

基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别*

张如轩¹⁾²⁾ 宗肖航²⁾ 于婷婷²⁾ 葛一璇²⁾ 胡适^{1)†} 梁文杰^{2)‡}

1) (天津大学理学院化学系, 天津 300354)

2) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

(2022年5月13日收到; 2022年5月25日收到修改稿)

半导体型气体传感器对还原性气体普遍存在特异性识别不强的问题, 单个传感器很难实现识别混合气体的功能. 为了解决这一系列问题, 本文利用纳米气体传感器矩阵来增强对不同气体的特异性识别和混合气体识别. 首先利用水热法制备4种纳米气敏结构, 然后结合微机电系统制成传感器矩阵, 对石化领域中几种关键气体及其混合气体进行了气敏响应测试, 最后利用主成分分析算法进行了气体成分分析. 研究发现, 混合气体会对单个传感器的识别产生很大干扰, 而通过纳米传感器矩阵识别和主成分分析算法处理后, 不同气体会呈现不同的区域分布, 并随浓度呈现一定的方向性. 由此, 不同气体及其浓度的变化可以被准确地区分开来. 而对于混合气体识别同样满足这样的规律, 且混合气体将会分布在所组成的单一气体围成的扇形区域内. 实验表明, 纳米传感器矩阵和主成分分析方法为复杂气体种类和浓度识别提供了方向.

关键词: 气体传感器, 传感器矩阵, 主成分分析

PACS: 07.07.Df, 42.60.Da, 29.85.Fj

DOI: 10.7498/aps.71.20220955

1 引言

随着各行各业对环境监控和危险环境预警的需求越来越大, 各类气体传感器的研究越来越重要. 特别是近年来, 石油化工行业因有害气体泄漏而导致的各类生产安全事故频发, 不仅产生了重大的安全隐患, 还造成了巨大的经济损失. 单一气体传感器对特定环境监控的研究非常成熟, 但对多种气体及复杂环境的气体识别和便携需求依然具有很大的挑战性, 因此具有重要研究意义.

传统的气体传感器中, 半导体型气体传感器作为一种灵敏度高^[1,2]、响应速度快^[3,4]、集成度高^[5]且成本低的传感器, 在气体传感器领域中具有广泛的应用. 然而, 大部分半导体气体传感器对气体的特异性响应较差, 无法精确识别气体种类. 大量研究从调控材料形貌^[6-8]、功能化修饰^[9-11]等角度来

提高传感器的特异性响应^[12]. 尽管如此, 实现高差异的特异性识别仍是一项具有挑战性的工作. 微机电系统 (micro-electromechanical systems, MEMS) 技术的发展提高了半导体型传感器的集成度, 科学家们由此提出了传感器矩阵的概念^[13,14], 通过多个传感器共同工作对气体进行探测, 并结合主成分分析 (principal component analysis, PCA) 算法^[15-17]、神经网络和机器学习等方法, 利用传感器对不同气体的响应差异, 达到气体种类和浓度识别的目的.

本文利用纳米气体传感器矩阵, 研究了不同改性的纳米材料对单一气体和混合气体的气敏响应差异, 并得到了多种气体响应的主成分分析图. 结果表明, 不同于单个气体传感器, 传感器矩阵对不同气体的响应具有良好的区分性. 不同气体的矩阵响应在主成分图中占据不同的位置, 且区域沿着浓度方向延伸, 各区域相互独立互不重叠. 通过响应在图中的分布范围和方向, 可以判断气体的组成成

* 中国石化创新计划 (批准号: A-527) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rychushi@gmail.com

‡ 通信作者. E-mail: wjliang@iphy.ac.cn

分和浓度. 当混合气体加入后, 对混合气体的识别仍然有效, 且混合气体会位于其组分区域所围成的扇形内. 实验表明, 纳米传感器矩阵在识别气体种类和分析气体浓度方面具有起到了重要的作用.

2 实验过程

传感器矩阵由 4 个基于 WO_3 气敏材料的传感元件组成, 分别是 WO_3 纳米线、 WO_3 纳米片、负载 Pd 的 WO_3 纳米片和负载 Pt 的 WO_3 纳米片.

2.1 材料合成

1) WO_3 纳米线的制备: 称取 0.1 g 六氯化钨, 并与 30 mL 乙醇混合搅拌 0.5 h. 将溶液转入反应釜中, 置于 180 °C 的烘箱中保持 24 h. 经离心和洗涤后, 放入 80 °C 的烘箱烘干 6 h, 得到 WO_3 纳米线.

2) WO_3 纳米片的制备: 用量筒称取 140 mL 正庚烷和 20 mL 辛胺倒入烧杯中, 加入 2.32 g 钨酸并搅拌 72 h, 随后静置 10 h. 待溶液析出固体中, 取出固体并加入 40 mL 硝酸, 继续搅拌 48 h. 经离心和洗涤后, 将固体放入 60 °C 的烘箱中干燥 6 h, 之后放入管式炉中, 在空气环境下 400 °C 煅烧 2 h, 得到 WO_3 纳米片.

3) 负载 Pd 的 WO_3 纳米片的制备: 以乙酰丙酮钯作为 Pd 的前驱体, 取 2 mg 乙酰丙酮钯和 50 mg WO_3 纳米片, 与 5 mL 苯混合并磁力搅拌 30 min. 在真空下蒸发苯后, 取出剩余固体并充分研磨, 之后放入管式炉中在高纯 H_2 气氛下 350 °C 煅烧 5 h, 使混合物中的 Pd 被还原, 从而得到 Pd- WO_3 纳米片.

4) 负载 Pt 的 WO_3 纳米片的制备方法同 Pd, Pt 的前驱体为乙酰丙酮铂.

