

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.12.019

# 基于 NiO 纳米薄膜的 NO<sub>2</sub> 传感器

赵思凯, 钟祥熙, 周鹏飞, 沈岩柏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 以四水合乙酸镍(NiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)和乙二醇甲醚(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)为前驱体,采用溶胶-凝胶提拉涂膜法制备 NiO 纳米薄膜,考察了提拉速度与涂膜层数对 NiO 纳米薄膜形貌结构与 NO<sub>2</sub> 气敏特性的影响。结果表明,在提拉速度为 400 μm/s,涂膜层数为 2 层的条件下可获得表面形貌均一、疏松多孔的 NiO 纳米薄膜,其主要由直径为 20~30 nm 面心立方结构的 NiO 晶体颗粒构成。气敏检测结果表明, NiO 纳米薄膜呈现 *p* 型半导体特性,在工作温度 150 °C 条件下对 NO<sub>2</sub> 表现出良好的响应-恢复特性与可逆性,并对其气敏机理进行了探讨。

**关键词:** NiO 纳米薄膜;溶胶-凝胶法;NO<sub>2</sub>;气敏特性;气敏机理

**中图分类号:** TP 212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)12-1769-05

## NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on NiO Nanofilms

ZHAO Si-kai, ZHONG Xiang-xi, ZHOU Peng-fei, SHEN Yan-bai

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHEN Yan-bai, E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** NiO nanofilms were synthesized by sol-gel dip-coating method using the mixture of NiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O as the precursor. The effects of pulling speed and coating layer on the morphology, structure and NO<sub>2</sub> sensing properties of NiO nanofilms were investigated. Uniform and porous NiO nanofilms were obtained under the preparation conditions of pulling speed of 400 μm/s and coating layer of 2. The films were composed of cubic nanocrystalline NiO particles with the diameter of 20~30 nm. NO<sub>2</sub> sensing measurements demonstrated that NiO nanofilms with *p*-type semiconductor characteristic show good response-recovery properties as well as excellent reversibility. NO<sub>2</sub> sensing mechanism of NiO nanofilms was investigated and discussed.

**Key words:** NiO nanofilm; sol-gel method; NO<sub>2</sub>; gas sensing properties; gas sensing mechanism

NO<sub>2</sub> 是矿山生产过程中极易产生的一种有毒气体,会对人的神经系统、呼吸道和肺部产生极大的损害,过量的 NO<sub>2</sub> 甚至会导致生命危险<sup>[1]</sup>。为保障矿山工作人员的生命健康安全,开发高性能 NO<sub>2</sub> 传感器至关重要。目前,用于检测 NO<sub>2</sub> 的气体传感器主要有金属氧化物半导体式、电化学式、光学式和高分子式,其中金属氧化物半导体式具有成本低、体积小、全固态等优点,应用最为广泛<sup>[2]</sup>。国内外学者发现和合成了一系列对 NO<sub>2</sub> 具有优异气敏特性的金属氧化物半导体气敏材料,

如 SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 等,并对其进行了深入研究。但迄今为止,关于该类气敏材料的研究多集中在 *n* 型半导体材料,因此对 *p* 型金属氧化物半导体气敏材料的深入研究极具理论与实践意义。

氧化镍(NiO)是为数不多的几种 *p* 型金属氧化物半导体材料之一,其禁带宽度为 3.6~4.0 eV<sup>[3]</sup>。NiO 材料具有非常优异的电子传输性能和化学稳定性<sup>[4]</sup>,在电致变色<sup>[5]</sup>、催化<sup>[6]</sup>、磁材<sup>[7]</sup>、电池<sup>[8]</sup>、气体传感器<sup>[9-10]</sup>等领域都展现出了良好的应用前景。由于其具有较高的气体灵敏

收稿日期: 2017-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51422402, 51674067); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N150101001, N160106004)。

作者简介: 赵思凯(1991-),男,四川广元人,东北大学博士研究生; 沈岩柏(1978-),男,黑龙江密山人,东北大学教授,博士生导师。

度、低成本、与各种微纳米技术良好的兼容性等优点,一度被认为是气敏材料的最佳候选者之一<sup>[11]</sup>.相较于磁控溅射、化学气相沉积、热蒸发等常用薄膜制备方法需要高昂的设备、成本高、掺杂难等缺点,溶胶-凝胶法在制备薄膜类气敏元件中表现十分出色,具有制备方法简单、不需要苛刻的制备条件(高温、真空等)、成本低等优点.

