nat Commun 2021, 12 (1), 3824.

[26] Chen X, Zhang Q, Peng J, et al. Ideal Photodetector Based on WS2/CuInP2S6 Heterostructure by Combining Band Engineering and Ferroelectric Modulation. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, https://doi.org/10.1021/acsami.3c16815

[27] Zhu Z, Liu H, Ding P, et al. Direct Active Site at the Van der Waals Heterostructure Interface with Synthetic Drug Analogue N-Methylphenethylimine Ultrasensitivity [J]. ACS Sensors 2023, 8 (3), 1318-1327.

[28] Ding P, Liu H, Zhu Z, et al. Directional Activated Exciton Highway via Fractal Electric Field Modulation for Ultrasensitive Carbon Nanotube-Based Sensors [J]. ACS Sensors 2023, 8 (6), 2375-2382.

[29] Geng Z, Ma S, Li Y, et al. Guanidinium-Based Ionic

Liquids for High Performance SO2 Capture and Efficient Conversion for Cyclic Sulfite Esters [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 13, 4493 - 4503.

[30] Wu W, Han B, Gao H, et al. Desulfurization of Flue Gas: SO2 Absorption by an Ionic Liquid [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2415-2417.

[31] Cui, G, Lyu S, Zhang F, et al. Tuning ionic liquids with functional anions for SO2 capture throughsimultaneous co-operation of N and O chemical active sites with SO2 [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2020,59, 21522-21529.

[32] Yu G, Chen X. SO2 capture by guanidinium - based ionicliquids: A theoretical study [J]. Phys. Chem. B2011,115, 3466-3477.

[33] Wang H, Hsu J H, Yi S, et al. Thermally Driven Large N - Type Voltage Responses from Hybrids of Carbon Nanotubes and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) with Tetrakis (dimethylamino) ethylene [J]. Adv Mater 2015, 27 (43), 6855-61.

[34] Qin S, Tan J, Qin J, et al. Benzothienobenzothiophene Based Organic Charge Transfer Complex and Carbon Nanotube Composites for P - Type and N - Type Thermoelectric Materials and Generators [J]. Adv Electron Mater 2021, 7 (12).

[35] Lin S, Swager T M. Carbon Nanotube Formic Acid Sensors Using a Nickel Bis (ortho - diiminosemiquinonate) Selector [J]. ACS Sens 2018, 3 (3), 569-573.

[36] Su P, Zheng Y. Room-temperature ppb-level SO(2) gas sensors based on RGO/WO(3) and MWCNTs/WO(3) nanocomposites [J]. Anal Methods, 13(2021) 782-8.

[37] Sayyad P, Khan S, Ingle N, et al. Chemiresistive SO2 sensor: graphene oxide (GO) anchored poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) [J]. Applied Physics A, 126(2020).

[38] Ingle N, Sayyad P, Deshmukh M, et al. A chemiresistive gas sensor for sensitive detection of SO2 employing Ni-MOF modified - OH-SWNTs and - OH-MWNTs [J]. Applied Physics A, 127(2021).

[39] Xiao D, Li S, Liu S, et al. One - step hydrothermal synthesis of photoluminescent carbon nitride dots derived from ionic liquids [J]. New J. Chem., 2016, 40, 320.