

文章编号: 1674-2869(2016)03-0249-06

# 镍掺杂二氧化锡的制备及对甲苯的气敏性能

李娜, 许梦莹, 陈紫伟, 洪玉元, 孟柱, 林志东\*

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

**摘要:**以五水四氯化锡和六水合氯化镍为原料, 四乙基氢氧化铵为沉淀剂, 用水热法制备出镍掺杂二氧化锡纳米材料. 通过X射线衍射、比表面及孔径分析仪对制备的纳米材料进行表征. 结果表明: 制备的镍掺杂二氧化锡材料为纳米材料, 晶粒尺寸小于10 nm. 镍的掺杂量为10%(摩尔分数)的二氧化锡气敏元件对甲苯的气敏性能最好, 在最佳工作温度400℃下, 其对气体体积分数为 $1 \times 10^{-4}$ 甲苯气体的灵敏度为18.05, 与纯二氧化锡气敏元件的灵敏度(8.71)相比, 提高了1倍.

**关键词:** 镍掺杂二氧化锡; 传感器; 气敏性能; 水热法

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.009

## Preparation and Toluene Sensing Properties of Nickel Doped Tin Oxide

LI Na, XU Mengying, CHEN Ziwei, HONG Yuyuan, MENG Zhu, LIN Zhidong\*

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology),  
Wuhan 430074, China

**Abstract:** Nickel doped tin oxide nanomaterials were synthesized by hydrothermal method using stannic chloride pentahydrate and nickel chloride hexahydrate as raw materials and tetraethyl ammonium hydroxide as precipitant. The obtained nanomaterials were characterized by X-ray diffractometer and Brunauer Emmett Teller  $N_2$  adsorption-desorption analyzer. The result showed that the nickel doped tin oxide materials are nanocrystals with the grain sizes less than 10 nm. The tin oxide sensor with 10 mol% nickel doped concentration exhibits good gas-sensing properties, and the sensitivity of the sensor to  $1 \times 10^{-4}$  toluene (volume ratio) is 18.05 at the optimum operating temperature (400℃), which almost doubles that of the pure tin oxide sensor (8.71).

**Keywords:** nickel doped tin oxide; sensor; gas-sensing property; hydrothermal method

## 1 引言

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是最常见和最危险的空气污染物, 它导致光化学烟雾、癌症、畸形和突变, 严重危害生态环境和人类健康<sup>[1-4]</sup>. 根据调查显示, 苯类和甲醛气体已经成为污染范围最广、毒性最强的室内环境污染物质. 甲苯作为室内空气的主要污染物之一, 严重威胁着人类的身体健康<sup>[5]</sup>. 目前, 由于甲苯气体具有在空气中含量低、毒性大、分子结构

较稳定等特点, 所以对其进行有效的检测还是存在一定的难度.

金属氧化物半导体(metal oxide semiconductor, MOS)基气体传感器, 如 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $NiO$ 和 $Co_3O_4$ , 在检测有毒有害、易燃易爆气体中发挥着重要的作用<sup>[6-9]</sup>. 氧化锡( $SnO_2$ )是宽禁带( $E_g=3.6$  eV)n型金属氧化物半导体材料, 具有良好的化学稳定性与优越的导电性能, 被公认为最具前景和商业性的气敏材料. 然而, 传统 $SnO_2$ 材料存在稳定性不好、选择性差等问题, 并不能满足实际应

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51072141)

作者简介: 李娜, 硕士研究生. E-mail: lnwardel@163.com

\*通讯作者: 林志东, 博士, 教授. E-mail: zhidonglin@126.com

用的要求. 为了提高其气敏性能, 可以通过合成具有特殊性质的多孔  $\text{SnO}_2$  纳米材料和掺杂金属元素或金属氧化物等手段来实现, 比如过渡金属  $\text{Ag}^{[10]}$ 、 $\text{Pd}^{[11]}$ 、 $\text{Cu}^{[12]}$ 、 $\text{Fe}^{[13]}$  和  $\text{Ni}^{[14]}$  以及它们的氧化物, 因其有良好的催化性能, 在用作  $\text{SnO}_2$  气体传感器的添加剂方面被广泛地研究.

