文章编号：1007 - 4252(2022)01 - 0001 - 084

# 基于取向生长 NiO 纳米片的室温响应 ppb 级 $NO_2$ 气体传感器

陶体岳，张欢欢，魏　伟，高　云，鲍钰文，Kevin Peter Homewood，夏晓红*
（湖北大学 材料科学与工程学院，武汉 430062）

**摘要：** 二氧化氮（$NO_2$）作为最主要的大气污染物，对水体、土壤、大气以及人体健康有严重危害，研发室温工作、低浓度探测、高响应、便携式的气体传感器是 $NO_2$ 传感器的迫切需求。本文用水热法在石英玻璃衬底上生长（111）取向生长的 NiO 纳米片薄膜，通过对水热反应前驱体中六水氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）浓度的调控实现对 NiO 纳米片取向性、致密度和薄膜厚度的调节。基于该薄膜的 $NO_2$ 传感器可在室温工作，对 10 ppb $NO_2$ 的响应达到 19%，且对低浓度 $NO_2$ 有良好的选择性。

**关键词：** 传感器；室温；取向生长；NiO；$NO_2$
**中图分类号：** TB34　　**文献标志码：** A

# Room temperature $NO_2$ gas sensor with ppb detecting limit based on oriented NiO nanosheets

TAO Ti-yue，ZHANG Huan-huan，WEI Wei，GAO Yun，BAO Yu-wen，HOMEWOOD Kevin Peter，XIA Xiao-hong*
（School of Materials Science and Engineering，Hubei University，Wuhan 430062，China）

**Abstract:** Nitrogen dioxide（$NO_2$），as one of the most concerned air pollutants，has caused serious effects on water，soil，atmosphere and human health. It is urgent to develop a portable $NO_2$ gas sensor that can detect low concentration of $NO_2$ with high response at room temperature. In this work，（111）oriented NiO nanosheets were fabricated on quartz substrate by hydrothermal method. The orientation，density，thickness of the NiO thin film were adjusted by changing the concentration of the $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ precursor in the hydrothermal reaction. $NO_2$ gas sensor based on the（111）oriented NiO thin film could work at room temperature，and it can detect 10 ppb $NO_2$ with a response of 19%. It also has good selectivity toward $NO_2$.

**Key words:** Sensor；Room temperature；Oriented；NiO；$NO_2$

**收稿日期：** 2021-11-09；　**修订日期：** 2021-12-24
**基金项目：** 湖北省自然科学基金杰出青年基金资助项目（No. 2019CFA079）；武汉市应用基础前沿项目（No. 2018010401011268，No. 2020010601012163）.
**作者简介：** 陶体岳（1996-），女，贵州遵义人，在读硕士，导师夏晓红教授，从事功能氧化物半导体材料及器件研究.
**通信作者：** 夏晓红，E-mail：xhxia@hubu.edu.cn.

## 0　引言

化学工业、汽车和发电厂等排放的 $CO_2$、$SO_2$、氮氧化物（$NO_x$，NO 和 $NO_2$）等对人类健康和生态平衡带来的影响日益受到关注[1]，其中 $NO_x$ 是最受关注的空气污染物之一[2-3]。如果人类长期暴露在含有 $NO_2$ 的空气中，即使在非常低的浓度级别（ppb），也会导致严重疾病，如心脏衰竭、哮喘等[4]。因此，开发在大气环境中能检测出低浓度 $NO_2$ 的气体传感器非常重要。目前 $NO_2$ 监测的主要方法有基于光学方法如萨兹曼（Saltzman）法、化学发光法和改进的 Saltzman 法等。这些方法虽然能够给出精确的分析数据，但是它们多为大型分析仪器，运行成本高并需要日常维护，不适合室外监测。采用化学膜探测空气中的 $NO_2$ 气体是一种更为便携、更为高效的检测手段。当化学膜暴露在含有 $NO_2$ 的空气中时，其表面会发生化学反应导致化学膜电阻、电流的变化，这些变化可以通过叉指电极、石英晶振或表面声波振荡传感器以及光纤传感器等进行采集和处理，从而获得所检测的 $NO_2$ 浓度信息。基于化学反应的传感器成本低、制备简单、便于携带，是目前最有前景的 $NO_2$ 气体传感器之一。

金属氧化物半导体材料用于 $NO_2$ 气体传感中具有灵敏度高、响应恢复时间短、成本低、设计简单等特点，被广泛应用于冶金、煤矿、化工等领域的还原性和有毒气体的检测。Barthwal 等[5]在单壁碳纳米管上包覆 ZnO 纳米颗粒来制备 $NO_2$ 传感器，在 150 ℃下，该传感器对 50 ppm 浓度的 $NO_2$ 的响应为 -3，平均响应/恢复时间分别为 70 s/100 s。沈岩柏等[6]用磁控溅射法在氧化硅基片上沉积单斜晶 $WO_3$ 纳米颗粒组成层状结构薄膜，在 200 ℃时对 100 ppb 浓度的 $NO_2$ 的响应为 -43。氧化钛（$TiO_2$）[7]、氧化镍（NiO）[8]等材料在 $NO_2$ 气体的探测中也有广泛应用。其中 NiO 作为一种典型的 p 型半导体材料，由于其相对宽的带隙（3.6~4.0 eV）、相关的表面化学反应可通过测量电阻的变化检测到，以及成本低[9]、选择性好、对湿度不敏感、回收率高等优点被认为是开发室温 $NO_2$ 传感器的更有前途的候选材料之一。Nalage 等[10]用旋涂技术在玻璃上制备了 NiO 薄膜，其在 200 ℃时对 200 ppm 的响应灵敏度高达 23.3%。Zhao 等[11]采用溶胶-凝胶浸涂法在氧化铟锡（ITO）衬底上制备纳米 NiO 薄膜，工作温度为 150 ℃，暴露于 1 ppm 浓度的 $NO_2$ 气体最高响应灵敏度为 39%。然而，目前基于 NiO 的 $NO_2$ 传感器大多只能在 150 ℃以上工作，为了适应高度集成、便携式、柔性等器件需求，室温工作的 $NO_2$ 气体传感器还亟待开发[12]。二维（2D）材料由于其天然的高比表面积，在气体探测中其高表面活性可有效降低器件的工作温度，实现 $NO_2$ 的室温探测，如硫化钼（$MoS_2$）[13]、石墨烯（Cn）[14]、NiO 纳米片[15]等。

