Research on Room Temperature NO_2 Gas Sensor Based on In_2O_3 Nanofibers with High Response and Rapid Recovery*

BAO Nan, ZHANG Bo, NI Yi*

(Engineering Research Center of IOT Technology Application (Ministry of Education), Department of Electronic Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China)

Abstract: Due to the high harmfulness of NO_2 exposure, various kinds of NO_2 gas sensors have been explored. In recent years, gas sensors working on room temperature have drawn too much attention and become a popular development direction in this field. However, under low temperature, much lower sensor response is usually obtained. Besides, gas molecules existing on the surface of sensing materials are hard of desorption, resulting in a slow sensor recovery process. In_2O_3 nanofibers were successfully synthesized by electrospinning and subsequent calcination, and their compositions and microstructures were identified by XRD, SEM and TEM. The gas-sensing test showed that the gas sensor based on as-prepared In_2O_3 nanofibers had a high sensitivity to NO_2 at room temperature. More importantly, an effective method of visible light irradiation was introduced to accelerate the recovery of the as-fabricated sensor. Based on all the experimental data, some reasonable mechanism and explanations were proposed at last.

Key words: gas sensor; room temperature NO_2 detection; electrospinning; In_2O_3; visible light irradiation

EEACC: 7230　　**doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2021.02.005**

基于 In_2O_3 纳米纤维的高响应及快速恢复的室温 NO_2 气体传感器研究*

包　楠,张　博*,倪　屹

(江南大学电子工程系,物联网技术应用教育部工程研究中心,江苏 无锡 214122)

摘　要:由于暴露于 NO_2 气氛的高危害性,种类繁多的 NO_2 气体传感器得以被开发。近年来,室温气体传感器引起了研究者的广泛关注,并且已经成为该领域一个流行的发展方向。然而,在低温下,传感器的响应值很低。此外,敏感材料表面的气体分子很难脱附,这会导致其恢复过程很慢。利用静电纺丝法和随后的煅烧工艺成功合成了 In_2O_3 纳米纤维,通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜证实了其成分和微结构。气敏测试结果表明,基于制备的 In_2O_3 纳米纤维气体传感器在室温下对 NO_2 表现出高响应。更重要的是,引入了一种有效的可见光照射法对所制备的传感器的恢复过程进行了加速。基于所有的实验数据,最后提出了一些合理的机理和解释。

关键词:气体传感器;室温 NO_2 检测;静电纺丝法;In_2O_3;可见光照射

中图分类号:**TP212.2**　　**文献标识码**:**A**　　**文章编号**:**1004-1699(2021)02-0168-07**

二氧化氮(NO_2)是一种主要的大气污染物,多来源于汽车尾气的排放、燃料的燃烧和大量氮肥的使用,会导致酸雨的形成,进而破坏土壤,使土地贫瘠化[1-2]。不仅如此,NO_2 被人体吸入后,会对肺部造成刺激,引发各种各样的呼吸道和心血管疾病,严重危害人类的身体健康。因此,合成对 NO_2 具有良好响应的气敏材料和研发能够有效监测 NO_2 的高性能气体传感器对环境保护和人类的生产生活都具有重要的意义[3-4]。

氧化铟(In_2O_3)是典型的 n 型金属氧化物半导

项目来源:国家自然科学基金项目(61903159);江苏省自然科学基金项目(BK20190617);中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP11925)

收稿日期:2020-10-15　　**修改日期**:2021-01-04

体,带隙宽度为 3.55 eV~3.75 eV[5],在太阳能电池[6]、光电探测器[7]和光催化剂[8]等领域都有着广泛的应用。此外,由于 In_2O_3 和 In_2O_3 基复合材料优异的物理和化学性质,其在气体传感器领域同样受到了很多研究者的青睐。到目前为止,已经报道过众多 In_2O_3 纳米材料在气体传感器中的应用,包括对醋酸[9]、氨气[10]、乙醇[11]等气体的检测。除此之外,In_2O_3 在 NO_2 气体检测中的表现也较为突出。例如,Pawar 等用水热法合成的 In_2O_3 微立方体在 100 ℃下对 100×10^{-6} NO_2 的响应值高达 1 401[12];Du 等人通过铝还原法制备的基于 In_2O_3 纳米微球的气体传感器,在 80 ℃时对 3×10^{-6} NO_2 的响应值为 130[13];在紫外光的帮助下,Ma 等人报道了一种基于胡桃木状 In_2O_3 的气体传感器,其室温下对 50×10^{-6} NO_2 的响应值为 219[14]。