2.2 气敏元件制备

称取适量制备好的气敏材料与松油醇于玛瑙

研钵并充分混合, 将混合好的浆料涂覆于叉指电极表面. 元件置于干净的环境中自然干燥 12 h 以上, 使松油醇完全蒸发. 利用引线仪将干燥后的传感元件的各电极焊接到芯片底座上, 制成用于气敏测量的气体传感器. 图 1(a) 为所制备的纳米传感器矩阵光学显微镜图, 4 个纳米传感器分别负载了 WO_3 纳米线、 WO_3 纳米片、Pd- WO_3 和 Pt- WO_3 纳米片 4 种气敏材料, 每个纳米传感器的 4 个电极分别经过引线焊接与周围电极相连. 传感元件是利用 MEMS 工艺制作的, 元件由用于涂覆气敏材料的叉指电极和用于加热的 Pt 丝组成, 并通过一层氮化硅薄膜隔离开, 气敏材料被均匀地涂敷在叉指电极上方, 如图 1(b) 所示.

2.3 气敏测量

实验采用静态测量, 将含有 4 个纳米传感器的传感器矩阵放入气敏测试系统中, 利用微加热板 (功耗在 50 mW 左右) 加热到工作温度并使纳米传感器达到稳定工作状态. 向测试腔体中打入不同种类、浓度和混合组分的测试气体, 监测 4 个纳米传感元件的电阻变化. 纳米传感器矩阵将会根据这 4 个传感器的电阻变化同时产生 4 组响应数据, 利用电流放大器和数据采集卡对得到的数据进行收集. 本实验中传感器的灵敏度定义为 R_a/R_g , 其中 R_a 为传感器在空气中的电阻, R_g 为传感器在待测气体中的电阻. 之后利用真空泵将气体抽出, 并通入空气使腔体内回到初始状态.

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

对样品分别进行了透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射

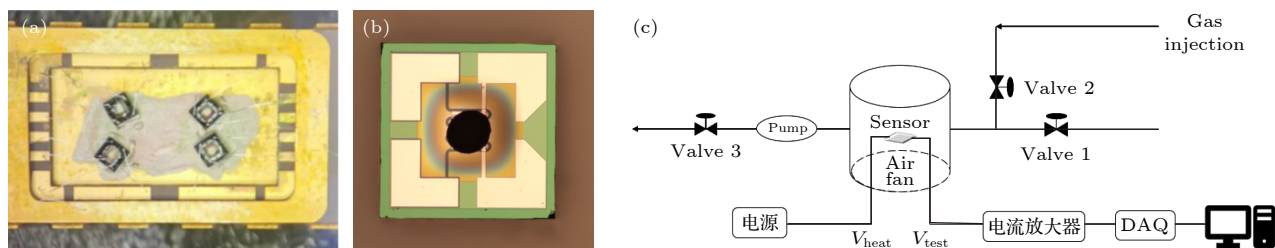


图 1 传感器矩阵 (a) 和单个纳米传感器 (b) 的光学显微镜图; (c) 气敏传感器测试系统示意图

Fig. 1. Micrographs of (a) sensor array and (b) single nanosensor; (c) schematic diagram of sensing test system.

(X-ray diffraction, XRD) 以及 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征。

从图 2(a) 和图 2(b) 可以观察到, 所制备的纳米线和纳米片的形貌。纳米线的直径在 20—30 nm 左右, 长度在微米以上, 多根纳米线交错堆叠。纳米片呈现大块的碎片状, 大小在 100 nm 左右, 厚度约 10 nm。在纳米片表面负载 Pd 和 Pt 之后并没有形貌的变化, 其形貌图在此未放出。从图 2(c) XRD 表征中可以看到, 所制备的 WO_3 是一种多

晶的结构, 其主要晶面分别为 (002), (020), (200), (202), ($\bar{2}22$) 等 9 个晶面。 WO_3 纳米片和 WO_3 纳米线的晶面相同。负载贵金属 Pd 和 Pt 后, 衍射峰并没有发生明显的变化, 这可能是由于负载量较少 (1.5% 左右)。

半导体型气体传感器的气敏性能与气敏材料表面的氧状态密切相关, 通过 XPS 技术对所制备样品中掺杂元素的氧化状态和吸附氧情况进行表征, 结果如图 3 所示。我们对 4 种材料的 W 峰进

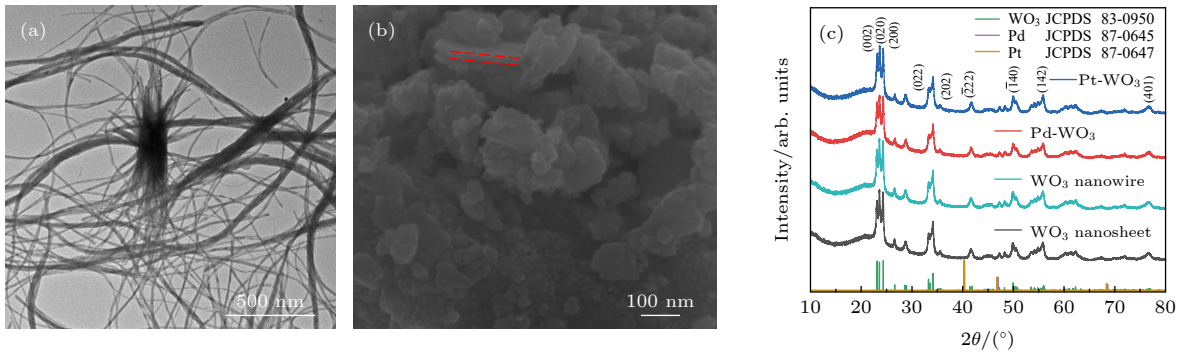


图 2 (a) WO_3 纳米线的 TEM 图; (b) WO_3 纳米片的 SEM 图; (c) 4 种气敏材料的 XRD 图

Fig. 2. (a) TEM image of WO_3 nanowire; (b) SEM image of WO_3 nanosheet; (c) XRD image of four different sensing material.

