

# 贵金属改性二氧化锡材料传感性能研究进展

傅月, 于东麒\*

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2023年3月9日; 录用日期: 2023年4月6日; 发布日期: 2023年4月13日

## 摘要

基于氧化锡纳米结构的气体传感器近年来得到了广泛的研究, 本文综述了贵金属担载氧化锡纳米结构气体传感器的最新进展, 介绍了贵金属担载氧化锡纳米结构的主要制备方法和氧化锡气体传感器的工作原理。研究表明, 掺杂贵金属, 高比表面积, 独特的形貌和尺寸效应可以显著提高氧化锡的传感性能。本文系统论述了贵金属担载在 $\text{SnO}_2$ 传感的重要应用, 并对贵金属担载 $\text{SnO}_2$ 进行总结展望。

## 关键词

贵金属, 掺杂, 改性,  $\text{SnO}_2$

# Research Progress on Sensing Properties of Noble Metal Modified Tin Dioxide Materials

Yue Fu, Dongqi Yu\*

College of Physics and Electronics Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Mar. 9<sup>th</sup>, 2023; accepted: Apr. 6<sup>th</sup>, 2023; published: Apr. 13<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Gas sensors based on tin oxide nanostructures have been widely studied in recent years. In this paper, the latest progress of noble metal supported tin oxide nanostructures gas sensors is reviewed. The main preparation methods of noble metal supported tin oxide nanostructures and the working principle of tin oxide gas sensors are introduced. Studies have shown that doping noble metals, high specific surface area, unique morphology and size effects can significantly improve the sensing performance of tin oxide. This paper systematically discusses the important application of noble metal loading in  $\text{SnO}_2$  sensing, and summarizes the prospect of noble metal loading  $\text{SnO}_2$ .

\*通讯作者。

## Keywords

Noble Metal, Doped, Modified, SnO<sub>2</sub>

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近些年来, 气体传感器件的研究在学术界和工业应用中都受到了相当大的关注, 气体传感器件在工业和日常生活中气体浓度的判别和监测中的应用越来越多[1] [2] [3], 气体传感器目前主要应用于化工、汽车工业、医药、空气质量监测等领域。

其中, 金属氧化物半导体(MOS)及其纳米复合材料等已被广泛应用于气体传感器的制备[4] [5] [6] [7], 金属氧化物半导体(MOS)具有较高的热学和化学稳定性、优异的电学性能、成本低、体积小、晶体结构简单、易于集成, MOS 的传感器具有灵敏和快速的响应, 近些年来, SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在气体传感器方面的应用得到了广泛的研究。其中, SnO<sub>2</sub> 不仅可对多种气体表现出敏感性, 还具有高导电性、化学稳定性和较低的生产成本[2] [8], 因此成为固态气体传感器最常见的半导体之一。

氧化锡是一种 n 型半导体, 在 300 K 时带隙能量为 3.6 eV。其导电性取决于表面吸附氧离子的浓度, 而吸附氧离子的浓度, 依赖于表面氧空位的密度[9] [10], 氧空位可作为氧吸附的活性位点, 氧化锡传感器的基本气体检测原理是通过吸附目标气体而改变表层的电阻, 从而使被吸附的气体与表面被吸附的氧离子发生反应。金属氧化物的电阻取决于目标气体成分, 例如, H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub> 等还原性气体增加了材料的表面导率, 而 NO<sub>2</sub> 等氧化性气体则会降低材料表面导率[10]。

虽然由纯氧化锡材料制成的传感器可以对目标气体显示出一定的灵敏度和稳定性, 但仍然具有其宽带隙(3.6 eV)以及高电子空穴复合率, 并且针对特定的一些目标性气体选择性较差[8] [11] [12], 这些缺点给氧化锡可控材料的合成和气体选择性造成了困难。

现阶段, 氧化锡纳米结构的合成主要采用水热法、溶胶凝胶法、模板法、静电纺丝法等, 合成出具有较高比表面积的介孔材料, 或者通过其他材料(过渡金属、贵金属、其他半导体材料等)来承载氧化锡进行改性。

一些贵金属的承载(Pt、Pd、Au、Ag 等)对氧化锡传感器的传感机理有着极大的影响[13] [14]。这些金属具有很强的催化作用。贵金属承载 SnO<sub>2</sub> 可产生更多的活性氧位点, 这种方法经常被称为为贵金属的敏化作用[15]。众多研究表明, 贵金属承载的二氧化锡纳米材料对很多目标气体都能表现出突出的灵敏度、选择性、重复性, 以及快速响应和较低的工作温度, 因此贵金属承载是一种很好的提升 SnO<sub>2</sub> 材料传感性能的方法。

## 2. 贵金属修饰提升 SnO<sub>2</sub> 气敏性能研究进展

SnO<sub>2</sub> 气体响应和选择性与很多因素有关, 比如纳米颗粒尺寸、形貌、传感器材料组成和催化剂负载等。灵敏度还依赖于许多其他参数, 例如晶粒尺寸、孔隙度等。本文针对贵金属(Pd、Pt、Ag、Au 等)承载 SnO<sub>2</sub> 气敏材料, 分别从贵金属的组分效应、负载量、尺寸效应和价态来综述贵金属调变传感性能的因素; 此外, 针对 SnO<sub>2</sub> 载体, 则从研究较多的形貌效应来对贵金属承载 SnO<sub>2</sub> 气敏传感材料的进展进行总结。

## 2.1. 贵金属的调变影响

研究表明, 传感效果与贵金属颗粒尺寸、组分、负载量和贵金属价态有关[1] [8]。较小尺寸的贵金属可以产生更多的肖特基结和更多活性氧位点, 而贵金属组分不同传感效果也不相同, 因为贵金属敏化效应与某些特定的载体之间具有增强效应协同工作时, 才会实现对某种气体传感器的高灵敏度和选择性。研究表明, 同种金属负载量不同会影响传感器的电阻, 随着特定贵金属负载量的增加, 电阻的增加会达到一定的水平。这个现象可通过添加的金属(Pt、Pd 等)和氧化锡之间形成的晶面来解释, 这些晶面增加了空气中氧化学吸附活性位点的数量, 进而提升传感器的传感性能。此外, 贵金属价态也会影响传感响应。

### 2.1.1. 贵金属组分

在贵金属负载二氧化锡的传感应用中, 一般通过贵金属(Pd、Pt、Ag、Au 等)负载  $\text{SnO}_2$  来提升材料的传感性能, 在贵金属中, Pd 和 Pt 两种贵金属使用较为广泛。因为 Pd 和 Pt 负载在  $\text{SnO}_2$  上可以增加大量活性氧位点, 或者增大比表面积, 促进气体的吸脱附从而提高传感响应, 因此 Pt 和 Pd 修饰的氧化锡纳米材料可大幅度提高响应且具有更好的选择性, 而银(Ag)对二氧化锡的传感性能的提高也有显著影响, 贵金属 Au 的负载使用较少, 但也可提高传感器的传感效果。

通过 Pd 修饰的氧化锡传感器, 在传感方面效果很好。如表一所示, 是贵金属负载前后对目标气体的传感响应变化情况。如表中所示, Suematsu [16]等制备出 Pd 修饰的氧化锡纳米颗粒, 对  $\text{H}_2$  (200 ppm)、甲苯(50 ppm)和 CO (200 ppm)的响应分别高达 2020、1720 和 540。Gao [17]等合成了一种 Pd- $\text{SnO}_2$  复合材料, 与原始  $\text{SnO}_2$  相比, Pd 的掺杂增加了活性氧位点, 降低了工作温度, 提高了对甲醛响应, 这种 Pd- $\text{SnO}_2$  复合材料在  $260^\circ\text{C}$  下表现出最高的响应(85~100 ppm 甲醛)。Wang [18]等制备出一种 Pd 负载的氧化锡, Pd 的负载在低温条件( $160^\circ\text{C}$ )下增强了氢气响应, 在  $160^\circ\text{C}$  下对 100 ppm 的氢气, 响应值从纯  $\text{SnO}_2$  的 11.5 提高到 28.5。这也充分说明 Pd 在提高  $\text{SnO}_2$  传感性能方面的作用。

