

NiO修饰梯度对金红石相TiO₂基MEMS氢敏传感器性能的优化研究

刘锦涛, 鲍钰文, 李晓博

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年12月21日; 录用日期: 2026年1月15日; 发布日期: 2026年1月26日

摘要

针对金红石相TiO₂氢敏传感器存在的响应不足及选择性差的问题, 本研究通过构建p-n异质结, 开发了一种高性能的氢敏材料。采用水热法制备了不同NiO修饰量(1%~8%)的TiO₂复合粉末, 借助XPS、SEM等表征手段分析其结构形貌, 并结合MEMS微热板器件测试气敏性能。结果表明, 2% NiO修饰样品在391°C下对1000 ppm氢气的响应值为金红石相TiO₂的1.5倍, 且对乙醇、CO等干扰气体具有优异选择性。本研究为高性能氢敏传感器的开发提供了有效的材料优化策略。

关键词

金红石TiO₂, NiO修饰梯度, P-N异质结, 氢气传感, MEMS传感器, 气敏机理

Research on the Optimization of Performance in MEMS Hydrogen-Sensitive Sensors Based on Rutile TiO₂ Modified with NiO Gradient

Jintao Liu, Yuwen Bao, Xiaobo Li

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: December 21, 2025; accepted: January 15, 2026; published: January 26, 2026

Abstract

To address the issues of insufficient response and poor selectivity in rutile-phase TiO₂ hydrogen-sensitive sensors, this study developed a high-performance hydrogen-sensitive material by constructing

文章引用: 刘锦涛, 鲍钰文, 李晓博. NiO 修饰梯度对金红石相 TiO₂ 基 MEMS 氢敏传感器性能的优化研究[J]. 材料科学, 2026, 16(1): 129-136. DOI: 10.12677/ms.2026.161015

a p-n heterojunction. Titanium dioxide composite powders with varying nickel oxide modification levels (1%~8%) were synthesized via the hydrothermal method. Structural and morphological analyses were conducted using XPS and SEM, while gas-sensing performance was evaluated through MEMS micro-hotplate devices. The results showed that the sample modified with 2% NiO exhibited a hydrogen response 1.5 times higher than that of rutile-phase TiO₂ at 391°C for 1000 ppm hydrogen, along with excellent selectivity against interfering gases such as ethanol and CO. This research provides effective material optimization strategies for the development of high-performance hydrogen-sensitive sensors.

Keywords

Rutile Titanium Dioxide, Nickel Oxide-Modified Gradient, P-N Heterojunction, Hydrogen Sensing, MEMS Sensor, Gas Sensing Mechanism

Copyright © 2026 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

随着绿色能源战略的全球推进,氢气作为一种清洁、高效、可再生的理想能源载体,在燃料电池、航空航天、化工合成等领域的应用日益广泛。然而,氢气具有爆炸极限宽、点火能量低、密度小易扩散等特点[1],其在生产、储存、运输和使用过程中的泄漏监测是确保安全的绝对前提,这对高性能氢气传感器的研发提出了迫切需求。在众多氢气检测技术中,基于金属氧化物半导体的电阻型气体传感器[2]因其制造成本低、器件体积小、易于集成、操作简单等突出优点,被认为是最有前景的技术路线之一。目前研究较多的用于氢气气敏传感的金属半导体材料包括 TiO₂、ZnO、SnO₂、WO₃、CuO 等[3]-[6],在众多的金属氧化物半导体材料中,TiO₂ [7]由于其物理化学性质稳定、环境友好、资源丰富等优势而受到研究者的持续关注。特别是其热力学稳定相——金红石相,展现出优于锐钛矿相的热稳定性和机械稳定性,更适合作为在较高温度下长期工作的传感材料。然而,金红石相 TiO₂ [8]作为气敏材料仍存在明显不足:其通常对目标气体(如氢气)的响应灵敏度有限;且对多种还原性气体的区分能力较弱,选择性不理想。这些缺点严重制约了其在实用化氢气传感器中的应用。