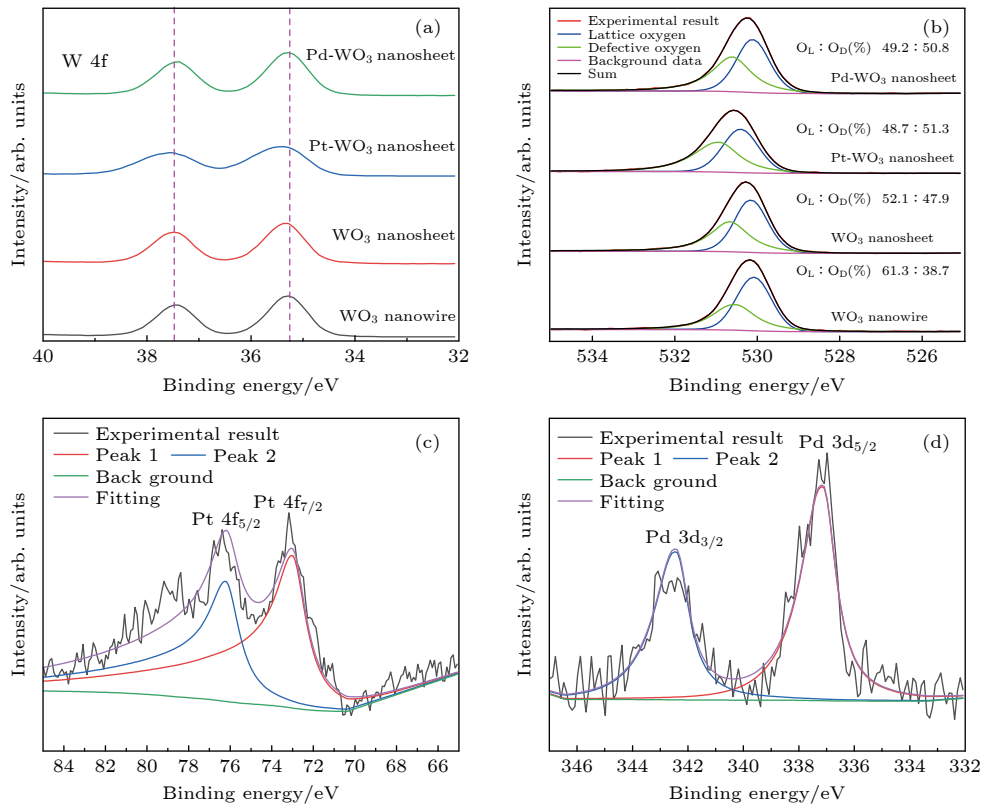


图 3 4 种材料在不同区域的 XPS 光谱 (a) W 区域; (b) O 区域; (c) 掺杂后 Pt- WO_3 中 Pt 区域; (d) 掺杂后 Pd- WO_3 中 Pd 区域

Fig. 3. XPS spectra for four sensing materials in different regions: (a) W region; (b) O region; (c) Pt region for Pt- WO_3 ; (d) Pd region for Pd- WO_3 .

行了对比,由图 3(a)可知,特征峰分布在 35.3 eV 和 37.4 eV,不同形貌的 WO_3 中的结合能差异很小, Pt-WO_3 中 W 峰有一个较小的偏移,这反映了 WO_3 与 Pt 之间的电子作用,也是 Pt 掺杂后增敏的原因^[18].由图 3(b)可知,与氧有关的峰被分为了晶格氧 (O_L) 和缺陷氧 (O_D),分别通过 530.0 eV 和 531.0 eV 为中心对两个氧物种的峰进行了拟合^[18,19]. O_L 结合能较低,主要种类是 WO_3 中的配位氧.而 O_D 的结合能较高,主要源于由氧空位引起的氧缺陷部分. O_D 的存在提供了更多的吸附中心,增强了对气体分子的吸附,且可以提供更多的自由电子来提高载流子迁移率,从而促进与气体的反应来增强气敏响应.而随着掺杂元素的加入,材料中的 O_D 逐渐增多,使掺杂后的 WO_3 比未掺杂的 WO_3 有更多的供体^[20],从而促进了响应.掺杂后在材料表面观察到了 Pt 和 Pd 的特征峰,如图 3(c) 和图 3(d) 所示. Pt 的特征峰对应结合能为 73.0 eV 和 76.2 eV 的 Pt $4f_{7/2}$ 和 Pt $4f_{5/2}$ 轨道^[20,21]; Pd 的特征峰对应结合能为 337.0 eV 和 342.3 eV 的 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 轨道^[22].

3.2 气敏测量

利用纳米传感器矩阵,对多种石化常见的有害气体进行了气敏响应测量.纳米传感器矩阵中 4 个传感器的工作温度均为 300 °C.首先利用传感器矩阵对单一气体的响应进行了研究.图 4 为传感器矩阵中 4 个传感元件对 H_2S 气体 (体积分数为 5×10^{-6}) 的气敏响应对比图.当传感器暴露在被测气体中时,传感器的电阻将大幅下降.气敏响应的机理是 WO_3 材料表面感应出的氧离子会与还原性气体之间产生电子转移, WO_3 材料表面捕获电子,使传感器的电阻降低^[23,24].当被测气体离开测试环境,传感器的电阻将会回到初始状态.空气中电阻和目标气体中的电阻比值定义成气敏响应,即灵敏度 (R_a/R_g).对比图 4 可以看出,不同纳米传感器对 H_2S 的相应差异较大, WO_3 纳米片和 WO_3 纳米线传感器对 H_2S 的响应较好,其响应值远大于 Pd- WO_3 和 Pt- WO_3 传感器,这说明传感器矩阵可以对气体产生不同的响应.