本文采用水热法制备了由大量二维 NiO 纳米片组装而成的 NiO 纳米片薄膜，将其应用于室温、低浓度 $NO_2$ 的探测，表现出了优异的探测性能和良好的选择性。另外，研究了水热反应前驱体中六水氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）浓度的调控对 NiO 纳米片的取向性、致密度和薄膜厚度的调节作用，并探讨了 NiO 薄膜室温下对极低浓度 $NO_2$ 的气敏响应机理。

## 1　实验

将石英玻璃（2.5 cm × 2.5 cm）基板置于超声清洗仪器中，用丙酮、乙醇、去离子水依次超声清洗 15 min。清洗干净后放置于烘箱中在 60 ℃的条件下烘干备用。

分别称取 0.03 mmol、0.05 mmol、0.07 mmol 和 0.1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$，加入 50 mL 去离子水，在室温下用磁力搅拌器以 400 r/min 的转速搅拌 5 min，然后加入 5 mL 的氨水，以 500 r/min 的转速搅拌 30 min。将该前驱体溶液转入到 100 mL 聚四氟乙烯内胆中，石英玻璃呈“V”字靠在反应釜内壁，如图 1(a) 所示。将样品置于不锈钢反应釜里 150 ℃下反应 15 h。反应结束后自然冷却至室温，取出样品用去离子水充分冲洗，在去离子水中浸泡 6 h 后拿出并自然干燥。将干燥后的样品置于马弗炉中，在 400 ℃空气气氛中退火 2 h，随后自然降温冷却至室温。在下文中，将在石英玻璃衬底上生长出来的含 0.03 mmol、0.05 mmol、0.07 mmol、0.1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 的 100 mL 前驱体溶液所制备的薄膜样品分别命名为 $C_3$、$C_5$、$C_7$、$C_{10}$。把同样条件下在导电玻璃（FTO）上生长出来的含 0.05 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 的 100 mL 前驱体溶液所制备的薄膜样品命名为 $CF_5$。

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪（XRD，Cu

Kα) 分析所制备薄膜的结晶性能和相结构。辐射波长 $\lambda = 1.54056$ Å，扫描速度为 2°/min，扫描范围为 35°~80°，实验电压和电流分别为 40 kV 和440 mA。表征结果采用 Jade 6 软件进行分析。采用 Zeiss Sigma 500 型场发射扫描电镜(FE-SEM)分析所制备薄膜的表面形貌。

使用直流(DC)磁控溅射在所制备的 NiO 薄膜上沉积叉指电极，靶材为金属铂(50.8×2，99.99%，北京中诺新材有限公司)，溅射功率为 40 W，工作的真空度为 0.5 Pa，溅射时间为 5 min[16]。溅射叉指电极形成的 NiO 薄膜气敏传感器由三个部分组成：石英衬底、NiO 纳米片薄膜和 Pt 叉指电极。将两个铜探针分别压住两个 Pt 电极接触点，采用 Keithley 2400 电压源提供 1 V 的恒压并对器件在不同浓度以及不同气体环境下的电阻进行监测。通入气体的浓度由质量流量计进行控制并采用检测程序显示，每分钟记录 60 个点绘制电阻变化曲线。本文的气敏测试均在室温(22±2 ℃)下进行，除湿敏测试外，腔室湿度均为(50%±5%)。器件的灵敏度定义为：

$$S = (R_{air} - R_{gas}) / R_{air} \times 100\% \quad (1)$$

式中：$S$ 为所制备器件的灵敏度；$R_{air}$ 是器件在空气中的电阻；$R_{gas}$ 是器件在 $NO_2$ 气体中的电阻。响应和回复时间分别定义为达到电阻差值的 90%所需要的时间[17]。

## 2 结果与讨论

图 1(a)为水热法制备 NiO 纳米片薄膜的反应釜剖面示意图，图 1(b)为样品 $C_5$ 的 XRD 图谱，发现所制备的样品在 $2\theta$ 为 37.280°、43.297°、62.916°、75.442°处出现的衍射峰分别对应于标准立方 NiO 结构(JCPDS，No. 04-0835)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面，没有其他杂质峰出现。在 NiO 的标准衍射卡片中，(200)是最强峰，但在 $C_5$ 样品中(111)是最强峰，说明所制备的 NiO 样品有择优取向，主要暴露晶面为高能面(111)[18]。