同样的, Pt 在  $\text{SnO}_2$  提升  $\text{SnO}_2$  传感性能中效果也很好。Kim [19]等制备出了纯  $\text{SnO}_2$  和 Pt 负载氧化锡空心纳米球, 当负载 Pt 后, 对 5 ppm 乙醇的响应从 93.30 显著增加到 1399.9, Pt 的负载将传感响应提高了近 15 倍, 这也说明了 Pt 的负载对于提高  $\text{SnO}_2$  传感响应的巨大作用。Kang [20]制备出一种 Pt 负载的氧化锡薄膜, Pt 的负载, 增强了薄膜对甲苯气体的响应和选择性。Quan [21]等制备出一种 Pt 负载的三维多孔氧化锡, Pt 负载后的  $\text{SnO}_2$  相比于纯  $\text{SnO}_2$ , 在  $153^\circ\text{C}$  条件下对于 100 ppm 丙酮的响应值从 70.9 提升到 505.7, 提升了七倍。Nguyen [22]等制备出一种双层 Pt- $\text{SnO}_2$ , 对 250 ppm 的氢气传感响应提高到 51.6, 说明贵金属 Pt 负载大大提高了传感响应。

同样的, Pd 和 Pt 双贵金属负载对于传感效果也有巨大作用。Meng 等[23]采用简单的湿化学方法制备了 Pd@Pt/ $\text{SnO}_2$  用于氢气传感测试, 与 Pt/ $\text{SnO}_2$  和 Pd/ $\text{SnO}_2$  相比, Pd@Pt/ $\text{SnO}_2$  表现出最好的  $\text{H}_2$  传感能力, 低温条件下具有快速响应/恢复速度及优异的选择性。在  $50^\circ\text{C}$  条件下, Pt/ $\text{SnO}_2$  和 Pd/ $\text{SnO}_2$  的响应值仅为 2 和 2.1, 而 Pd@Pt/ $\text{SnO}_2$  对 1000 ppm  $\text{H}_2$  响应达到 785.15, 这归因于 Pd@Pt 贵金属的协同作用, 增加了活性氧位点, 降低活化能, 且具有强化学敏化, 大幅度提高了传感响应。

由于 Ag 也具有贵金属催化作用, Ag 的负载对  $\text{SnO}_2$  传感性能的提升也有一定的作用。Shaposhnik [24]等制备出 Ag 负载的  $\text{SnO}_2$ , 其对 10 ppm 的  $\text{H}_2\text{S}$  传感响应为  $7.3 \times 10^5$ , Ag 的负载大大提高了传感响应, 并且提高了选择性。Xu [25]等制备出一种负载 Ag 的中空纳米纤维  $\text{SnO}_2$ , 对 200 ppm 丙酮的响应值提高到 40。Au 也具有一定的催化作用, Au 的负载对于  $\text{SnO}_2$  传感性能的提升也有一定的作用。Liu [26]等采用水热法制备出一种八面体氧化锡与 Au 进行负载, 对乙醇进行传感测试。研究发现, Au 的负载可以产生更多的活性氧位点, 提高传感器对乙醇的灵敏度和选择性, 说明 Au 也可提高传感器的传感效果。

综合表 1 中数据说明几种常见的贵金属的负载对 SnO<sub>2</sub> 传感性能的提高均具有提升作用。

**Table 1.** Comparison of sensing effects before and after loading different precious metals

**表 1.** 不同贵金属负载前后传感效果对比

负载贵金属种类	目标气体	目标气体浓度	未负载贵金属前响应值	负载贵金属后响应值	参考文献
Pd	甲苯	50 ppm	-	1720	[16]
Pd	甲醛	100 ppm	-	85	[17]
Pd	氢气	100 ppm	11.80	28.50	[18]
Pt	乙醇	5 ppm	93.30	1399.90	[19]
Pt	丙酮	100 ppm	70.90	105.70	[21]
Pt	氢气	250 ppm	-	51.60	[22]
Pt/Pd	氢气	100 ppm	-	785.15	[23]
Ag	硫化氢	10 ppm	-	$7.3 \times 10^5$	[24]
Ag	丙酮	200 ppm	-	40	[25]

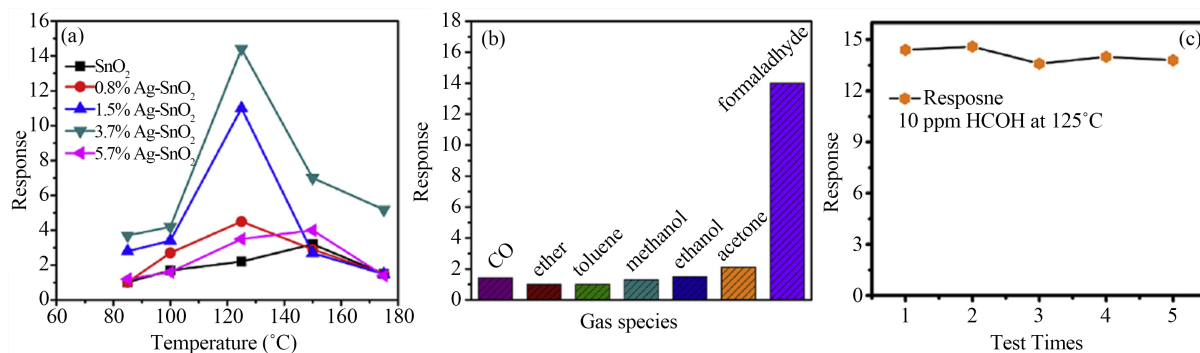
### 2.1.2. 贵金属负载量

贵金属的负载量在很大程度上影响传感响应效果, 贵金属负载量不同传感效果也大不相同。Liu [27] 等制备了几种负载不同含量银的 Ag-SnO<sub>2</sub> 复合材料, 如图 1 所示, 其中, 只有 3.7 wt%Ag 修饰的复合氧化锡对 10 ppm 的甲醛响应值最高, 为 14.3, 比原始氧化锡材料高 7 倍, 且选择性、稳定性良好, 而其他负载量的 Ag-SnO<sub>2</sub> 复合材料响应值分别为 3.5, 11, 2.5, 贵金属 Ag 负载量不同传感效果差异明显, 这说明, 贵金属的负载量很大程度上影响传感响应效果。Feng [28] 等制备出 Au 负载量不同的介孔 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米球, 用于三乙胺(TEA)传感, 如表 2 所示, 其中只有 1% Au/SnO<sub>2</sub> 的比表面积最大, 为 105.2 m<sup>2</sup>/g, 根据 XPS 分峰结果图也显示出其氧缺陷占比也不同, 其中, 1%Au/SnO<sub>2</sub> 中的 O 缺陷占比为 74.1%, 其余分别为 48.2%, 52.5%, 65.5%, 64.2%, 研究表明, 氧空位越多、比表面积越大, 传感效果越好, 故而 1% Au/SnO<sub>2</sub> 的传感效果最好, 在 50℃ 条件下对 5 ppm 三乙胺的响应值为 5.16, 且具有良好的选择性。Au 负载量不同传感效果有明显差异, 这也说明了贵金属负载量在很大程度上影响传感器的传感效果。Yao [29] 等制备出几种 Pd 负载量不同的 Pd-SnO<sub>2</sub>, 如图 2 所示, 其中, 2.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub> 对 1000 ppm 甲烷响应值为 17.60, 其余响应值均低于 17.60, 随着负载量不同, 响应值变化较大, 这也说明贵金属负载量影响传感响应。