目前, 很多学者对不同合成方法制备的 Ni 掺杂的  $\text{SnO}_2$  基气敏传感器用于检测 VOCs 气体进行了广泛研究. Chen<sup>[15]</sup> 等人用水热法合成多孔 Ni 掺杂  $\text{SnO}_2$  空心球, 在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下对气体体积分数为  $1 \times 10^{-4}$  乙醇的灵敏度高达 59, 响应恢复时间为 (2 s/15 s). Liu<sup>[16]</sup> 等通过碳微球模板技术制备 Ni 掺杂  $\text{SnO}_2$  空心球, 在工作温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时对正丁醇有很好的选择性. Singkammo<sup>[17]</sup> 等人用火焰喷涂技术制备了 5% 石墨烯和 0.1% 镍掺杂的  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒, 其气敏元件在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时对丙酮有很高的灵敏度, 且选择性极佳.

本研究通过水热法, 用四乙基氢氧化铵做沉淀剂制备镍掺杂的摩尔百分数不同的 7 种纳米粉体, 将镍掺杂二氧化锡 ( $\text{Ni-SnO}_2$ ) 纳米粉体和纯二氧化锡 (pure  $\text{SnO}_2$ ) 纳米粉体制作成旁热式气敏元件, 测试其对甲苯气体的气敏性能, 其中 Ni 的掺杂量为 10% (摩尔分数) 的  $\text{Ni-SnO}_2$  纳米材料对甲苯有很好的气敏性能.

## 2 实验方法

### 2.1 $\text{Ni-SnO}_2$ 粉体的制备

称取 2.103 6 g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 4.107 5 g 蔗糖溶于 60 mL 去离子水中, 将混合物在磁力搅拌下搅拌至澄清, 装入聚四氟乙烯反应釜后置入烘箱中, 升温至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  并保持 6 h. 自然冷却至室温后, 将得到的反应产物进行抽滤, 抽滤过程中用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次得到深褐色物质.

将上述深褐色物质与 20 mL 去离子水在磁力搅拌下搅拌均匀, 分别加入摩尔分数为 1%, 5%, 10%, 13%, 15%, 23%, 47% 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  到上述溶液中, 混合均匀后, 边搅拌边滴加 10% 四乙基氢氧化铵水溶液将溶液 pH 调到 ( $9.0 \pm 0.2$ ), 继续搅拌 3 h, 超声分散 30 min. 将得到的反应物抽滤, 抽滤过程中用去离子水洗涤 3 次, 然后在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛下烘干, 研磨, 最后在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 30 min 得到纳米粉体. 根据加入 Ni 的摩尔百分数, 将制得的纳米粉体样品编号为: 1Ni- $\text{SnO}_2$ 、5Ni- $\text{SnO}_2$ 、10Ni- $\text{SnO}_2$ 、13Ni- $\text{SnO}_2$ 、15Ni- $\text{SnO}_2$ 、23Ni- $\text{SnO}_2$ 、47Ni- $\text{SnO}_2$ .

### 2.2 气敏元件的制备

取少量  $\text{Ni-SnO}_2$  纳米粉体在研钵中研磨均匀后加适量的无水乙醇调成糊状, 将糊状物均匀涂敷在陶瓷管表面, 然后自然晾干后焊接在气体传感器基座上, 最后在气敏测试仪上老化 24 h 即得到气敏元件, 见图 1.

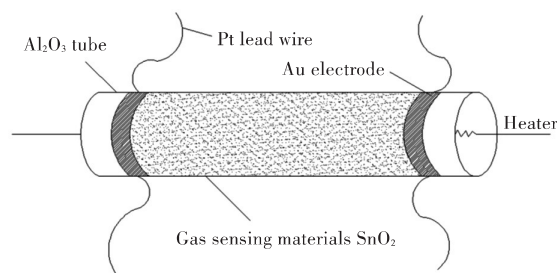


图1 气敏元件的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas sensor

### 2.3 材料表征和气敏性能的测试

用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪表征  $\text{Ni-SnO}_2$  纳米粉体的相组成, 美国康塔公司 NOVA 2000e 比表面与孔径分析仪测试  $\text{Ni-SnO}_2$  的比表面积和孔径分布.

