

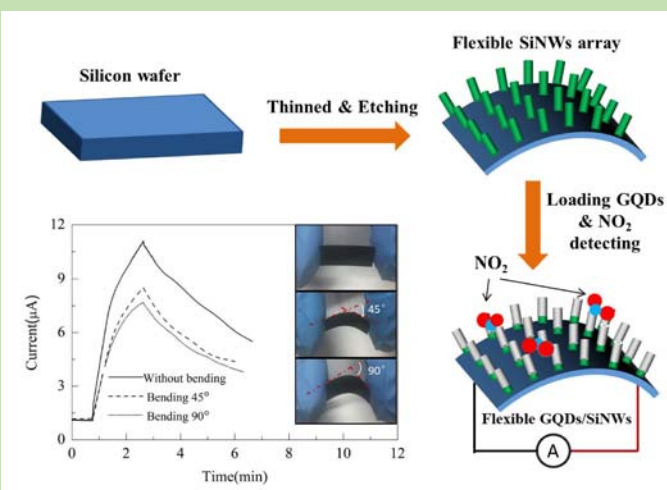
Graphene quantum dots modified flexible silicon nanowires array for NO₂ detection

Qian PAN, Wenyu SHANG, Rongxin ZHU, Hongying LIU*

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

Abstract: The detection of toxic and harmful gas NO₂ is an important measure to reduce environmental pollution. In the field of gas detection, silicon nanowires array is an excellent material because of its high specific surface area, high surface activity, surface functionalized modification and admirable biocompatibility. Therefore, silicon nanowires array has attracted a wide range of attention in the field of gas detection. Graphene quantum dots exhibit excellent optical, electrical, quantum confinement effects and other unique properties. It is widely used in photovoltaic devices, electronic devices, biosensors and other fields. The nano size of graphene quantum dots makes it possess great biocompatibility and chemical stability, furthermore, its aqueous solution can functionalized modify different types and sizes substances. The chemical etching method was combined with the metal assisted etching method, based on P monocrystalline silicon, to prepare high-quality flexible silicon nanowires array with uniform morphology. A flexible graphene quantum dots/silicon nanowires core-shell structure array with stable surface and strong carrier transport ability was obtained through the further modification with graphene quantum dots on its surface, the array was used to detecting NO₂. The results showed that, by the modification of graphene quantum dots, the surface oxidation of silicon nanowires array can be avoided and the surface stability of silicon nanowires array is improved. What's more, owing to the strong ability of graphene quantum dots to attract and store the electrons, the carrier migration rate of the device is further improved. When the device is used for gas detection, resistive gas sensor based on this array had extremely high sensitivity and repeatability of NO₂, and the detection limit of NO₂ reached to 20 mg/m³. The gas sensing properties of the flexible graphene quantum dots/silicon nanowires array could be maintained with different bending angles. The response current peak when the bending angle was 90° can still hold as 70% of the value before bending.

Key words: flexible silicon nanowires array; graphene quantum dots; NO₂ detection



收稿: 2018-01-05, 修回: 2018-02-08, 网络发表: 2018-03-28, Received: 2018-01-05, Revised: 2018-02-08, Published online: 2018-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2012CB214901)

作者简介: 潘乾(1992-), 男, 山西省大同市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, Tel: 13263396285, E-mail: 1308159697@qq.com; 刘红缨, 通讯联系人, Tel: 13641367525, E-mail: lhying@cumt.edu.cn.

引用格式: 潘乾, 尚文喻, 朱蓉鑫, 等. 石墨烯量子点修饰柔性硅纳米线阵列用于 NO₂ 检测. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1061-1067.
Pan Q, Shang W Y, Zhu R X, et al. Graphene quantum dots modified flexible silicon nanowires array for NO₂ detection (in Chinese).
Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 1061-1067, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218101.

石墨烯量子点修饰柔性硅纳米线阵列用于 NO₂ 检测

潘 乾, 尚文喻, 朱蓉鑫, 刘红缨*

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

摘 要: 将化学刻蚀法与金属辅助刻蚀法相结合, 制备了形貌统一、分布均匀的高质量柔性硅纳米线阵列结构, 用石墨烯量子点对其表面进行修饰, 得到了表面稳定且具有强载流子传输能力的柔性石墨烯量子点/硅纳米线核-壳结构阵列, 用其制备气敏设备检测 NO₂。结果表明, 基于该阵列的电阻式气敏设备对 NO₂ 的检测灵敏性及可重复性极高, 检测浓度极限达 20 mg/m³; 不同弯曲度的柔性石墨烯量子点/硅纳米线阵列的气敏特性未大幅度降低, 弯曲 90° 时响应电流峰值为未弯曲时的 70%。