一直以来,NO_2 传感器都存在着工作温度较高的缺陷。例如,Cheng 等人[15]和 Gao 等人[16]报道的 In_2O_3 基气体传感器对 NO_2 的检测温度高达 250 ℃。一方面,过高的工作温度会引起较大的功耗,增加成本。另一方面,高温还会导致传感器的组成结构或材料的退化,从而影响传感器的稳定性,不利于其应用和发展。近些年来,虽然有很多文献也研究过在低温和室温下对 NO_2 的检测,例如 Gu 等人报道的基于 In_2O_3-石墨烯复合材料的传感器,在室温下对 30×10^{-6} NO_2 的响应为 8.25,响应/恢复时间分别为 4/24 min[17];Chen 等报道的 Zn-In_2O_3 材料制备的传感器,在 50 ℃下对 5×10^{-6} NO_2 的响应值为 130,响应/恢复时间分别为 10/36.9 min[18]。但是,从中不难看出,低温和室温 NO_2 传感器响应值不高、恢复时间长等问题依旧存在,亟待解决。

基于 In_2O_3 纳米材料对 NO_2 的良好性能,以及上述待解决的问题,本文采用简便的静电纺丝法和后续的高温热处理工艺合成了一维 In_2O_3 纳米纤维,并制备了基于该材料的 NO_2 气体传感器。在室温下测试了所制备的传感器对 NO_2 的多项气敏性能,包括响应-恢复特性、重复性和选择性等。不仅如此,为了解决室温 NO_2 传感器恢复慢的难题,采用了可见光照射的方法来加快传感器的恢复速度,研究结果显示,该方法是行之有效的,能够使传感器快速完全地恢复。

1　实验

1.1　In_2O_3 纳米纤维的制备

在一次实验中,称取 0.36 g 的水合硝酸铟($In(NO_3)_3\cdot4.5H_2O$)置于一 20 mL 的带盖玻璃瓶中,再量取 6 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)倒入上述玻璃瓶中,持续搅拌至硝酸铟完全溶解。向配好的硝酸铟溶液中加入 1.2 g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),混合溶液在室温下继续搅拌 10 h,就得到了静电纺丝前驱溶液。在开始静电纺丝之前,把上述前驱液转移到 10 mL 的一次性注射器中,换上纺丝专用针头。其中,溶液的推进速度设为 0.3 mL/h,电压为 10 kV,接收距离为 13 cm,环境湿度控制在45% RH 左右。4 h 后停止纺丝,取下接收滚筒上的无纺布膜放入马弗炉中煅烧,控制升温速率为 2 ℃/min,升温至 600 ℃,保温 2 h,待温度自然冷却后,即可得到 In_2O_3 纳米纤维。

1.2　In_2O_3 纳米纤维的表征

用 X 射线衍射仪(XRD,型号为 D2 PHASER)对制备的 In_2O_3 材料进行了物相分析,扫描范围从 15°到 85°,速度为 2 °/min。使用场发射扫描电子显微镜(SEM,型号为 GX1699),透射电子显微镜(TEM,型号为 JEM 2100F)对其形貌和微观结构进行了表征。

1.3　基于 In_2O_3 纳米纤维的气敏元件的制备与测试

取适量制得的 In_2O_3 样品与少量去离子水混合,将其研磨成浆糊状,并少量多次地蘸取上述糊状物涂覆在带有一对金电极的陶瓷管上,直至样品完全均匀的覆盖住金电极。涂有敏感材料的陶瓷管置于红外灯下初步烘干后,把它转移至烘箱中于 200 ℃下保持 2 h,目的是让敏感材料与金电极稳定接触。最后,将一根镍铬合金加热丝插入陶瓷管作为传感器的加热器,将加热丝两端和从一对金电极引出来的 4 根铂丝焊接到一个六角管座上,便完成了传感元件的制作。

