

Co₃O₄八面体的制备及气敏性能研究

宋妍 杨悦倩 成雪 张雨珊 李小博*

咸阳师范学院化学与化工学院 陕西咸阳 712000

【摘要】随着时代的更替,科技与工业进入高速发展阶段,传感器技术逐渐成为各行各业的关键技术之一。但同时环境污染也俨然成为当今社会最为主要也饱受关注的问题,特别是气体污染物的排放对人类身体健康带来了巨大的危害,对生态环境带来了严重影响,因此,研究并开发高效、稳定的气体传感器成为当今最主要的任务。本文主要研究讨论了氧化钴八面体的制备及其气体传感性能的方法。氧化钴作为一个相当重要的p型半导体,被普遍用到气体传感器中是因为其含有杰出的长期稳定性、极高的灵敏度以及可重复性好等众多优点。但p型半导体氧化物也存在许多问题,与n型半导体比拟,其敏感度一般较低,因此通常需要通过表面改性来改变表面能带、电子结构和抗氧化物等问题并在现场进行调整,才能有效增加p型氧化物半导体传感器中的气体敏感性能。

【关键词】氧化钴八面体; 传感性能; 气体传感器

咸阳师范学院大学生创新创业训练计划支持 项目编号: S202310722066

1 引言

随着科技发展和能源需求的不断增加,工厂气体排放和汽车尾气排放出的大量CO、CH₄、NH₃、SO_x、NO_x、及氟化物等对环境及人体的有毒有害气体,排放量高于一定指标时会对人们的身体健康带来严重的危害甚至威胁到生命安全。美国职业安全与健康管理局也曾提出空气中的有毒气体的体积分数在200 μL/L及以上时对人的呼吸道有害。^[1]因此保护环境和人类身体健康,减少空气中有毒有害气体的流通,必须大力开发监测大气污染物手段。气体传感器则作为汽车尾气检测、环境监测、呼吸分析等方面的重要部件发挥了极大的作用。如今氧化钴作为p型金属氧化物并且具有尖晶石结构已被广泛应用于气敏传感器当中,用作敏感薄膜。

自二十世纪六十年代以来已经研究出多种气敏传感器^[2]。包括了固有导电聚合物,复合导电聚合材料,金属氧化物半导体等新型材料,但因为金属氧化物半导体具有很高的灵敏度,操作方便,响应速度快,不需要很长的恢复时间,价格便宜并且能够检测大量气体而被研究者们作为重点研究对象。它主要有两种不同类型的载体作为材料,电子n型(TiO₂, ZnO, SnO₂等),空穴p型(CoO, NiO等)。随着科技发展和技术进步,大幅度的增加‘半导体金属氧化物对气体传感性能’的测试,金属半导体氧化物气敏传感器已经成为当今社会研究者的热点。

金属氧化物半导体气敏传感器是一种使用金属氧化物半导体材料与气体分子进行一系列化学反应转换为物理值来表征测试气体的传感器。它的工作方式是用材料表面上的待测气体,待测气体与晶体表面和内部的价离子发生氧

化还原反应,从而引起电导率的变化,进一步转化为电阻值,由电敏传感器进行测量^[3]。

四氧化三钴作为一种p型金属氧化物,其气体敏感机理与发生在其表面的化学反应密切相关。当目标气体在材料表面被附着和解吸时,会使空的孔位上的载流子发生浓度的变化,引发了材料的电阻值的改变,然后就可以对目标气体进行检测。通过对四氧化三钴复合材料结构的调控,实现对其气敏性能的优化。

Co₃O₄用作一种气敏材料,一向是金属氧化物半导体气敏传感器的热门研究对象,而拥有较大比表面积和暴露(111)晶面的Co₃O₄纳米结构已被指出具有优异的气敏传感性能。但目前对于(111)取向的Co₃O₄纳米材料的气敏传感性能的研究至今仍未有明显进展。因此本文通过使用Cl⁻作为调控剂制备(111)取向Co₃O₄八面体。并通过发射电子扫描显微镜观察八面体的形貌与特征,用X射线衍射仪和透射电子显微镜分析和表征。将所得的Co₃O₄八面体制成薄膜后与一定电阻值的负载电阻组装成一个气敏传感器,对待测气体进行一系列的检测从而得出数据,通过数据分析Co₃O₄的传感性能。

