

EDTA 辅助合成 Co_3O_4 纳米材料及其气敏性能

汤丹蕾¹, 贾丽华¹, 赵振龙¹, 杨瑞¹, 王欣¹, 郭祥峰^{1,2}

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006; 2. 广东石油化工学院 化学学院, 茂名 525000)

摘要: 以有机化合物作为助剂合成纳米材料, 可调控材料的形貌和结构, 进而影响材料的催化和电化学性能。以乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)为助剂, 乙酸钴为钴源, 利用水热法合成 Co_3O_4 纳米材料, 测定材料的结构和气敏性能, 研究其结构与气敏性能的关系, 并探讨 EDTA-2Na 在材料合成中的作用机制。结果表明, Co^{2+} 与 EDTA^{2-} 形成的配合物调控 Co_3O_4 晶核的生长方向, 形成了边长约为 50 nm 的六边形介孔纳米片。在 205 °C 下, 利用该材料构筑的气敏传感器对 100×10^{-6} 甲苯响应值约为 104, 在 225 °C 下对 100×10^{-6} 丙酮的响应值约为 70。该传感器对甲苯和丙酮等挥发性有机化合物(VOCs)的高响应性能是由于 EDTA-2Na 辅助合成的 Co_3O_4 表面存在的大量缺陷, 提高了吸附氧含量。另外, 介孔结构和较大的比表面积有利于 VOCs 的吸附、表面反应和扩散。本研究提供了一种添加 EDTA-2Na 辅助合成 Co_3O_4 纳米材料并获得高响应 VOCs 气体传感器的有效方法。

关键词: Co_3O_4 乙二胺四乙酸二钠; 水热; VOCs 传感器

中图分类号: O614 文献标识码: A

EDTA Assistant Preparation and Gas Sensing Properties of Co_3O_4 Nanomaterials

TANG Danlei¹, JIA Lihua¹, ZHAO Zhenlong¹, YANG Rui¹, WANG Xin¹, GUO Xiangfeng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. College of Chemistry, Guangdong Institute of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Organic compounds can be used as additives to regulate the morphology and structure of materials in the process of nanomaterial synthesis, thereby affecting the catalytic and electrochemical properties of the materials. In this paper, the nanomaterial Co_3O_4 was synthesized by hydrothermal method using disodium ethylenediamine tetraacetate (EDTA-2Na) as the additives and cobalt acetate as the cobalt source, and its structure and gas sensing properties were measured. The relationship between structure and gas sensitive properties was studied, and the mechanism of EDTA-2Na in the synthesis of materials was discussed. The results show that the complex formed by Co^{2+} and EDTA^{2-} regulates the growth direction of Co_3O_4 nuclei to generate the hexagonal nanosheets of Co_3O_4 with a side length of about 50 nm and a mesoporous structure. The response values of gas sensors fabricated by the Co_3O_4 nanomaterials to 100×10^{-6} toluene and 100×10^{-6} acetone are approximately 104 at 205 °C and 70 at 225 °C, respectively. The high response of the gas sensor to volatile organic compounds (VOCs) is attributed to a large number of defects on the surface of Co_3O_4 synthesized by EDTA-2Na, which improve the adsorbed oxygen content. In addition, the mesoporous structure and large specific surface area are conducive to the adsorption, surface reac-

收稿日期: 2020-01-13; 收到修改稿日期: 2020-02-18

基金项目: 黑龙江省省属高校基本科研业务费资助项目(135409404, 135309116, TSTAU-R2018006)

Science Research Project of the Ministry of Education of the Heilongjiang Province of China (135409404, 135309116, TSTAU-R2018006)

作者简介: 汤丹蕾(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 115733220@qq.com

TANG Danlei(1995-), female, Master candidate. E-mail: 115733220@qq.com

通讯作者: 贾丽华, 教授. E-mail: jlh29@163.com; 郭祥峰, 教授. E-mail: xfguo@163.com

JIA Lihua, professor. E-mail: jlh29@163.com; GUO Xiangfeng, professor. E-mail: xfguo@163.com

tion and diffusion of VOCs. In this study, an effective method is proposed to obtain a highly responsive VOCs gas sensor by adding EDTA-2Na to synthesize Co_3O_4 nanomaterials.

Key words: Co_3O_4 ; EDTA-2Na; hydrothermal; VOCs gas sensing

挥发性有机化合物(VOCs)是指在常温下,沸点在 50~260 °C 范围的各种有机化合物,大多数 VOCs 具有令人不适的特殊气味,并且有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用,特别是广泛应用于油漆、粘合剂等装修材料中的甲苯,低浓度下便对人体健康有害并引发各种症状,如刺激眼睛、皮肤、呼吸道系统并造成智力缺陷,诱发癌症等不良影响^[1]。另外,丙酮也会对人体呼吸系统和中枢神经系统造成损害^[2-3]。近年来,导电聚合物和半导体金属氧化物等构筑的气敏传感器^[4-7]广泛用于 VOCs 气体的检测。其中,半导体金属氧化物气敏传感器,特别是典型的 P 型半导体材料 Co_3O_4 ,以其灵敏度高和成本低等特点成为研究热点^[8-12]。Quang 等^[13]通过无模板水热法制备的介孔纳米链状 Co_3O_4 ,在 300 °C 下对 100×10^{-6} H_2S 气体响应值为 4.0; Deng 等^[14]通过简易的化学共沉淀法制备的介孔纳米片状 Co_3O_4 ,在 100 °C 下对 1000×10^{-6} 正丁醇响应值为 900。近年来,研究还发现在材料合成过程中添加有机试剂辅助合成 Co_3O_4 ,可显著影响 Co_3O_4 的形貌和晶体结构,进而影响其传感性能^[15-17]。例如 Lin 等^[18]以乙酸为添加剂制备的 Co_3O_4 ,在 160 °C 下对 100×10^{-6} 丙酮的响应值为 6.1,响应和恢复时间分别为 98 和 7 s; Jiang 等^[19]通过二甲亚砷辅助水热合成的 Co_3O_4 纳米棒,在 160 °C 下对 100×10^{-6} 乙醚响应值为 110.3,具有良好的气敏性和长期稳定性,检出限为 0.5×10^{-6} 。与其它助剂相比,乙二胺四乙酸(EDTA)是一种强的六齿状螯合剂,低温下可与金属离子形成螯合物,且可调控材料的尺寸^[20-21]。基于此,本研究以乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为助剂,采用辅助水热法合成介孔 Co_3O_4 纳米粒子,并利用其制备气敏传感器,研究其对 VOCs 气体的响应性能。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