本文采用静态配气法, 用炜盛 WS-30A 气敏元件测试系统对制备的各气敏元件进行气敏性能测试. 气敏元件的灵敏度定义为  $S=R_a/R_g$ , 其中  $R_a$  与  $R_g$  分别为代表气敏元件在空气中和通入被测气体后的电阻值. 定义气敏元件的响应时间为从开始响应至达到稳态电阻值 90% 所用的时间; 恢复时间为从开始恢复至恢复到空气中稳定值 90% 所用的时间.

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射仪 (XRD) 分析

样品的 XRD 图谱见图 2. 图 2 显示出典型的  $\text{SnO}_2$  特征峰, 对照 JCPDS No.41-1445 卡片可知, 样品皆为四方晶系金红石型  $\text{SnO}_2$ ,  $a=b=0.473\text{ }^\circ\text{nm}$ ,  $c=0.318\text{ }^\circ\text{nm}$ . 主要衍射峰都与标准谱相吻合, 无杂峰且衍射峰较宽. 根据谢乐公式计算出纳米晶粒平均粒径分别为: (a)  $9.6\text{ }^\circ\text{nm}$ ; (b)  $6.7\text{ }^\circ\text{nm}$ ; (c)  $7.3\text{ }^\circ\text{nm}$ , 10Ni- $\text{SnO}_2$  的晶粒尺寸比  $\text{SnO}_2$  小, 纳米效应十分明显, 有助于提高材料的气敏性能. 由于  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Sn}^{4+}$  的离子半径接近, 在微晶体中  $\text{Ni}^{2+}$  取代  $\text{Sn}^{4+}$  的位置<sup>[18-20]</sup>, 因此在 XRD 图谱上并没有 Ni 或 NiO 的特征峰出现, 只呈现出典型的  $\text{SnO}_2$  特征峰.

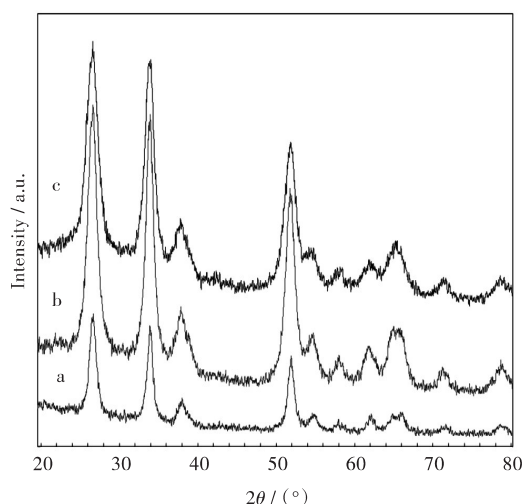


图2 样品的XRD图谱

(a)  $\text{SnO}_2$ ; (b)  $10\text{Ni-SnO}_2$ ; (c)  $15\text{Ni-SnO}_2$ 

Fig. 2 XRD patterns of samples

(a) pure  $\text{SnO}_2$ ; (b)  $10\text{Ni-SnO}_2$ ; (c)  $15\text{Ni-SnO}_2$ 

### 3.2 比表面积(BET)分析

表1为各样品比表面积测试法(Brunauer、Emmett和Teller, BET)测试结果. 样品在NOVA比表面积及孔径分析仪上采用静态定容法, 进行液氮低温下的 $\text{N}_2$ 物理吸附脱附, 试验结果如图3所示, 以 $10\text{Ni-SnO}_2$ 为例在BJH孔径分布曲线上, 尖锐的峰出现在约 $7.416\text{ nm}$ (最可几孔径)的位置, 这直接说明所测的 $10\text{Ni-SnO}_2$ 粉体为介孔结构且孔径大小比较均一. 由图3的氮气吸附脱附等温曲线可知, 当相对压力 $P/P_0$ 在 $0.52 \sim 0.98$ 的范围内, 吸附-脱附曲线构成一个迟滞环, 而当相对压力大于 $0.60$ 时, 吸附曲线短暂平缓后上升速率加快, 这说明纳米 $10\text{Ni-SnO}_2$ 粉体中存在大量的介孔结构; 并且还可以观察到, 此迟滞环空间分布比较窄, 上升比较陡, 说明介孔的孔径大小比较均一, 这与BJH孔径分布曲线的结果一致.  $\text{SnO}_2$ 和 $\text{Ni-SnO}_2$ 八种粉体都是孔径均一的介孔材料.