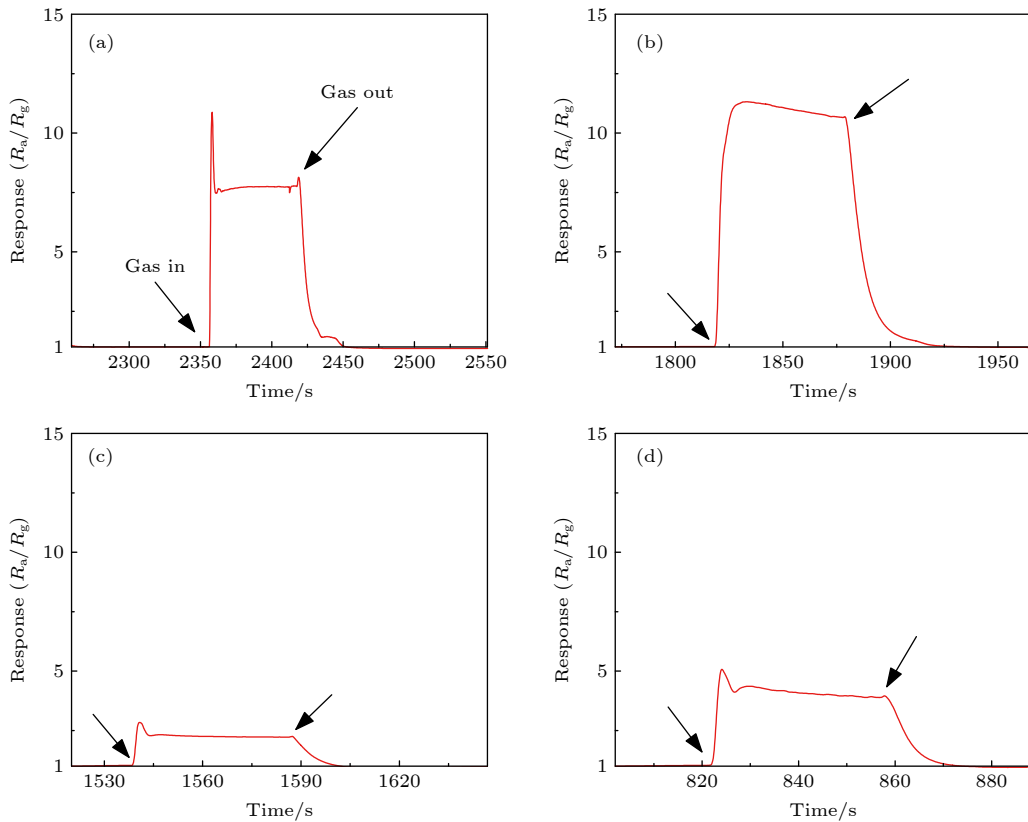


图 4 传感器矩阵对 H_2S 气体 (体积分数为 5×10^{-6}) 的响应对比图 (a) WO_3 纳米片; (b) WO_3 纳米线; (c) Pd- WO_3 ; (d) Pt- WO_3
 Fig. 4. Response comparison of sensor array to H_2S (The volume fraction is 5×10^{-6}): (a) WO_3 nanosheet; (b) WO_3 nanowire; (c) Pd- WO_3 ; (d) Pt- WO_3 .

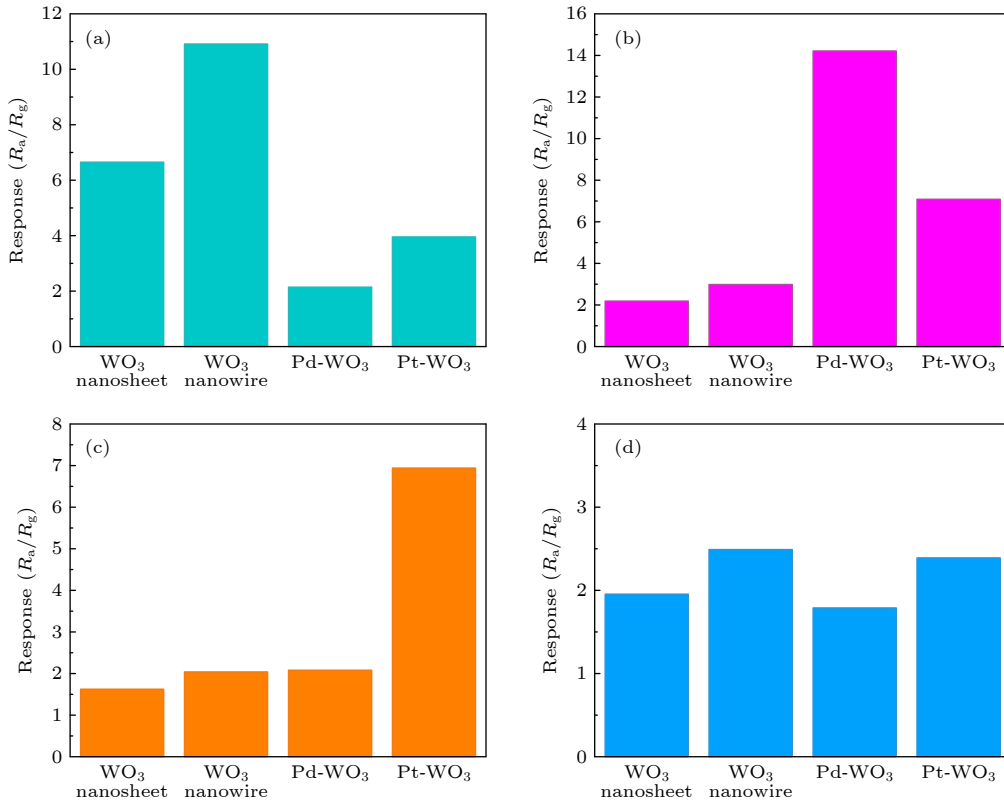


图 5 传感器矩阵对 4 种纯气体的响应对比 (a) 体积分数为 5×10^{-6} 的 H_2S ; (b) 体积分数为 10^{-4} 的 H_2 ; (c) 体积分数为 3×10^{-4} 的 CO ; (d) 体积分数为 10^{-4} 的 NH_3

Fig. 5. Response comparison of sensor array to four pure gas: (a) H_2S with the volume fraction of 5×10^{-6} ; (b) H_2 with the volume fraction of 10^{-4} ; (c) CO with the volume fraction of 3×10^{-4} ; (d) NH_3 with the volume fraction of 10^{-4} .