传感器的性能测试是在一个自行组装的动态测试系统中进行的,如图 1 所示。将制作好的传感元件放入密闭的玻璃容器中,在开始测试之前先通一

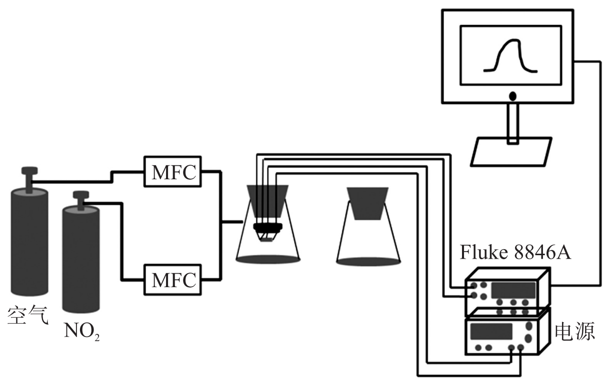


图 1　气敏测试装置示意图

段时间的干燥空气,使其电阻达到一个相对稳定的状态,此时的电阻值就是传感器在空气中的电阻,记为 R_a。

测试时,两个气体质量流量控制器(MFC)分别控制两路气体,一路是干燥的空气,另一路是 NO_2 气体,通过 MFC 来控制气体流速,从而达到两种气体不同配比,实现所需的不同浓度的 NO_2。将传感器、Fluke 8846a 仪表以及电脑按顺序连接起来,用来实时记录电阻变化。传感器的加热丝与电源连接,通过改变加热丝两端的电流来控制传感器的工作温度。最终,在一定温度和 NO_2 浓度下,传感器在 NO_2 气体中的电阻达到一个相对稳定的状态,此时的电阻值就是传感器在目标气体中的电阻,记为 R_g。对于本文中 n 型 In_2O_3 对氧化性气体 NO_2 的检测来说,传感器的响应值记为 R_g/R_a。响应时间定义为传感器电阻由 R_a 到 $R_a+(R_g-R_a)\times 90\%$ 所经历的时间。恢复时间定义为传感器电阻由 R_g 到 $R_g-(R_g-R_a)\times 90\%$ 所经历的时间。

2 结果与讨论

2.1 In_2O_3 纳米纤维的结构与形貌

图 2 所示为 In_2O_3 纳米纤维的 XRD 图谱,从图中可以看出所有衍射峰的位置均与标准图谱 JCPDS Card No.89-4595 一致,没有出现其他杂质峰,说明制备的样品为纯的 In_2O_3。在 30.66°,35.56°,51.13° 和 60.80°处的强衍射峰分别对应体心立方 In_2O_3 的(222),(400),(440)和(622)晶面。

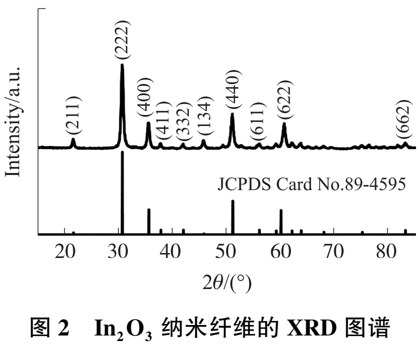
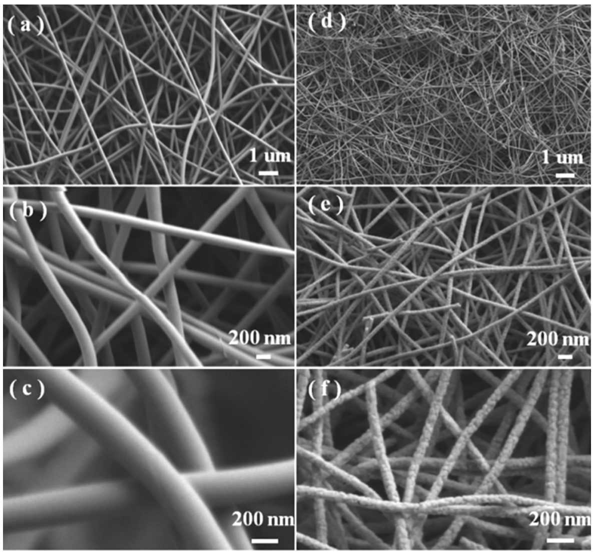


图 2 In_2O_3 纳米纤维的 XRD 图谱

图 3 为 In_2O_3 纳米纤维的低倍和高倍 SEM 图,图 3(a)~3(c)为静电纺丝后,煅烧前的前驱体纤维,可看出前驱体纳米纤维形状均匀且表面干净光滑,说明前驱溶液具有良好的可纺性。将前驱体纳米纤维在 600 ℃ 下于空气中煅烧 2 h 后转化为 In_2O_3 纳米纤维,见图 3(d)~3(f)。In_2O_3 纳米纤维具有相对粗糙的表面,并且直径明显减小,比前驱体纳米纤维要细得多,这是由于煅烧去除了纤维中的残留溶剂和有机组分。