为攻克这些难题,材料学家普遍采用金属掺杂[9]、贵金属修饰[10]、构建异质结[11]等策略对基体材料进行改性。其中,构建 p-n 异质结[12]-[14]被证明是有效提升气敏性能的手段之一。其原理是利用 p 型半导体和 n 型半导体接触时,在界面处形成空间电荷区(耗尽层),从而显著调制材料的能带结构和载流子输运行为。当这种结构暴露于目标气体时,界面势垒会被气体分子与材料表面的化学反应所改变,引起器件电阻的显著变化,从而产生放大化的敏感信号[15]-[17]。NiO 是一种典型的 p 型宽禁带半导体,当其与 n 型的金红石相 TiO₂ 复合时,有望形成高效的 p-n 异质结[18]。理论上,这种结构可以降低传感器的最佳工作温度,同时通过能带弯曲效应提升其对氢气的响应灵敏度和选择性。尽管已有研究报道了 NiO/TiO₂ 复合材料在光催化等领域的应用[19],但针对其氢气气敏性能的研究,特别是系统性的 NiO 修饰浓度梯度对金红石相 TiO₂ 微观结构及气敏性能影响规律的深入研究尚不多见。

基于此,本研究设计了 1%、2%、4%、6%、8%五个精确梯度浓度的 NiO 对金红石相 TiO₂ 进行修饰。本研究系统考察了修饰浓度对材料微观结构、氢敏性能的影响规律,并深入探讨了其气敏增强机制。本研究工作旨在为开发下一代高性能的微型化氢气传感器提供新的材料体系设计和重要的实验数据与理论支撑。

2. 实验过程

2.1. 实验试剂与药品规格

本实验中所使用的试剂与药品详见表 1，所有试剂与药品购买后未经二次提纯直接使用。整个实验过程均在室温大气常压下进行。

Table 1. Reagents and their specifications involved in the work

表 1. 实验药品及规格

药品	纯度	厂家
三氯化钛(TiCl_3)	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
盐酸(HCl)	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
六亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司

2.2. 金红石相 TiO_2 的合成

采用水热法合成金红石相 TiO_2 。首先，在 250 mL 烧杯中将 1 mL 盐酸缓慢加入 60 mL 去离子水中，使用磁力搅拌器搅拌 10 分钟，确保混合均匀。随后，在持续搅拌下缓慢滴加 1.4 mL 三氯化钛。将混合溶液密封后置于烘箱内，于 80°C 下反应 1.5 小时。反应结束后，待反应釜自然冷却至室温，将反应后的溶液移至 50 mL 离心管中，用超纯水和无水乙醇交替离心洗涤 3 次，以去除残留离子和有机物。洗涤后的样品置于 80°C 烘箱中干燥过夜。最后，将干燥后的前驱体粉末放入石英舟中，在马弗炉中于 500°C 下煅烧 2 小时，随炉冷却，得到纯相的金红石 TiO_2 粉末，将所制备的金红石 TiO_2 粉末命名为 R- TiO_2 。

2.3. NiO 修饰金红石相 TiO_2 的制备

采用水热法进行 NiO 修饰。首先，精确称取 0.08 g 上述制备的金红石 TiO_2 粉末，置于 250 mL 烧杯中。根据目标修饰浓度，将一定量的氯化镍和六亚甲基四胺共同溶解于 100 mL 去离子水中，磁力搅拌 30 分钟至完全溶解。随后，加入 0.08 g TiO_2 粉末，继续搅拌 1 小时，确保粉末均匀分散并充分吸附镍离子。将混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中，密封后置于烘箱中，在 160°C 下反应 12 小时。反应完成后，自然冷却至室温，产物经去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 3 次(离心速度 5000 rpm，每次 5 分钟)，于 80°C 烘箱中干燥 12 小时。最后，将干燥后的粉末在空气气氛中于 350°C 下煅烧 1 小时，升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，通过控制氯化镍和六亚甲基四胺的用量，实现 NiO 质量分数分别为 1%、2%、4%、6%、8% 的梯度修饰。将不同质量分数 NiO 修饰金红石相 TiO_2 的样品依次命名为 R- TiO_2 @NiO 1%、R- TiO_2 @NiO 2%、R- TiO_2 @NiO 4%、R- TiO_2 @NiO 6%、R- TiO_2 @NiO 8%。