### 3.3 气敏性能分析

在环境温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度为 $40\%\text{RH}$ 的条件下对气敏元件进行测试. 在不同的工作温度下测试了 $\text{SnO}_2$ 和 $\text{Ni-SnO}_2$ 气敏元件对气体体积分数为 $1 \times 10^{-4}$ 甲苯的灵敏度, 测试结果如图4所示. 从图4可知, 当温度较低时7种 $\text{Ni-SnO}_2$ 气敏元件对

表1  $\text{Ni-SnO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ 的BET数据Tab. 1 BET data of  $\text{Ni-SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  materials

sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	average pore size/ nm	pore volume/ ( $\text{mL/g}$ )
$\text{SnO}_2$	32.318	15.884	0.184
1 $\text{Ni-SnO}_2$	51.103	13.333	0.271
5 $\text{Ni-SnO}_2$	57.749	9.113	0.221
10 $\text{Ni-SnO}_2$	79.412	7.416	0.251
13 $\text{Ni-SnO}_2$	71.909	7.49	0.221
15 $\text{Ni-SnO}_2$	79.722	6.838	0.268
23 $\text{Ni-SnO}_2$	78.444	6.842	0.211
47 $\text{Ni-SnO}_2$	79.719	9.147	0.258

甲苯的灵敏度都小于2, 当温度高于 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 后随着温度的升高灵敏度增大, 温度在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时灵敏度均达到最大值(其中 $10\text{Ni-SnO}_2$ 的灵敏度最大, 达到 $18.05$ ), 当温度继续升高时, 各元件对甲苯的灵敏度呈下降趋势.  $\text{SnO}_2$ 气敏元件在 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 时灵敏度达到最大值( $8.71$ ), 即其最佳工作温度为 $370\text{ }^\circ\text{C}$ . 由图4可知, 掺杂 $\text{Ni}$ 可以改变 $\text{SnO}_2$ 对甲苯的灵敏度, 当 $\text{Ni}$ 掺杂量为 $10\%$ (摩尔分数)时, 其灵敏度为纯 $\text{SnO}_2$ 的两倍. 但是其最佳工作温度略有升高.

图5为气敏元件的灵敏度随甲苯浓度变化曲线. 从图5可知, 在各自的工作温度下,  $10\text{Ni-SnO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ 气敏元件对甲苯的灵敏度都是随着甲苯浓度的增加而增大, 且灵敏度随甲苯浓度的变化呈现比较好的线性关系.  $10\text{Ni-SnO}_2$ 的灵敏度随着甲苯浓度的增加而增大的很快, 而 $\text{SnO}_2$ 的增大速率较慢.

图6为 $10\text{Ni-SnO}_2$ 和 $\text{SnO}_2$ 气敏元件在最佳工作温度分别为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对气体体积分数为 $1 \times 10^{-4}$ 甲苯气体的响应恢复曲线. 从图6可以得出 $10\text{Ni-SnO}_2$ 气敏元件的响应时间为 $8\text{ s}$ , 恢复时间为 $7\text{ s}$ , 而 $\text{SnO}_2$ 气敏元件的响应时间为 $11\text{ s}$ , 恢复时间为 $132\text{ s}$ . 因此在各自的最佳工作温度下 $10\text{Ni-SnO}_2$ 气敏元件的响应恢复时间较 $\text{SnO}_2$ 气敏元件大大缩短.