2 实验部分

2.1 Co₃O₄八面体的制备

先准备好1.0×1.0cm²的硅片,然后对其进行全方位的超纯水清洗,清洗时长15分钟,洗涤干净后放入烘箱中进行真空干燥。再称取0.5948g的CoCl₂·6H₂O,再吸取5ml的超纯水,将样品和超纯水在离心管中混合,充分震荡离心管,使CoCl₂·6H₂O完全溶解,得到颜色为酒红色的溶液。取出烘干的硅片放在石英舟上,使用滴管滴加2滴制备好的CoCl₂水溶液在硅片上,确保溶液均匀覆盖。然后把石英

舟放在管式炉中，以20°C/min的速度从室温加热到450°C，并在450°C恒温1h。待反应结束，温度降到室温，取出石英舟，小心地将硅片上的黑色产物刮下，收集刮下的产物到离心管中备用。

2.2 样品的表征

在材料科学中，为了全面理解和优化半导体材料性能，我们要从各种各样不同的角度和尺度来对其结构特征、物理性质以及它们之间的关联进行研究。我们可以从宏观的角度对应变状态、界面特性和组分的分布等方面进行详细的研究。其次，我们还可以从材料的电和光学方面进行研究来提高半导体的作用。从研究中可以看出材料的晶格缺陷、生长的方式和电子能带结构也对材料的物理性能有一定的影响，但是材料的光学性能方面还没有发现有什么影响，因此研究了一些表征方法，可以从这里获得半导体性能的影响因素。通过场发射扫描电子显微镜（FESEM，日立高新技术公司生产的SU-8020型），X射线衍射仪（XRD，丹东浩元仪器有限公司DX-2700X），透射电子显微镜（TEM，JEOL公司的JEM-3010型）以及其他XPS分析采用KratosAnalyticalLtd.AxisUltra型的多功能成像光电子能谱仪，IR分析采用BrukerTensor27型红外光谱，气敏性能测试使用的是郑州炜盛公司生产的WS-30A气敏测试仪来进行表征。

3 结果与讨论

3.1 Co₃O₄八面体的特征和形貌

得到的Co₃O₄样品如图3. 1 (a)和 (b)所示。分别观察到了不同纳米级别的细胞结构。从图中可以看出，颗粒表现为八面体形貌，这与四氧化三钴的晶体结构有关，属于立方晶系。图 (a)为2纳米级别的细胞结构，显示了一个较大的细胞结构，表面有轻微粗糙，具有不规则的凹凸形状。图 (b)为200纳米级别的晶体结构，显示出了更密集、更小的细胞群。密切摆列在一起出现蜂巢状构造。在扫描电镜中看出产物颗粒之间相互烧结粘连非常严重，因此，可在进一步分析之前，对样品进行长时间的分散处理，为了更准确的观察到产物的形貌和结构。

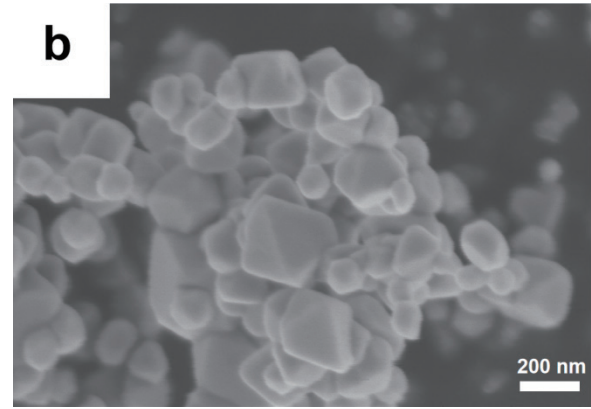
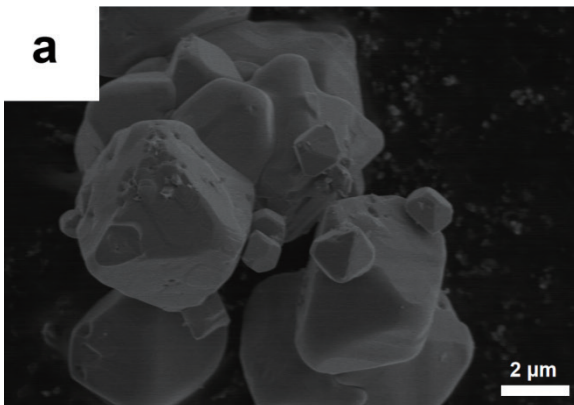