2.4. MEMS 传感测试器件的制备

将制备的纯相及复合粉末与甘油按一定量均匀混合，在超声机中超声 2 小时，形成均匀、粘度适宜的浆料。将浆料精确涂覆在洁净的 MEMS 器件电极区域，涂覆后的器件在 391°C 下热处理 12 小时，确保薄膜与器件结合牢固。

3. 结果与讨论

3.1. 气敏性能测试

所有气敏测试均在动态配气系统中进行。系统包括气体混合室、质量流量控制器(MFC)、测试腔和数

据采集单元。将传感器件置于 50 mL 容积的加热测试腔内, 通过配气系统注入定量的标准氢气, 并以干燥空气为稀释气和背景气, 配制不同浓度的目标气体(40~1000 ppm)。传感器的响应值 S 定义为 $S = R_a/R_g$, 其中 R_a 和 R_g 分别为器件在空气和目标气体气氛中的稳定电阻值。

图 1 为不同 NiO 修饰金红石相 TiO_2 样品在加热条件(391 °C)测得的动态气敏响应曲线。R- TiO_2

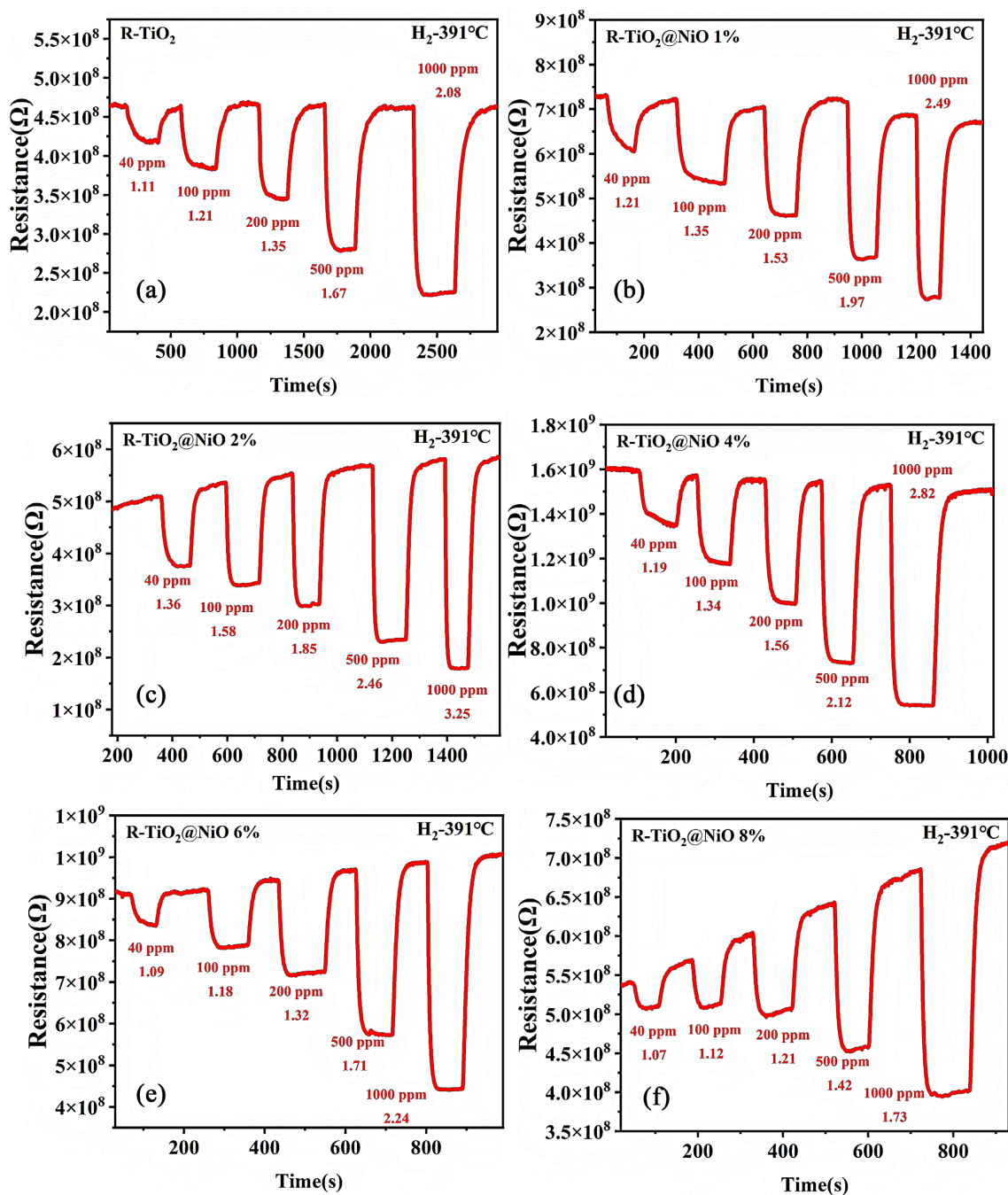


Figure 1. Dynamic response curves of rutile-phase TiO_2 modified with different concentrations of NiO. (a) R- TiO_2 ; (b) R- TiO_2 @NiO 1%; (c) R- TiO_2 @NiO 2%; (d) R- TiO_2 @NiO 4%; (e) R- TiO_2 @NiO 6%; (f) R- TiO_2 @NiO 8%