图 5 展示了纳米传感器矩阵对 4 种不同气体的响应. 从图 5(a)—(c) 可以看出, 纳米传感器矩阵对 4 种不同气体的响应具有差异. 其中, 对 H_2S , H_2 , CO 气体具有最优异响应的纳米传感器分别为 WO_3 纳米线传感器、 Pd-WO_3 传感器和 Pt-WO_3 传感器. 而对于氧化性 NH_3 气体, 4 种传感器均响应较弱. 这种对不同气体的差异性响应可以用来进行气体识别, 而矩阵中任何一个单一传感器都无法实现这一目标. 结果表明, 传感器矩阵对不同气体的响应差异可以达到识别气体种类的目的.

为了进一步探究传感器矩阵的差异性响应能力, 继续测量了传感器矩阵对多组混合气体的响应. 图 6 展示了传感器矩阵对 4 种混合气体的响应对比, 从图 6(a) 和图 6(b) 可看出, $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ 中 H_2 和 CO 在 WO_3 纳米片传感器对 H_2S 的响应中分别起抑制和促进作用. 通过这种对混合气体的响应差异, 可以分辨出 H_2 和 CO . 而在 $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ 混合气体下, NH_3 的存在使传感器矩阵对 H_2S 的响应均降低, 这样可以识别出 NH_3 . 对比图 6(b) 和图 6(d) 可以发现 WO_3 纳米线和 WO_3 纳米片气

体传感器对 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ 和 H_2/CO 两种混合气体的相应差异较大, 且 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ 的响应远大于 H_2/CO , 说明 H_2S 对 CO 的响应起促进作用. 通过纳米传感器矩阵中混合气体的促进或抑制作用, 可以在混合气体中将这 4 种气体组分区分开来.

为了探究传感器矩阵对气体浓度的识别能力, 还用纳米传感器矩阵测量了 H_2 (体积分数为 5×10^{-5} — 2×10^{-4}), CO (体积分数为 5×10^{-5} — 5×10^{-4}), H_2S (体积分数为 2.0×10^{-6} — 1.5×10^{-5}), NH_3 (体积分数为 5×10^{-5} — 5×10^{-4}) 及其组成的混合气体的响应. 结果表明, 传感器矩阵对于不同浓度下的气体响应也是具有差异的. 造成响应差异的原因是材料的不同组分、形貌、暴露的晶面等因素都会影响对气体的响应. WO_3 纳米线的响应较好, 这主要是由于纳米线材料的比表面积大^[10]. 负载 Pd 和 Pt 后响应增强主要是通过贵金属的催化作用^[20,25,26], 其促进了气体的解离和吸附, XPS 结果中负载贵金属后氧缺陷的浓度升高也证明了这一点. 负载 Pd 的 WO_3 纳米片材料对 H_2 具有很高的气敏响应, 这主要是由于 Pd 会与 H_2 产生 PdH ,

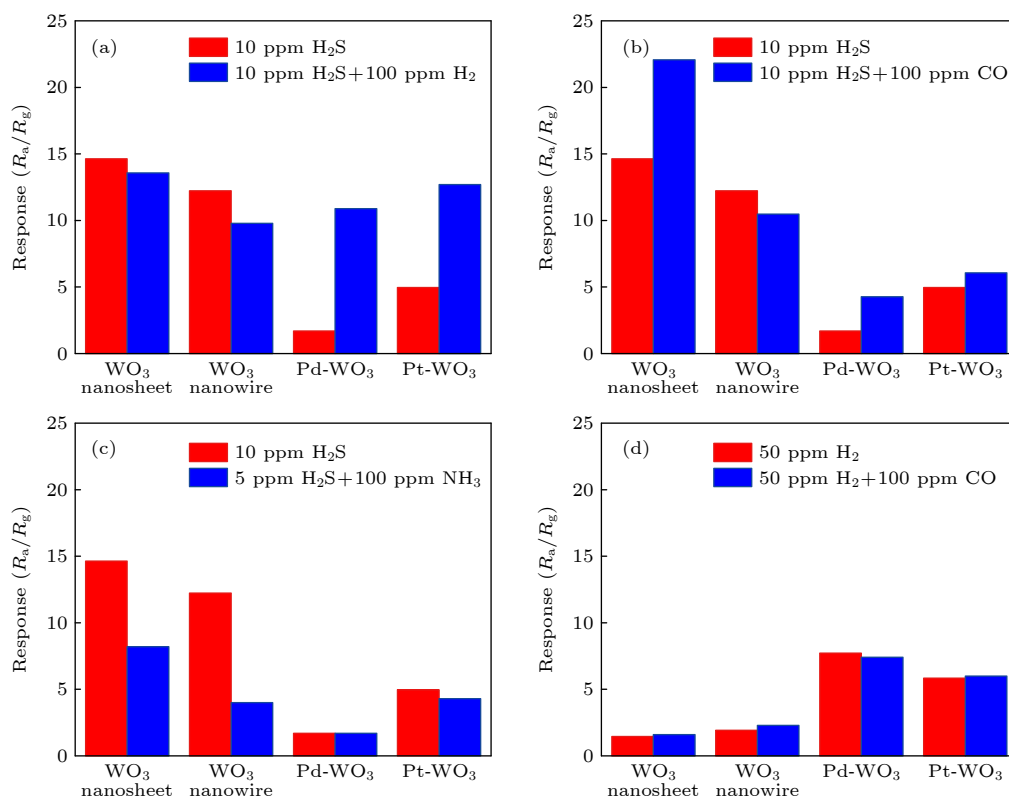


图6 传感器矩阵对 H_2S 和不同混合气体的响应对比图 (a) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$; (b) $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$; (c) $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$; (d) H_2/CO . 10 ppm H_2S 表示 H_2S 的体积分数为 1×10^{-5} ,其他符号的含义类似,1 ppm = 10^{-6}

Fig. 6. Response comparison of sensor array for H_2S and different mixed gas: (a) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$; (b) $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$; (c) $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$; (d) H_2/CO . 10 ppm H_2S represents that the volume fraction of H_2S is 1×10^{-5} . 1 ppm = 10^{-6} . Other symbols have similar meanings.