图 2 和图 3 分别为 $C_3$、$C_5$、$C_7$、$C_{10}$ 的表面和截面 SEM 照片，从图 2 可以看出，四个样品均是由薄片密集排列组装而成，呈垂直于衬底排列，组成 $C_3$、$C_5$、$C_7$、$C_{10}$ 样品的纳米片的厚度分别约为 34.9 nm、59.2 nm、61.2 nm 和 62.6 nm，随着前驱体溶液中镍源浓度的增加，纳米片的厚度相应增加。图 3 中截面 SEM 照片进一步证实了二维纳米片垂直于衬底生长组装形成 NiO 纳米片薄膜，$C_3$、$C_5$、$C_7$、$C_{10}$ 样品的薄膜厚度约为 2.14 μm、2.48 μm、2.88 μm 和 3.04 μm，随着前驱体溶液中镍源浓度的增加，纳米片的宽度也相应增加。

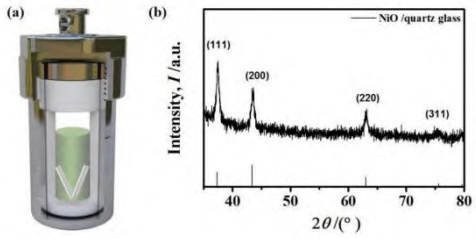


图 1 (a) 水热法制备薄膜样品的反应釜剖面示意；(b) 样品 $C_5$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the hydrothermal kettle for preparing of the thin film samples and (b) XRD patterns of $C_5$ sample

图 4(a)(b)(c)(d)分别为 $C_3$、$C_5$、$C_7$ 和 $C_{10}$ 对 $NO_2$ 气体的响应曲线，检测 $NO_2$ 的浓度范围为 10 ppb ~ 8 ppm。从图中可以看出，$C_3$、$C_5$、$C_7$ 和 $C_{10}$ 的初始阻值依次升高，分别为 660.8 kΩ、678.4 kΩ、1 167.1 kΩ 和 2 508.9 kΩ，说明随着水热反应前驱体浓度的增加，薄膜的电阻增大。所有样品在整个检测范围对 $NO_2$ 均有较为明显的响应。随着 $NO_2$ 气体的通入，NiO 薄膜的电阻逐渐下降，表现出典型的 p 型半导体对氧化性气体的响应。电阻的下降有两个步骤：第一步，氧化性气体 $NO_2$ 吸附在 NiO 表面，夺取 NiO 表面的电子变成 $NO_2^-$，NiO 中空穴浓度增大，电阻下降；第二步，此时活化的 $NO_2^-$ 离子又与 NiO 上的氧空位反应，这个反应又从 NiO 表面夺取电子，空穴再度增加，电阻下降，这也是样品响应时间比较长的原因。当样品重新暴露于空气中时，$NO_2$ 从 NiO 表面脱附，将所夺取的电子返还到 NiO 中，NiO 薄膜恢复至初始阻值，表明 $NO_2$ 气体在 NiO 薄膜表面的反应具有良好的可逆性和稳定性。

图 5(a)是根据公式(1)计算出的 $C_3$、$C_5$、$C_7$ 和 $C_{10}$ 样品在不同 $NO_2$ 气体浓度下的灵敏度。可以看出，所有样品的灵敏度都随着 $NO_2$ 气体浓度的增加而增加。$C_3$ 样品对 10 ppb 的 $NO_2$ 已经有了很高的响应，灵敏度为 12.7%。$C_5$ 样品对 10 ppb 的 $NO_2$ 具有最高的灵敏度，为 19%，$C_7$ 和 $C_{10}$ 的灵敏度分别为 16%和 14%。当 $NO_2$ 气体浓度达到 8 ppm 时 $C_5$ 的灵

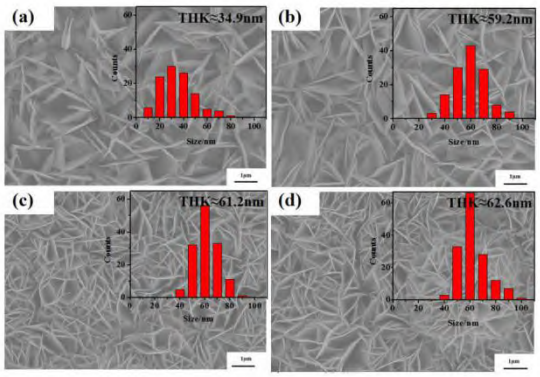


图 2　样品( a) $C_3$、( b) $C_5$、( c) $C_7$和( d) $C_{10}$的表面形貌 SEM 图

Fig. 2 Top surface SEM images of ( a) $C_3$, ( b) $C_5$, ( c) $C_7$ and ( d) $C_{10}$

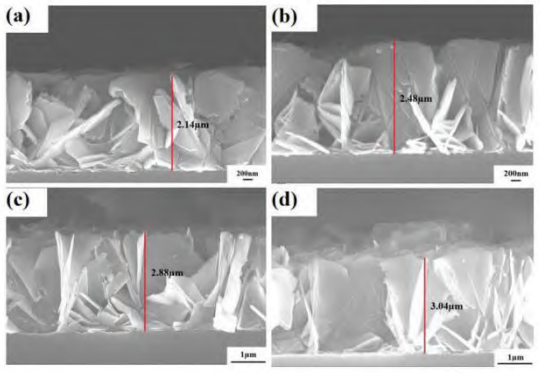


图 3　样品( a) $C_3$、( b) $C_5$、( c) $C_7$和( d) $C_{10}$的截面形貌 SEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of( a) $C_3$, ( b) $C_5$, ( c) $C_7$ and ( d) $C_{10}$