**Table 2.** The textural properties for spherical mesoporous tin dioxides synthesized under different conditions

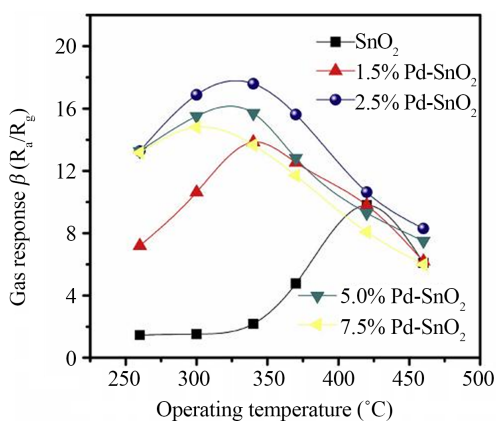
**表 2.** 不同条件下合成的球形介孔二氧化锡的结构性质

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (nm)
SnO <sub>2</sub>	80.0	0.34	5.1
0.2 % Au/SnO <sub>2</sub>	93.3	0.35	5.1
0.5 % Au/SnO <sub>2</sub>	91.3	0.35	5.1
1.0 % Au/SnO <sub>2</sub>	105.2	0.38	5.1
2.0 % Au/SnO <sub>2</sub>	86.5	0.37	5.1



**Figure 1.** (a) Responses of pure SnO<sub>2</sub> and Ag decorated SnO<sub>2</sub> samples at different operating temperature to 10 ppm HCHO; (b) Response of sensor based on 3.7%Ag-SnO<sub>2</sub> composite to different test gases at optimum operating temperature; (c) Stability of the sensor based on 3.7% Ag-SnO<sub>2</sub> to 10 ppm HCHO at 125°C

**图 1.** (a) 纯 SnO<sub>2</sub> 和 Ag 修饰 SnO<sub>2</sub> 样品在不同工作温度下对 10 ppm 甲醛的响应; (b) 在 125°C 下 3.7%Ag-SnO<sub>2</sub> 复合材料对不同测试气体的响应; (c) 在 125°C 下基于 3.7%Ag-SnO<sub>2</sub> 对 10 ppm 甲醛的传感器稳定性



**Figure 2.** Response of the sensor to 3000 ppm CH<sub>4</sub> gas at the temperature range of 260°C to 460°C based on pure SnO<sub>2</sub>, 1.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, 2.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, 5.0 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, and 7.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>

**图 2.** 基于纯 SnO<sub>2</sub>, 1.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, 2.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, 5.0 mol% Pd-SnO<sub>2</sub>, and 7.5 mol% Pd-SnO<sub>2</sub> 的传感器在 260°C~460°C 温度范围内对 3000 ppm CH<sub>4</sub> 气体的响应

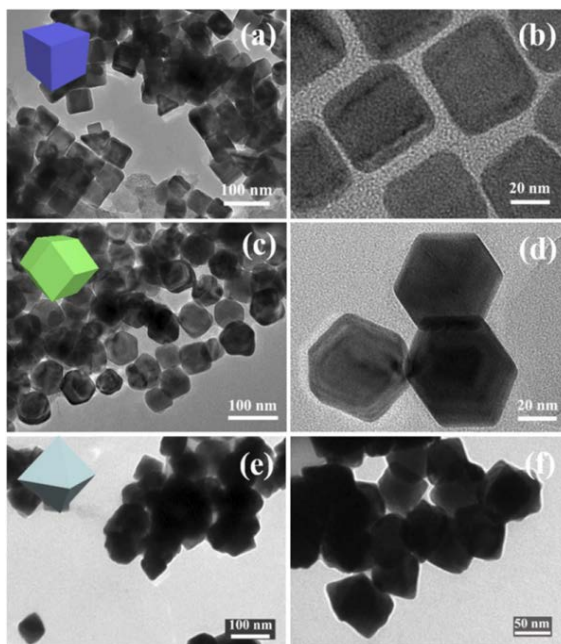
### 2.1.3. 尺寸效应

贵金属颗粒尺寸在很大程度上影响材料的传感性能, 颗粒尺寸不同, 传感效果也不相同。尺寸效应可以解释为较小尺寸的贵金属可以产生更多的肖特基结和更多活性位点, 在一定程度上影响材料的气敏性能。所以, 当颗粒粒径较小时, 传感材料对周围气体分子变得高度敏感。

在传感测试方面, 纳米粒子比较常见, 纳米粒子一般指的是粒径范围为 1~100 nm 的粒子。Fedorenko 等[30]制备出纳米级 Pd/SnO<sub>2</sub> 来检测甲烷, 290°C 条件下, 在二氧化锡(平均粒径 10~11 nm)中添加 Pd, 制备出一种平均粒径为 14~15 nm 的 Pd/SnO<sub>2</sub>, 与纯 SnO<sub>2</sub> 相比, 显著增加对甲烷的响应(约为 6~7 倍), 且具有快速响应和恢复时间。Li [17]等制备出三种 Pd 负载的 SnO<sub>2</sub> 复合材料, 在三种样品中的 Pd 均具有相同的纳米立方体形态, 但 Pd 颗粒尺寸不相同, 见图 3, 分别为 20 nm 和 50 nm 和 100 nm, 随着 Pd 纳米颗粒尺寸的减小, 活性位点数量也逐渐增加, 吸附氧的量逐渐增加。三种大小尺寸不同的 Pd 纳米颗粒对 20 ppm 的甲醛响应值分别为 25、21、18, 不同的 Pd 纳米颗粒传感效应差别较大。这也表明, 贵金属纳米颗粒的尺寸影响传感性能。

纳米团簇因其具有超小的尺寸, 以及较大的比表面积, 也被广泛应用于贵金属负载 SnO<sub>2</sub> 的传感测试

中。Ayesh 等[31]人采用磁控溅射制备出 Pd 负载的氧化锡纳米团簇, 制备出锡的纳米团簇的平均尺寸为 4.5 nm, 钯纳米颗粒的平均尺寸为 6 nm, 众所周知, 通过减小晶粒尺寸(D)可以获得高比表面积。当晶粒尺寸小于 6~10 nm 时, 可显著提高 SnO<sub>2</sub> 的灵敏度, 这也说明传感响应与纳米颗粒尺寸大小有关。Liu 等[32]采用水热法制备出负载 Pt 的氧化锡纳米团簇, 制备出的氧化锡颗粒较小(2~4 nm), 纳米颗粒中还具有丰富的虫状孔道, Pt 纳米颗粒被氧化锡纳米团簇包裹, 故而颗粒更小, 合成出的 Pt-SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒团簇具有高比表面积(181.58 m<sup>2</sup>/g), 正因为 Pt 纳米颗粒较小且具有催化作用, 使得对 500 ppm 氨气响应从 6.48 提高到 203.44, 对氨气不仅具有超高的灵敏度, 而且具有良好的响应恢复特性和线性关系。



**Figure 3.** The prepared Pd nanoparticles (a) (c) (e) 100 nm; (b) (d) 20 nm; (f) 50 nm

**图 3.** 制备的 Pd 纳米颗粒(a) (c) (e) 100 nm; (b) (d) 20 nm; (f) 50 nm

贵金属单原子催化剂(SACs)可以在传感测试中表现出优异的反应活性和选择性。然而, 制备具有结构多功能性的单原子载体仍然是一个挑战。Sun 等[33]在碳化硅纳米片(SiC NSs)上依次负载二氧化锡纳米棒(SnO<sub>2</sub> NRs)和铂单原子(Pt SAs), 制备出的气体传感器对乙醇气体表现出超强的气敏性能(120, 500 ppm), 且具有良好的选择性和优异的高温稳定性。Pt 单原子的催化作用是传感性能的提高的重要原因之一, Pt 单原子的负载产生了更多的活性氧位点, 表现出优异的反应活性和选择性, 提高了传感响应。Shin 等[34]制备出一种将 Pt 单原子负载在氮化碳和 SnO<sub>2</sub> 上得到了一种超高比表面积的(54.29 m<sup>2</sup>/g)的纳米材料, Pt 单原子在氮化碳和 SnO<sub>2</sub> 纳米晶粒之间均匀分散, 形成了一种一维纳米结构, Pt 单原子的负载产生了更多的活性氧位点, 表现出了良好的选择性, 提高了对甲醛的传感响应。