四水合乙酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,天津市科密欧化学试剂有限公司),分析纯;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na,天津市博迪化工股份有限公司),分析纯;尿素(天津市恒兴化学试剂有限公司),分析纯;氟化铵(天津市科密欧化学试剂有限公司),分析纯;乙二醇(天津市大茂化学试剂厂),分析纯。

利用德国 BRUKER 公司的 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品晶体结构进行分析,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$;采用德国 NETZSCH 公司的 STA 449 型热重分析仪对前驱体进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析,研究其热稳定性,测试温度范围为室温~600 °C, N_2 气氛下,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;采用美国 Quantachrome 公司的 NOVA2000e 型物理吸附仪测量材料的比表面积和孔分布,在 300 °C、0.133 Pa 压力下加热 3 h 脱气后测试;采用中国昆明贵研金峰科技有限公司的 JF02F 型气敏传感器测试系统测量材料的气敏特性;采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 型双光束紫外-可见光光度计测量材料的吸收光谱,并计算其带隙能;分别采用德国 ZEISS 公司 Zeiss supra55 型扫描电子显微镜(SEM)和日本 JEOL 公司的 Jem 2100F 型透射电子显微镜(TEM、HRTEM)观察样品的表面形貌、粒径以及微观结构;采用美国 Nicolet 公司 Avatar370 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品组成进行分析;采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定样品的表面化学组成。

1.2 Co_3O_4 的制备

称取 490 mg (2.0 mmol) $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 67 mg (0.2 mmol) EDTA-2Na 溶解于 20 mL 水和 20 mL 乙二醇的混合溶液中,搅拌溶解。再向其中加入 62 mg (1.0 mmol) 尿素和 19 mg (0.5 mmol) 氟化铵。之后将混合溶液转移至 50 mL 内衬聚四氟乙烯的高压不锈钢反应釜中 150 °C 反应 12 h,自然冷却至室温。分别用去离子水和无水乙醇洗涤三次,并离心得到紫色前驱体,记为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 。前驱体在 80 °C 下干燥 12 h,之后在马弗炉中空气气氛下 450 °C 煅烧 2 h,得到黑色固体,记为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 。材料制备过程如图 1 所示。

对照实验不加 EDTA-2Na,在相同的其他条件下制备钴前驱体,记为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$,再在 450 °C 煅烧 2 h,得到黑色固体,记为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 。

1.3 气敏元件的制备及测试

取适量样品置于玛瑙研钵中,加入无水乙醇研磨制成浆料,均匀涂覆到镀有金电极的陶瓷管表面。将 Ni-Cr 丝穿过陶瓷管,并将其焊接在底座上,气敏元件结构和样品实物照片如图 2(a, b)所示。采

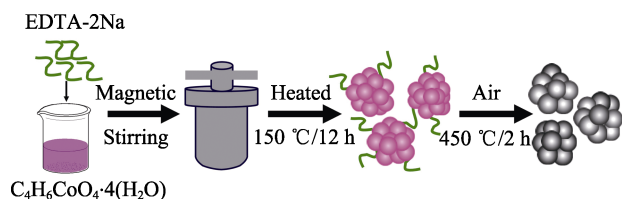


图 1 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的制备工艺示意图
Fig. 1 Preparation process of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$

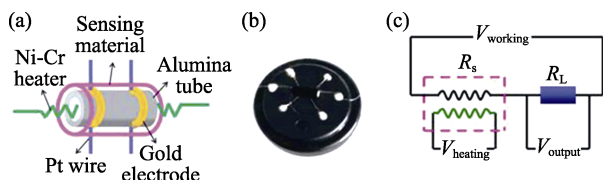


图 2 气敏元件结构图(a)、样品实物照片(b)和气敏传感器测试电路图(c)

Fig. 2 Structure schematic (a) and photo (b) of sample gas sensor real object, and the measurement electric circuit for the gas sensor (c)

用昆明贵研金峰科技有限公司 JF02F 型气敏传感器测试系统, 利用静态配气法在常压下通过检测气敏元件上两个电极之间的电阻变化来表征其气敏性能。将一定量的液体试剂通过微量注射器注入体积为 18 L 的充满空气的实验气袋后, 充分分散为气态。实验气袋与测试系统相连接, 测试过程中通过调节工作电压来控制工作温度, 通过电脑样品阻值获取并记录。图 2(c)为气体传感器的测量电路, 其中 R_L 表示与气体传感器串联的负载电阻, R_s 表示传感器电阻。在测试期间, 施加适当的工作电压, 通过 R_L 上的电压变化监测气体传感器的灵敏度。对于 P 型半导体, 气敏元件的响应值 (Response) = $(R_g - R_a)/R_a$, 其中 R_g 和 R_a 分别为元件在被测气体和空气中的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 3 为前驱体 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 的 TG-DSC 曲线图。从图 3(a)可以看出, 前驱体 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 具有 3 次失重, 对应温度分别为 144、278、488 °C: 第一段失重率为 15wt%, 归因于前驱体表面物理吸附水和结合水的去除^[22]; 第二段失重率为 19wt%, 可能是由于 EDTA 与钴离子螯合的前驱体分解导致的; 第三段失重率为 9.5wt%, 放热峰较小, 可能是由于 Co_3O_4 进一步结晶所致^[23]。从图 3(b)可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 前驱体有 2 次失重, 对应温度分别为 95 和 358 °C: 第一段失重率为 1.1wt%, 归因于前驱体表面吸附水和结合水的去除; 第二段失重率为