敏度增至 29%，相比于 10 ppb 的灵敏度增加52.6%。在整个检测浓度范围，$C_5$均具有最高的灵敏度，$C_3$的灵敏度最低。结合图 2、图 3 中的形貌结果，样品 $C_5$在石英玻璃上的 NiO 纳米片比 $C_3$的密集，取向性也较好，暴露的高能晶面也相对多，因此 $NO_2$气体与 NiO 高能表面的接触更加充分，灵敏度也越高。除高能晶面的暴露和接触敏感材料面积大小以外，薄膜的厚度也会影响样品的气敏性能，随着薄膜厚度增加，材料灵敏度降低，响应时间变长[19]。在本研究中，随着前驱体溶液中镍源浓度逐渐增加，单个纳米片厚度和薄膜厚度也逐渐增加。纳米片厚度从图 2( b) 样品 $C_5$所标注的 59.2 nm 增加到图 2( d) 样品

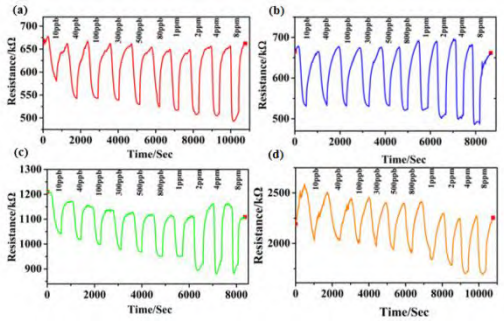


图 4　样品( a) $C_3$、( b) $C_5$、( c) $C_7$和( d) $C_{10}$对 $NO_2$气体响应曲线

Fig. 4 $NO_2$ gas sensing curve of ( a) $C_3$, ( b) $C_5$, ( c) $C_7$ and ( d) $C_{10}$ sample

$C_{10}$所标注的 62.6 nm。薄膜厚度从图 3( b) 样品 $C_5$所标注的 2.48 μm 增加到图 3( d) 样品 $C_{10}$所标注的 3.04 μm。结合图 4 的性能测试和图 5( a) 的灵敏度变化发现，样品 $C_5$到 $C_{10}$的灵敏度逐渐降低。

图 5( b) 为 $C_3$、$C_5$、$C_7$和 $C_{10}$样品在不同 $NO_2$气体浓度下的响应时间，所有样品的响应时间都随着 $NO_2$气体浓度的增加而缩短。样品 $C_5$整体响应时间最短，样品 $C_{10}$的响应时间最长。样品 $C_{10}$对 10 ppb $NO_2$的响应时间为 509 s，对 8 ppm $NO_2$的响应时间为 136 s; $C_5$对 10 ppb $NO_2$的响应时间为 287 s，对 8 ppm $NO_2$的响应时间仅为 47 s。相比于样品 $C_5$，样品 $C_{10}$的纳米片厚度和薄膜厚度都增加，响应时间更长。图 5( c) 为 $C_3$、$C_5$、$C_7$和 $C_{10}$样品在不同 $NO_2$气体浓度下的回复时间。样品 $C_{10}$的回复时间最长，8 ppm $NO_2$的回复时间为 248 s。样品 $C_7$的回复时间最短，8 ppm $NO_2$的回复时间为 78 s，比样品 $C_{10}$的回复时间快 3 倍。随着 $NO_2$浓度的增加，$NO_2$与 NiO 纳米片的接触增加，$NO_2$气体表面吸附导致的 NiO 的电阻变化更为明显，因此响应时间和回复时间均随 $NO_2$浓度增加而下降。$NO_2$在 NiO 表面的气敏机理可以通过以下反应来解释[20]：

$$O_2+2e^- = 2O^- \quad (2)$$

$$NO_{2(gas)}+e^- = NO_{2-(ads)} \quad (3)$$

$$NO_{2-}(ads)+O^-(ads)+2e^- = NO(gas)+2O^{2-}(ads) \quad (4)$$

当样品暴露于空气中时，空气中的氧气分子吸附了样品表面的电子被激发变成了一个活化的氧负离子( $O^-$)，如公式( 2)，吸附足够量的氧分子后，在传感器表面会形成一个耗尽层，也就是导电层。当

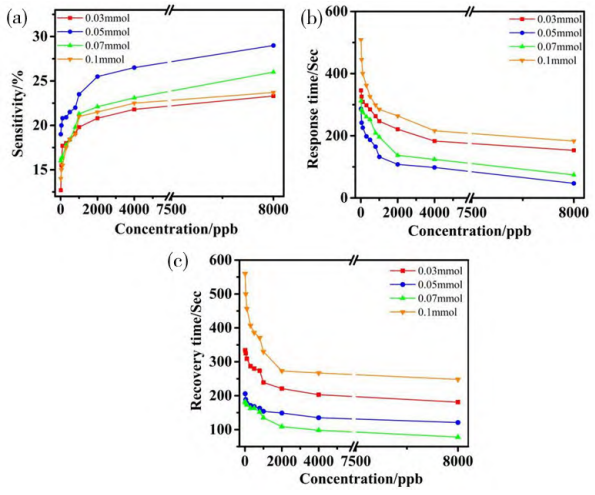


图 5 样品 $C_3$、$C_5$、$C_7$和 $C_{10}$对 $NO_2$气体的(a) 灵敏度;(b) 响应时间和(c) 回复时间

Fig.5 (a) Sensitivity; (b) response time and (c) recovery time of samples $C_3$, $C_5$, $C_7$ and C10 to $NO_2$ gas