#### 2.1.4. 贵金属价态

贵金属的价态在很大程度上影响材料的传感性能。Li 等[17]合成了一种 Pd-SnO<sub>2</sub> 复合材料, 与原始 SnO<sub>2</sub> 相比, Pd 的负载不仅降低了工作温度, 而且显著提高了对甲醛响应, 制备出的 Pd NPs 负载的(~3 nm)的氧化锡在 260°C 下表现出最高的响应(85~100 ppm 甲醛), 传感响应的增加很大程度上源于 Pd $\rightleftharpoons$ PdO 在空气中对甲醛转化导致氧化锡电阻发生明显变化, PdO 负载在氧化锡上提升了传感效果。Hu 等[35]也制备出了一种 Pd/SnO<sub>2</sub>/碳纳米管纳米复合材料, 所制备的 Pd<sup>2+</sup>的 Pd/SnO<sub>2</sub>/碳纳米管材料在低温下对 CO

高度敏感, 并具有快速的响应恢复时间、高灵敏度、选择性、重复性、低检测限(5 ppm, 1.95), 在 CO 浓度为 500 ppm 时, 该材料的灵敏度提高到纯氧化锡的 80 倍。Pd<sup>2+</sup>的 Pd/SnO<sub>2</sub>/碳纳米管纳米复合材料对 CO 的传感响应是 Pd<sup>0+</sup>的 Pd/SnO<sub>2</sub>/碳纳米管纳米复合材料的 20 倍, 归因于 PdO 纳米颗粒的催化活性以及碳纳米管产生的更多的活性氧位点。

Wang 等[36]制备出一种 Pd-SnO<sub>2</sub>-NiO 传感薄膜, 可显著提高乙醇的传感性能, 在浓度测试范围(12~50 ppm)呈线性关系, 检测限 < 5 ppm, 选择性高, 稳定性好, 这源于 Pd 的担载使 Sn<sup>4+</sup>催化还原为 Sn<sup>2+</sup>, 消耗了转移到 Pd 上的电子, 导致 PdO 的增加, 正因 PdO 的增加, 提高了传感效果。

此外, 研究表明, PdO 经常掺杂在氧化锡上, 因为 PdO 作为电子的强受体, 从氧化物中提取电子, 因此综合性能来看, Pd<sup>2+</sup>的担载更有利于传感响应。

## 2.2. SnO<sub>2</sub>的形貌效应

在贵金属担载 SnO<sub>2</sub>的传感研究过程中, 形貌效应在其中也起到重要的作用。近年来的许多研究都集中在合成具有高传感能力的 0 维、一维、二维和 3D 氧化锡纳米结构上。根据纳米结构尺寸大小, 纳米材料被分为零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)。0 维纳米材料是指所有尺寸都在纳米尺度上(如纳米颗粒和纳米团簇以及纳米球)。一维结构是指如纳米线、纳米棒、纳米管和纳米纤维。二维纳米材料是指二维高于纳米尺度的材料(如纳米棱板、纳米板、纳米片)。三维纳米结构(如花、立方体、空心球)是指纳米尺度以上的三维结构, 各种纳米结构形态的制备均取决于所采用的方法和合成条件

一般来说, 纳米颗粒、介孔材料、中空和三维纳米结构担载 Pt、Pd、Ag 等贵金属, 在气体传感方面都表现出了很好的效果。比如球体一般具有较大的比表面积, 可以增强气体的吸脱附同时也会产生大量的活性氧位点, 从而增强传感响应。

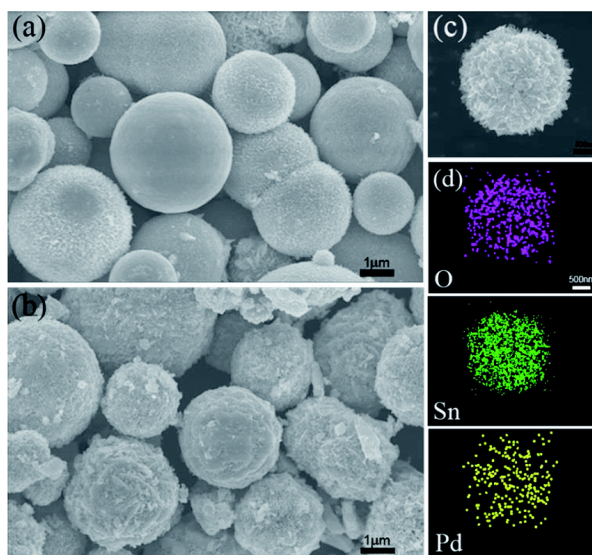
### 2.2.1. 一维纳米结构

纳米棒和纳米线是比较常见的一维纳米结构, 其制备方法相对简单。Wang 等[18]制备出一种 Pd 担载的氧化锡纳米纤维棒(NFRs)结构, Pd 的担载在低温(160℃)下增强了氢气响应, 在最佳工作温度(160℃)下对 100 ppm 的氢气, 响应值从纯 SnO<sub>2</sub>的 11.5 提高到 28.5, 当氢气浓度为 100 ppm 时, 传感器的检测限低至 0.25 ppm, 响应时间短至 4 s, 且具有良好的氢选择性和重复性。Pd 的担载不仅增加了比表面积, 而且在氧化锡生成过程中, Pd 在 NFRs 表面的完全分散, 也大大降低了反应的肖特基势垒。Chen 等[37]制备出一种担载 Pt 的氧化锡纳米棒, 制备出的传感器对空气中 1000 ppm H<sub>2</sub>的响应增加到 87.35%, 响应时间小于 0.4 s。纳米线结构 SnO<sub>2</sub>也是一种重要的气敏材料, 应用于很多方面。Nguyen 等[38]采用化学气相沉积(CVD)制备出一种 SnO<sub>2</sub>纳米线, 在 SnO<sub>2</sub>纳米线上担载 Pd, 在较低工作温度(150℃)下, 增强了 H<sub>2</sub>气体响应, 独特的纳米线结构和 Pd 的担载提升了传感效果, 选用二氧化碳和乙醇气体进行选择测试, 选择性测试良好。

### 2.2.2. 二维纳米结构

二维纳米材料一般是指二维高于纳米尺度的材料(如纳米棱板、纳米板、纳米片)。Quan 等[21]采用水热法制备出一种三维分层纳米结构的纳米花, 这些花由许多均匀的纳米片进行组装, 这些纳米片在纳米花的中心进行组装, 并向不同的方向延伸。纳米片的厚度约为 10~40 nm, 纳米片之间有大量空隙, 这些空隙不仅提供了气体的传输通道, 增强了气体的扩散, 也可作为与目标气体的反应中心, 同时这些纳米片也增加了材料的比表面积, 增加了活性氧位点, 从而促进了传感响应。在加热温度为 153℃对 100 ppm 丙酮进行传感测试时, 最大传感响应高达 505.7。Su 等[39]也采用水热法制备出一种 Pd 担载的直径在 1 mm 范围内的 SnO<sub>2</sub>纳米球, 如图 4 所示, 纳米球表面有很多层状结构, 这些层状结构都是一个个的纳米片,

这些纳米片从球体中突出出来。这些纳米片的存在不仅增加了比表面积, 每一个纳米片上还会产生很多的活性氧位点, 同时, 相邻纳米球之间的纳米片还能产生更多的活性位点, 这种特殊的结构提高了灵敏度。在 150℃ 条件下对 1 ppm 的 H<sub>2</sub>S 响应值为 4.2, 大大提高了对 H<sub>2</sub>S 的传感响应。



**Figure 4.** SEM images of the (a) pure SnO<sub>2</sub> nanosphere structures, (b) Pd-loaded SnO<sub>2</sub> nanosphere structures, and (c) single Pd-loaded SnO<sub>2</sub> nanosphere structures, and (d) SEM-EDX elemental mapping images