关键词: 柔性硅纳米线阵列; 石墨烯量子点; NO₂ 检测

中图分类号: O613; TN349

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-1061-07

1 前 言

NO₂ 是一种常见的有毒有害工业废气, 自由排放不仅危害人体健康, 对环境也危害巨大, 生产生活中及时检测 NO₂ 气体具有重要意义。近年来, 随着科技的发展及对检测设备的需求不断提高, 高灵敏、便携式、柔性可穿戴检测设备逐渐成为应用领域的风向标^[1]。目前, 柔性气体检测设备通常以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)、聚苯胺(PANI)等柔性有机高分子为基底, 通过在其表面负载具有特异气敏性的物质如 ZnO 和 WO₃ 等制备而成^[2-5]。但有机高分子材料的耐高温性有限, 此类设备只适用于在低温环境下检测^[6], 而实际生产生活中的诸多检测(如工业排放出口、汽车排气口等)均需在一定高温环境下进行。亟需发展新型柔性气体检测设备以适应不同的检测环境。

硅纳米线(Silicon Nanowires, SiNWs)阵列是硅纳米线垂直立于硅片基底的特殊阵列化结构, 硅纳米线长度及半径可在一定范围内调控。该结构具有比表面积大、表面活性高、表面可功能化修饰、生物兼容性好等优点, 在气体检测方面广受关注^[7-9]。SiNWs 阵列的制备方法分为自下而上法和自上而下法, 前者包括化学气相生长法(CVD)等, 后者包括激光烧蚀法、化学刻蚀法等^[10]。通过自上而下的金属辅助化学刻蚀法可得排列整齐、长度及直径可控的 SiNWs 阵列, 具有操作简单、成本较低、过程可控、可重复性高、与现代集成设备的兼容性好等优点^[11,12]。通过控制硅片基底厚度可显著提高 SiNWs 阵列的韧性, 得到柔性 SiNWs 阵列。目前已有对基于柔性 SiNWs 阵列所制柔性可穿戴光伏设备的研究^[13,14], 显示出独特优势。此外, SiNWs 阵列具有极大的表面积, 可与大量待检测分子相互接触; 同时, 由于硅材料的高载流子迁移率及对外界温度的不敏感性, 使基于 SiNWs 阵列的传感器对不同气体(如 NO₂^[8], CO₂^[15]和 H₂^[16]等)的检测更具优势。检测时被检测气体分子吸附在 SiNWs

阵列表面, 硅纳米线表面与气体分子间的载流子传导会引起设备电阻变化, 因此, 可基于 SiNWs 阵列构造电阻型气体传感器, 通过电路中电流瞬间变化检测气体^[17]。但硅材料特别是具有大比表面积的 SiNWs 阵列的表面极不稳定, 在空气中很容易被氧化形成 SiO₂ 层, 阻止待检测分子与硅材料间的载流子传递, 影响设备的气敏性能。可通过对硅纳米线表面进行修饰, 在不影响气敏性能的前提下提高其稳定性。

石墨烯量子点(Graphene Quantum Dots, GQDs)具有优良的光学、电学、量子限域效应等独特性能, 广泛用于光伏设备、电子设备、生物传感器等^[18-20]。GQDs 的纳米尺寸使其具有良好的生物相容性和稳定性, 其水溶液能对不同类型及不同微观尺寸的物质进行功能化修饰。GQDs 可均匀包覆硅纳米线表面而不改变阵列结构的形貌, 且 GQDs 具有良好的化学惰性和电荷传输性能, 负载在硅纳米线阵列表面不仅可避免 SiNWs 阵列被氧化, 还能在吸附待检测气体分子后迅速实现表面电荷转移, 从而提高检测灵敏度及响应速度^[15]。

本研究通过在柔性 SiNWs 阵列表面修饰 GQDs 构筑柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列, 将 SiNWs 阵列对气体分子的特异性响应及 GQDs 的稳定性相结合, 制备对 NO₂ 气体具有高效、稳定检测性能的检测设备。先利用化学刻蚀法减薄商业化单晶硅片以获得柔性硅片基底, 再通过金属辅助化学刻蚀法制备柔性 SiNWs 阵列, 将 GQDs 修饰于 SiNWs 阵列表面构造柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列, 用其制备气敏设备检测 NO₂ 气体, 在不同弯曲度下对 NO₂ 均显示出良好的气敏性能, 为高灵敏度柔性可穿戴气体检测设备的构筑提供新思路。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

P(100)型单晶硅片(电阻率 10~20 Ω·cm, 厚度 500±10 μm, 天津半导体研究所), KOH(纯度≥85%)、

重铬酸钾(纯度 $\geq 99.8\%$)、浓硝酸(纯度 65%~75%)、浓盐酸(纯度 36%~38%)、去离子水、浓硫酸(纯度 95%~98%)、硝酸银(纯度 99.8%)、无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$)和 HF(纯度 $\geq 40\%$)均购于北京化工厂。