图 1. 不同浓度 NiO 修饰金红石相 TiO_2 的动态响应曲线。(a) R- TiO_2 ; (b) R- TiO_2 @NiO 1%; (c) R- TiO_2 @NiO 2%; (d) R- TiO_2 @NiO 4%; (e) R- TiO_2 @NiO 6%; (f) R- TiO_2 @NiO 8%

对氢气呈现 n 型响应, 响应值随着气体浓度升高而增大, 在 1000 ppm H_2 浓度下响应值仅为 2.08, 如图 1(a) 所示。NiO 修饰 R-TiO₂ 样品的氢气响应有明显的提升, 如图 1(b)~(e) 所示。修饰后的样品对氢气均为典型 n 型响应, 气敏响应后能够恢复到初始阻值, 基线稳定性明显提升。

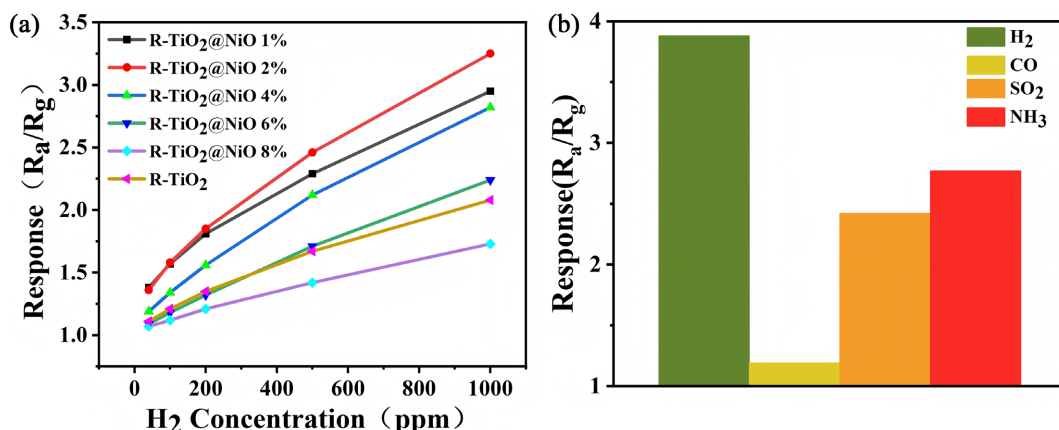


Figure 2. Comparison of gas selectivity and modified response of R-TiO₂; (a) Comparison of hydrogen selectivity in R-TiO₂ modified with different proportions of NiO; (b) Comparison of gas selectivity of R-TiO₂ samples for different gases at 1000 ppm concentration

图 2. R-TiO₂ 气体选择性及其修饰响应对比图; (a) 不同比例 NiO 修饰 R-TiO₂ 氢气对比图和(b) R-TiO₂ 样品对 1000 ppm 浓度下不同气体的选择性比较