图(a)~(c)为未煅烧前的前驱体纤维;图(d)~(f)为煅烧后的 In_2O_3 纳米纤维

图 3 低倍和高倍 SEM 图

通过 TEM 和 HRTEM 进一步观察了 In_2O_3 纳米纤维的微观结构,可以清楚地看到,这些纳米纤维表面粗糙不平,是由许多小纳米颗粒聚集而成的,如图 4 所示。图 4(a)~4(c)为 In_2O_3 纳米纤维的低倍和高倍 TEM 图,图 4(d)为 In_2O_3 纳米纤维的 HRTEM 图,从图上可明显看到晶格条纹,图中所标注的地方晶格间距为 0.293 nm,对应立方 In_2O_3 的(222)晶面。

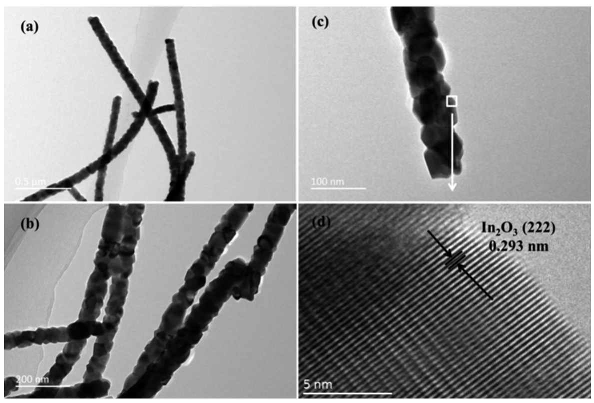


图 4 In_2O_3 纳米纤维的 TEM 和 HRTEM 图

2.2 气敏性能分析

图 5(a)~5(e)分别为传感器在 25 ℃(室温)、50 ℃、75 ℃、100 ℃以及 125 ℃下对 5×10^{-6} NO_2 的响应-恢复曲线,要说明的是,这几组曲线均是在没有光照的黑暗条件下测得的,作为对照实验。图 5(f)为传感器在这些不同温度下对 5×10^{-6} NO_2 的响应值、响应时间和恢复时间,从图上可看出它们的响应值分别达到了 423、364、229、235 和 116。响应时间依次为 208 s、149 s、140 s、103 s 和 86 s。恢复时间分别为

2 000 s、347 s、211 s、90 s 和 52 s。可见,在选定的测试温度范围内,随着温度的升高,上述三种性能指标的值总体呈现下降趋势。对于响应和恢复时间的缩短,不难推测是由于更高的工作温度会加快目标气体分子与敏感材料表面的吸附氧反应的速率,同时也加快了恢复过程中目标气体分子的脱附速率。然而,与大多数高温传感器的响应-温度曲线普遍呈现的“上升—极值—下降”趋势不同,本工作中的传感器对 NO_2 气体的响应值随着温度的升高而降低。可能的机制是,在本体系的响应过程中,温度升高带来的 NO_2 脱附速率增加对响应值不利的程度超过了对 NO_2 分子与吸附氧反应活性和数量增加对响应值有利的程度。也就是说,该传感器在室温下对 5×10^{-6} NO_2 响应值最高,即传感器的最佳工作温度是在室温。