DC-1006 低温恒温槽(宁波新芝生物科技有限公司), SU8020 冷场发射扫描电子显微镜与能谱仪(SEM-

EDS, 日本日立公司), JEM-2100(UHR)透射电子显微镜(TEM, 日本株式会社), 气体流量计(北京七星华创电子有限公司), 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

2.2 实验方法

实验过程示意图见图 1。

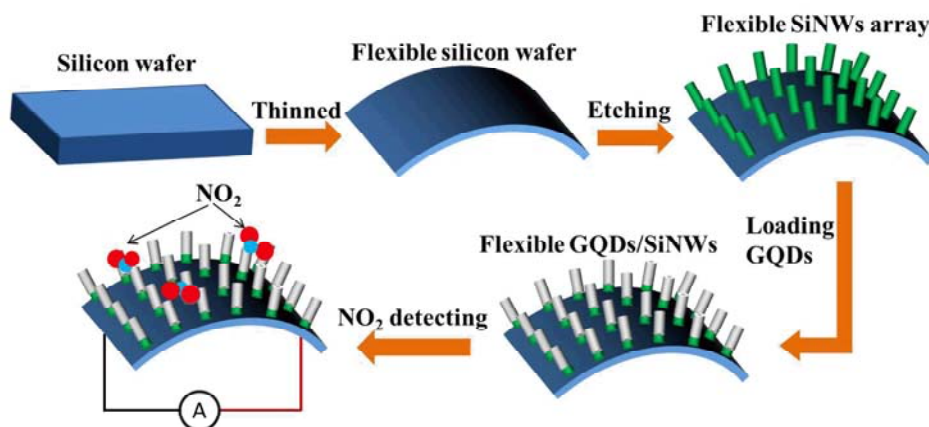


图 1 柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列制备及 NO₂ 检测示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation of flexible GQDs/SiNWs core-shell structure array and NO₂ detection

2.2.1 柔性单晶硅片基底制备

取双面抛光的 P 型单晶硅片切成 1 cm \times 2 cm 的长方形, 依次放入乙醇、丙酮、异丙醇溶液中超声 30 min 除去硅片表面附着的有机物, 超声后的硅片放入洗液(K₂Cr₂O₇浓度为 1 mol/L 的 50wt%浓硫酸水溶液)中浸泡 24 h 洗去表面残留的有机杂质, 取出后分别用去离子水和乙醇冲洗干净, 放入 4 mol/L KOH 溶液中, 在 60 $^{\circ}$ C 恒温水浴箱中反应约 12 h. 将硅片从刻蚀液中取出, 用去离子水和乙醇反复冲洗至干净, 得减薄的单晶硅片。

2.2.2 柔性 SiNWs 阵列制备

柔性 SiNWs 阵列通过金属辅助化学刻蚀法^[12]制备。配制含 5 mol/L HF 和 0.02 mol/L AgNO₃ 的刻蚀液, 常温遮光保存。将所制柔性硅片用丙酮及铬酸洗液清洗干净, 用 N₂ 吹干后, 将其中一面封装, 放入 10 mL 刻蚀液中, 在 50 $^{\circ}$ C 恒温水浴箱中密闭、黑暗的条件下刻蚀 5 min. 用未减薄的硅片制备 SiNWs 阵列时反应时间为 20 min, 其它条件相同。刻蚀结束后, 将硅片从刻蚀液中取出, 用去离子水冲洗去附着在 SiNWs 表面的絮状产物, 放入王水(浓硝酸与浓盐酸以体积比 1:3 混合)中浸泡 1 h 去除表面残留的 Ag 离子, 取出后分别用去离子水、乙醇冲洗干净, 即得柔性 SiNWs 阵列。

2.2.3 GQDs 制备

在三电极电化学池中通过电化学刻蚀石墨烯纳米片制备 GQDs. 采用 Hummers 法^[21]将石墨粉氧化, 将氧化石墨烯悬浮液用氢气还原为石墨烯纳米片, 用孔径

220 nm 的滤膜通过真空抽滤法形成膜状石墨烯滤饼。以石墨烯滤饼为工作电极、铂网为对电极、饱和甘汞电极作参比电极、磷酸盐缓冲液为电解液, 在三电极电化学池中进行电化学刻蚀, 扫描电压为-3~3 V, 扫描速率为 0.5 V/s. 经 5000 次循环扫描后即在电解液中形成 GQDs, 通过透析除去溶液中的磷酸盐得 GQDs 悬浮液。