图 2(a)对比了不同 NiO 浓度样品的气敏响应值, 气体响应值随着 NiO 浓度的增大呈现先增大后减少的趋势。当 NiO 修饰质量浓度为 2% 时, 样品具有最高的氢气气敏响应, 在 40 ppm 时响应值为 2.46, 在 1000 ppm 时响应值为 3.25, 分别是 R-TiO₂ 样品在相同气体浓度下的 1.47 倍和 1.56 倍。在多种气体混合的情况下, 有效区分气体种类是气敏器件抗干扰防误报的关键, 因此气体的选择性同样是气体传感器的重要指标之一。

图 2(b)为最优化样品 R-TiO₂@NiO 2% 的气体选择性比较图。通过对比在 1000 ppm 条件下对 H₂, CO, SO₂ 和 NH₃ 气体的响应值, 可以看出, 样品对氢气的响应值比其他对比气体高 2 倍左右, 这说明 NiO 修饰 R-TiO₂ 样品具备优异的氢气气体选择分辨性和抗干扰性。

3.2. 材料表征

对粉末材料进行结构分析, 有利于了解 NiO 修饰引起氢气气敏传感性能增强的机理。图 3 为不同 NiO 修饰浓度的 R-TiO₂ 粉末的 XRD 图谱, 所有的样品均在 27.4° 位置附近具有高强度的衍射峰, 对应 TiO₂ 的 (110) 晶面, 说明表面 TiO₂ 沿 (110) 晶轴方向择优取向生长。图 3(b) 为局部放大的 (110) 晶面衍射峰, 衍射峰最高峰位随修饰浓度增加而向低角度偏移。根据布拉格方程, R-TiO₂ 为四方晶系结构。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

其中为 d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为入射光的波长。 h , k , l 为晶面指数, a 和 c 为晶格常数。

不同浓度 NiO 修饰样品的晶面间距和晶格常数如表 2 所示。Ti 离子半径为 0.0605 nm, Ni 离子半径为 0.072 nm, 因此 NiO 的修饰会引起 c 轴晶格常数减少, 随着 NiO 浓度的增大, 相应 (110) 晶面衍射峰向低角度逐渐偏移。这说明当 NiO 在低浓度时可以实现有效的修饰。随着 NiO 修饰浓度的减少, 衍射峰位

又回复到较高的角度。是因为适量的 NiO 浓度可降低 R-TiO₂ 晶格畸变。

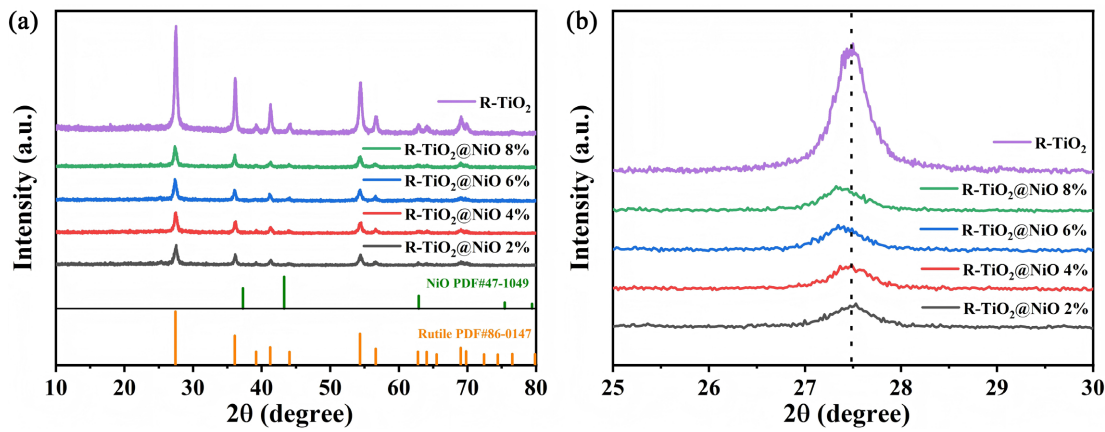


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) magnified diffraction peaks of (110) crystal planes of samples with different concentrations of NiO modification

图 3. 不同 NiO 修饰浓度样品的(a) XRD 图谱和(b) (110)晶面衍射峰放大图

Table 2. Crystal plane spacing and lattice constant of samples with different NiO doping concentration