本文采用溶胶-凝胶提拉涂膜法制备 NiO 纳米薄膜,考察了提拉速度与涂膜层数对 NiO 纳米薄膜形貌结构及 NO<sub>2</sub> 气敏特性的影响.采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对 NiO 纳米薄膜的形貌结构进行了表征,利用 WS-30A 气敏测试系统对其 NO<sub>2</sub> 气敏特性进行了检测,并探讨了其气敏反应机理.

## 1 实验

### 1.1 NiO 纳米薄膜的制备

采用溶胶-凝胶提拉涂膜法制备 NiO 纳米薄膜.向 40 mL C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O 中加入 8.24 g NiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O,并在室温下搅拌 3 h 使 NiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 完全溶于 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O 中,然后将二者混合物置于 60 °C 恒温水浴槽中强烈搅拌 2 h,并逐滴向混合物中加入 1.78 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,然后将所得溶液在室温下陈化 24 h 得到 NiO 溶胶.采用提拉涂膜法在不同提拉速度和涂膜层数条件下进行涂膜,随后将涂膜基板置于鼓风干燥箱中,在 80 °C 条件下干燥 30 min,取出待其冷却至室温后重复上述操作.最后将涂膜基板放入管式炉中在 500 °C 下热处理 1 h,待管式炉冷却至室温后,在基板上获得 NiO 纳米薄膜.

### 1.2 NiO 纳米薄膜的结构表征

采用蔡司公司 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜对制备的 NiO 纳米薄膜的表面形貌进行观察分析.测试过程中,电子加速电压为 15 kV.材料的晶体结构采用 PAN Alytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行测试分析,测试过程中采用铜靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,测试衍射角度为 20°~90°.

### 1.3 NiO 纳米薄膜的气敏特性测试分析

采用溶胶-凝胶提拉涂膜法在陶瓷电极上制备 NiO 纳米薄膜,并将其焊接在树脂材料底座的镍管脚架上,从而得到 NiO 纳米薄膜的气敏元件.采用郑州炜盛电子科技有限公司研发生产的 WS-30A 气敏元件测试系统对所制备的 NiO 纳米薄

膜进行气敏特性检测.为了确保气敏元件的结构与性能稳定,在气敏特性测试前,将气敏元件在 300 °C 下老化 24 h.气敏特性测试过程中采用静态配气法,即用注射器将一定体积的 NO<sub>2</sub> 注入到体积为 18 L 的密闭透明气箱中,开启风扇使 NO<sub>2</sub> 与气箱中的空气混合均匀,同时记录气敏元件电阻的变化情况.本研究中,气体灵敏度  $S$  定义为 NiO 纳米薄膜在空气中的电阻值  $R_a$  与在 NO<sub>2</sub> 中的电阻值  $R_g$  的比值,即  $S = R_a/R_g$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 提拉速度对 NiO 纳米薄膜形貌结构及气敏特性的影响

在不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示.从图中可以看出,不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜,其 XRD 衍射图谱中衍射峰的位置基本相同,与标准图谱 JCPDS PDF #73-1519 相符合,均为面心立方晶系 NiO 晶体,空间群为 Fm-3m.衍射峰三强峰分别对应 NiO 晶体的(111),(200)和(220)晶面.在 XRD 图谱中,除了 NiO 晶体的衍射峰以外,没有发现其他杂质的衍射峰,表明制备的 NiO 纳米薄膜的纯度很高.此外,随着提拉速度不断增加,衍射峰强度不断减弱,这是由于提拉速度的增加导致所形成 NiO 纳米薄膜被拉伸而引起厚度减小.此外,不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜的衍射峰位置与半高宽基本没有变化,表明提拉速度对 NiO 晶体的结构与组成成分没有明显影响.

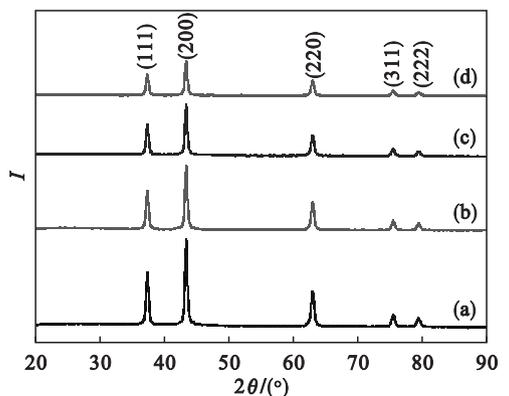


图 1 不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiO nanofilms prepared at different pulling speeds

(a)—200 μm/s; (b)—300 μm/s;  
(c)—400 μm/s; (d)—500 μm/s.