2.2.4 柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列制备

将柔性 SiNWs 阵列放入 10% HF 溶液中浸泡 10 min 以除去其表面的氧化层, 分别用去离子水和无水乙醇冲洗干净, 在 N₂ 气氛中干燥。将用无水乙醇稀释的 GQDs 溶液(1 mg/mL)滴涂于硅纳米线阵列表面, 放入真空干燥箱中干燥 10 min, 重复修饰 10 次。

2.2.5 NO₂ 检测

NO₂ 气体检测采用自行搭建的气体检测体系, 如图 2 所示, 先将柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列两端通

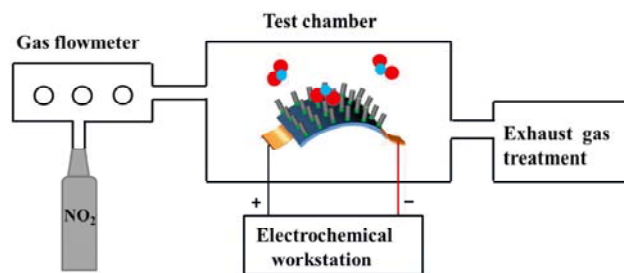


图 2 NO₂ 气体检测体系示意图

Fig.2 Schematic diagram of NO₂ gas detection system

过银胶分别与铜电极连接,通过检测腔的电信号转换接头连接至电化学工作站的工作电极及对电极.气体检测腔内有进气口与排气口用于输入与输出待检测气体,同时处理尾气.检测体系所用载气为 N_2 ,待测试气体为 NO_2 ,气体流量通过流量计控制,所有测试均在室温下进行,电化学工作站的电压为 1 V.

3 结果与讨论

3.1 形貌及结构表征

化学刻蚀法制备柔性硅片基底的原料为商业化 P 型单晶硅片(厚度 500 μm).将表面清洗干净的单晶硅片放入 60 $^{\circ}C$ 水浴加热的 KOH 溶液中缓慢反应,生成硅酸盐.每隔 3 h 取出硅片用 SEM 观测其厚度,结果见图 3.可见硅片厚度基本与反应时间呈线性变化,减薄速率约为 40 $\mu m/h$,表明在 KOH 溶液充足的情况下,化学刻蚀反应过程均匀可控.

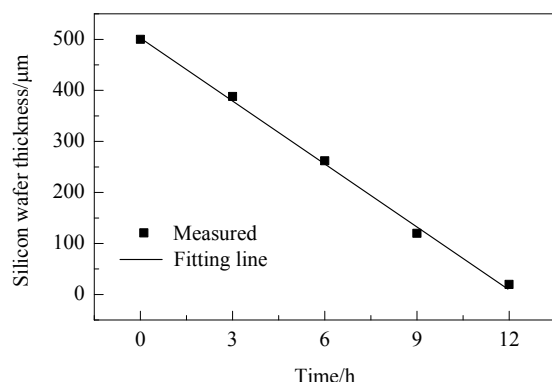


图 3 单晶硅片化学减薄过程

Fig.3 Silicon wafer thickness in chemical thinning process

减薄 12 h 后的硅片表面平整,厚度约为 19.8 μm 且十分均匀[图 4(a)].1 cm \times 3 cm 的长方形硅片可大曲率自

由弯曲,且不断裂[图 4(b)],松开后又恢复原状,表明超薄硅片的柔韧性良好.用铬酸洗液清洗柔性硅片基底,采用 Ag 离子辅助化学刻蚀法在柔性硅片表面刻蚀 SiNWs 阵列,由图 4(c)可见尺寸统一、分布均匀、长度一致的 SiNWs 在硅片基底表面垂直排列,硅片基底显示一定弧度,表明其具有一定柔性.右上角为断面放大图, SiNWs 长度约为 2.5 μm ,均匀整齐分布在超薄硅基底上.可见用一定浓度的 KOH 溶液化学刻蚀可减薄硅片基底,结合金属辅助刻蚀法可制备柔性 SiNWs 阵列.

用 TEM 对所制 GQDs 进行表征,如图 5(a)所示, GQDs 以直径约 3 nm 的圆形均匀分布,表现出良好的单分散性.右上角的插图显示 GQDs 的结晶度良好,晶格间距为 0.2 nm.用乙醇稀释 GQDs 悬浊液,以增强其在 SiNWs 阵列中的润湿性,将 1 mg/mL GQDs 悬浊液滴至 SiNWs 阵列表面(100 $\mu L/cm^2$),将样品放入真空干燥箱中干燥.真空条件下 GQDs 受到负压,被拉向 SiNWs 阵列内部,二者充分接触,在 SiNWs 表面形成均匀稳定的 GQDs 包覆层,该循环重复多次,得到具有一定 GQDs 厚度的核-壳结构的 GQDs/SiNWs 阵列,见图 5(b).可以看出, GQDs 修饰后的 SiNWs 阵列表面形貌发生了改变, SiNWs 顶端棱角变得更光滑.柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列的能谱分析结果如图 5(c)所示,可知 SiNWs 阵列内部存在大量 C 元素,与 GQDs 的主要成分吻合;同时, C 元素与 Si 元素分布一致,均沿 SiNWs 分布,表明石墨烯量子点已均匀分布在 SiNWs 阵列上.图 5(d)为典型的局部 GQDs/SiNWs 的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图,可以看到在 SiNWs 表面均匀包覆着一层 GQDs,壳层厚度约为 3 nm,刻蚀并修饰后的 SiNWs 仍然保持了原始 P(100)单晶硅的晶型及晶向,表明其载流子传输能力及对气体的特异性效应并未受到影响.