向腔室中通入强氧化剂 $NO_2$气体时,该气体吸引并撤回敏感层表面的电子,由于 $NO_2$分子的电子亲和力(2.28 eV)高于预吸附氧(0.43 eV),当样品暴露在 $NO_2$气氛中后材料的电阻会降低,如公式(3)(4)[21]。该材料的气敏机制主要由气敏材料的表面控制,涉及气体的吸附/脱附,因此材料的高能晶面暴露和表面积大小是灵敏度高低的主要影响因素。$C_5$的 NiO 纳米薄膜有着比 $C_3$ NiO 纳米薄膜更多的纳米片,也意味着暴露更多的高能晶面和有着更大的比表面积,$NO_2$气体分子不但被吸附在纳米片的表面,同时也会进入纳米片的间隙中,提高了反应速率,增强了对 $NO_2$的灵敏度和缩短了响应时间,当吸附达到饱和后,灵敏度呈低速率稳步提高。而过厚的纳米片和薄膜会限制气体在薄膜孔隙中的扩散,传感器灵敏度降低。因此,$NO_2$在 NiO 表面的高效探测受到两个因素的影响,一是 $NO_2$气体与 NiO 的高能表面反应导致的载流子浓度变化,二是 NiO 纳米片厚度和薄膜厚度影响 $NO_2$在薄膜内的扩散长度和速度。只有当 NiO 纳米片高能面暴露比例和纳米片薄膜厚度适中时才能满足两个因素的同时提升,从而使气敏器件的灵敏度和响应时间达到优化,即 $C_5$样品。

为检验 NiO 纳米片薄膜对气体的选择性,选择了常见气体 $H_2$、CO、$NH_3$、NO 和 $SO_2$作为参比。图 6(a)和(b)分别为样品 $C_5$对 $H_2$和 CO 的响应曲线。该 NiO 薄膜对低浓度的 $H_2$基本不响应,起始响应浓度为 100 ppm,且响应很慢。对高浓度的 $H_2$响应后样品的电阻值无法回复到初始电阻值,样品出现失效行为。样品 $C_5$对 CO 没有响应,随着 CO 的通入,所测试的样品电阻值没有变化,当样品暴露于空气中时,样品的电阻值会略有下降,样品 $C_5$对 CO 不具备探测性能。$H_2$和 CO 气体均属于小分子气体,其扩散能力相比于 $NO_2$更高,与氧化物表面的吸附氧反应也更加容易,其在 NiO 薄膜表面的响应结果表明,表面吸附与吸附氧的反应不是 NiO 纳米片对极低浓度 $NO_2$有效探测的唯一原因。理论计算结果表明,$NO_x$气体可能以 N 原子而非 O 原子吸附在 Ni 端表面,NO 在(100)、(110)和(111)晶面上的吸附能分别为 0.458 eV、1.248 eV 和 2.429 eV,电荷从 NiO 向 NO 转移,导致 NiO 内阻增加,N-O 键减弱[22]。N 原子与 Ni 原子形成的吸附键是 NiO 对 $NO_2$气体极低浓度探测的主要原因,并且 $NO_2$气体在 NiO(111)晶面的吸附能更高,当薄膜暴露更多的(111)晶面时,其气敏性能越好,和本实验结果相符。

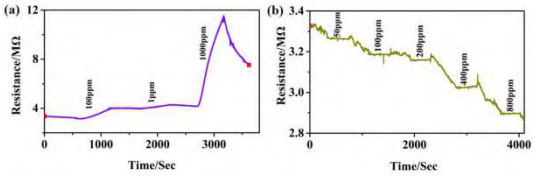


图 6 样品 $C_5$对(a) $H_2$和对(b) CO 的气敏响应图

Fig. 6 Response curve to (a) $H_2$ and (b) CO of $C_5$ sample

图 7(a)(b)(c)分别是样品 $C_5$对 40 ppb、500 ppb和 4 ppm 的 $NH_3$、NO 和 $SO_2$的气敏响应曲线,图 7(d)是样品对 $NH_3$、NO、$NO_2$和 $SO_2$在同一浓度下的灵敏度比较。结果表明该样品对 $NH_3$、NO 和 $SO_2$的气敏响应相对于 $H_2$和 CO 的较好,在 ppb 级别的气体浓度就已经具有响应。图 7(a)表明 $C_5$对 $NH_3$的响应为 P 型响应,其中对 40 ppb $NH_3$的响应只有 2.2%。随着 $NH_3$气体分子进入腔室,样品电阻上升,这也是典型的 p 型半导体对还原性气体的响应特征。随着气体浓度的增加,灵敏度增加,在 500 ppb 的浓度下响应为 14.7%,在 4 ppm 的浓度下响应为 19.4%。通过对响应符号的判别可以实现 $NH_3$和 $NO_2$的可区分探测。图 7(b)和(c)显示 $C_5$样品对 NO 和 $SO_2$是 N 型响应,随着 NO 和 $SO_2$气体分子的进入,样品的电阻降低。图 7(b)中样品对 NO