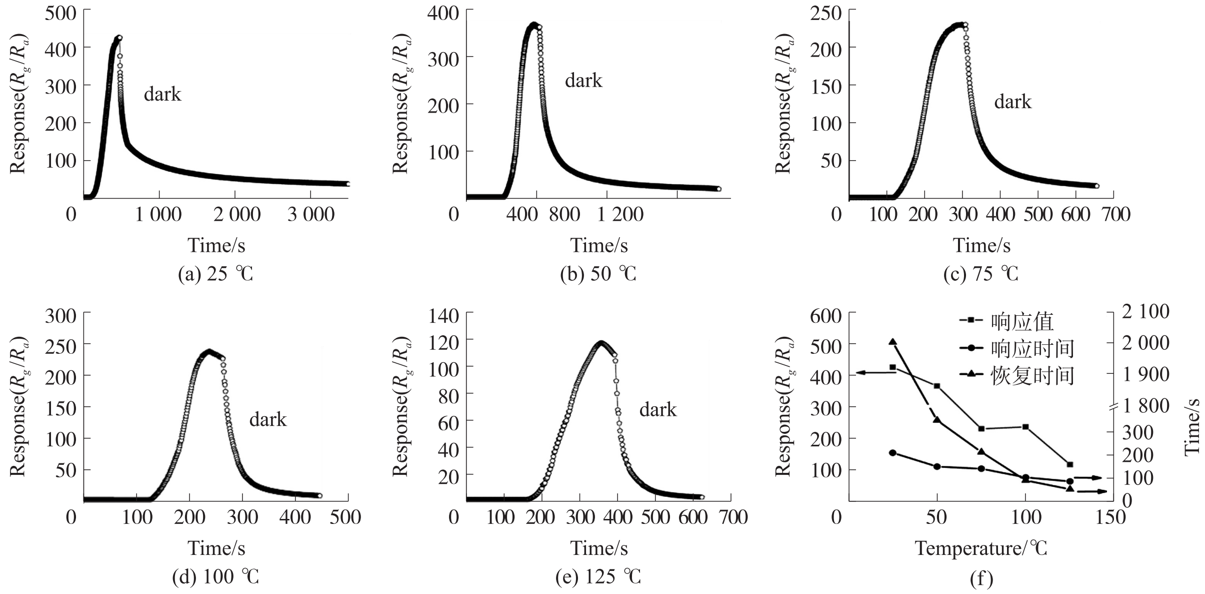


图 5　In_2O_3 纳米纤维气体传感器在不同温度下对 5×10^{-6} NO_2 的响应-恢复曲线以及响应值、响应时间和恢复时间

由图 5(a)可以明显发现,在室温下,传感器的恢复速度很慢,而且电阻难以恢复到初始值 R_a,大大限制了其应用和发展。然而,在传感器恢复过程开始时,若给予一束波长范围在 380 nm~800 nm 的可见光对其进行照射,传感器的电阻值能够在短时间内恢复到其初始值。这证明了可见光能够激发 NO_2 分子快速地脱离敏感材料的表面,从而有效地解决了室温 NO_2 传感器恢复速度慢的问题。如图 6 所示,传感器不仅恢复时间大大缩短了,仅为 38 s,而且其电阻值可以完全恢复并保持稳定。对这一现象的详细机理解释,将在本文后面给出。

重复性是衡量气体传感器性能好坏的一个重要指标,在本研究中,传感器在室温下对 5×10^{-6} NO_2

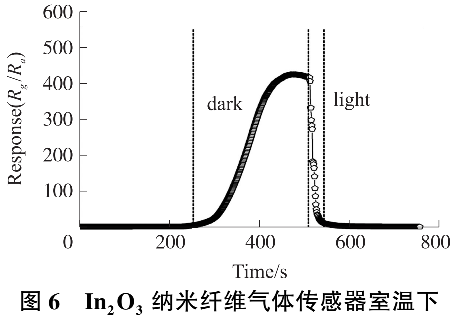


图 6　In_2O_3 纳米纤维气体传感器室温下有光照时的响应-恢复曲线

的重复性性能如图 7 所示。在相同条件下测试了连续三次的响应恢复曲线,每次都能达到 400 左右的响应值,三个循环的恢复都是在可见光帮助下实现的,说明该传感器具有良好的可重复性能,并不是偶然一次得到的高响应值,加光照恢复也是具有可重复性的。

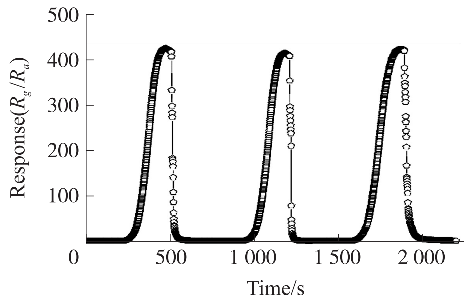


图 7　In_2O_3 纳米纤维气体传感器在室温下对 5×10^{-6} NO_2 的 3 次循环

图 8 显示了基于 In_2O_3 纳米纤维的气体传感器在室温下对不同浓度的 NO_2,即从低浓度 500×10^{-9} 到高浓度 5×10^{-6} 的动态响应情况。可以看出传感器的响应值随着浓度的增加而增加,在室温下对 500×10^{-9}、1×10^{-6}、2×10^{-6}、5×10^{-6} NO_2 的响应值分别为 10.35、19.94、124、423。

选择性是指气体传感器在相同测试条件下，对目标气体的响应值是否远远优于干扰气体的一个性能，是衡量一个气体传感器性能好坏的重要指标之一。为了测试基于 In_2O_3 纳米纤维的气体传感器对其他气体的响应，在室温下检测了 10×10^{-6} 的 NO、NH_3、CO、CO_2 以及 100×10^{-6} 的甲醛和乙醇，如图 9 所示。从图上可看出，该气体传感器在室温下对 NO 和 NH_3 有微弱的响应，对剩余其他气体基本无响应，表现出对 NO_2 优异的选择性。