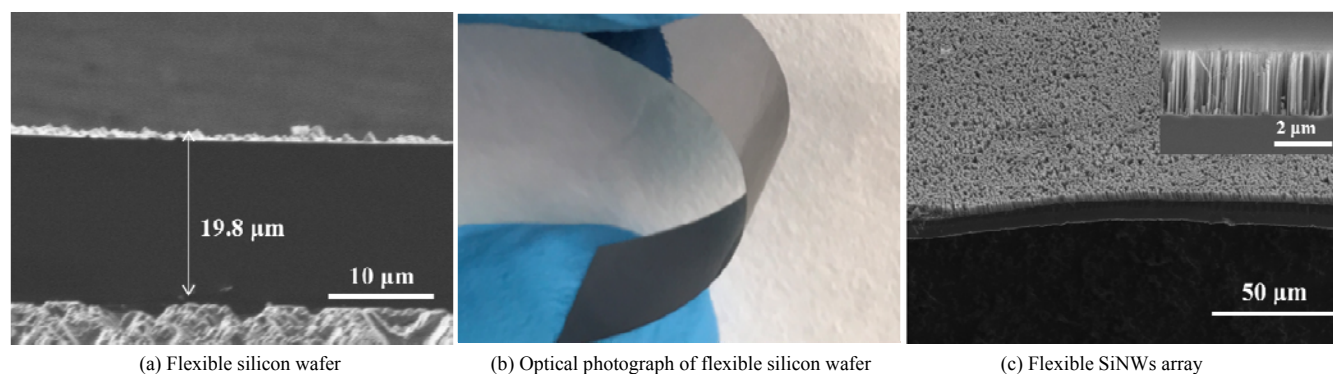


图 4 柔性硅片和柔性 SiNWs 阵列的形貌

Fig.4 Morphology of flexible silicon wafer and flexible SiNWs array

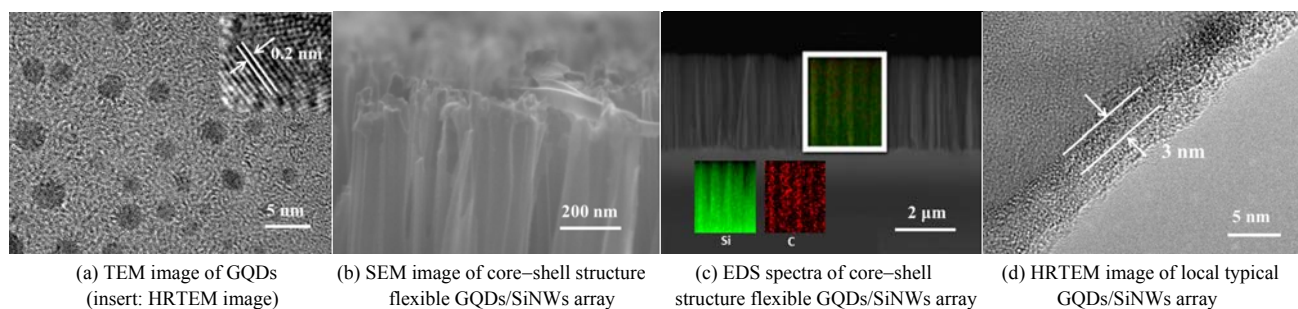
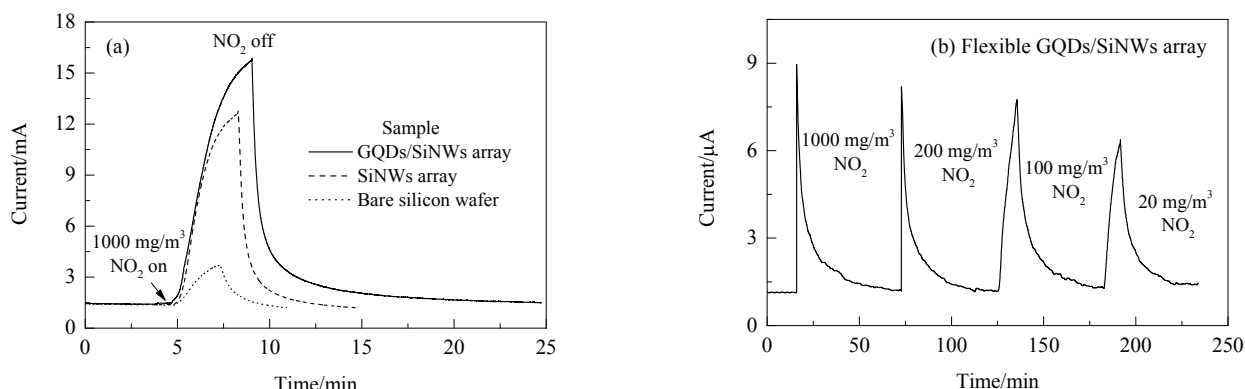