**图 4.** (a) 纯 SnO<sub>2</sub> 纳米球结构、(b) Pd 负载 SnO<sub>2</sub> 纳米球结构、(c) 单一 Pd 负载 SnO<sub>2</sub> 纳米球结构的 SEM 照片、(d) 单一 Pd 负载 SnO<sub>2</sub> 纳米球结构的 SEM-EDX 元素 mapping 照片

### 2.2.3. 三维纳米结构

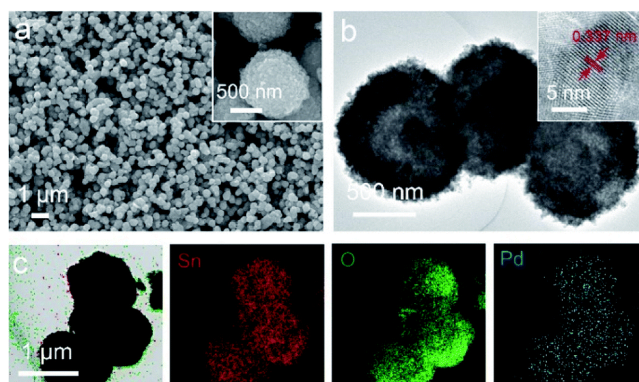
三维纳米结构比较常见的有纳米花, 纳米空心球等, 因其具有特殊的形貌, 一般具有较大的比表面积, 可以产生更多的活性氧位点, 所以被广泛应用于传感材料的测试当中。

Yang 等[40]采用吸附煅烧法制备出一种负载 Pd 的一种氧化锡空心球(90 m<sup>2</sup>/g), 大的比表面积和独特的孔隙结构提高了对甲烷的传感(250 ppm 为 4.88), 同时具有良好的稳定性(>15 周)和快速的响应恢复时间(3/7 s)。Wang 等[41]采用水热法制备出负载 Pd 的 SnO<sub>2</sub> 空心球, 空心球结构如图 5, 与氧化锡空心球传感器相比, 负载 3.0 wt% Pd 的氧化锡空心球气体传感器使最佳工作温度从 250℃ 降低到 200℃, 大大提高对 CO 的响应(2.5~14.7, 100 ppm CO)。并通过密度泛函计算出气敏性能的提高主要由于 Pd-SnO<sub>2</sub> 空心球的独特结构, 空心球结构比表面积更大, 具有更多活性氧位点, 这也说明了形貌对传感性能的重要性。Kim 等[19]制备出一种直径为 100 nm、Pt 负载的 SnO<sub>2</sub> 空心纳米球, 如图 6, 纯氧化锡空心纳米球对 5 ppm 乙醇响应为 93.3。当掺杂 0.3 wt% Pt 时, 对 5 ppm 乙醇的响应显著增加到 1399.9。此外, Pt 负载也提高了对乙醇的选择性。独特的空心球结构增大了比表面积, 增加了活性氧位点, 同时 Pt 催化作用也促进了气体传感反应的发生, 这使得 Pt 负载 SnO<sub>2</sub> 纳米球对乙醇具有的超高灵敏度和选择性检测。Feng 等[28]采用溶胶凝胶法制备出一种高比表面积(105.2 m<sup>2</sup>/g)且直径均匀(~120 nm)的介孔 Au-SnO<sub>2</sub> 纳米球, 纳米球粒径比较均匀, 用于三乙胺(TEA)传感, Au 纳米粒子均匀分布在介孔 SnO<sub>2</sub> 框架中, 由于其较大的比表面积, 可产生更多的活性氧位点, 提升了传感性能, 降低了检测限。在低温(50℃)下, 对 5 ppm TEA 的响应为 5.16, 检测限为 0.11 ppm。

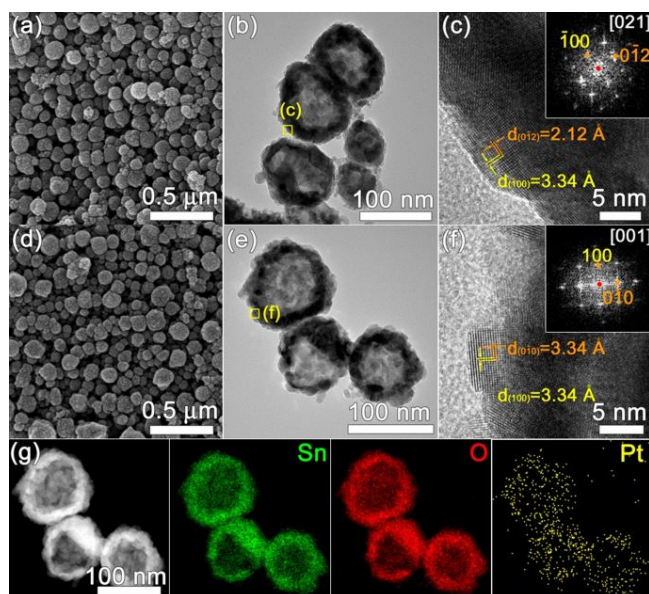
空心球结构一般会形成较大的比表面积, 大比表面积更有利于气体吸脱附过程, 在一定程度上减小了吸脱附时间, 同时空心结构也使得贵金属在进行催化和溢出作用时可提供更多的活性氧位点, 从而提



高材料对目标气体的传感响应。此外, 花状结构也会形成较大的比表面积, 可以提供更多的活性氧位点, 在贵金属负载  $\text{SnO}_2$  中也应用较多。



**Figure 5.** (a) FESEM image, (b) TEM image and (c) EDX analysis of Pd-loaded  $\text{SnO}_2$  hollow spheres  
**图 5.** Pd 负载  $\text{SnO}_2$  空心球的(a) FESEM 照片, (b) TEM 照片, (c) EDX 分析



**Figure 6.** SEM, TEM, and lattice-resolved TEM images, and fast Fourier transform patterns of (a)~(c) pure  $\text{SnO}_2$  hollow nanospheres and (d)~(f) 0.3 wt% Pt-doped  $\text{SnO}_2$  hollow nanospheres; (g) elemental mappings of 0.3 wt% Pt-doped  $\text{SnO}_2$  hollow nanospheres for Sn, O, and Pt

**图 6.** (a)~(c)纯  $\text{SnO}_2$  纳米空心球; (d)~(f) 0.3 wt% Pt 负载得  $\text{SnO}_2$  纳米空心球的 SEM、TEM 和晶格分辨 TEM 照片以及傅里叶变换图谱; (g) 0.3 wt% Pt 负载的  $\text{SnO}_2$  纳米空心球对 Sn、O 和 Pt 的元素分布图

Liu 等[42]将棒状  $\text{SnO}_2$  纳米结构组装成一种三维氧化锡纳米花(NFs), 该纳米花具有独特的三维分层花状结构, 如图 7, 负载 Pt 之后, 纳米花高比表面积和独特的三维分层花状纳米结构使得对 50 ppm 乙醇响应值为 6, 具有良好的传感效果。Sun 等[43]合成了负载 Pt 纳米颗粒(2.8 nm)且具有大孔径(32.5 nm)的三维介孔花状氧化锡, 独特的花状结构使其比表面积达到  $31.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 合成的 0.3% Pt- $\text{SnO}_2$  对  $\text{H}_2\text{S}$  的检测快, 工作温度低。在  $30^\circ\text{C}$  下, 对 5 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  的响应值为 160, 最低检测限仅为 100 ppb, 纳米花具有大比表面积和高孔隙率, 独特的纳米花介孔结构产生了更多活性氧位点, 大大提高了传感效果。

Yoon 等[44]制备了一种特殊的负载 Ag 纳米颗粒的氧化锡蛋黄壳球, 在  $350^\circ\text{C}$  条件下对 5 ppm 的  $\text{H}_2\text{S}$

的响应值为 613.9, 蛋黄壳独特的中空结构促进了气体的快速有效扩散, 而 Ag 纳米颗粒均匀负载也促进了对硫化氢传感反应。蛋黄壳独特结构和银纳米颗粒的负载, 有助于其高灵敏度、选择性和硫化氢传感的吸脱附。