图 2 为不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 SEM 照片. 从图中可以看出, 当提拉速度为 200  $\mu\text{m}/\text{s}$  时, 所制备的 NiO 纳米薄膜表面致密且结构不均一, 在热处理后产生出许多小裂纹, 这是由于当提拉速度较小时, 提拉涂膜时所形成的单层 NiO 纳米薄膜的厚度较大, 因此在热处理过程中由于内应力过大而产生了裂纹. 随着提拉速度的增加, 所制备出的 NiO 纳米薄膜逐渐呈现形貌均一的疏松多孔结构, 且在 400  $\mu\text{m}/\text{s}$  时可获得晶粒尺寸均一、孔隙率较大的 NiO 薄膜. 当提拉速度继续增大到 500  $\mu\text{m}/\text{s}$  时, 所制备的 NiO 纳米薄膜表面形貌良好, 但较为致密, 导致其比表面积减小.

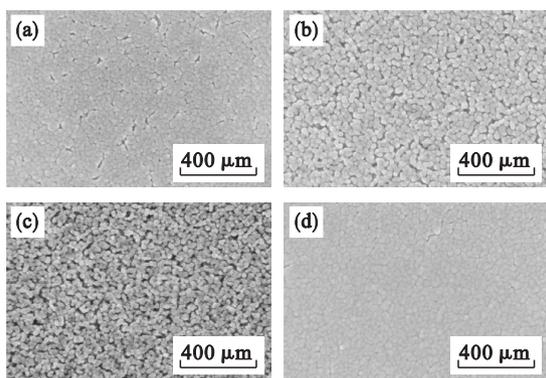


图 2 不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of NiO nanofilms prepared at different pulling speeds

(a)—200  $\mu\text{m}/\text{s}$ ; (b)—300  $\mu\text{m}/\text{s}$ ;  
(c)—400  $\mu\text{m}/\text{s}$ ; (d)—500  $\mu\text{m}/\text{s}$ .

不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜在工作温度 150  $^{\circ}\text{C}$  时对体积分数为 0.001% 的 NO<sub>2</sub> 的灵敏度如图 3 所示. 从图中可以看出, 在提拉速度为 400  $\mu\text{m}/\text{s}$  的条件下制备出的 NiO 纳米薄膜可获得对 NO<sub>2</sub> 的最大灵敏度 2.5. 结合图 2 和图 3 的结果可知, NiO 纳米薄膜的结构与表面形貌对其气敏特性具有决定性影响. 在提拉速度为 400  $\mu\text{m}/\text{s}$  时, 所制备的 NiO 纳米薄膜的晶粒较小、形貌均一、比表面积较大, 因此能够提供更多的反应位点与 NO<sub>2</sub> 作用, 因而在气敏反应过程中产生最大的灵敏度.

## 2.2 涂膜层数对 NiO 纳米薄膜形貌结构及气敏特性的影响

不同涂膜层数条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 XRD 图谱如图 4 所示. 由分析可知, 图中所有衍射峰均为面心立方 NiO 晶体的衍射峰, 表明制备出的 NiO 纳米薄膜纯度较高. 同时可以看出, 图中所有衍射峰的峰形尖锐且半高宽较小, 表明

NiO 纳米薄膜的结晶情况良好. 此外, XRD 衍射峰的强度随着涂膜层数的增加而逐渐增强, 这是由于随着涂膜层数的增加, 所形成的 NiO 纳米薄膜的厚度不断增加.

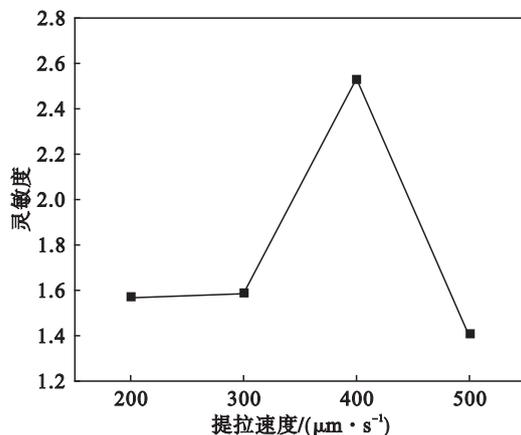


图 3 不同提拉速度条件下制备的 NiO 纳米薄膜对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度

Fig. 3 Responses of NiO nanofilms prepared with different pulling speeds to NO<sub>2</sub>