图5 GQDs 及柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列形貌

Fig.5 Morphology of GQDs and flexible GQDs/SiNWs core-shell structure array

图6 样品对 NO_2 的气敏性Fig.6 Current responses of samples in NO_2 detection

3.2 NO_2 检测

将相同大小(1 cm×2 cm)的裸硅片、SiNWs 阵列及柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列通过银胶与铜电极连接构筑为检测设备, 两端通过导线与电化学工作站(恒压 1 V)连接, 放入气体检测腔内(图 2), 记录电流随时间的变化. 向检测腔中通入载气 N_2 10 min 以排出空气. 待电流平稳后通入 NO_2 并观察电流响应, NO_2 流量和开关通过气体流量计控制.

图 6(a)为不同样品对 NO_2 气体的电流响应. 从图可以看到, 通入 1000 mg/m^3 NO_2 气体瞬间, 电流迅速上升, 3 min 后裸硅片、SiNWs 阵列、GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列的电流从 1.5 mA 分别升至 4.1, 12.8 和 16.5 mA; 关闭 NO_2 并持续通入载气 N_2 后, 三者电流都迅速下降, 20 min 后基本恢复至初始值, 表明基于单晶硅材料制备的气体检测设备具有良好的气敏性和可重复性. 从图还可以看出, 裸硅片响应电流最小, 而 SiNWs 阵列及 GQDs/SiNWs 阵列响应电流很大, 这是因为与 SiNWs 阵列相比, 平面硅片的表面积很小, 在其表面刻蚀规则分布的纳米线阵列后, 其比表面积大幅度提高, 增大了与 NO_2 分子的接触面积, 从而极大提高了检测灵敏度. 与纯 SiNWs 阵列相比, GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列的电流响应进一步提高, 一方面是因为 GQDs 覆盖

在 SiNWs 阵列表面, 避免了 SiNWs 阵列被氧化; 另一方面是由于 GQDs 具有很强的吸引和储存电子的能力, 当 GQDs/SiNWs 与 NO_2 分子接触时, 其表面储存的电子可快速移至 NO_2 分子上, 使 SiNWs 阵列表面形成大量空穴, 导致 GQDs/SiNWs 阵列的导电性增加, 使回路中电流迅速增大^[17]. 可见, GQDs 对 SiNWs 阵列的修饰可提高其对 NO_2 气体的检测性能. 图 6(b)为基于柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列的气敏设备对不同浓度的 NO_2 分子的电流响应. 可以看出, 柔性样品在 1 V 电压下的电流比刚性样品[图 6(a)]明显降低, 但电流的响应速率和变化幅度仍然很大, 对 NO_2 仍具有良好的检测性能. 以 N_2 为载气, 随 NO_2 通入, 响应电流迅速增加, 增加值随 NO_2 浓度降低而减小, 但仍可在极短时间内增大及复位, NO_2 浓度低至 20 mg/m^3 时, 电流仍能迅速从初始的 1.2 μA 增至 6.7 μA , 增大了 4.5 倍, 关闭 NO_2 、通入 N_2 一段时间后又恢复至初始值. 以上结果进一步证明了柔性 GQDs/SiNWs 阵列结构检测 NO_2 的稳定性及灵敏性.

分别取相同面积的两种样品构建检测设备测试 NO_2 , 结果如图 7(a)所示. 刚性 GQDs/SiNWs 阵列在通入 NO_2 气体 3 min 后电流从 1.5 mA 升至 16.5 mA, 为初始值的 11 倍; 而柔性 GQDs/SiNWs 阵列未通 NO_2 时电