图3.1 Cl-Co₃O₄八面体的SEM图

下图3. 2为Co₃O₄八面体的XRD图。如图所示，峰值对应的是Co₃O₄的(111)和(222)面，因此说明了暴露的面都是(111)面。

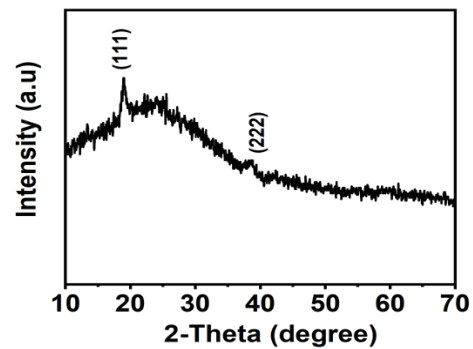
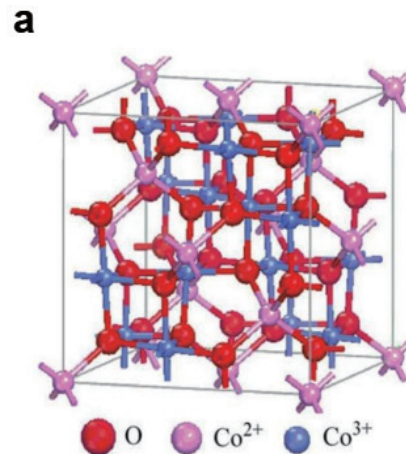


图3.2 Co₃O₄八面体的XRD图

根据文献^[4]，立方相Co₃O₄的{111}表面结构和晶体结构如图3. 3(a)和(b)所示。在Co₃O₄晶格中，O²⁻的O(O_{4c})原子是4配位数，Co²⁺和Co³⁺离子分别为 (Co_{4c})配位数为4和 (Co_{6c})Co原子配位数为6。暴露的{111}晶面包括4个以3配位Co (Co_{3c})终止的(111) (Co-Co₃O₄(111))晶面和4个以3配位O(O_{3c})终止的(111)晶面(图(b))^[5]。对于Cl-Co₃O₄八面体来说，Cl⁻离子会吸附在暴露的Co-Co₃O₄(111)晶面上。其可能的结构如图(c)所示。Cl⁻离子的存在抑制了Co₃O₄(111)晶面的生长，因此形成了暴露{111}晶面的八面体结构^[6]。



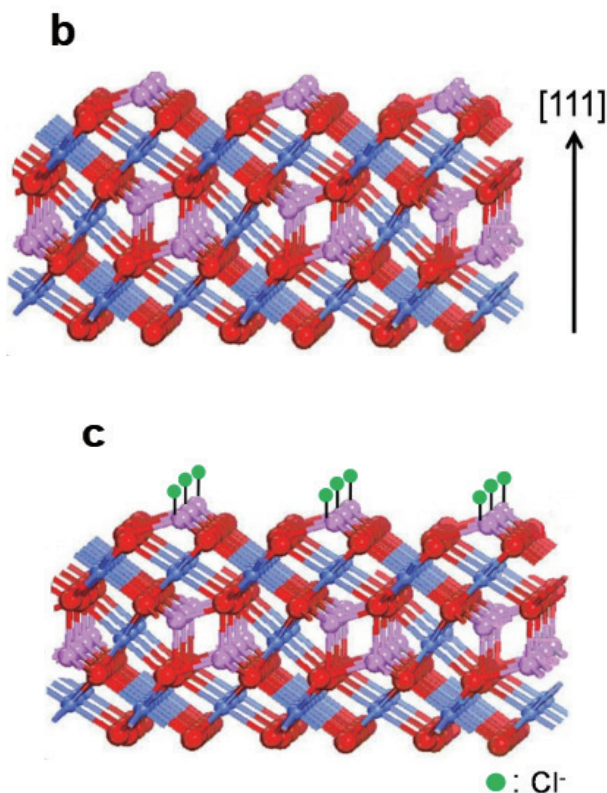


图3.3 立方相 Co_3O_4 的(a) 晶体结构和(b) $\{111\}$ 表面结构; (c) Cl^- 离子吸附在 $\text{Co-Co}_3\text{O}_4$ ($\{111\}$)表面的可能结构(Fig. 4 (a, b), Copyright 2009, Elsevier)