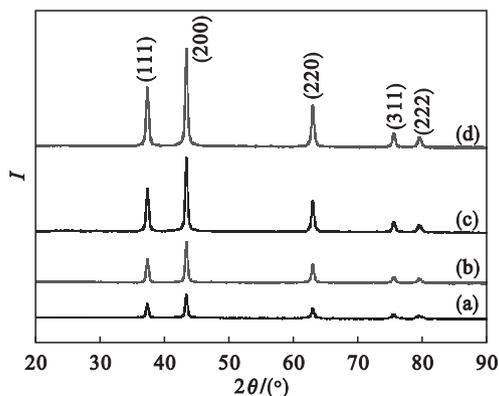


图 4 不同涂膜层数条件下制备的 NiO 纳米薄膜 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of NiO nanofilms prepared with different coating layers

(a)—1 层; (b)—2 层; (c)—4 层; (d)—6 层.

图 5 为不同涂膜层数条件下获得的 NiO 纳米薄膜的 SEM 照片. 从图中可以看出, 当涂膜层数为 1 层时, 由于受到基板表面形貌和粗糙度的影响, NiO 纳米薄膜在热处理后有许多小裂纹出现, 且最终形成 NiO 纳米薄膜的结构较为致密. 当涂膜层数增加至 2 层时, 由于第一层 NiO 纳米薄膜消除了基板表面形貌和粗糙度的影响, 从而使所制备出的 NiO 薄膜均匀平整且疏松多孔. 当继续增加薄膜层数至 4 层或 6 层时, 由于各层薄膜之间的内应力逐渐产生并不断加大, 使其开始出现不同程度的裂纹. 当涂膜层数增加至 6 层时, 最终制备出的 NiO 纳米薄膜的裂纹尺寸已经达到 70 nm 左右. 同时, 随着涂膜层数的增加, 构成

薄膜的 NiO 晶粒的尺寸也在不断增大,这对于需要较大比表面积来提高气敏性能的气敏材料来说是非常不利的. 因此可以得出,在涂膜层数为 2 层的条件下制备出的 NiO 纳米薄膜最适宜作为气敏材料.

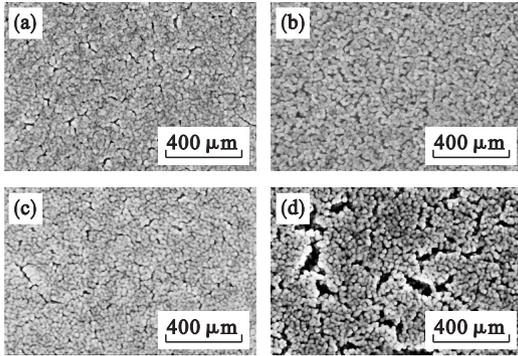


图 5 不同涂膜层数条件下制备的 NiO 纳米薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of NiO nanofilms prepared with different coating layers

(a)—1 层; (b)—2 层; (c)—4 层; (d)—6 层.

图 6 为不同涂膜层数条件下制备的 NiO 纳米薄膜在工作温度 150 °C 时对体积分数为 0.001% 的 NO<sub>2</sub> 的灵敏度. 从图中可以看出,当涂膜层数为 2 层时, NiO 纳米薄膜对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度最高,表明利用溶胶-凝胶提拉涂膜法制备纳米薄膜材料时,涂膜层数会影响薄膜材料的厚度、表面形貌和结构,从而影响其物理化学特性. 结合 SEM 照片的观察结果,在涂膜层数为 2 层的条件下,所制备的 NiO 纳米薄膜形貌最为均一, NiO 晶体颗粒较小且疏松多孔,表明其具有较大的比表面积,同时也再次表明气敏材料的表面形貌与比表面积对其气敏特性有着关键性的影响.