表 2. 不同 NiO 修饰浓度样品对应的晶面间距和晶格常数

Sample	2θ	d	c
R-TiO ₂	27.4672	3.2542	2.9483
R-TiO ₂ @NiO 2%	27.4877	3.2413	2.9483
R-TiO ₂ @NiO 4%	27.4263	3.2500	2.9466
R-TiO ₂ @NiO 6%	27.3854	3.2611	2.9459
R-TiO ₂ @NiO 8%	27.3445	3.2696	2.9444

图 4 中, 图 4(a)中的颗粒呈近似球形, 颗粒间存在轻微软团聚现象, 这是纳米粉末的典型特征, 团聚主要由颗粒间范德华力导致, 图 4(b)基本颗粒形貌未发生显著改变, 仍保持近似球形结构, 无明显粒径变化。

2% NiO 修饰浓度下, NiO 纳米颗粒在 TiO₂ 基底表面实现高度分散, 且未破坏 TiO₂ 的基本晶体结构和颗粒形貌。这种“均匀分散 - 紧密结合”的微观结构具有两大优势: 一是最大化 NiO 与 TiO₂ 的接触界面面积, 为形成大量有效 p-n 异质结创造条件; 二是避免了 NiO 颗粒团聚对 TiO₂ 活性位点的阻塞, 确保气体分子能顺利扩散至传感界面发生反应, 这是该样品后续表现出优异气敏性能的核心结构基础。

通过对比 R-TiO₂ 与 R-TiO₂@NiO 2%的 Ti2p XPS 光谱(图 5(a)), 可直观解析 NiO 修饰对 Ti 电子环境的调控作用。对于 Ti2p 轨道, R-TiO₂@NiO 2%中 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的结合能分别为 458.7 eV 和 464.4 eV, 较 R-TiO₂ 的 458.5 eV 和 464.2 eV 呈现整体正移趋势。结合能的正移表明, NiO 与 R-TiO₂ 形成异质结后, Ti 周围的电子密度降低, 这是由于 Ni 的电子亲和能特性促使光生电子从 R-TiO₂ 向 NiO 定向转移, 有效抑制了电子 - 空穴对的复合概率, 为后续催化还原反应保留了更多活性电子。

在 O 1s 谱中, R-TiO₂@NiO 2%中 Ti-O 键的结合能(529.9 eV)略高于 R-TiO₂ 的 529.8 eV, 这一变化暗示 NiO 修饰引发了 R-TiO₂ 晶格内氧空位等缺陷的形成; 而表面羟基(-OH)的特征峰强度相比于 R-TiO₂ 的 531.8 eV 来说, 在 R-TiO₂@NiO 2%中显著增强(531.9 eV)。二者协同作用进一步提升了催化剂对 H₂ 的响应活性。图中 XPS 表征从化学态层面证实了 R-TiO₂@NiO 2%样品的优异结构特性。