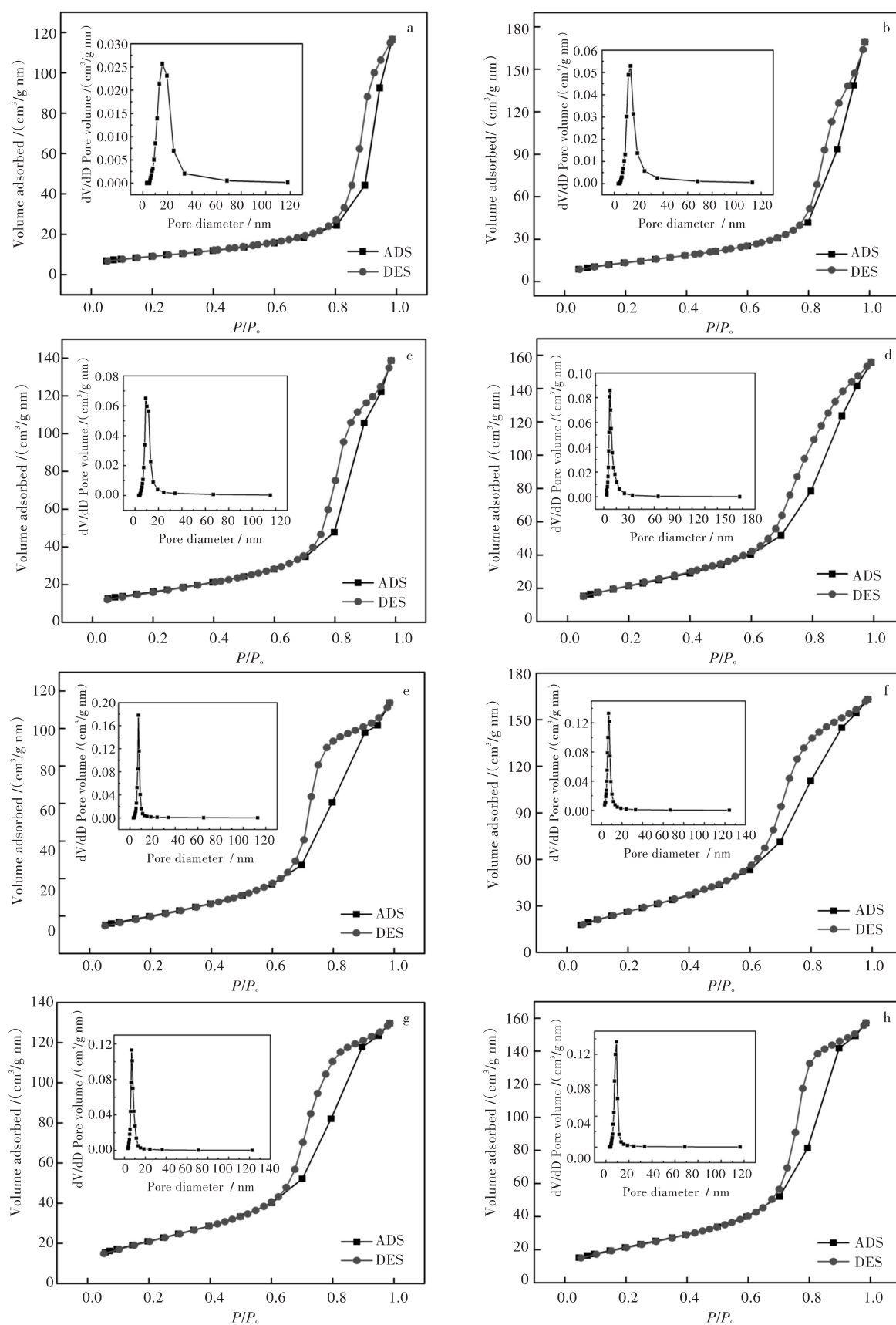


图3 氮气吸附-脱附等温线和BJH孔径分布曲线 (a) pure  $\text{SnO}_2$ , (b) 1  $\text{Ni-SnO}_2$ , (c) 5  $\text{Ni-SnO}_2$ , (d) 10  $\text{Ni-SnO}_2$ , (e) 13  $\text{Ni-SnO}_2$ , (f) 15  $\text{Ni-SnO}_2$ , (g) 23  $\text{Ni-SnO}_2$ , (h) 47  $\text{Ni-SnO}_2$