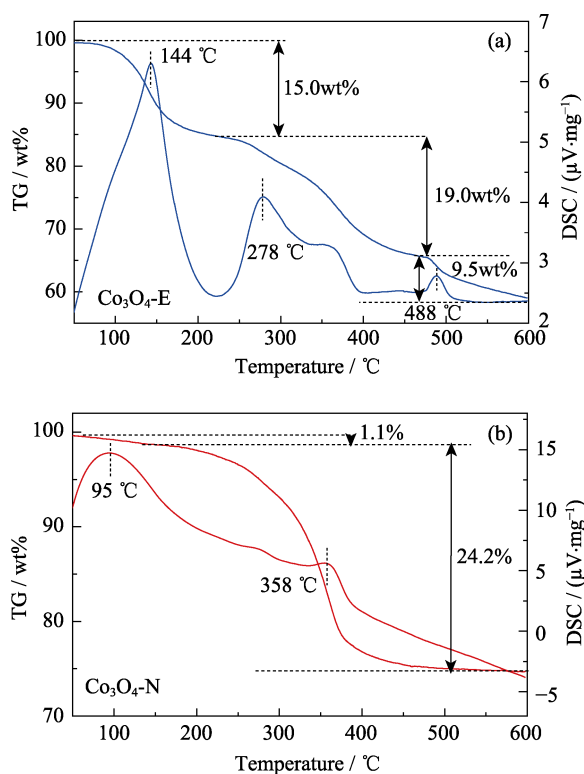


图 3 前驱体 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ (a)和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ (b)的 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curves of the obtained precursors $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ (a) and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ (b)

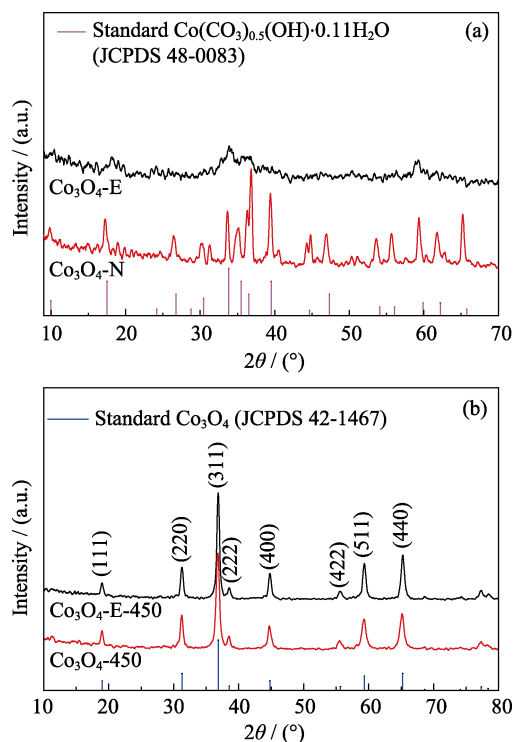


图 4 前驱体(a)及其产物 Co_3O_4 (b)的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the precursors (a) and products Co_3O_4 (b)

24.2wt%, 可能是由于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱体分解所致^[24]。

图 4 为前驱体及其产物 Co_3O_4 的 XRD 图谱。由

图 4(a)可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 的衍射峰较弱而且宽; $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 的衍射峰对应于斜方晶系 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 48-0083) 的标准衍射峰。由图 4(b)可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 在 $2\theta=19.0^\circ, 31.4^\circ, 37.0^\circ, 38.5^\circ, 44.8^\circ, 55.9^\circ, 59.6^\circ$ 和 65.6° 处均出现明显的衍射峰, 分别对应于立方 Co_3O_4 (JCPDS 42-1467) 晶体的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面^[25], 衍射峰尖锐且无杂峰, 表明两者均为正交相 Co_3O_4 且结晶度高^[26]。

图 5 为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线以及 BJH 孔径分布图, 从图中可以看出 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线都是 IV 型等温线且具有 H3 型滞后环, 平均孔径尺寸分别为 11.18 和 10.6 nm, 说明样品均具有介孔结构^[17]。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的 BET 比表面积为 $57.84 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 大于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ ($42.63 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。大的比表面积可以增加表面活性位点数量, 介孔结构有利于气体分子快速扩散^[27]。根据 XRD 数据和 Scherrer 方程计算可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 纳米粒子的平均粒径为 15.7 nm, 明显小于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的平均粒径(19.9 nm), 晶粒尺寸减小导致比表面积增加, 这与 N_2 吸附-脱附分析的结果一致。样品的结构性能参数如比表面积、平均孔径以及 Co_3O_4 的粒径列于表 1 中。