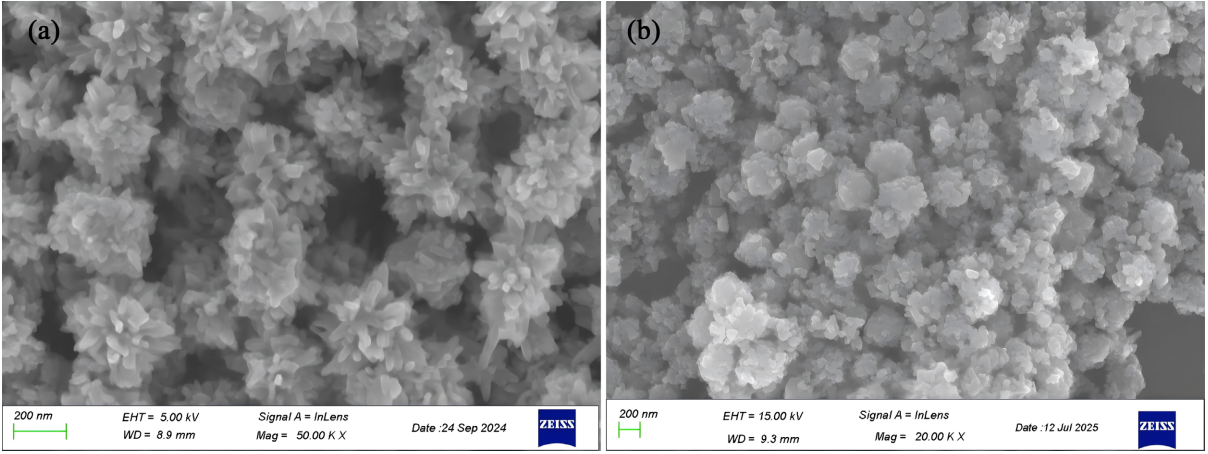


Figure 4. Scanning electron microscopy images (a) R-TiO₂; (b) R-TiO₂@NiO 2%
图 4. 扫描电镜图(a) R-TiO₂; (b) R-TiO₂@NiO 2%

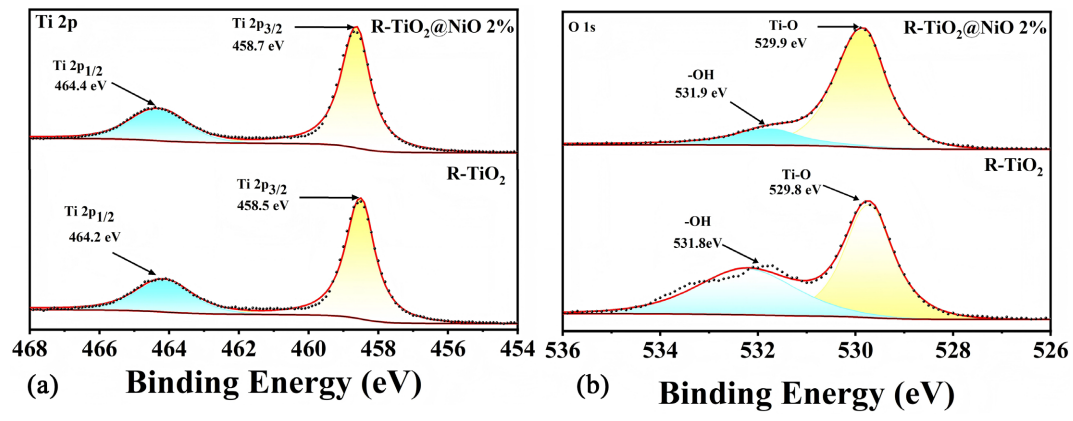


Figure 5. XPS spectra of TiO₂ with different NiO modifications (a) Ti 2p; (b) O 1s
图 5. 不同 NiO 修饰的 TiO₂ 的 XPS 图谱(a) Ti 2p; (b) O 1s

4. 结论与展望

4.1. 结论

本研究通过水热结合浸渍煅烧法，成功制备了 NiO 修饰量梯度变化(1%~8%)的金红石相 TiO₂ 复合粉末，并成功构建了相应的 MEMS 氢敏传感器器件。气敏性能测试表明，NiO 修饰能显著降低传感器的提升其对氢气的响应灵敏度。R-TiO₂@NiO 2%复合材料的效果最为显著，响应值达到纯 TiO₂ 的 1.5 倍，响应/恢复时间缩短，且表现出优异的选择性。

性能增强源于适度的 p-n 异质结效应。2%的修饰浓度实现了界面势垒调制的最佳平衡，而过度修饰(>4%)会因纳米颗粒团聚和活性位点阻塞导致性能下降。本研究明确了 NiO 修饰金红石相 TiO₂ 的最佳工艺窗口，深化了对 p-n 异质结气敏增强机理的理解，为高性能 MEMS 氢敏传感器的开发提供了关键的材料学基础。

4.2. 展望

尽管本研究取得了积极成果，但仍存在一些局限性和未来发展方向，未来可通过原位光谱技术(如 DRIFTS)和理论计算(如 DFT)进一步揭示气敏反应路径和界面电荷转移细节。探索其他 p 型半导体或多元

修饰策略, 以进一步提升性能。将优化后的材料集成到实际 MEMS 传感器中, 测试在真实环境(如可变湿度、温度)下的性能, 推动商业化应用。此类材料可能适用于其他气体检测, 值得进一步研究。