降低了Pd与 WO_3 之间的肖特基势垒,使传感器电阻进一步降低,从而提高了对 H_2 的响应^[1,27].通过总结对比并利用这种响应差异,可以确定气体种类和浓度,具体可见3.3节.

3.3 主成分分析

上述实验结果虽然证明了纳米传感器矩阵可以进行气体种类浓度以及组分的差异性识别,但仍需要一个算法来实现简化和快速的识别过程.主成分分析法是一种常见的数据分析方法,主要用于高维数据降维.它通过线性变换的方法将原始数据重新投影到一个最能反映数据信息的新的正交向量上,在尽可能保留原始数据信息的情况下,将原有的 n 维数据降至 m 维($m \ll n$),在使数据更分散的同时,将信息损失降到最低.这种分析方法在多维数据处理中应用广泛^[13,28,29].在传感器领域,许多研究者利用传感器矩阵和PCA算法数据分析,以实现“电子鼻”和空气质量监控等功能^[30–32].

利用主成分分析法将传感器矩阵测试获得的不同浓度的4种石化气体及其混合气体的响应数

据进行处理,结果如图7和图8.主成分分析图中的横、纵轴分别代表数据中的第一主成分和第二主成分,记为PC1和PC2.图7(a)为纳米传感器矩阵对不同浓度的 H_2 , CO , H_2S , NH_3 四种气体的主成分分析图.同颜色圆圈表示同组分气体,相同组分和浓度的气体用圆圈圈出.从图7(a)可以明显看出, H_2 和 H_2S 分别分布于第二象限和第一、四象限,每种气体浓度都占据一定的区域,气体种类可以通过分布位置被有效地区分.并且,随着气体浓度的增加,区域分布呈现一定的方向性.这是因为提取了响应幅度为特征,在测试不同浓度气体时,响应幅度对气体浓度单调变化. CO 和 NH_3 在第三象限分布接近,二者的分布范围小于 H_2 和 H_2S 的分布范围,但各气体的范围独立不重叠,随着浓度的增加,也具有一定的方向性.由此可见,对于单一气体而言,不仅可以利用纳米传感器矩阵的响应差异区分出被测气体的种类,还可以通过其分布位置推断出气体浓度.

图8(a)为纳米传感器矩阵对单一气体和两种混合气体响应的主成分分析图.与图7(a)中的单

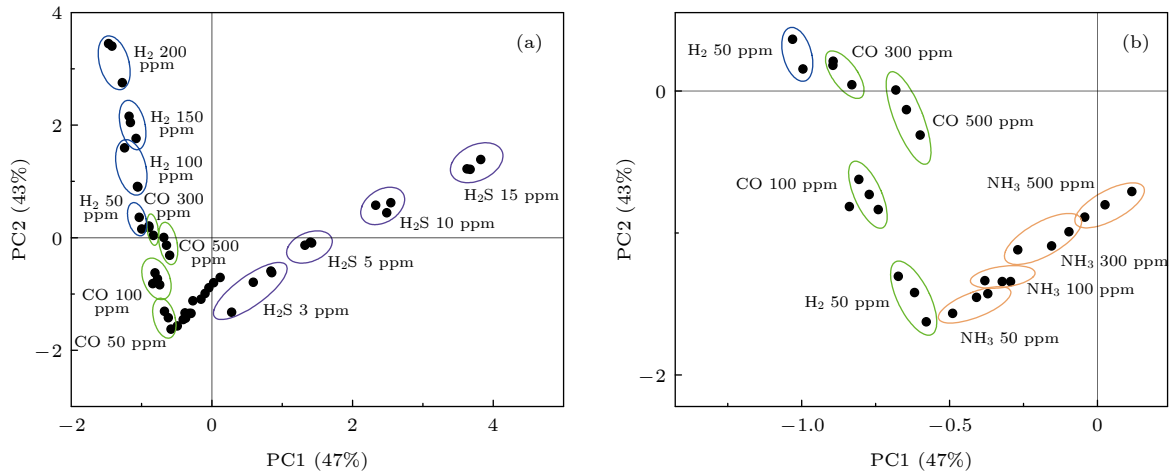


图 7 传感器矩阵对单一气体响应的主成分分析图 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 7. Principal component analysis (a) and its local magnification (b) of sensor array response to single gas.

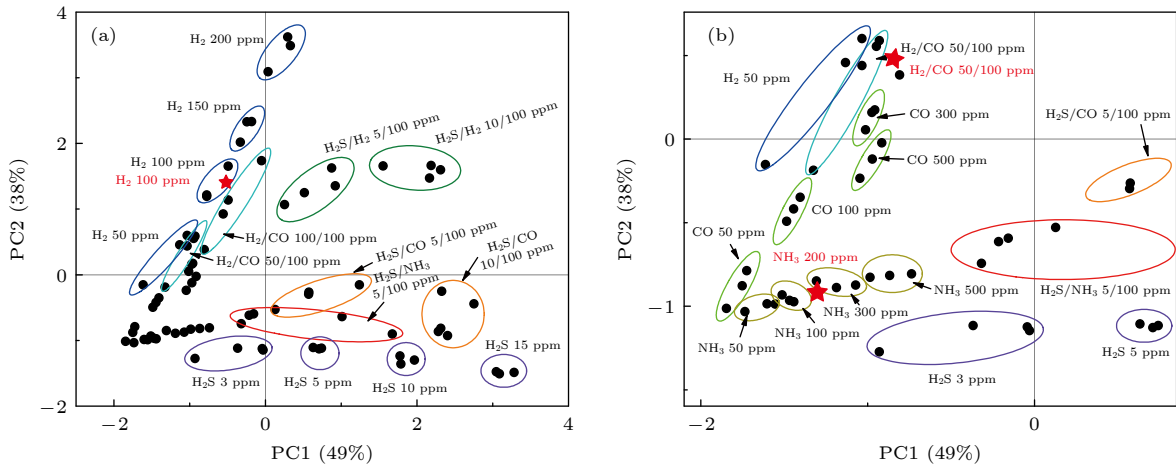


图 8 传感器矩阵对单一气体和混合气体响应的主成分分析图 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 8. Principal component analysis (a) and its local magnification (b) of sensor array for single gas and mixed gas.