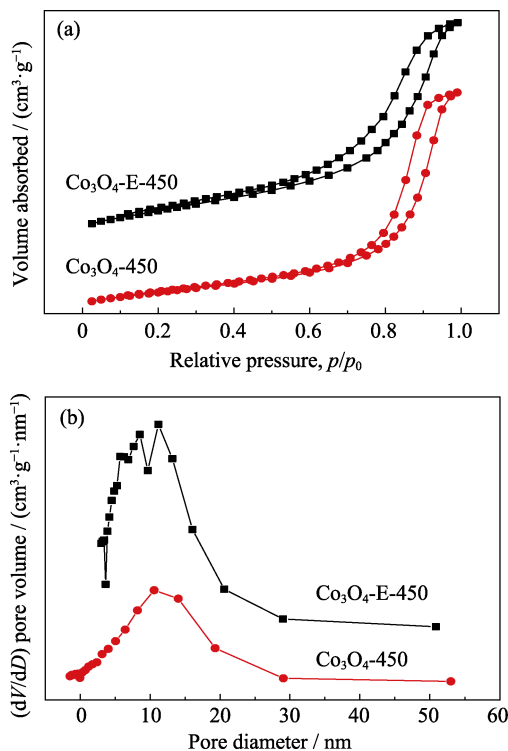


图 5 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$

表 1 样品的结构性能参数

Table 1 Structural performance parameters of the samples

| Sample | BET surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | Average pore diameter/nm | Mean crystal size of Co_3O_4 /nm |
|--------------------------------------|--|--------------------------|--|
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ | 57.84 | 11.18 | 15.7 |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ | 42.63 | 10.60 | 19.9 |

图 6 为样品的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片。图 6(a)显示 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 是由直径约为 50 nm 的纳米粒子堆积组成, 该粒子是由边长为 30~50 nm 的六边形纳米薄片组成(图 6(c)), 六边形的纳米片中有两个相互垂直的晶面, 其中 0.29 nm 的面间距对应立方尖晶石 Co_3O_4 的(220)晶面, 0.47 nm 的面间距对应立方尖晶石 Co_3O_4 的(111)晶面(图 6(e)), 这说明 EDTA 辅助合成的 Co_3O_4 纳米片主要暴露的是 {112} 晶面(即与(111)和(220)相垂直的晶面)^[28]。相对于 {001} 和 {011} 晶面, 高指数的 {112} 晶面悬挂键最多, 有利于氧物种的吸附, 进而提高反应活性^[28-29]。而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 是由厚度约为 80 nm 的纳米片组成(图 6(b)), 纳米片由不均匀的纳米粒子组成(图 6(d)), 0.24 nm 的晶面间距对应立方尖晶石 Co_3O_4 的(311)晶面(图 6(f))。

图 7 为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 前驱体及其产物 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 FT-IR 图谱。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 前驱体在 3505 cm^{-1} 处的峰归因于 $\nu(\text{O-H})$ 的伸缩振

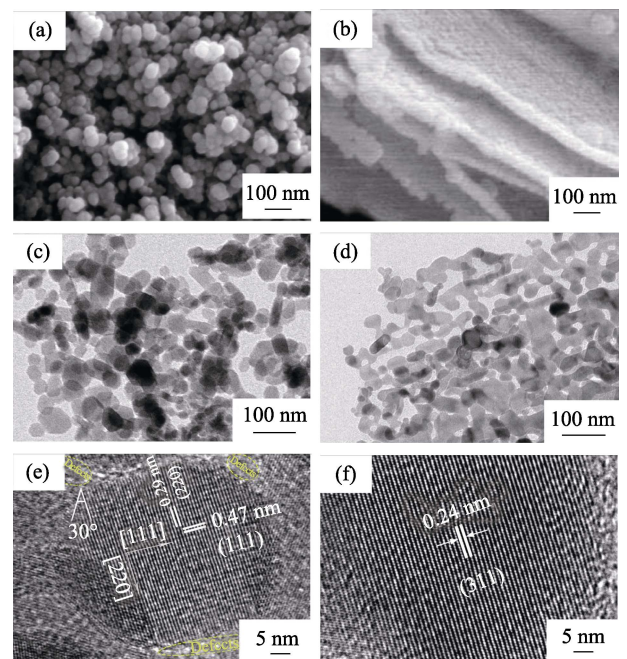


图 6 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ (a, c, e)和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ (b, d, f)的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 6 Typical SEM, TEM and HRTEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ (a, c, e), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ (b, d, f) Yellow ovals indicate the defects

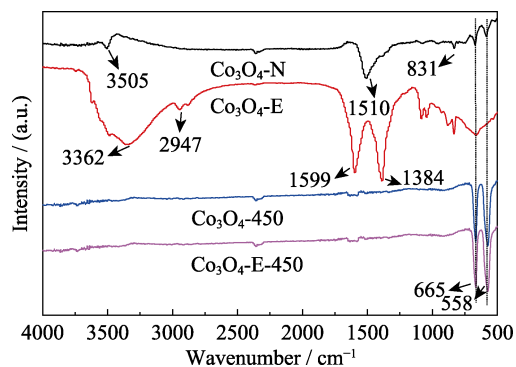


图 7 前驱体 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 及其产物 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的红外谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of the precursor $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ and the products of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$

动^[30]，在 1510 和 831 cm^{-1} 处的峰分别归因于 $\nu(\text{OCO}_2)$ 和 $\delta(\text{CO}_3)$ 的伸缩振动^[12]；在 665 和 558 cm^{-1} 处出现的强吸收峰分别对应于 Co(III)-O 和 Co(II)-O 的伸缩振动。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 前驱体在 3362 cm^{-1} 处的宽峰为氢键作用导致，表明存在羟基(OH^-)和水；在 2947 cm^{-1} 处的峰归因于 C-H 的伸缩振动；在 1599 和 1384 cm^{-1} 处的峰对应于非对称的 $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-)$ 伸缩振动峰和对称的 $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)$ 伸缩振动峰，两个波数之间的差异 $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ ($\sim 215 \text{ cm}^{-1}$) 为单齿乙酸配体的特征^[31]，表明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}$ 的前驱体为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E}$ 前驱体中包含钴离子与 EDTA 的配合物以及钴离子与 OH^- 的配合物^[20-21]。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 在 665 和 558 cm^{-1} 处出现的强吸收峰分别对应 Co(III)-O 和 Co(II)-O 的伸缩振动，表明所合成样品均为纯相 Co_3O_4 ^[32]。