参考文献

- [1] 张永涛. 燃料电池车载氢系统氢气泄漏燃烧及风险评估研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2024.
- [2] 杭忱, 马凤翔, 许争杰, 等. 氧化物半导体电阻型氢气传感器研究进展[J/OL]. 测试技术学报, 1-9. <https://link.cnki.net/urlid/14.1301.TP.20251020.1009.002>, 2025-12-03.
- [3] Ayesh, A.I. (2016) Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2016/2359019>.
- [4] Şennik, E., Alev, O. and Öztürk, Z.Z. (2016) The Effect of Pd on the H₂ and VOC Sensing Properties of TiO₂ Nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **229**, 692-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.089>
- [5] Bai, H., Guo, H., Tan, Y., Wang, J., Dong, Y., Liu, B., *et al.* (2021) Facile Synthesis of Mesoporous CdS/PbS/SnO₂ Composites for High-Selectivity H₂ Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **340**, 129924. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129924>
- [6] Cai, L., Zhu, S., Wu, G., Jiao, F., Li, W., Wang, X., *et al.* (2020) Highly Sensitive H₂ Sensor Based on PdO-Decorated WO₃ Nanospindle P-N Heterostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 31327-31340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.109>
- [7] 韩乙民. TiO₂ 基光催化材料的合成与催化活性研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2024.
- [8] 王梓, 陈宏标, 王慧, 等. 表面氟化锐钛矿与金红石/锐钛矿混合晶相 TiO₂ 光催化性能对比研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(5): 192-197.
- [9] 傅敏恭, 刘传忠. 碱土金属掺杂 SNO₂ 气体传感器[J]. 化学传感器, 1991(4): 16-20.
- [10] 万吉高, 黎鼎鑫. 贵金属在气体传感器中的应用[C]. 中国有色金属学会第三届学术会议论文集. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997: 240-242.
- [11] 冯春, 王占国, 侯洵, 等. AlGaIn/GaN 异质结气体传感器对低浓度 CO 的响应研究[C]. 第十五届全国化合物半导体材料、微波器件和光电器件学术会议论文集. 2008: 208-211.
- [12] 董鑫, 赵旺, 张源涛, 张宝林, 香萍, 杜国同. MgZnO/ZnO p-n 异质结的制备与特性[J]. 半导体学报: 英文版, 2008, 29(7): 1338-1341.
- [13] Li, S., Li, R., Dong, K., *et al.* (2025) Self-Floating Bi₄O₅Br₂/P-Doped C₃N₄/Carbon Fiber Cloth with S-Scheme Heterostructure for Boosted Photocatalytic Removal of Emerging Organic Contaminants. *Chinese Journal of Catalysis*, **76**, 37-49. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(25\)64780-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(25)64780-2)
- [14] 卢静, 黎艳艳, 林海峰. NiS-CdZnS p-n 异质结构空心球的合成及其光催化产氢性能[J]. 山东化工, 2025, 54(19): 1-6, 10.
- [15] Modwi, A., Ibnaouf, K.H., Abuhaimed, K.A. and Alsulami, A. (2025) Cutting-Edge NIO/TiO₂@g-C₃N₄ Hybrid Nanocomposite for High-Performance Cd²⁺ Adsorption and Water Purification. *Inorganic Chemistry Communications*, **182**, 115619. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115619>.
- [16] Saipanya, S., Promsawan, N., Waenkaew, P., Jakmunee, J., Phiyalaninmat, S. and Themsirimongkon, S. (2025) Efficient Methanol and Butanol Isomer Oxidation Using Pt Catalysts on NiO-TiO₂/GO Hybrid Supports. *Surfaces and Interfaces*, **72**, 107353. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107353>.
- [17] Darzi, M.E. (2025) Co-Production of Hydrogen and Value-Added Products from Glycerol Using Photocatalysts.
- [18] 马喜峰. Ag/Ag₃PO₄/TiO₂ 双异质结催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 化学与生物工程, 2021, 38(10): 37-40+45.
- [19] Eisapour, M., Huang, R., Roostaei, T., Zhao, H., Hu, J. and Chen, Z. (2025) Sandwich-Like Heterojunction of NiO-Ni-TiO₂ for Simultaneous Production of Hydrogen and Value-Added Products from Glycerol Photoreforming. *Environmental Surfaces and Interfaces*, **3**, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.esi.2024.12.002>.