一气体响应图对比发现, 加入混合气体的数据后, 单个气体的响应区域分布变化不大, 且单个气体数据点的分布可以很好地区分, 不同气体间的区域几乎没有重叠, 这说明在有混合气体的存在下, 通过气体位置区分单一气体的方法依然有效. 对于 H_2S/H_2 混合气体而言, 气体组成中的 H_2S 和 H_2 两种纯气体都具有各自的分布区间, 而 H_2S/H_2 混合气体位于两种组分区域围成的扇面内, 并具有独立的区域, 不与周围气体发生交叠. 此外, 混合气体的浓度分布具有一定的规律性, 其他三种混合气体分布也符合这种规律. 这说明利用纳米传感器矩阵可以对气体种类和浓度进行区分. 对于 H_2/CO 混合气而言, 氢浓度低时响应与纯 H_2 趋于重叠, 说明在低浓度下纳米传感器矩阵对 H_2 和 CO 的选择性较弱.

我们将通过该纳米传感器矩阵得到的气体响应值代入到了图 8 所得到的气体成分分析图中, 得到了各气体在分析图中的位置. 利用纳米传感器矩阵, 分别确定了 H_2 (体积分数为 10^{-4}), NH_3 (体积分数为 2×10^{-4}) 和 H_2/CO (体积分数为 $5 \times 10^{-5}/10^{-4}$) 三种不同组分和浓度的气体, 并用★标出. 从图 8 可以看出, 三种气体都被较好地识别出来. 由此可以得出, 所选择的纳米传感器矩阵具有识别气体种类和浓度的能力.

综上所述, 利用纳米传感器矩阵, 通过气体在主成分分析图中的不同区域分布, 可实现对气体的种类和浓度识别的功能, 这些结果为传感器矩阵提高气体传感器的种类识别和浓度探测提供了重要的依据.

4 结 论

本文介绍了一种利用 MEMS 纳米传感器制成的纳米气体传感器矩阵对 H_2 , H_2S , CO , NH_3 四种气体及其组成的混合气体进行气体识别的研究. 实验结果表明, 与单个传感器不同, 纳米传感器矩阵对各种气体环境变化产生响应差异, 这种差异可以为识别气体种类提供依据. 结合主成分分析算法发现, 各种气体在分析图中占据了不同的区域, 各区域相互独立, 且这种区域分布随浓度呈现一定的方向性. 通过确定气体在分析图中的位置, 可以推断出被测气体的成分和浓度. 综合纳米传感器矩阵的实验结果可以得出结论, 纳米传感器矩阵是一种有效的识别气体种类和浓度的方法, 为提高半导体型传感器在包含石化危险和安全环境等广泛气体监测中的应用提供了有利的帮助.

参考文献

- [1] Wang F, Hu K, Liu H, Zhao Q, Wang K, Zhang Y 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 7234
- [2] Zhu Z, Xing X, Feng D, Li Z, Tian Y, Yang D 2021 *Nanoscale* **13** 12669
- [3] Zhou Q, Sussman A, Chang J, Dong J, Zettl A, Mickelson W 2015 *Sens. Actuators A* **223** 67
- [4] Mickelson W, Sussman A, Zettl A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 173110
- [5] Wang J, Yang J, Chen D, Jin L, Li Y, Zhang Y, Xu L, Guo Y, Lin F, Wu F 2018 *IEEE Sens. J.* **18** 6765
- [6] Chen D, Hou X, Li T, Yin L, Fan B, Wang H, Li X, Xu H, Liu H, Zhang R, Sun J 2011 *Sens. Actuators B* **153** 373
- [7] Luo X, Lou Z, Wang L, Zheng X, Zhang T 2014 *New J. Chem.* **38** 84
- [8] Su Y, Chen P, Wang P, Ge J, Hu S, Zhao Y, Xie G, Liang W, Song P 2019 *RSC Adv.* **9** 5987
- [9] Shi J, Cheng Z, Gao L, Zhang Y, Xu J, Zhao H 2016 *Sens. Actuators B* **230** 736
- [10] Shobin L R, Manivannan S 2018 *Sens. Actuators B* **256** 7
- [11] Chen H, Zhao Y, Shi L, Li G D, Sun L, Zou X 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29795
- [12] Zhu L Y, Yuan K P, Yang J H, Hang C Z, Ma H P, Ji X M, Devi A, Lu H L, Zhang D W 2020 *Microsyst. Nanoeng.* **6** 30
- [13] Li W, Liu H, Xie D, He Z, Pi X 2017 *Sci. Rep.* **7** 1969
- [14] Gabrieli G, Hu R, Matsumoto K, Temiz Y, Bissig S, Cox A, Heller R, Lopez A, Barroso J, Kaneda K, Orii Y, Ruch P W 2021 *Anal. Chem.* **93** 16853
- [15] Rullich C C, Kiefer J 2019 *Analyst* **144** 2080
- [16] Jolliffe I T, Cadima J 2016 *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **374** 20150202
- [17] Li Z H, Xie J, Hu X B, Chen C, Xie L L, Zhu Z G, Zheng L Y 2018 *Mater. Sci. Forum* **939** 133
- [18] Bai S, Chen S, Zhao Y, Guo T, Luo R, Li D, Chen A 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 16697
- [19] Wang Q, Wu H, Wang Y, Li J, Yang Y, Cheng X, Luo Y, An B, Pan X, Xie E 2021 *J. Hazard. Mater.* **412** 125175
- [20] Zhou Q, Xu L, Umar A, Chen W, Kumar R 2018 *Sens. Actuators B* **256** 656
- [21] Wang L, Wang Y, Yu K, Wang S, Zhang Y, Wei C 2016 *Sens. Actuators B* **232** 91
- [22] Brun M, Berthet A, Bertolini J C 1999 *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* **104** 55
- [23] Schipani F, Miller D R, Ponce M A, Aldao C M, Akbar S A, Morris P A, Xu J C 2017 *Sens. Actuators B* **241** 99
- [24] Hua Z, Yuasa M, Kida T, Yamazoe N, Shimano K 2014 *Chem. Lett.* **43** 1435
- [25] Rong Q, Xiao B, Zeng J, Yu R, Zi B, Zhang G, Zhu Z, Zhang J, Wu J, Liu Q 2022 *ACS Sens.* **7** 199
- [26] Wang C, Zhang Y, Sun X, Sun Y, Liu F, Yan X, Wang C, Sun P, Lu G 2020 *Sens. Actuators B* **321** 128629
- [27] Kim M H, Jang B, Kim W, Lee W 2019 *Sens. Actuators B* **283** 890
- [28] Hu Y P, Chen H X, Zhou C, Yang X S, Xu R J 2012 *CIESC J.* **63** 85 (in Chinese) [胡云鹏, 陈焕新, 周诚, 杨小双, 徐荣吉 2012 *化工学报* **63** 85]
- [29] Lu Y, Partridge C, Meyyappan M, Li J 2006 *J. Electroanal. Chem.* **593** 105
- [30] Xie Q P, Pan X Y, Chen J Y, Xiao S P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 044302 (in Chinese) [谢前朋, 潘小义, 陈吉源, 肖顺平 2021 *物理学报* **70** 044302]
- [31] Zeng H, Li Q, Gu Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 024201
- [32] Lee J, Jung Y, Sung S H, Lee G, Kim J, Seong J, Shim Y S, Jun S C, Jeon S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 1159