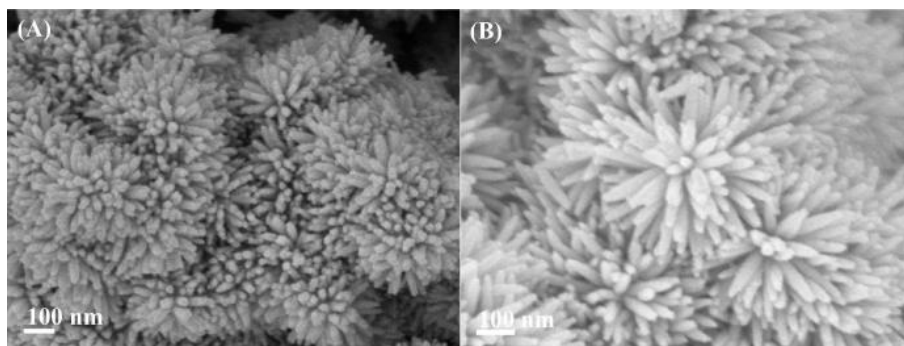


Figure 7. SEM images of (A) pure and (B) Pt NPs-functionalized SnO<sub>2</sub> NFs

图 7. (A) 纯 SnO<sub>2</sub> NFs 和(B) Pt NPs 功能化 SnO<sub>2</sub> NFs 的 SEM 照片

### 3. 第三组分的复合作用

为进一步提升传感效果, 增加传感响应, 以及提高传感材料对目标气体的选择性, 可以通过加入第三种组分来提升传感效果。很多研究已经表明通过引入第三组分可以增加活性氧位点, 增强气体和材料之间的吸附性能, 提升抗湿性等, 从而增加传感响应。

石墨烯作为一种常见的碳材料, 负载在 SnO<sub>2</sub> 上对于氨气传感效果提升具有一定作用。Su 等[45]采用一步法制备了基于 Pd、SnO<sub>2</sub> 和还原氧化石墨烯(RGO)三元纳米复合材料(Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO)薄膜的新型室温氨气传感器, 负载 0.1 g RGO 的 Pd-SnO<sub>2</sub> 传感材料对氨气的传感响应比未负载 RGO 前提升了 1.5 倍, 在 5~150 ppm 之间具有良好的线性关系, ( $Y = 0.1249X + 7.209$ ;  $R^2 = 0.9954$ ), 且具有长期稳定性(至少 58 天)。掺杂 RGO 提高了材料电导率, 降低电阻, 在室温下增强了氨气与吸附氧的反应, 这也是传感性能增加的原因。

碳纳米管作为一种常见的碳材料, 负载在 SnO<sub>2</sub> 上对于传感效果提升具有一定作用。Hu 等[35]采用溶胶凝胶法制备出一种 Pd<sup>2+</sup>/SnO<sub>2</sub>/碳纳米管纳米复合材料(Pd<sup>2+</sup>/SnO<sub>2</sub>/CNT), 该材料对 CO 最低检测限为 5 ppm, 且具有高灵敏度、选择性、重复性, 该材料对 CO 灵敏度提高到纯氧化锡的 80 倍。因为碳纳米管的存在阻止了氧化锡的大颗粒团聚, 从而产生很多的活性位点, 碳纳米管的多孔结构也增强了气体的解吸附过程, 减少了响应恢复时间。

不仅碳材料可以增加传感响应, 一些其他金属氧化物的负载也会增加传感器的传感响应。Cai 等[13]采用静电纺丝法制备出一种多孔结构 Pd 装饰 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒嵌入式氧化锡纳米纤维, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒的加入比单独 Pd 装饰的氧化锡纳米纤维提高了 24 倍, 该异质结构纳米纤维对 100 ppm 氢气的响应值达到 1291。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的负载增强吸附性能是传感响应增加的重要原因, 该纳米纤维可应用于高灵敏度氢传感器, 同时也可用于检测低浓度的氢气(0.1 ppm)。

Yang 等[46]采用丝网印刷的方法制备出一种 HZSM-5 沸石/Pd-SnO<sub>2</sub> 气体传感器用于甲烷气体检测, 印刷在 Pd-SnO<sub>2</sub> 上的沸石薄膜具有选择性催化和扩散性能, 加入沸石薄膜之后与未加入沸石薄膜的 Pd-SnO<sub>2</sub> 之前相比, 对甲烷的气体响应提高了两倍。究其原因, Pd 负载在沸石(HZSM-5)粉末上, 使其具有较大的表面积(500 m<sup>2</sup>/g)和大的孔隙(100 m<sup>3</sup>/g), 增加了活性氧位点, 促进了传感响应。Meng 等[47]人采用水热法和浸渍法制备出一种 1.0% Pd/SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 纳米复合材料, 实验证明 SnS<sub>2</sub> 和 Pd 修饰的 SnO<sub>2</sub> 可

大大提高对氢气的传感效果, 300°C条件下 1.0% Pd/SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 纳米复合材料传感器对 500 ppm H<sub>2</sub> 显示高响应。SnS<sub>2</sub> 的加入促进了气体的吸脱附过程, 同时也提供了更多的活性氧位点, 这是提高传感性能的原因。Li 等[48]采用丝网印刷方法制备出了具有 Pd/SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 结构的传感器, 在 400°C 下对 200 ppm NO, 传感器响应为 38, 响应和恢复时间分别为 20 s 和 37.5 s。究其原因, WO<sub>3</sub> 的加入增加了活性氧位点, 促进了吸脱附过程, 从而显著提高了响应和恢复速度。

不仅金属氧化物可以提高传感效果, 一些非金属膜的负载也可提高传感效果。Liu 等[49]人采用分离法在钯二氧化锡(Pd-SnO<sub>2</sub>)气敏膜表面沉积了聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜, 以降低 Pd-SnO<sub>2</sub> 气敏膜在高湿度条件下的灵敏度损失。在 100 RH%条件下, PVDF-Pd-SnO<sub>2</sub> 气敏薄膜对 50 ppm H<sub>2</sub> 的灵敏度损失为 22%, 几乎是 Pd-SnO<sub>2</sub> 薄膜的三分之一(70%), 证明 PVDF 的疏水性以及多孔结构(95 nm)有利于气体的解吸附过程, 显著提高了 Pd-SnO<sub>2</sub> 膜的抗湿性。

#### 4. 总结及展望

SnO<sub>2</sub> 是一种具有独特物理化学性质的金属氧化物半导体, 是目前为止气体传感应用领域最重要的材料。它可以用来制作独特高比表面的形态, 以使其更好地与目标气体相互作用, 从而提高传感性能。贵金属负载的 SnO<sub>2</sub> 具有很好的提升传感效果的作用, 在此, 分别从贵金属调变和 SnO<sub>2</sub> 形貌两个方面阐述了贵金属负载 SnO<sub>2</sub> 的进展。贵金属负载 SnO<sub>2</sub> 材料可以提高对目标气体的选择性, 提高传感响应, 并且可缩短气体的响应恢复时间, 故而是一种很好对 SnO<sub>2</sub> 改性提高传感性能的方法。

贵金属单原子催化剂可以在传感测试中表现出优异的反应活性和选择性。然而, 制备具有独特结构的贵金属单原子负载 SnO<sub>2</sub> 仍然是一个挑战。今后可对贵金属单原子负载 SnO<sub>2</sub> 进行更加深入的研究。同时, 在方法上, 可进行创新, 例如光化学沉积法[50]-[60], 具有工艺简单、安全绿色等突出优点, 有研究表明, 利用该方法可以将尺寸可控的贵金属高度分散负载在氧化物半导体上, 同时也有研究发现光化学沉积法可以形成独特的球壳结构, 特别是, 最近的一些研究表明, 光照过程中还可以产生大量的氧空位, 从而大大提升传感效果。所以我认为发展光化学沉积法从而将贵金属负载在 SnO<sub>2</sub> 上不失为一种很好的提升 SnO<sub>2</sub> 传感性能的方法。