图 8(a) 为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 $\text{Co}2\text{p}$ XPS 谱图， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 在 780.8 和 795.8 eV 处出现了两个特征峰，分别归属于 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 跃迁；在 780.5 和 804.5 eV 处有两个特征的卫星峰，主峰之间的能隙(自旋轨道分裂)为 15.0 eV，表明存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} ^[33-36]。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 在 780.3 和 795.3 eV 处出现两个特征峰，分别对应 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 跃迁；在 789.7 和 804.7 eV 处观察到了相应的卫星峰，亦表明存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} 。图 8(b) 为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N-450}$ 不对称 O1s 的 XPS 谱图， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 在 530.0、531.2 和 533.2 eV 的三个峰分别归属于晶格氧(O_{latt})、化学吸附氧(O_{ads})和水中的羟基氧^[37]。根据 O_{ads} 所占的百分比，可知 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 中的 O_{ads} 含量为 42.8%。同理可知， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 中的 O_{ads} 含量为 28.5%。

采用室温紫外可见吸收光谱研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 乙醇分散液的吸收光谱(图 9)。研究发现 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的带隙能 E_g 分别为 2.02 和 3.27 eV；

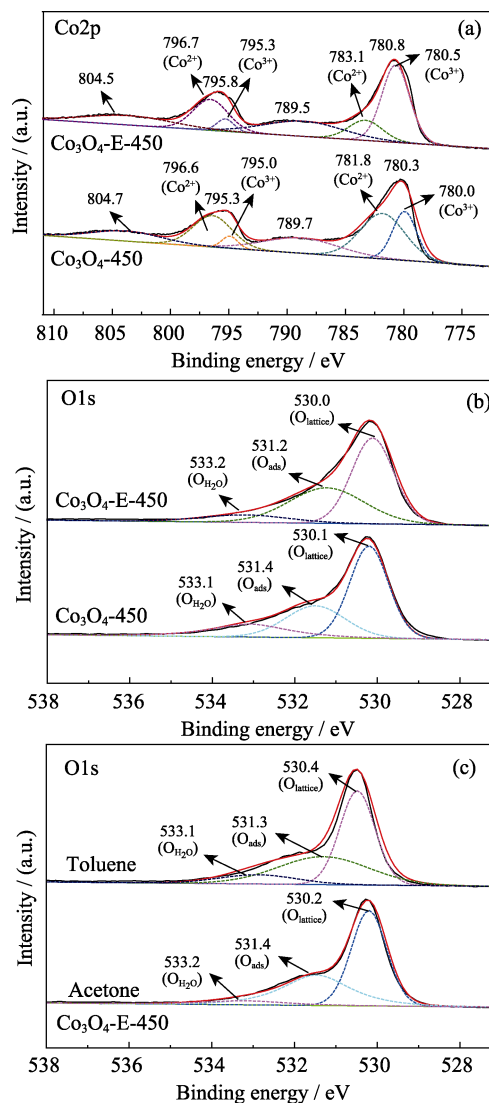


图 8 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 $\text{Co}2\text{p}$ (a)和 $\text{O}1\text{s}$ (b)XPS 光谱图； $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 检测 100×10^{-6} 甲苯和 100×10^{-6} 丙酮后的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 光谱图(c)

Fig. 8 $\text{Co}2\text{p}$ (a) and $\text{O}1\text{s}$ (b) XPS spectra of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ and $\text{O}1\text{s}$ XPS spectra of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ after sensing experiments to 100×10^{-6} toluene and 100×10^{-6} acetone (c)

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的带隙能 E_g 分别为 1.52 和 2.82 eV。带隙能 3.27 和 2.82 eV 归因于 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Co}^{2+}$ 配体到金属的电荷转移；2.02 和 1.52 eV 归因于 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Co}^{3+}$ 的电子转移^[38]。此外， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的带隙能量差分别为 1.25 和 1.30 eV， $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的带隙能量差小于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ ，归因于 EDTA 辅助合成的 Co_3O_4 粒子尺寸相对较小和量子约束效应^[39]。

综上分析表明，EDTA 辅助合成 Co_3O_4 具有较大的比表面积和丰富的孔结构，裸露的多缺陷的 $\{112\}$ 晶面提高了吸附氧含量^[29]，这些均有利于提高气敏性能。