最后，比较了本研究制备的基于 In_2O_3 纳米纤维的 NO_2 传感器与文献中已报道的 NO_2 传感器的性能，如表 1 所列。通过比较，可以明显地看出，本文所制备的 NO_2 传感器具有工作温度低、灵敏度高、恢复时间短等优势。

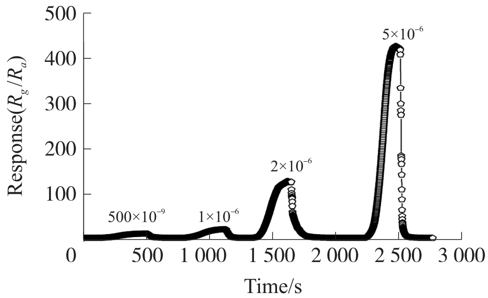


图 8 In_2O_3 纳米纤维气体传感器在室温下对不同浓度 NO_2 的动态响应-恢复曲线

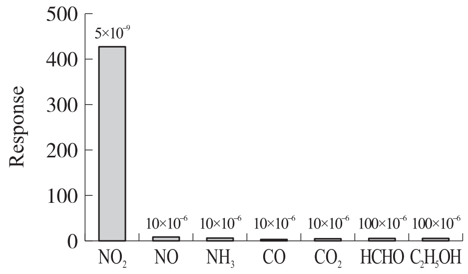


图 9 In_2O_3 纳米纤维气体传感器的选择性

表 1 本文的 NO_2 传感器与已经报道过的文献中 NO_2 传感器性能对比

敏感材料	工作温度/℃	NO_2 浓度/10^{-6}	响应值	检测下限/10^{-6}	响应/恢复时间/s	参考文献
In_2O_3	100	100	1 401	20	16/165	[12]
In_2O_3	RT	50	219	0.5	89/80	[14]
In_2O_3	250	20	36	5	5/20	[15]
In_2O_3	250	50	164	1	5/14	[16]
In_2O_3	60	5	128	0.5	-/-	[19]
In_2O_3-rGO	RT	30	8.25	5	240/1 440	[17]
Zn-In_2O_3	50	5	130	0.05	600/2 214	[18]
Pt-In_2O_3	40	1	44.9	0.1	-/420	[20]
Co_3O_4-In_2O_3	150	10	27.9	1	-/-	[21]
In_2O_3	RT	5	423	0.5	208/38	本文

2.3 气敏机理分析

In_2O_3 作为一类典型的 n 型金属氧化物半导体，它的敏感机理可以归结为 In_2O_3 材料表面的气体分子在吸附和脱附过程中引起的电导率的变化[22]，机理解释示意图如图 10 所示。当传感器暴露在空气中时，空气中的氧气分子可以吸附在 In_2O_3 纳米纤维表面，并从 In_2O_3 纳米纤维的导带捕获自由电子，然后吸附的氧分子将变成化学吸附态的氧离子 O_2^-（<100 ℃），在 In_2O_3 表面形成电子耗尽层并形成势垒，其反应过程可用如下的方程式来表示[23]：

$$O_2(gas)\rightarrow O_2(ads) \tag{1}$$

$$O_2(ads)+e^-\rightarrow O_2^-(ads) \tag{2}$$

式中：gas 代表气体未被吸附时的状态；ads 表示气体转变为化学吸附态。

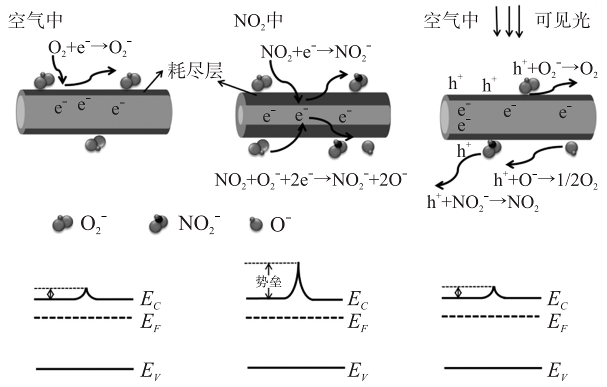


图 10 气敏机理解释示意图

当 In_2O_3 传感器暴露在 NO_2 气体中时，一方面 NO_2 分子通过从 In_2O_3 导带捕获自由电子而被直接吸附到表面，形成吸附离子 NO_2^-。此外 NO_2 分子还可以与 In_2O_3 纳米纤维表面的化学吸附氧 O_2^- 相互作用，形成吸附的 NO_2^-。这两种方式都会使 In_2O_3 导带失去更多的自由电子，导致耗尽层变宽，势垒变高，因此，In_2O_3 传感器在 NO_2 气氛中的电阻显著增加，反应过程如下所示：