#### 参考文献

- [1] Cheng, J.P., Wang, J., Li, Q.Q., *et al.* (2016) A Review of Recent Developments in Tin Dioxide Composites for Gas Sensing Application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.008>
- [2] Li, J., Yang, M., Cheng, X., *et al.* (2021) Fast Detection of NO<sub>2</sub> by Porous SnO<sub>2</sub> Nanotoast Sensor at Low Temperature. *Journal Hazardous Materials*, **419**, Article ID: 126414. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126414>
- [3] Yu, H.M., Li, J.Z., Luo, W.B., *et al.* (2020) Hetero-Structure La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified SnO<sub>2</sub>-Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from Tin Anode Slime for Highly Sensitive and ppb-Level Formaldehyde Detection. *Applied Surface Science*, **513**, Article ID: 145825. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145825>
- [4] Rosmalini Ab Kadir, Zhang, W., Wang, Y.C., *et al.* (2015) Anodized Nanoporous WO<sub>3</sub> Schottky Contact Structures for Hydrogen and Ethanol Sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 7994-8001. <https://doi.org/10.1039/C4TA06286H>
- [5] Gu, C.P., Guan, W.M., Liu, X.S., *et al.* (2017) Controlled Synthesis of Porous Ni-Doped SnO<sub>2</sub> Microstructures and Their Enhanced Gas Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **692**, 855-864. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.103>
- [6] Kou, X.Y., Xie, N., Chen, F., *et al.* (2018) Superior Acetone Gas Sensor Based on Electrospun SnO<sub>2</sub> Nanofibers by Rh Doping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **256**, 861-869. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.011>
- [7] Zhang, L., Tong, R.B., Ge, W.Y., *et al.* (2020) Facile One-Step Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Microspheres with Oxygen Vacancies for Superior Ethanol Sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, **814**, Article ID: 152266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152266>

- [8] Rohit, S., Anastasia, S., Nikolaos, K., Christos, P., *et al.* (2023) Optimization of the Hydrogen Response Characteristics of Halogen-Doped SnO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, **13**, 2524. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29312-6>
- [9] Das, S. and Jayaraman, V. (2014) SnO<sub>2</sub>: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Progress in Materials Science*, **66**, 112-255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
- [10] Gu, D., Li, X.G., Zhao, Y.Y., *et al.* (2017) Enhanced NO<sub>2</sub> Sensing of SnO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> Heterojunction Based Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.125>
- [11] Yu, H., Tan, X., Sun, S., *et al.* (2021) Engineering Paper-Based Visible Light-Responsive Sn-Self Doped Domed SnO<sub>2</sub> Nanotubes for Ultrasensitive Photoelectrochemical Sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, **185**, Article ID: 113250. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113250>
- [12] Zhang, J.T., Jia, X.H., Lian, D.D., *et al.* (2021) Enhanced Selective Acetone Gas Sensing Performance by Fabricating ZnSnO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Concave Microcube. *Applied Surface Science*, **542**, Article ID: 148555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148555>
- [13] Cai, Z.C. and Park, S. (2020) Enhancement Mechanisms of Ethanol-Sensing Properties Based on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle-Anchored SnO<sub>2</sub> Nanowires. *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 271-281. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.055>
- [14] Chen, X.T., Liu, T., Wu, R., *et al.* (2022) Gas Sensors Based on Pd-Decorated and Sb-Doped SnO<sub>2</sub> for Hydrogen Detection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **115**, 491-499. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.035>
- [15] Mohammad, A., Mohammad, E., Karim, M.R., *et al.* (2021) Ag-Modified SnO<sub>2</sub>-Graphitic-Carbon Nitride Nanostructures for Electrochemical Sensor Applications. *Ceramics International*, **47**, 23578-23589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.076>
- [16] Suematsu, K., Shin, Y., Hua, Z., *et al.* (2014) Nanoparticle Cluster Gas Sensor: Controlled Clustering of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Highly Sensitive Toluene Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 5319-5326. <https://doi.org/10.1021/am500944a>
- [17] Li, G.J., Fan, Y., Hu, Q.M., *et al.* (2022) Morphology and Size Effect of Pd Nanocrystals on Formaldehyde and Hydrogen Sensing Performance of SnO<sub>2</sub> Based Gas Sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, **906**, Article ID: 163765. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163765>
- [18] Wang, F.P., Hu, K.L., Liu, H.C., *et al.* (2020) Low Temperature and Fast Response Hydrogen Gas Sensor with Pd Coated SnO<sub>2</sub> Nanofiber Rods. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 7234-7242. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.152>
- [19] Kim, B.Y., Cho, J.S., Yoon, J.W., *et al.* (2016) Extremely Sensitive Ethanol Sensor Using Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Hollow Nanospheres Prepared by Kirkendall Diffusion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **234**, 353-360. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.002>
- [20] Kang, J.G., Park, J.S. and Lee, H.J. (2017) Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Film Based Micro Gas Sensors with High Selectivity to Toluene and HCHO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 1011-1016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.010>
- [21] Quan, W.J., Hu, X.F., Min, X.J., *et al.* (2020) A Highly Sensitive and Selective ppb-Level Acetone Sensor Based on a Pt-Doped 3D Porous SnO<sub>2</sub> Hierarchical Structure. *Sensors*, **20**, 1150. <https://doi.org/10.3390/s20041150>
- [22] Nguyen, X.T., Nguyen, V.D., Nguyen, V.T., *et al.* (2020) Effective Monitoring and Classification of Hydrogen and Ammonia Gases with a Bilayer Pt/SnO<sub>2</sub> Thin Film Sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 2418-2428. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.072>
- [23] Meng, X.N., Bi, M.S. and Xiao, Q.P. (2022) Rapid Response Hydrogen Sensor Based on Pd@Pt/SnO<sub>2</sub> Hybrids at Near-Ambient Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **159**, Article ID: 131612. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132406>
- [24] Shaposhnik, A.V., Moskalev, P.V., Zviagin, A.A., *et al.* (2021) Selective Determination of Hydrogen Sulfide Using SnO<sub>2</sub>-Ag Sensor Working in Non-Stationary Temperature Regime. *Chemosensors*, **9**, 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>
- [25] Xu, X.L., Chen, Y., Zhang, G.H., *et al.* (2017) Highly Sensitive VOCs-Acetone Sensor Based on Ag-Decorated SnO<sub>2</sub> Hollow Nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, **703**, 572-579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.348>
- [26] Liu, C., Kuang, Q., Xie, Z.X., *et al.* (2015) The Effect of Noble Metal (Au, Pd and Pt) Nanoparticles on the Gas Sensing Performance of SnO<sub>2</sub>-Based Sensors: A Case Study on the {221} High-Index Faceted SnO<sub>2</sub> Octahedra. *CrystEngComm*, **17**, 6308-6313. <https://doi.org/10.1039/C5CE01162K>
- [27] Liu, D., Pan, J.L., Tang, J.H., *et al.* (2019) Ag Decorated SnO<sub>2</sub> Nanoparticles to Enhance Formaldehyde Sensing Properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **124**, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.08.028>
- [28] Feng, B.X., Feng, Y.Y., Qin, J., *et al.* (2021) Self-Template Synthesis of Spherical Mesoporous Tin Dioxide from Tin-Polyphenol-Formaldehyde Polymers for Conductometric Ethanol Gas Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **328**, 129457. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129457>