2.2 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的形成机理

根据上述表征结果，结合文献[20]，推测在本实

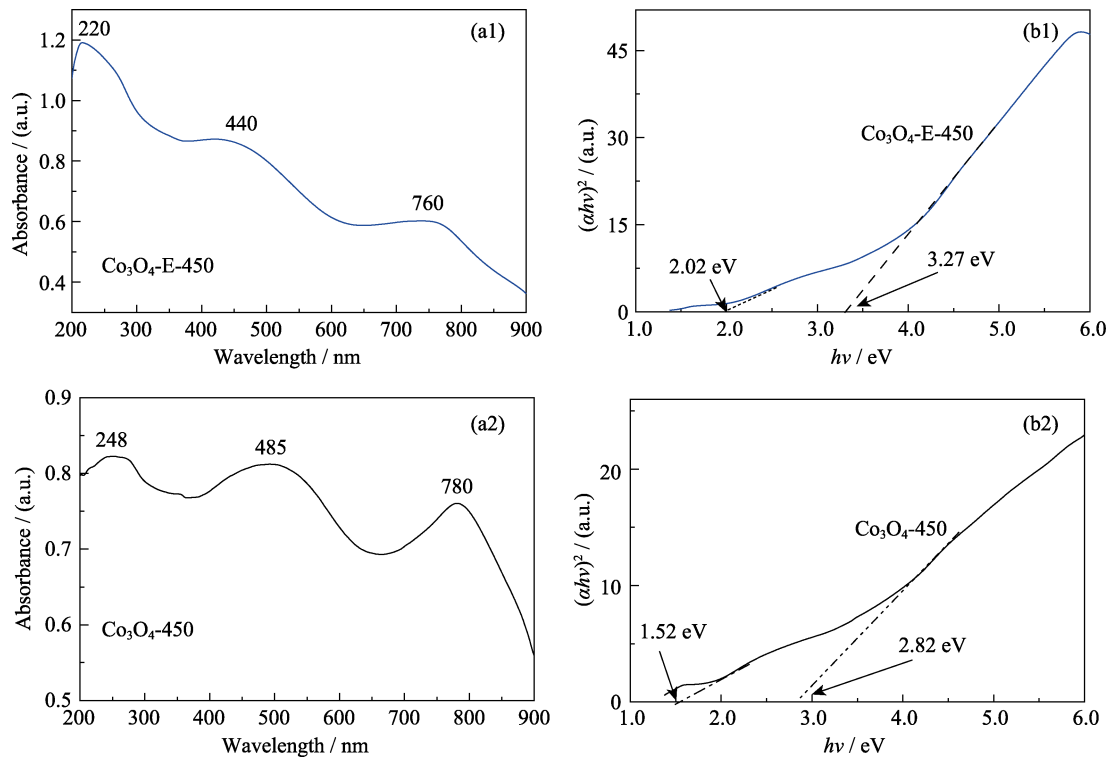


图 9 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 紫外光谱(a1-a2); $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 的 $(\alpha h\nu)^2$ 相对 $h\nu$ 曲线(b1-b2)

Fig. 9 UV-Vis spectra of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ (a1-a2); $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ curves of as-prepared $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ (b1-b2)

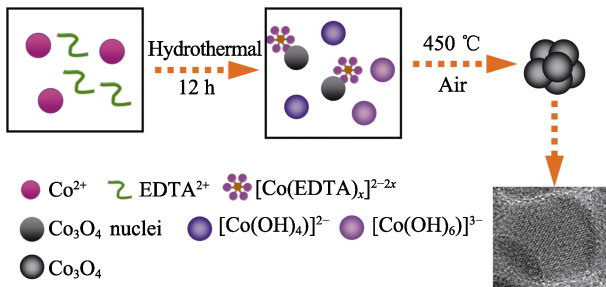


图 10 四氧化三钴纳米片形成机理示意图

Fig. 10 Schematic of formation process of the as-prepared Co_3O_4 nanosheet

验条件下, 水热过程中钴离子以 $[\text{Co}(\text{EDTA})_x]^{2-2x}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 的形式存在。当 $\text{EDTA}^{2-}/\text{Co}^{2+}$ 的摩尔比为 0.1(相对较低)时, 溶液中 Co^{2+} 主要以 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 存在。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 在高温下水解生成 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, 此外由于存在 O_2 , 少量 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 被氧化为 $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$ 。EDTA 辅助合成的前驱体为 $[\text{Co}(\text{EDTA})_x]^{2-2x}$ 、 $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$ 等, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$ 脱水缩合形成 Co_3O_4 晶核, 而具有强协同作用的 $[\text{Co}(\text{EDTA})_x]^{2-2x}$, 调控 Co_3O_4 晶核向(220)和(111)方向生长, 形成了 Co_3O_4 六方纳米薄片。图 10 为 Co_3O_4 纳米片的形成机理示意图。

2.3 Co_3O_4 的气敏传感性能

实验研究了两种材料在 152~272 °C 范围内, 对 100×10^{-6} 甲苯(图 11(a))和 100×10^{-6} 丙酮(图 11(b))气

体的响应能力, 从图中可以看出 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 对甲苯和丙酮的响应能力均高于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 。不同工作温度下材料的气敏性能(图 11(c))表明, 随工作温度升高, 传感器对所测试气体的响应值均呈抛物线状变化, 而且对甲苯和丙酮的响应值均高于所测试的其他气体, 甲苯在 205 °C 响应值达到最大为 104, 丙酮在 225 °C 达到最大响应值为 70。因此 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 对于甲苯和丙酮的最佳工作温度分别为 205 和 225 °C。另外, 当传感器检测 100×10^{-6} 甲苯后, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的 O_{ads} 由 42.8% 下降至 36.8%; 检测 100×10^{-6} 丙酮后的 O_{ads} 下降至 37.8% (如图 8(c)), 表明表面吸附氧是影响甲苯和丙酮传感性能的主要因素^[40]。图 11(d)为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏元件在 205 °C 对 100×10^{-6} 的甲苯和 225 °C 对 100×10^{-6} 丙酮的动态响应曲线, 由图可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 对 100×10^{-6} 甲苯的响应/恢复时间分别为 20/30 s, 响应值可达到 98; 对 100×10^{-6} 丙酮的响应/恢复时间分别为 35/40 s, 响应值达到 70, 表明所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏元件对甲苯和丙酮有良好的响应性能和较短的响应/恢复时间。这是由于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 化学吸附氧含量高于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$, 比表面积和孔径大于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$, 可以提供更多的接触面积和活性位点, 有利于气体的吸附、表面反应与扩散。

该传感器对浓度为 0.5×10^{-6} 甲苯的响应值为 1.7 (图 12(a)), 在 $(0.5 \sim 10) \times 10^{-6}$ 范围内, 对甲苯的响应