$$NO_2(gas)+e^- \rightarrow NO_2^-(ads) \quad (3)$$

$$NO_2(gas)+O_2^-(ads)+2e^- \rightarrow NO_2^-(ads)+2O^-(ads) \quad (4)$$

然而,当传感器从 NO_2 气体中离开到空气中后,其电阻在室温中很难恢复到初始值,即便能恢复,时间也非常长。但此时,如果用一束可见光照射传感器的表面,会发现,传感器的电阻值迅速的恢复到初始值,因此,可见光被用来解吸 In_2O_3 纳米纤维表面的 NO_2 气体。在可见光照射下,In_2O_3 纳米纤维中会产生电子空穴对,空穴(h^+)可以到达表面并与 NO_2^-,O_2^-,O^- 重新结合,使捕获的电子返回到 In_2O_3 中,此外,电子空穴对的未配对电子会重新填充到 In_2O_3 的导带,导致耗尽层宽度变窄,反应方程式如下[24]:

$$h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (5)$$

$$h^+(h\nu)+O_2^-(ads) \rightarrow O_2(h\nu) \quad (6)$$

$$h^+(h\nu)+O^-(ads) \rightarrow 1/2\ O_2(h\nu) \quad (7)$$

$$h^+(h\nu)+NO_2^-(ads) \rightarrow NO_2(h\nu) \quad (8)$$

可见光诱导的 $O_2(h\nu)$ 和 $NO_2(h\nu)$ 与传感材料结合较弱,因此可以很容易地从传感器表面离开,在可见光照的帮助下,基于 In_2O_3 纳米纤维的 NO_2 气体传感器实现了快速和完全恢复的过程。

3　结论

简单来说,本文制备了基于 In_2O_3 纳米纤维的气体传感器,并且在室温下研究了其对低浓度 NO_2 的气敏性能。实验结果表明,传感器在室温下对 5×10^{-6} NO_2 的响应值达到了 423,而且拥有好的重复性和气体选择性。最重要的是,在传感器的恢复过程中,引入可见光照射,可加速 NO_2 的脱附,使传感器的恢复时间从 2 000 s 缩短到仅需 38 s,大大缩短了恢复时间。长久以来,室温 NO_2 传感器的响应值低和恢复时间较长都是难于解决的问题,也引发了很多研究者的思考,而本文提出的光照加速恢复这一方法为室温 NO_2 传感器的恢复时间较长提供了一种可行的解决办法。

参考文献:

[1] Song Y, Chen F, Zhang Y Y, et al. Fabrication of Highly Sensitive and Selective Room-Temperature Nitrogen Dioxide Sensors Based on the ZnO Nanoflowers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 287: 191-198.

[2] 殷尧禹,卢瑞,李昂,等. 用闪锌矿制备 ZnS-ZnO 异质结及其 NO_2 气敏特性[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 383-391.

[3] Li S, Cheng M, Liu G N, et al. High-Response and Low-Temperature Nitrogen Dioxidegas Sensor Based on Gold-Loaded Mesoporous Indium Trioxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524: 368-378.

[4] 胡明,秦岳,赵博硕,等. 氧化钨纳米线修饰多孔硅结构的制备及 NO_2 气敏性能研究[J]. 传感技术学报, 2019, 32(2): 167-171.

[5] Ma Q, Li H, Chu S S, et al. In_2O_3 Hierarchical Structures of One-Dimensional Electrospun Fibers with in Situ Growth of Octahedron-Like Particleswith Superior Sensitivity for Triethylamine at Near Room Temperature [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(13): 5240-5250.

[6] Guo X, Lin Z H, Ma J, et al. Low Temperature Combustion Synthesized Indium Oxide Electron Transport Layer for High Performance and Stable Perovskite Solar Cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 226981.

[7] Kumar G M, Ilanchezhiyan P, Kumar A M, et al. Chemically-Derived CuO/In_2O_3-Based Nanocomposite for Diode Applications [J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(31): 5932-5939.