的响应在 40 ppb、500 ppb 和 4 ppm 时分别为 5%、6.6%和 7.7%,响应很低,且灵敏度分辨率极低。而样品 $C_5$ 在该条件下对 $NO_2$ 气体的响应,在40 ppb时灵敏度已经达到 20%,在 500 ppb 时已经有 21.5%,可有效对 $NO_2$ 气体实现选择性探测。样品 $C_5$ 对 $SO_2$ 的敏感性能如图 7( c) 所示,对 40 ppb 和 500 ppb 的 $SO_2$ 气体响应已经分别高达 36%和 54%,不过随着 $SO_2$ 气体浓度增加到 4 ppm 时,响应明显降低,只有 23%。但是随着测试的进行,该样品每周期的回复电阻均无法恢复到初始阻值。

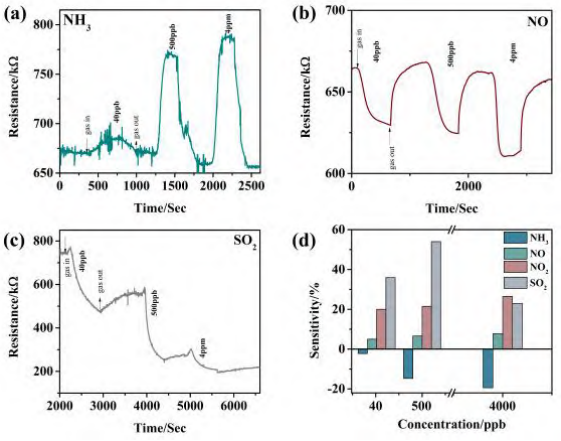


图 7　样品 $C_5$ 对( a) $NH_3$、( b) NO、( c) $SO_2$ 的气敏响应图和( d) 灵敏度对比图

Fig. 7 Response curve to( a) $NH_3$, ( b) NO, ( c) $SO_2$ and ( d) sensitivity comparison of $C_5$ sample

图 8( a) ( b) ( c) 是样品 $C_5$ 在 15%、55%和 85%的湿度下对 40 ppb、500 ppb 和 4 ppm 的 $NO_2$ 气体的气敏响应曲线图。通过图 8( d) 中的灵敏度对比发现,随着湿度的增加,样品灵敏度呈下降趋势,该实验结果也与前人研究相符合[23]。其主要原因在于在高湿环境下,表面吸附的水分子占据了敏感材料 NiO 的表面活性位点,影响 $NO_2$ 气体分子在 NiO 表面的吸附反应,材料的灵敏度降低。

将放置一年后的样品 $C_5$ 对 10 ppb 浓度的 $NO_2$ 气体进行循环稳定性测试,循环 8 圈后灵敏度仍然保持在 19%左右( 图 9) 。

将与样品 $C_5$ 相同摩尔含量的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 前驱体溶液用一步水热法生长在 FTO 玻璃上。并对样品 $CF_5$ 进行 $NO_2$ 气敏测试,其响应曲线如图 10( a) 所示,该样品的初始电阻为 5.2 kΩ,远小于薄膜在

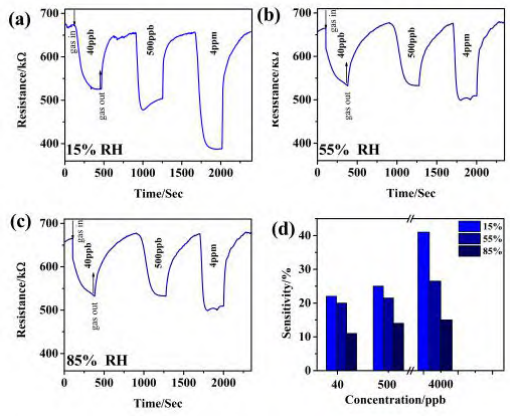


图 8　样品 $C_5$ 在湿度为( a) 15%、( b) 55%、( c) 85%的环境下对 $NO_2$ 气体的气敏响应图和( d) 不同湿度下的灵敏度对比图

Fig. 8 Response curves to $NO_2$-sensing performance of the $C_5$ sample in ( a) 15% RH, ( b) 55% RH and ( c) 85% RH and ( d) comparison of the response in different humidity conditions

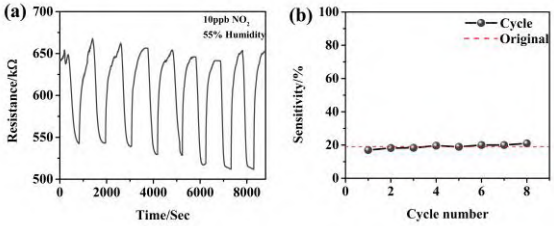


图 9　( a) 样品 $C_5$ 对 10 ppb $NO_2$ 循环稳定性测试和( b) 样品放置一年前后灵敏度对比图

Fig. 9 ( a) Cyclic stability testing to 10 ppb $NO_2$ of $C_5$ and ( b) comparison of the response with original data

石英上的电阻。对 $NO_2$ 的起始响应浓度为200 ppm,检测上限为 2 000 ppm。图 10( b) ( c) ( d) 分别为样品 $CF_5$ 的灵敏度、响应时间和回复时间随 $NO_2$ 浓度增加的变化曲线。从图 10( b) 中可以看出,样品 $CF_5$ 对不同浓度 $NO_2$ 的灵敏度分辨率不是很高。对 200 ppm 的 $NO_2$ 灵敏度为 10.5%,对 400 ppm 的 $NO_2$ 灵敏度最高,仅为 13.9%,而后灵敏度逐渐下降,到 4 000 ppm 时样品已经失效。图 10( c) 中样品的响应时间随 $NO_2$ 浓度增加逐渐缩短,从对200 ppm响应时间 74 s 到 2 000 ppm 的响应时间 16 s。图 10( c) 中样品的回复时间也随 $NO_2$ 浓度增加逐渐缩短。从对 200 ppm 的 $NO_2$ 回复时间 154 s 到2 000 ppm的回复时间 25 s。相比于石英基底生长的 NiO 纳米片样