流为 $1.2\ \mu\text{A}$, 明显小于刚性样品, 这是因为经化学刻蚀减薄制备的柔性 GQDs/SiNWs 阵列的基底厚度及硅纳米线长度均大幅减小(从 $500\ \mu\text{m}$ 减至 $20\ \mu\text{m}$), 使其电阻大幅增加, 导致柔性样品的电流减小。此外, KOH 对单晶硅的选择性刻蚀引起晶向变化及硅片表面产生的氧化层也会影响其导电性, 从而影响柔性 GQDs/SiNWs 阵列设备的感应电流。柔性 GQDs/SiNWs 阵列对 NO_2 的响应电流变化依然很大, 通入 NO_2 气体 3 min 后, 电流迅速从 $1.2\ \mu\text{A}$ 升至 $11.2\ \mu\text{A}$, 为初始值的 9.3 倍, 如图 7(b)所示, 可以看出, 柔性 GQDs/SiNWs 阵列检测 NO_2 的灵敏度仍然很高。

将柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列弯曲一定角度, 测试了对 NO_2 气体的检测性能, 结果见图 7(c)。可以看到, 将 GQDs/SiNWs 阵列弯曲后, 相同时间电流变

化幅度下降, 这可能是因为弯曲后硅纳米线之间堆叠, 使暴露在外可与气体分子接触的面积减小, 一定程度阻碍了 NO_2 分子进入 GQDs/SiNWs 阵列内部并与硅纳米线表面接触, 对电流变化速率及最大响应电流有一定影响。但即使弯曲 90° , SiNWs 阵列仍未断裂, 且在通入 NO_2 气体 2 min 后电流从 $1.2\ \mu\text{A}$ 升至 $7.9\ \mu\text{A}$, 表现出很好的气敏性。图 7(d)为不同弯曲度下柔性 GQDs/SiNWs 阵列的气敏性能保持率, 弯曲度增加, 气敏性小幅度降低, 弯曲 90° , 相同时间的响应电流仍可达未弯曲时的 70%以上。可见, 利用化学刻蚀法减薄的硅片基底制备的 SiNWs 阵列在负载 GQDs 后不仅对 NO_2 具有良好的气敏性, 且具有十分优良的柔韧性, 对制备柔性可穿戴气敏性设备有十分重要的借鉴意义。

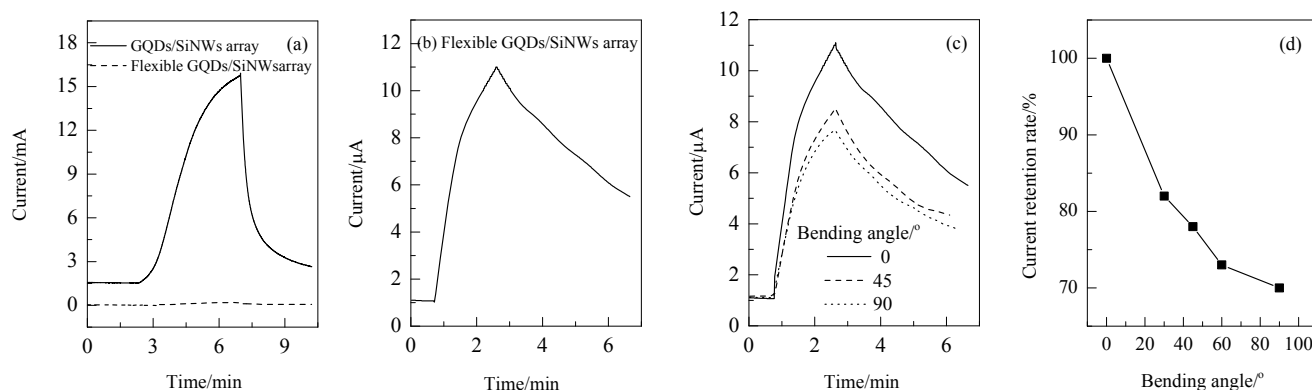


图 7 柔性和非柔性 GQDs/SiNWs 阵列对 NO_2 的气敏性响应及气敏性能保持率

Fig.7 Current responses of flexible and unflexible GQDs/SiNWs array in NO_2 detection and performance retention rate

4 结论

经化学刻蚀减薄制备柔性单晶硅片基底, 再采用金属辅助化学刻蚀法制备柔性硅纳米线(SiNWs)阵列, 经石墨烯量子点(GQDs)修饰得柔性 GQDs/SiNWs 核-壳结构阵列, 用其所制气敏设备检测 NO_2 , 得到如下结论:

(1) 将碱性条件下的化学刻蚀法与金属辅助刻蚀法相结合, 可制备形貌统一、分布均匀的高质量柔性 SiNWs 阵列结构。

(2) GQDs 修饰 SiNWs 阵列可提高硅纳米线表面的稳定性及载流子传输效率, 从而提高 SiNWs 阵列对 NO_2 气体的检测性能; 基于柔性 GQDs/SiNWs 阵列核-壳结构的气敏设备对不同浓度的 NO_2 气体均具有很高的电流响应, 检测浓度极限可达 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