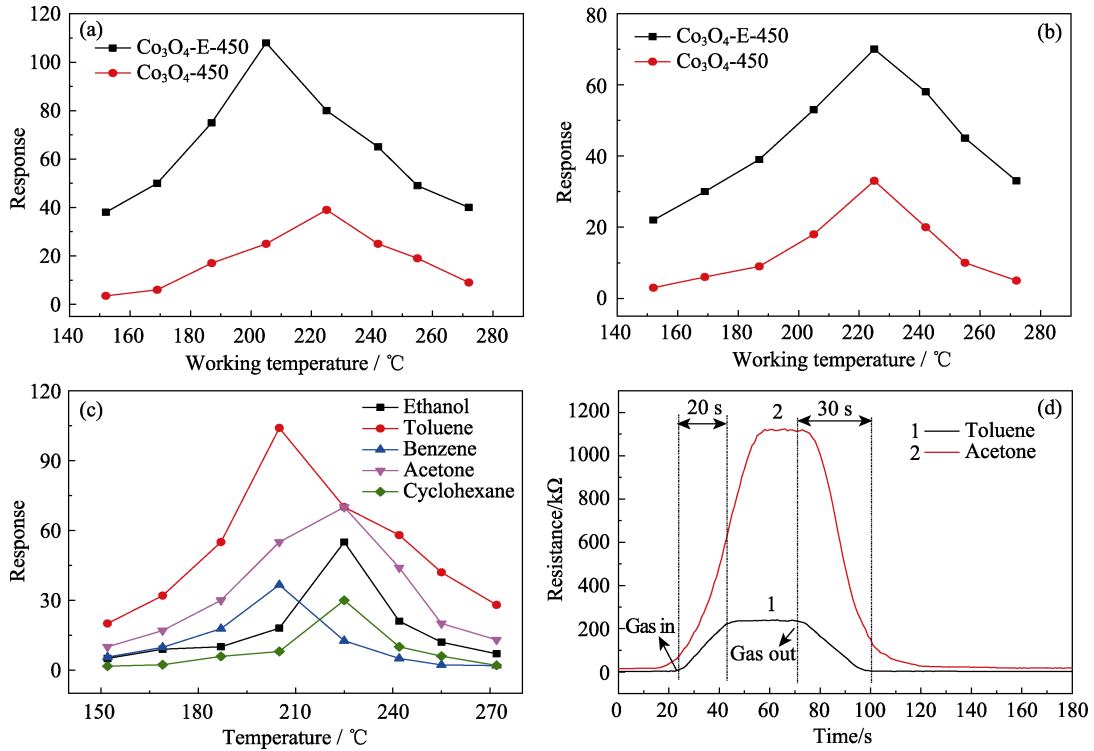


图 11 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ 气体传感器在不同工作温度下对 100×10^{-6} 甲苯(a)和 100×10^{-6} 丙酮(b)的响应; $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 在不同温度下对 100×10^{-6} 不同气体的响应值(c)和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 对 100×10^{-6} 甲苯(205 °C)和 100×10^{-6} 丙酮气体(225 °C)的动态响应(d)
 Fig. 11 Response of the gas sensors of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-450}$ to 100×10^{-6} toluene (a) and 100×10^{-6} acetone (b) at working temperatures; Responses of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ to 100×10^{-6} various gases at different operating temperatures (c); Dynamic response characterizations of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ towards 100×10^{-6} toluene (205 °C) and 100×10^{-6} acetone (225 °C) (d)

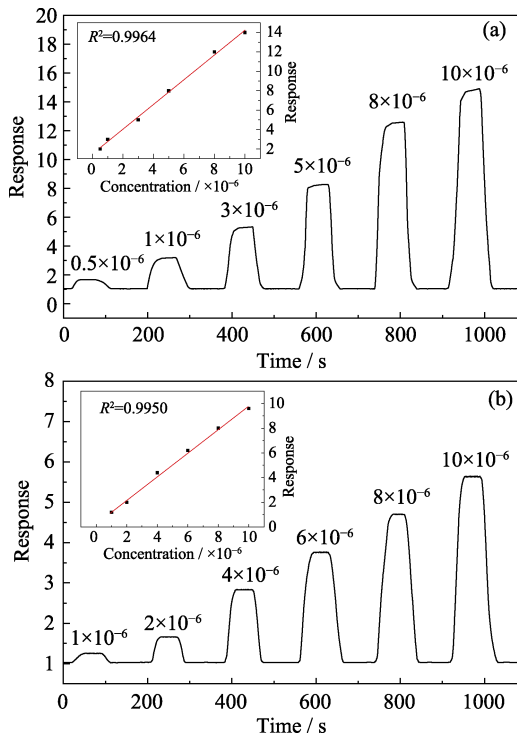


图 12 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 传感器在工作温度为 205 °C 下对不同浓度甲苯(a)和 225 °C 下对不同浓度丙酮(b)气体的响应恢复曲线
 Fig. 12 Dynamic response-recovery curve of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ -based sensor to different concentrations of toluene at 205 °C (a) and to different concentrations of acetone (b) at 225 °C
 Insets are the corresponding linear relation fitting curves

值呈现线性增加趋势, 线性相关系数 $R^2 = 0.9964$; 对浓度为 1×10^{-6} 丙酮的响应值为 1.3 (图 12(b)), 在 $(1.0 \sim 10) \times 10^{-6}$ 范围内, 对丙酮的响应值亦呈线性增加趋势, 线性关系良好, $R^2 = 0.9950$ 。

图 13(a, b)分别是 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏传感器对 100×10^{-6} 甲苯和 100×10^{-6} 丙酮在 205 °C 下的气体响应恢复测试结果。经过连续循环测试, 发现气敏元件对甲苯和丙酮气体的响应值波动幅度均不超过 1%, 测试结束后气敏元件电阻快速恢复到初始水平, 表明所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏传感器对甲苯和丙酮具有良好的循环稳定性。图 13(c, d)分别为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏传感器在 205 °C 下对 100×10^{-6} 和 0.5×10^{-6} 甲苯气体以及 225 °C 下对 100×10^{-6} 和 1×10^{-6} 丙酮气体的响应稳定性测试, 可以看出, 一个月内 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 气敏传感器对 0.5×10^{-6} 和 100×10^{-6} 甲苯气体以及对 1×10^{-6} 和 100×10^{-6} 丙酮气体的响应值基本保持不变。结果表明, 基于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-450}$ 的传感器对甲苯和丙酮气体具有良好的长期稳定响应性能。