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution of (a) pure  $\text{SnO}_2$ , (b) 1  $\text{Ni-SnO}_2$ , (c) 5  $\text{Ni-SnO}_2$ , (d) 10  $\text{Ni-SnO}_2$ , (e) 13  $\text{Ni-SnO}_2$ , (f) 15  $\text{Ni-SnO}_2$ , (g) 23  $\text{Ni-SnO}_2$  and (h) 47  $\text{Ni-SnO}_2$

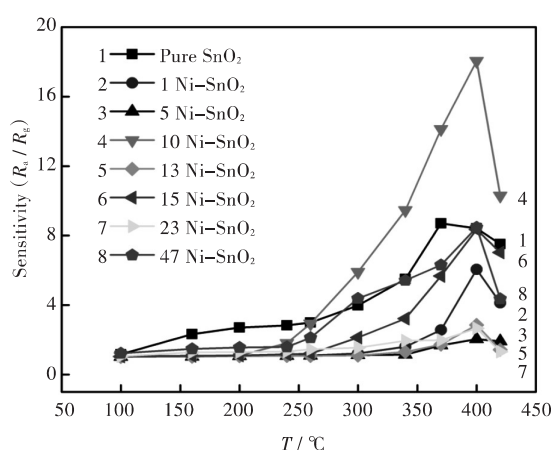


图4 不同工作温度下气敏元件在对气体体积分数为  $1 \times 10^{-4}$  甲苯的灵敏度

Fig. 4 Sensitivities of sensors to  $1 \times 10^{-4}$  toluene (volume ratio) at different working temperatures

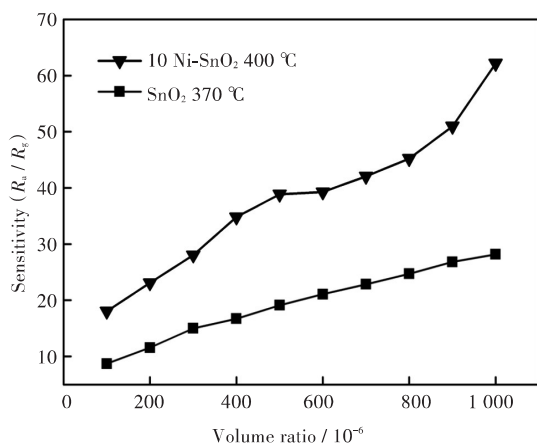


图5 气敏元件的灵敏度随甲苯体积分数变化曲线

Fig. 5 Change curves of sensors sensitivities with toluene concentrations

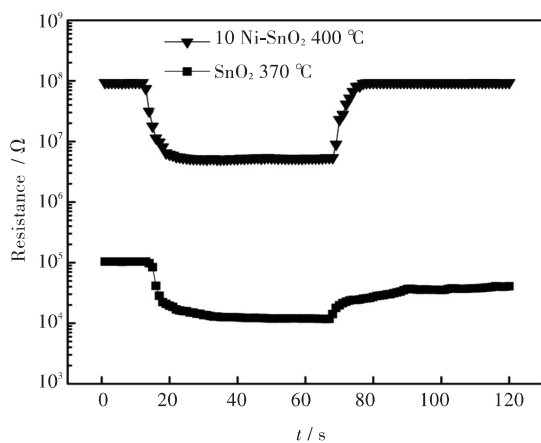


图6 气敏元件对气体体积分数为  $1 \times 10^{-4}$  甲苯的响应恢复曲线

Fig. 6 Response and recovery curves of sensors to  $1 \times 10^{-4}$  toluene (volume ratio)