品，FTO 上生长的样品具有导电衬底，其检测下限明显高于石英衬底上生长的 NiO 的原因是导电 FTO 提供了导电通道，由 $NO_2$ 表面吸附引起的微弱电流变化无法反应在测试电阻中，同时其灵敏度也更低。结果表明导电衬底在电流传输路径上起到很大作用，$NO_2$ 在 NiO 上实现检测的电流传输路径如图 10(d) 所示，$NO_2$ 在 NiO(111) 表面反应，电荷沿着(111) 面传输，随后经过衬底流向两电极，电极收集电流变化信息，反映出气体的响应变化。

现将本文样品的传感性能与以前报道的 NiO 基材料对 $NO_2$ 的探测进行比较并总结在表 1 中。目前报道的大多数 $NO_2$ 传感器只能在高温下操作，并且探测下限较高，限制了它的广泛应用。相比之下，本文的 NiO/石英基底传感器可以在低温下操作、灵敏度高、响应时间和回复时间短、可探测 10 ppb 浓度的 $NO_2$、选择性和循环稳定性好。而且制备成本低、周期短、不使用有害化学试剂，具有较好的应用前景。

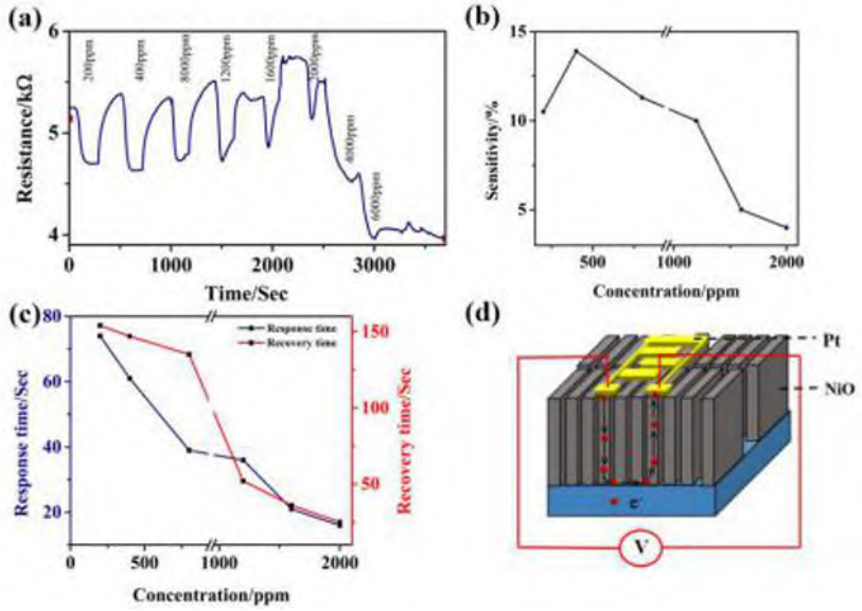


图 10 样品 $CF_5$ 对 $NO_2$ 的(a) 气体响应曲线；(b) 灵敏度；(c) 响应时间、回复时间以及(d) NiO 表面探测 $NO_2$ 反应示意图

Fig.10 (a) Response curve; (b) sensitivity; (c) response time and recovery time of $CF_5$ sample to $NO_2$ gas and (d) the reaction mechanism of $NO_2$ on the (111) surface of NiO

表 1 基于 NiO 的 $NO_2$ 传感器的比较

Table1Comparison of $NO_2$ sensors based on NiO

| 材料 | 方法 | 极限探测浓度 | 工作温度/℃ | $(R_{air}-R_{gas})/R_{air}*$ 100% | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| 介孔 NiO 纳米片 | 水热 | 20 ppm | 250 | 45% | [21] |
| 多孔 NiO 纳米团簇 | 水浴 | 20 ppm | 200 | 5% | [10] |
| NiO 纳米颗粒 | 磁控溅射 | 7 ppm | 320 | 16% | [3] |
| 多孔 NiO 纳米球粒 | 溶胶凝胶 | 1 ppm | 150 | 39% | [11] |
| NiO 纳米球粒 | 水热 | 500 ppb | 80 | 33% | [23] |
| NiO 纳米片 | 水热 | 15 ppb | 150 | 8% | [24] |
| NiO 纳米片 | 水热 | 7 ppm | RT | 35% | [25] |
| NiO 纳米墙 | 水浴 | 140 ppb | RT | 4% | [26] |
| NiO 纳米片 | 水热 | 10 ppb | RT | 19% | 本工作 |

## 3　结论

本文采用简单的水热法在石英衬底上制备了 NiO 纳米片薄膜。基于该 NiO 纳米片薄膜的 $NO_2$ 传感器能在室温下探测 10 ppb 的 $NO_2$ 并具有较高的灵敏度和较快的响应和回复时间。大面积高能晶面（111）面的暴露和适当纳米片及气敏薄膜的厚度是 NiO 纳米片实现室温下对极低 $NO_2$ 快速响应的根本原因。

**参考文献：**


[1] Qian H，Xu S，Cao J，et al. Air pollution reduction and climate co-benefits in China's industries [J]. Nature Sustainability，2021，4：417-425.