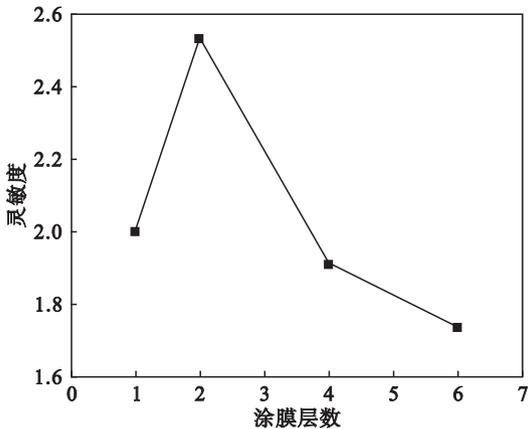


图 6 不同涂膜层数条件下制备的 NiO 纳米薄膜对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度

Fig. 6 Responses of NiO nanofilms prepared with different coating layers to NO<sub>2</sub>

由上述研究可知,在提拉速度为 400 μm/s,涂膜层数为 2 层的工艺条件下所制备的 NiO 薄膜最适宜作为 NO<sub>2</sub> 气敏材料. 在此工艺条件下制备的 NiO 纳米薄膜表面形貌均一且疏松多孔,由直径为 20 ~ 30 nm 的微小 NiO 晶体构成,其对不同体积分数 NO<sub>2</sub> 的动态响应结果如图 7 所示. 从图中可以看出, NiO 纳米薄膜的电阻变化值与 NO<sub>2</sub> 体积分数呈正相关关系. 当依次通入体积分数为 0.002%, 0.001%, 0.000 5%, 0.000 2%, 0.000 1% 的 NO<sub>2</sub> 后, NiO 纳米薄膜的电阻值会迅速减小然后逐步达到一个稳定值,表明 NiO 纳米薄膜呈 *p* 型半导体特性;当 NO<sub>2</sub> 排出后, NiO 纳米薄膜的电阻值又恢复到其初始值,表现出良好的响应-恢复特性和优异的可逆性与重复性,可以组装成 NO<sub>2</sub> 传感器用于 NO<sub>2</sub> 的检测.

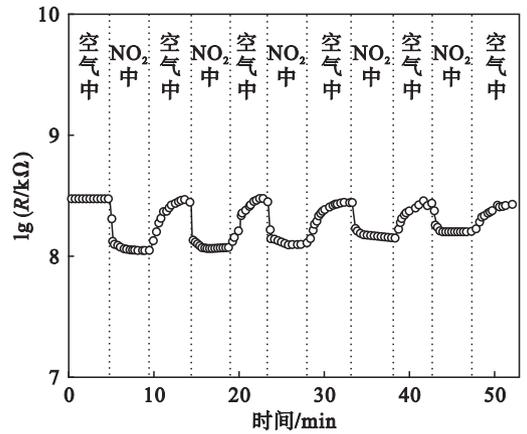


图 7 NiO 纳米薄膜对不同体积分数 NO<sub>2</sub> 的响应-恢复曲线

Fig. 7 Response and recovery curves of NiO nanofilms to different NO<sub>2</sub> concentrations

### 3 气敏机理

NiO 纳米薄膜与 NO<sub>2</sub> 的气敏反应机理如图 8 所示. 在空气中时,氧气从 NiO 纳米薄膜的导带中夺取电子并以氧离子的形式吸附在 NiO 纳米薄膜表面,同时 NiO 纳米薄膜由于失去电子会在表面形成一层空穴积累层,从而使能带发生弯曲,在晶粒间形成接触势垒,导致电阻降低. 当 NiO 纳米薄膜置于含有 NO<sub>2</sub> 的气氛中时, NO<sub>2</sub> 与氧气发生竞争吸附,进一步从 NiO 纳米薄膜导带中夺取电子,同时也将与吸附于 NiO 纳米薄膜表面的氧离子发生相互作用使其以更高的氧化态吸附在 NiO 纳米薄膜表面. 在整个过程中, NO<sub>2</sub> 与氧气的竞争吸附是最主要的气敏反应. 因此当 NiO 纳米薄膜进入含有 NO<sub>2</sub> 的气氛中时,其空穴积累层厚度和晶粒之间的接触势垒都会进一步增加,使