- 341, Article ID: 129965. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129965>
- [29] Yao, L.J., Li, Y.X., Ran, Y., *et al.* (2020) Construction of Novel Pd-SnO<sub>2</sub> Composite Nanoporous Structure as a High-Response Sensor for Methane Gas. *Journal of Alloys and Compounds*, **826**, Article ID: 154063. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154063>
- [30] Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., *et al.* (2017) Semiconductor Gas Sensors Based on Pd/SnO<sub>2</sub> Nanomaterials for Methane Detection in Air. *Nanoscale Research Letters*, **12**, 309. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2102-0>
- [31] Ayesh, A.I., Mahmoud, S.T., Ahmad, S.J., *et al.* (2014) Novel Hydrogen Gas Sensor Based on Pd and SnO<sub>2</sub> Nanoclusters. *Materials Letters*, **128**, 354-357. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.173>
- [32] Liu, X., Chen, N., Han, B.Q., *et al.* (2015) Nanoparticle Cluster Gas Sensor: Pt Activated SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for NH<sub>3</sub> Detection with Ultrahigh Sensitivity. *Nanoscale*, **7**, 14872-14880. <https://doi.org/10.1039/C5NR03585F>
- [33] Sun, L., Wang, B. and Wang, Y.D. (2020) High-Temperature Gas Sensor Based on Novel Pt Single Atoms@SnO<sub>2</sub> Nanorods@SiC Nanosheets Multi-Heterojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 21808-21817. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02160>
- [34] Shin, H., Jung, W.G., Kim, D.H., *et al.* (2020) Single-Atom Pt Stabilized on One-Dimensional Nanostructure Support via Carbon Nitride/SnO<sub>2</sub> Heterojunction Trapping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 11394-11405. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c03687>
- [35] Hu, Q.H., Liu, S.T. and Lian, Y.F. (2014) Sensors for Carbon Monoxide Based on Pd/SnO<sub>2</sub>/CNT Nanocomposites. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, **211**, 2729-2734. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431392>
- [36] Wang, Y., Tong, W.G. and Han, N. (2020) Co-Sputtered Pd/SnO<sub>2</sub>:NiO Heterostructured Sensing Films for MEMS-Based Ethanol Sensors. *Materials Letters*, **273**, Article ID: 127924. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127924>
- [37] Chen, Z.H., Hu, K.Y., Yang, P.Y., *et al.* (2019) Hydrogen Sensors Based on Pt-Decorated SnO<sub>2</sub> Nanorods with Fast and Sensitive Room-Temperature Sensing Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **811**, Article ID: 152068. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152086>
- [38] Kien, N., Chu, M.H., Trinh, M.N., *et al.* (2017) Low-Temperature Prototype Hydrogen Sensors Using Pd-Decorated SnO<sub>2</sub> Nanowires for Exhaled Breath Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **253**, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.141>
- [39] Su, Y., Chen, P., Wang, P.J., *et al.* (2019) Pd-Loaded SnO<sub>2</sub> Hierarchical Nanospheres for a High Dynamic Range H<sub>2</sub>S Micro Sensor. *Rsc Advances*, **9**, 5987-5994. <https://doi.org/10.1039/C8RA09156K>
- [40] Yang, L.P., Wang, Z., Zhou, X.Y., *et al.* (2018) Synthesis of Pd-Loaded Mesoporous SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres for Highly Sensitive and Stable Methane Gas Sensors. *Rsc Advances*, **8**, 24268-24275. <https://doi.org/10.1039/C8RA03242D>
- [41] Wang, Q.J., Li, X., Liu, F.M., *et al.* (2016) The Enhanced CO Gas Sensing Performance of Pd/SnO<sub>2</sub> Hollow Sphere Sensors under Hydrothermal Conditions. *Rsc Advances*, **6**, 80455-80461. <https://doi.org/10.1039/C6RA15765C>
- [42] Liu, Y.L., Huang, J., Yang, J.D., *et al.* (2017) Pt Nanoparticles Functionalized 3D SnO<sub>2</sub> Nanoflowers for Gas Sensor Application. *Solid-State Electronics*, **130**, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.01.005>
- [43] Sun, Y.P., Zhao, Y.F., Sun, H., *et al.* (2020) Synthesis and Room-Temperature H<sub>2</sub>S Sensing of Pt Nanoparticle Functionalized SnO<sub>2</sub> Mesoporous Nanoflowers. *Journal of Alloys and Compounds*, **842**, Article ID: 155813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155813>
- [44] Yoon, J.W., Hong, Y.J., Kang, Y.C., *et al.* (2014) High Performance Chemiresistive H<sub>2</sub>S Sensors Using Ag-Loaded SnO<sub>2</sub> Yolk-Shell Nanostructures. *Rsc Advances*, **4**, 16067-16074. <https://doi.org/10.1039/C4RA01364F>
- [45] Su, P.G. and Yang, L.Y. (2016) NH<sub>3</sub> Gas Sensor Based on Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO Ternary Composite Operated at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **223**, 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.091>
- [46] Yang, B.X., Zhang, Z., Tian, C., *et al.* (2020) Selective Detection of Methane by HZSM-5 Zeolite/Pd-SnO<sub>2</sub> Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **321**, Article ID: 128567. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128567>
- [47] Meng, X.L., Bi, M.S. and Gao, W. (2022) Ultrasensitive Gas Sensor Based on Pd/SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Rapid Detection of H<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **359**, Article ID: 132406. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131612>
- [48] Li, H.Y., Cai, Z.X., Ding, J.C., *et al.* (2015) Gigantically Enhanced NO Sensing Properties of WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Double Layer Sensors with Pd Decoration. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **220**, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.091>
- [49] Liu, Z.W., Yang, X., Sun, J., *et al.* (2018) PVDF Modified Pd-SnO<sub>2</sub> Hydrogen Sensor with Stable Response under High Humidity. *Materials Letters*, **212**, 283-286. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.105>

- 
- [50] Courrol, L.C., Silva, F.R. and Gomes, L. (2007) A Simple Method to Synthesize Silver Nanoparticles by Photo-Reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **305**, 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.052>
- [51] Jiang, F., Zheng, Z., Xu, Z.Y., Zheng, S.R., *et al.* (2006) Aqueous Cr(VI) Photo-Reduction Catalyzed by TiO<sub>2</sub> and Sulfated TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, **134**, 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.041>
- [52] Xu, J., Bai, H.Y., Lin, H.F., *et al.* (2011) Preparation of Hyaluronic Acid-Nano Silver Composites by Photo-Reduction. *Journal of Functional Polymer*, **24**, 238-242.
- [53] Shulga, Y.M., Martynenko, V.M., Muradyan, V.E., *et al.* (2010) Gaseous Products of Thermo- and Photo-Reduction of Graphite Oxide. *Chemical Physics Letters*, **498**, 287-291. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.056>
- [54] Li, Y., Shen, Y., Guo, J., *et al.* (2012) Photo Reduction of Cr(VI) by Pyrite Assisted by Oxalic Acid. *Environmental Chemistry*, **31**, 1619-1624.
- [55] Preethi, J., Farzana, M.H., Meenakshi, S., *et al.* (2017) Photo-Reduction of Cr(VI) Using Chitosan Supported Zinc Oxide Materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 1783-1793. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.082>
- [56] Martin, W. and Maximilian, V. (2022) Active BiVO<sub>4</sub> Swimmers Propelled by Depletion Gradients Caused by Photo-deposition. *Advanced Science News*, **3**, 2206885.
- [57] Sun, R., Wang, D., Mao, W., *et al.* (2014) Roles of Chloride Ion in Photo-Reduction/Oxidation of Mercury. *Chinese Science Bulletin*, **59**, 3390-3397. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0435-y>
- [58] Wu, J., Yan, B., Meng, J., *et al.* (2022) Catalyst-Free Photo-Reductions of Aromatic Olefins and Carbonyl Compounds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **20**, 8638-8642. <https://doi.org/10.1039/D2OB01353C>
- [59] Wu, Z., Cong, S., Zhang, W., *et al.* (2005) Synthesis of Cu/ZnO Composite Nanoparticles by Photo-Reduction. *Chinese Journal of Rare Metals*, **29**, 271-274.
- [60] Wang, C., Guan, J., Tian, F., *et al.* (2015) Preparation of Nano-Silver by Photo-Reduction Method Using Sodium Alginate. *Materials Review*, **29**, 36-39.