[2] Becher J，Sanchez D F，Doronkin D E，et al. Chemical gradients in automotive Cu-SSZ-13 catalysts for $NO_x$ removal revealed by operando X-ray spectrotomography [J]. Natrue Catalysis，2021，4：46-53.

[3] Hotovy I，Rehacek V，Siciliano P，et al. Sensing characteristics of NiO thin films as $NO_2$ gas sensor [J]. Thin Solid Films，2002，418(1)：9-15.

[4] Schwela，D. Air Pollution and Health in Urban Areas [J]. Reviews on Environmental Health，2000，15(1-2)：13-42.

[5] Barthwal S，Singh B，Singh N B. ZnO-SWCNT Nanocomposite as $NO_2$ gas sensor [J]. Materials Today：Proceedings，2018，5(7)：15439-15444.

[6] 沈岩柏，范安锋，张宝庆，等. 磁控溅射 $WO_3$ 薄膜的制备及其 $NO_2$ 气敏特性研究 [J]. 功能材料，2015，46(07)：7118-7121.

[7] Lin Q，Li Y，Yang M. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature [J]. Sensors and actuators B：chemical，2012，173：139-147.

[8] Han N，Tian Y，Wei L，et al. NiO thin film fabricated by electrophoretic deposition and formaldehyde gas sensing property thereof [J]. Journal of nanoscience and nanotechnology，2009，9(2)：1346-1349.

[9] Zou M，Meng H，Qu F，et al. A mesoporous $Ni_3N$/NiO composite with a core-shell structure for room temperature，selective and sensitive $NO_2$ gas sensing [J]. RSC advances，2016，6(49)：42917-42922.

[10] Nalage S R，Chougule M A，Sen S，et al. Novel method for fabrication of NiO sensor for $NO_2$ monitoring [J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2013，24(1)：368-375.

[11] Zhao S，Shen Y，Zhou P，et al. Highly selective $NO_2$ sensor based on p-type nanocrystalline NiO thin films prepared by sol-gel dip coating [J]. Ceramics International，2018，44(1)：753-759.

[12] Ngo Y L T，Hur S H. Low-temperature $NO_2$ gas sensor fabricated with NiO and reduced graphene oxide hybrid structure [J]. Materials Research Bulletin，2016，84：168-176.

[13] Kumar R，Goel N，Kumar M. UV-activated $MoS_2$ based fast and reversible $NO_2$ sensor at room temperature [J]. ACS sensors，2017，2(11)：1744-1752.

[14] Lu G，Ocola L E，Chen J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors [J]. Nanotechnology，2009，20(44)：445502

[15] Tien H N，Chung J S，Hur S H. Fabrication of a novel 2D-graphene/2D-NiO nanosheet-based hybrid nanostructure and its use in highly sensitive $NO_2$ sensors [J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2013，185：701-705.

[16] 周晓燕，王　卓，高　云，等. 紫外辐照增强 $TiO_2$ 纳米棒阵列薄膜氢气传感器性能研究 [J]. 功能材料，2018，49(06)：6146-6150.

[17] Zhou X，Tao T，Bao Y，et al. Dynamic reaction mechanism of P-N-switched $H_2$-sensing performance on a Pt-decorated $TiO_2$ surface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2021，13(21)：25472-25482.

[18] Jiang Z Y，Kuang Q，Xie Z X，et al. Syntheses and properties of micro/nanostructured crystallites with high-energy surfaces [J]. Advanced Functional Materials，2010，20(21)：3634-3645.

[19] Arifin P，Mustajab M A，Haryono S，et al. MOCVD growth and characterization of $TiO_2$ thin films for hydrogen gas sensor application [J]. Materials Research Express，2019，6(7)：076313.

[20] Afzal A，Cioffi N，Sabbatini L，et al. $NO_x$ sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures：progress and perspectives [J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2012，171：25-42.

[21] Hoa N D，El-Safty S A. Synthesis of mesoporous NiO nanosheets for the detection of toxic $NO_2$ gas [J]. Chemistry-A European Journal，2011，17(46)：12896-12901.

[22] Hermawan A，Hanindriyo A T，Ramadhan E R，et al. Octahedral morphology of NiO with (111) facet synthesized from the transformation of NiOHCl for the $NO_x$ detection and degradation：experiment and DFT calculation [J]. Inorganic Chemistry Frontiers，2020，7(18)：3431-3442.

[23] Bai S, Liu J, Guo J, et al. Facile preparation of $SnO_2$/NiO composites and enhancement of sensing performance to $NO_2$ [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 249: 22-29.

[24] Li G, Wang X, Liu L, et al. Controllable synthesis of 3D $Ni(OH)_2$ and NiO nanowalls on various substrates for high performance nanosensors [J]. Small, 2015, 11(6): 731-739.

[25] Zhang J, Zeng D, Zhu Q, et al. Effect of grain-boundaries in NiO nanosheet layers room-temperature sensing mechanism under $NO_2$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(31): 17930-17939.

[26] Urso M, Leonardi S G, Neri G, et al. Room temperature detection and modelling of sub-ppm $NO_2$ by low-cost nanoporous NiO film [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 305: 127481.