10 Ni-SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 气敏元件对体积分数为  $1 \times 10^{-4}$  的干扰气体在相同环境下进行了检测, 这些干扰气体分别为: 乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、甲醛 (HCHO) 和苯 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)。检测结果见图 7。由图 7 可知, 10 Ni-SnO<sub>2</sub> 气敏元件在 400 °C 对甲苯的灵敏度的值约是苯、丙酮和乙醇灵敏度的两倍, 是甲醛的 4 倍, 而 SnO<sub>2</sub> 气敏元件对这 5 种气体的灵敏度差别不明显, 说明 10 Ni-SnO<sub>2</sub> 气敏元件对甲苯表现出极佳的选择性。

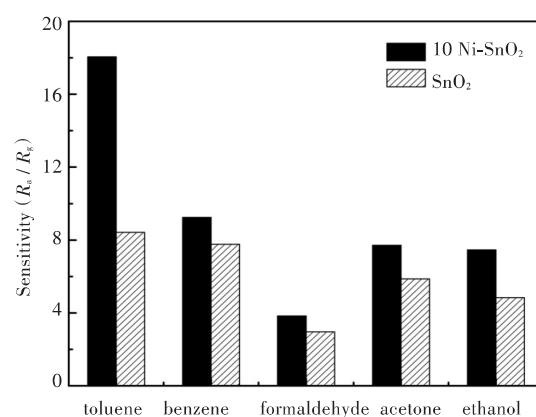


图7 气敏元件在 400 °C 下对不同气体的灵敏度

Fig. 7 Sensitivities of sensors to different gases at 400 °C

通过与 SnO<sub>2</sub> 气敏元件比较, 可知掺杂 Ni 改变 SnO<sub>2</sub> 对甲苯气体的气敏性能, 其中 10 Ni-SnO<sub>2</sub> 纳米材料对甲苯的气敏性能有很大的提升, 而 1 Ni-SnO<sub>2</sub>、5 Ni-SnO<sub>2</sub>、13 Ni-SnO<sub>2</sub>、15 Ni-SnO<sub>2</sub>、23 Ni-SnO<sub>2</sub>、47 Ni-SnO<sub>2</sub> 纳米材料的灵敏度比纯 SnO<sub>2</sub> 的低。出现的这个结果说明: 采用这种方法制备的掺 Ni 纳米 SnO<sub>2</sub> 材料, 对检测甲苯有毒气体的最佳掺杂量为 10% (摩尔分数)。由于 Ni<sup>2+</sup> 有一个空的 3 d 轨道, 使氧气分子更容易吸附, 所以掺杂 Ni 后能够吸附更多的氧气分子。当掺杂量少时, 材料表面的活性位点较少, 吸附的氧气量少。当被检测气体与气敏元件表面接触时, 与还原性气体反应的氧负离子少, 则氧负离子释放回到金属氧化物表面的电子少, 其导电能力提升不大, 表面电阻变化不大, 从而灵敏度小。随着掺杂量的增加, 活性位点增多, 但是如果掺杂量太高, 材料表面吸附的氧气过多, 当接触到还原性气体时, 还原性气体与氧负离子反应释放的电子一部分会被未参加反应的氧负离子捕获, 也就是材料表面过多的氧负离子会阻碍电子回到材料表面, 那么材料表面电阻变化也不大, 灵敏度也较小。只有当活性位点和氧吸附量达到平衡时, 材料表面电阻变化最大, 适量的 Ni 掺杂可以提高 SnO<sub>2</sub> 纳米材料的气敏性能。



## 4 结 语

采用水热法用四乙基氢氧化铵做沉淀剂制得掺Ni的SnO<sub>2</sub>纳米粉体,其中Ni的掺杂量为10%时其对甲苯的气敏性能最好,在最佳工作温度400℃,元件对气体体积分数为1×10<sup>-4</sup>甲苯的灵敏度高达18.05,元件的响应恢复时间分别为8s和7s,但是其对乙醇、丙酮、甲醛和苯的灵敏度不到8,表现出了其在400℃时对甲苯具有较好的选择性。