整个薄膜的空穴数量变多,导致电阻进一步变小。当 NiO 纳米薄膜重新进入到空气中时,NO<sub>2</sub> 又会

从薄膜表面解吸,从而使其电阻恢复到初始值。

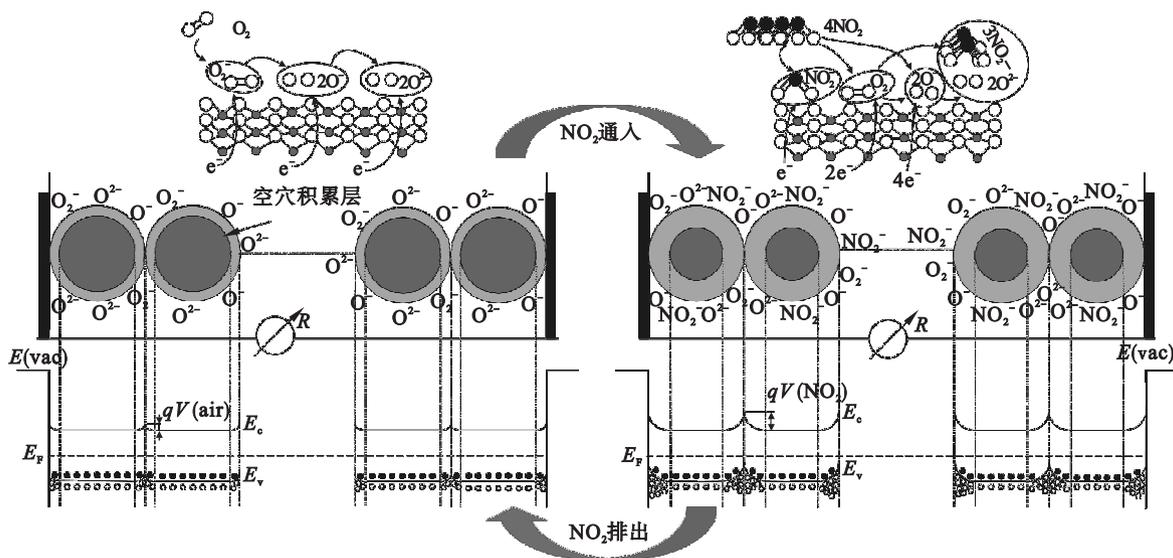


图 8 NiO 纳米薄膜与 NO<sub>2</sub> 的气敏反应机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of gas sensing mechanism for NiO nanofilms to NO<sub>2</sub>

## 4 结 论

1) 采用溶胶-凝胶提拉涂膜法在提拉速度为 400 μm/s,涂膜层数为 2 层的条件下,优化制备出具有表面形貌均一、性质稳定、疏松多孔、比表面积较大等优点的 NiO 纳米薄膜,适宜作为检测 NO<sub>2</sub> 的气敏材料。

2) 在最佳工艺条件下制备出的 NiO 纳米薄膜由直径为 20 ~ 30 nm 的 NiO 晶粒构成,这些 NiO 晶粒为面心立方结构,空间群为 Fm-3m,优先沿(200)晶面生长。

3) 气敏特性测试结果表明,NiO 纳米薄膜呈现 p 型半导体特性,对 NO<sub>2</sub> 具有良好的响应-恢复特性,且具有良好的可逆性,可以组装成 NO<sub>2</sub> 传感器用于 NO<sub>2</sub> 的检测。

## 参考文献:

- [1] Hoa N D, El-Safty S A. Synthesis of mesoporous NiO nanosheets for the detection of toxic NO<sub>2</sub> gas [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17 (46): 12896-12901.
- [2] Shen Y B, Meng D. Metal oxide nanomaterial gas sensor [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2014.
- [3] Kunz A B. Electronic structure of NiO [J]. *Journal of*

*Physics C: Solid State Physics*, 1981, 14(16): 37-46.

- [4] Soleimanpour A M, Hou Y, Jayatissa A H. Evolution of hydrogen gas sensing properties of sol-gel derived nickel oxide thin film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182(1): 125-133.
- [5] Korošec R C, Bukovec P. Sol-gel prepared NiO thin films for electrochromic applications [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2006, 53(2): 136-147.
- [6] Turky A M. Electrical surface and catalytic properties of NiO as influenced by doping with CuO and Ag<sub>2</sub>O [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 247(1): 83-93.
- [7] Gandhi A C, Huang C, Yang C C, et al. Growth mechanism and magnon excitation in NiO nanowalls [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-14.
- [8] Li Y, Xie Y S, Gong J H, et al. Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2001, 86(2): 119-122.
- [9] Soleimanpour A M, Jayatissa A H. Preparation of nanocrystalline nickel oxide thin films by sol-gel process for hydrogen sensor applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(8): 2230-2234.
- [10] Fasaki I, Giannoudakos A, Stamatakis M, et al. Nickel oxide thin films synthesized by reactive pulsed laser deposition: characterization and application to hydrogen sensing [J]. *Applied Physics A*, 2008, 91(3): 487-492.
- [11] Wang J, Yang P, Wei X W, et al. Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-6.