[8] Xu H C, Wang Y, Dong X L, et al. Fabrication of In_2O_3/In_2S_3 Microsphere Heterostructures for Efficient and Stable Photocatalytic Nitrogen Fixation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 257: 117932.

[9] Wang Y C, Sun Z S, Wang S Z, et al. Sub-ppm Acetic Acid Gas Sensor Based on In_2O_3 Nanofibers[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(22): 14055-14063.

[10] Pang Z Y, Nie Q X, Wei A F, et al. Effect of In_2O_3 Nanofiber Structure on the Ammonia Sensing Performances of In_2O_3/PANI Composite Nanofibers[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(2): 686-695.

[11] Zhao C H, Gong H M, Niu G Q, et al. Electrospun Ca-Doped In_2O_3 Nanotubes for Ethanol Detection with Enhanced Sensitivity and Selectivity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 299: 126946.

[12] Pawar K K, Shaikh J S, Mali S S, et al. Hollow In_2O_3 Microcubes for Sensitive and Selective Detection of NO_2 Gas[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 726-736.

[13] Du W J, Si W X, Wang F L, et al. Creating Oxygen Vacancies on Porous Indium Oxide Nanospheres via Metallic Aluminum Reduction for Enhanced Nitrogen Dioxide Detection at Low Temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 303: 127221.

[14] Ma H N, Yu L M, Yuan X, et al. Room Temperature Photoelectric NO_2 Gas Sensor Based on Direct Growth of Walnut-Like In_2O_3 Nanostructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 1121-1126.

[15] Cheng Z X, Song L Y, Ren X H, et al. Novel Lotus Root Slice-Like Self-Assembled In_2O_3 Microspheres: Synthesis and NO_2-Sensing Properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 258-263.

[16] Gao L P, Cheng Z X, Xiang Q, et al. Porous Corundum-Type In_2O_3 Nanosheets: Synthesis and NO_2 Sensing Properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 208: 436-443.

[17] Gu F B, Nie R, Han D M, et al. In_2O_3-Graphene Nanocomposite Based Gas Sensor for Selective Detection of NO_2 at Room Temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 219: 94-99.

[18] Chen K X, Lu H, Li G, et al. Surface Functionalization of Porous In_2O_3 Nanofibers with Zn Nanoparticles for Enhanced Low-Temperature NO_2 Sensing Properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 308: 127716.

[19] Navale S T, Liu C, Yang Z, et al. Low-Temperature Wet Chemical Synthesis Strategy of In_2O_3 for Selective Detection of NO_2 down to ppb Levels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 2102-2110.

[20] Liu Y S, Liu X P, Wang Y B, et al. Metal-Organic-Framework-Derived In_2O_3 Microcolumnar Structures Embedded with Pt Nanoparticles for NO_2 Detection Near Room Temperature[J]. Ceramics International, 2019, 45(8): 9820-9828.

[21] Zhang D Z, Wu D, Cao Y H, et al. Construction of Co_3O_4 Nanorods/In_2O_3 Nanocubes Heterojunctions for Efficient Sensing of NO_2 Gas at Low Temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(22): 19558-19566.

[22] Han D M, Zhai L L, Gu F B, et al. Highly Sensitive NO_2 Gas Sensor of ppb-Level Detection Based on In_2O_3 Nanobricks at Low Temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 655-663.

[23] 李停停,李国栋,钟祥熙,等. Au 掺杂浓度对 WO_3 微米球 NO_2 气敏特性的影响[J]. 中国有色金属学报,2019,29(1):81-90.

[24] Shen Y B, Zhong X X, Zhang J, et al. In-situ Growth of Mesoporous In_2O_3 Nanorod Arrays on a Porous Ceramic Substrate for ppb-Level NO_2 Detection at Room Temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 498: 143873.

包　楠(1995—),女,江南大学物联网工程学院电子工程系微电子学与固体电子学专业的在读硕士研究生,主要研究方向为 NO_2 气体传感器的开发设计,baon7868@163.com;

倪　屹(1970—),男,江南大学物联网工程学院教授,清华大学工程物理系博士,主要研究方向为光电子集成芯片、集成电路设计与工艺、光传感系统以及功能材料的仿真和设计开发,niy2011@163.com。

张　博(1989—),男,吉林大学博士,现任江南大学物联网工程学院电子工程系讲师,研究方向为低温高性能 NO_2 气体传感器阵列的开发与应用,涉及材料的制备与表征、器件制作、工艺优化以及机理探究,zhangb2018@jiangnan.edu.cn;