### 参考文献:

- [1] INYAWILERT K, WISITSORAAT A, TUANTRANONT A, et al. Ultra-rapid VOCs sensors based on sparked-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing films [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2014, 192: 745-754.
- [2] BOEGLIN M L, WESSELS D, HENSEL D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties [J]. *Environmental research*, 2006, 100: 242-254.
- [3] ARAKAWA T, WANW X, KAJIRO T, et al. A direct gaseous ethanol imaging system for analysis of alcohol metabolism from exhaled breath [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2013, 186: 27-33.
- [4] PARK J K, YEE H J, LEE K S, et al. Determination of breath alcohol using a differential-type amperometric biosensor based on alcohol dehydrogenase [J]. *Analytica chimica acta*, 1999, 390: 83-91.
- [5] LANCE W. Indoor air monitoring program and preliminary results of the U.S. EPA [R]. Washington D. C: National academy press, 1982.
- [6] LIN Z D, SONG W L, YANG H M. Highly sensitive gas sensor based on coral-like SnO<sub>2</sub> prepared with hydrothermal treatment [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2012, 173: 22-27.
- [7] ZOU X M, WANG J L, LIU X Q, et al. Rational design of sub-parts per million specific gas sensors array based on metal nanoparticles decorated nanowire enhancement-mode transistors [J]. *Nano letters*, 2013, 13: 3287-3292.
- [8] MOON H G, SHIM Y S, KIM D H, et al. Self-activated ultrahigh chemosensitivity of oxide thin film nanostructures for transparent sensors [J]. *Scientific reports*, 2012, 2: 588-594.
- [9] NGUYEN H, EI-SAFY S A. Meso-and macroporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods for effective VOC gas sensors [J]. *Journal of physical chemistry C*, 2011, 115 (17): 8466-8474.
- [10] YOON J W, HONG Y J, KANG Y C, et al. High performance chemiresistive H<sub>2</sub>S sensors using Ag-loaded SnO<sub>2</sub> yolk-shell nanostructures [J]. *RSC advances*, 2014, 4(31): 16067-16074.
- [11] GUO C L, LIN Z D, SONG W L, et al. Synthesis, UV response, and room-temperature ethanol sensitivity of undoped and Pd-doped coral-like SnO<sub>2</sub> [J]. *Journal of nanoparticle research*, 2013, 15(10): 1-8.
- [12] RAI R. Study of structural and electrical properties of pure and Zn-Cu doped SnO<sub>2</sub> [J]. *Advanced materials letters*, 2010, 1(1): 55-58.
- [13] GALATSIS K, CUKROV L, WLODARSKI W, et al. P-and n-type Fe-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2003, 93: 562-565.
- [14] JAIN K, PANT R P, LAKSHMIKUMAR S T. Effect of Ni doping on thick film SnO<sub>2</sub> gas sensor [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2006, 113(2), 823-829.
- [15] CHEN Y, YU L, FENG D, et al. Superior ethanol-sensing properties based on Ni-doped SnO<sub>2</sub> p-n heterojunction hollow spheres [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2012, 166-167: 61-67.
- [16] LIU X H, ZHANG J, GUO X Z, et al. Enhanced sensor response of Ni-doped SnO<sub>2</sub> hollow spheres [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2011, 152 (2), 162-167.
- [17] SINGKAMMO S, WISITSORAAT A, SRIPRACH-UABWONG C, et al. Electrolytically exfoliated graphene-loaded flame-made Ni-doped SnO<sub>2</sub> composite film for acetone Sensing [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(5), 3077-3092.
- [18] RUMYANTSEVA M N, SAFONOVA O V, BOULOVA M N, et al. Dopants in nanocrystalline tin dioxide [J]. *Russian chemical bulletin*, 2003, 52 (6): 1217-1238.
- [19] CASTRO R H R, HIDALGO P, MUCCILLO R, et al. Microstructure and structure of NiO-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> systems [J]. *Applied surface science*, 2003, 214: 172-177.
- [20] HIDALGO P, CASTRO R H R, COELHO A C V, et al. Surface segregation and consequent SO<sub>2</sub> sensor response in SnO<sub>2</sub>-NiO [J]. *Chemistry of materials*, 2005, 17: 4149-4153.

本文编辑: 龚晓宁