(3) 弯曲的柔性 GQDs/SiNWs 阵列对 NO_2 仍具有较高的气敏性, 弯曲 90° 时, 相同时间内的响应电流可达未弯曲时的 70%。

参考文献

- [1] Claramunt S, Monereo O, Boix M, et al. Flexible gas sensor array with an embedded heater based in metal decorated carbon nanofibres [J]. Sens. Actuators, B, 2013, 187(1): 401–406.
- [2] Rashid T R, Phan D T, Chung G S. Effect of Ga-modified layer on flexible hydrogen sensor using ZnO nanorods decorated by Pd catalysts [J]. Sens. Actuators, B, 2014, 193(3): 869–876.
- [3] Uddin A S M I, Chung G S. A novel flexible C_2H_2 gas sensor based on Ag–ZnO nanorods on PI/PTFE substrate [J/OL]. Spie Photonics West, https://www.researchgate.net/publication/299441631_A_novel_flexible_C2H2_gas_sensor_based_on_Ag-ZnO_nanorods_on_PIPTFE_substrate, 2016–03–12.
- [4] Matindoust S, Farzi A, Nejad M B, et al. Ammonia gas sensor based on flexible polyaniline films for rapid detection of spoilage in protein-rich foods [J]. J. Mater. Sci.-Mater. Electron., 2017, 28(11): 7760–7768.
- [5] Vallejos S, Gràcia I, Figueras E, et al. Microfabrication of flexible gas sensing devices based on nanostructured semiconducting metal oxides [J]. Nano Lett., 2014, 14(2): 933–938.
- [6] Yaqoob U, Chung G S. Highly flexible room temperature NO_2 sensor based on WO_3 nanoparticles loaded MWCNTs-RGO hybrid [J/OL]. Proc. of SPIE, <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>.

- 2016-03-04.
- [7] Wang B, Cancilla J C, Torrecilla J S, et al. Artificial sensing intelligence with silicon nanowires for ultrasensitive detection in the gas phase [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(2): 933-938.
- [8] Qin Y X, Wang Y Y, Liu Y. Vertically aligned silicon nanowires with rough surface and its NO₂ sensing properties [J]. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 2016, 27(11): 11319-11324.
- [9] Gao C, Xu Z C, Deng S R, et al. Silicon nanowires by combined nanoimprint and angle deposition for gas sensing applications [J]. *Microelectron. Eng.*, 2011, 88(8): 2100-2104.
- [10] 刘莉, 曹阳, 贺军辉, 等. 硅纳米线阵列的制备及其光电应用 [J]. *化学进展*, 2013, 25(2/3): 248-259.
- Liu L, Cao Y, He J H, et al. Preparation and optoelectronic applications of silicon nanowire arrays [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(2/3): 248-259.
- [11] Li S Y, Ma W H, Chen X H, et al. Structure and antireflection properties of SiNWs arrays form Mc-Si wafer through Ag-catalyzed chemical etching [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 369: 232-240.
- [12] 吕文辉, 张帅. 金属援助硅化学刻蚀法可控制备硅纳米线阵列 [J]. *半导体光电*, 2011, 32(3): 363-365, 397.
- Lv W H, Zhang S. Controlled synthesis of Si nanowire arrays through metal assisted silicon chemical etching [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2011, 32(3): 363-365, 397.
- [13] Wang S, Weil B D, Li Y B, et al. Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(9): 4393-4398.
- [14] Li S X, Pei Z B, Zhou F, et al. Flexible Si/PEDOT: PSS hybrid solar cells [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(10): 3141-3149.
- [15] Asmah M T, Sidek O, Hutagalung S D. Junctionless silicon-based device for CO₂ and N₂O gas detection at room temperature [J]. *Procedia Manuf.*, 2015, 2: 385-391.
- [16] Noh J S, Kim H, Kim B S, et al. High-performance vertical hydrogen sensors using Pd-coated rough Si nanowires [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(40): 15935-15939.
- [17] Li T Y, Duan C Y, Zhu Y X, et al. Graphene quantum dots modified silicon nanowire array for ultrasensitive detection in the gas phase [J/OL]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa5a36/meta>, 2017-02-13.
- [18] Wang L F, Li Y, Li S, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of graphene quantum dots-Ag solar driven photocatalyst [J]. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 2017, 28(23): 17570-17577.
- [19] Fan F, Zhang B, Cao Y M, et al. Conjugated polymer covalently modified graphene oxide quantum dots for ternary electronic memory devices [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(30): 10610-10618.
- [20] Joshi P N, Agawane S, Athalye M C, et al. Multifunctional inulin tethered silver-graphene quantum dots nanotheranostic module for pancreatic cancer therapy [J]. *Mater. Sci. Eng., C*, 2017, 78: 1203-1211.
- [21] Hummers S, Offeman R. Preparation of graphitic oxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6): 1339.