Detection and identification of gas components based on nano sensor array^{*}

Zhang Ru-Xuan¹⁾²⁾ Zong Xiao-Hang²⁾ Yu Ting-Ting²⁾
Ge Yi-Xuan²⁾ Hu Shi^{1)†} Liang Wen-Jie^{2)‡}

1) (*Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300354, China*)

2) (*Laboratory of Nanophysics and Devices, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 13 May 2022; revised manuscript received 25 May 2022)

Abstract

In recent years, quite a few production safety accidents caused by hazardous gas leakage have occurred in the petrochemical industry, causing great potential safety hazards and huge economic losses. Therefore, it is necessary to develop gas sensors with high sensitivity and accurate identification. Semiconductor gas sensor, which has the advantages of high sensitivity, fast response and high integration, is one of the most popular types in the sensing field. However, the semiconductor gas sensor has low specific recognition to reducing gases (such as H₂S, CO, H₂, etc.), and it is difficult to accurately achieve mixed-gas identification with a single sensor. With the development of micro-electromechanical systems (MEMS), the size of semiconductor sensor can be reduced to millimeters with high integration. In order to solve the cross-sensitivity problem, the concept of sensor array has been proposed and widely studied. Through the principal component analysis, the data having the most characteristic information can be selected from among the acquired data while preserving the original data information as much as possible, and they are projected onto the new orthogonal vector by linear transformation. This method can maximize data dispersion and minimize information loss after dimensionality reduction. Therefore, it is an effective way to identify the gas species by combining sensor array.

In this work, we synthesize four types of tungsten trioxide sensing materials with different morphologies or compositions by the hydrothermal method. The sensor array is fabricated by MEMS-based nano sensors. The gas sensitivities to the four single gases (H₂S, CO, H₂, NH₃) and their mixed gas are measured by sensor array, which can acquire four groups of data at the same time. Compared with single sensor, the sensor array has different responses to pure gas and mixed gas, which is the basis for gas identification. Furthermore, we use principal component analysis method to process the response of sensor array. The results show that different gases will occupy different areas in the diagram for pure gas, and show certain directionality according to different concentration distributions. By determining the position of the detected gas, the composition and concentration of the measured gas can be inferred. For mixed gas, the distributions of single gases show the same tendency. And the points of mixed gas always occupy the area between the fans formed by the two gas components, and each region keeps independent. Therefore, this method can also identify the compositions and the concentrations of gas species contained in mixed gas. These results prove that nano sensor array can provide direction and guidance for semiconductor sensor to identify the gas species and concentration.

Keywords: gas sensor, sensor array, principal component analysis

PACS: 07.07.Df, 42.60.Da, 29.85.Fj

DOI: 10.7498/aps.71.20220955

^{*} Projected supported by the Sinopec Innovation Scheme, China (Grant No. A-527).

[†] Corresponding author. E-mail: rychushi@gmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: wjliang@iphy.ac.cn

基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别

张如轩 宗肖航 于婷婷 葛一璇 胡适 梁文杰

Detection and identification of gas components based on nano sensor array

Zhang Ru-Xuan Zong Xiao-Hang Yu Ting-Ting Ge Yi-Xuan Hu Shi Liang Wen-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 180702 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220955

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220955>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

First principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

单根Sb掺杂ZnO微米线非平衡电桥式气敏传感器的制作与性能

Fabrication and properties of non-balance electric bridge gas sensor based on a single Sb doped ZnO microwire

物理学报. 2020, 69(3): 038102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191530>

二维材料WTe₂用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO₂气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode

物理学报. 2020, 69(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390>

基于流体模型的碳纳米管电离式传感器的结构优化方法

Structure optimization of carbon nanotube ionization sensor based on fluid model

物理学报. 2021, 70(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201828>

面向SF₆气体绝缘设备故障检测的光声CO气体传感器设计和优化

Design and optimization of photoacoustic CO gas sensor for fault diagnosis of SF₆ gas insulated equipment

物理学报. 2021, 70(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210532>