3.2 Co_3O_4 八面体的传感性能

如图3.4所示为 Co_3O_4 八面体的传感性能随时间的变化而变化的图表。横坐标代表了时间, 纵坐标显示了传感性能的测量值, 从图中看出传感性能随时间的改变出现波动现象。检测开始时, 四氧化三钴传感器对被测气体有较高的选择性和敏感性, 能够精准的检测出环境中的气体和化学物质。注入 $50\ \mu\text{L}$ 三乙胺后, 电阻值开始上升, 0-60秒时为传感器接触被测气体后开始响应的的时间, 随后在大约70秒时达到最佳响应值约为62千欧姆, 并持续稳定至140秒左右, 这体现了四氧化三钴拥有较为突出的稳定性。然后打开盖子, 把三乙胺全部除去, 电阻值又开始下降至初始值, 这段时间则为恢复时间。在使用初期, 响应和恢复时

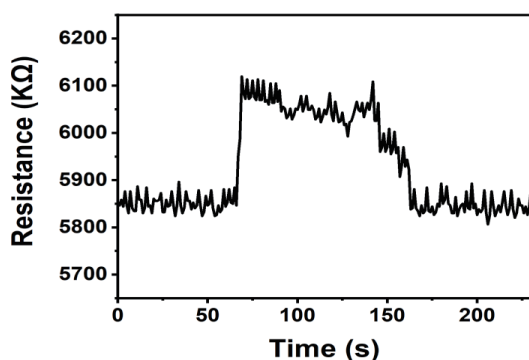


图3.4 Co_3O_4 八面体的传感性

间应该较为短暂, 但由于使用时间的增长, 仪器可能会受到材料老化、环境污染等原因, 导致响应和恢复时间会有所增长。

4 结论

本文制备了 Co_3O_4 八面体。通过发射电子扫描显微镜观察到八面体的形貌与特征, 用X射线衍射仪和透射电子显微镜分析和表征并检测出 Co_3O_4 八面体的暴露面为 $\{111\}$ 面, 最后, 通过对传感性能的检测, 获得了最佳响应值。

然而该传感器的工作温度较高依旧是如今非常棘手的问题。在将来的研究工作中我们将尝试采用光激发等方式降低该传感器的工作温度。除了过渡金属元素掺杂, 通过构建p-n和p-p异质结构、贵金属修饰和稀土元素掺杂等手段也可以改变 Co_3O_4 材料的电子结构, 从而增强气敏性能, 后续可以尝试通过其它增感方式构建高性能MOFs衍生 Co_3O_4 基敏感材料。目前传感器的传感机理仍然处于定性分析阶段, 具有进一步挖掘的潜力。后续可以尝试通过气敏测试结合理论计算完善其敏感机理。

参考文献:

- [1] 金荣融. 基于 Co_3O_4 丙酮气体传感器的制作及其气敏性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2023
- [2] 翟成博. 钨基和铁基氧化物半导体三乙胺气敏特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2020
- [3] 廖露. 用于VOCs监测的气相色谱仪压力控制系统的研究[D]. 重庆: 重庆科技学院, 2018
- [4] 张腾. 金属修饰 Co_3O_4 基复合材料的制备及其 NO_2 气敏特性研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2023
- [5] Wen Z, Zhu L, Li Y, et al. Mesoporous Co_3O_4 nanoneedle arrays for high-performance gas sensor[J]. Sensors Actuators: B. Chemical, 2014, 203(C): 873-879
- [6] Tan J, Dun M, Li L, et al. Synthesis of hollow and hollowed-out Co_3O_4 microspheres assembled by porous ultrathin nanosheets for ethanol gas sensors: Responding and recovering in one second[J]. Sensors Actuators: B. Chemical, 2011