与其他添加剂辅助合成 Co_3O_4 气敏传感器相比 (表 2), EDTA 辅助合成 Co_3O_4 气敏传感器 205 和 225 °C 工作温度, 表现出较高的 VOCs 响应和较低 的检测极限。因此, 本传感器对 VOCs 气体的检测

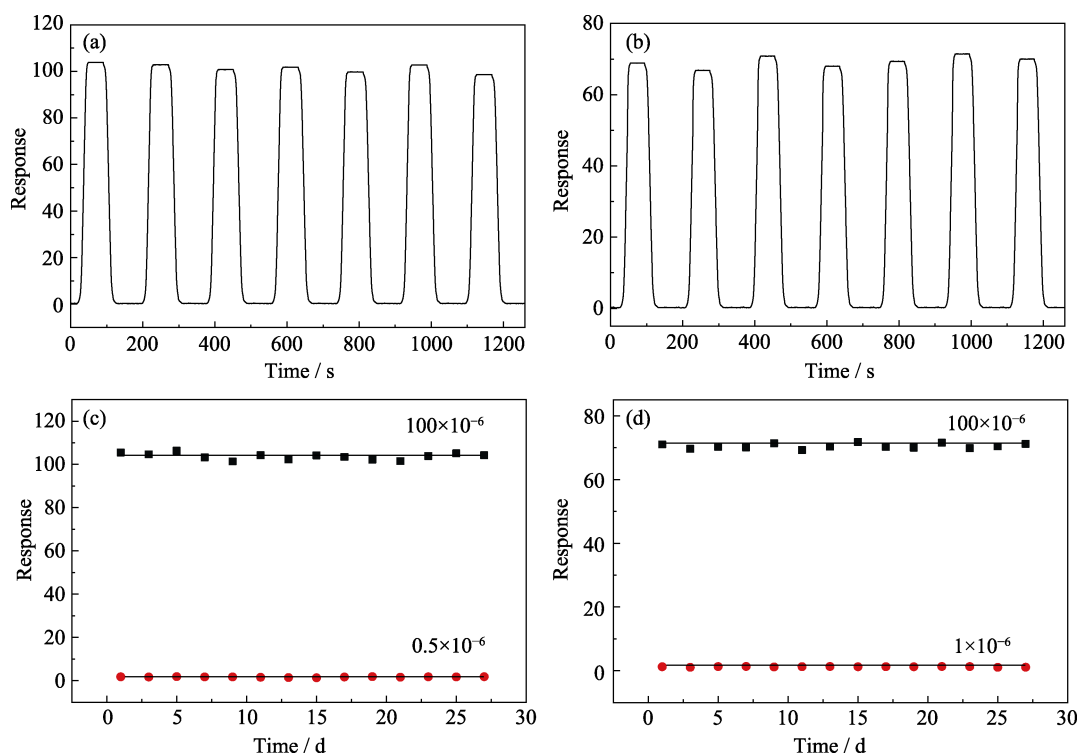


图 13 Co_3O_4 -E-450 在 205 °C 下对 100×10^{-6} 甲苯(a)和 225 °C 下对 100×10^{-6} 丙酮(b)的循环测试曲线; Co_3O_4 -E-450 在 205 °C 下对 100×10^{-6} 和 0.5×10^{-6} 甲苯(c)和 225 °C 下对 100×10^{-6} 和 1×10^{-6} 丙酮(d)的长期响应性能
Fig. 13 Cyclic tests of the Co_3O_4 -E-450 sensor to 100×10^{-6} of toluene at 205 °C (a) and 100×10^{-6} of acetone at 225 °C (b); Long term stability of the Co_3O_4 -E-450 sensor to 100×10^{-6} and 0.5×10^{-6} of toluene at 205 °C (c) and 100×10^{-6} and 1×10^{-6} of acetone at 225 °C (d)

表 2 不同添加剂合成 Co_3O_4 气敏传感器

Table 2 Properties of various additive assisted synthesis Co_3O_4 semiconductor sensors

| Additive | Gases | Concentration/ $\times 10^{-6}$ | Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Response | Detection limit/ $\times 10^{-6}$ | Ref. |
|---|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|-----------------------------------|-----------|
| None | H_2S | 100 | 300 | 4 | 1 | [13] |
| None | <i>n</i> -butanol | 1000 | 100 | 900 | ~50 | [14] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Acetone | 1000 | 111 | 36.5 | 20 | [17] |
| CH_3COOH | Acetone | 100 | 160 | 6.1 | 5 | [18] |
| EDTA-2Na | Toluene/Acetone | 100 | 205/225 | 104/70 | 0.5/1 | This work |

有一定的潜在应用价值。

3 结论

采用 EDTA-2Na 辅助水热法合成了由六方 Co_3O_4 纳米薄片构筑的六方纳米材料, 基于该材料制备的气敏传感器在工作温度为 205 和 225 °C 时, 对 100×10^{-6} 甲苯和丙酮的响应值分别为 104 和 70; 在甲苯浓度为 0.5×10^{-6} 和丙酮浓度为 1.0×10^{-6} 时, 响应值仍可分别达到 1.7 和 1.3, 且具有良好的重复性和长期稳定性。所研究的气敏传感器对 VOCs 气体的高响应性能源于介孔 Co_3O_4 纳米材料具有的较高比表面积和高吸附氧含量, 上述特点均有利于 VOCs 气体在表面反应中的吸附与扩散。

参考文献:

- [1] ZHANG R, GAO S, ZHOU T, *et al.* Facile preparation of hierarchical structure based on p-type Co_3O_4 as toluene detecting sensor. *Applied Surface Science*, 2020, **503**: 144–167.
- [2] ZHANG C, LI L, HOU L, *et al.* Fabrication of Co_3O_4 nanowires assembled on the surface of hollow carbon spheres for acetone gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, **291**: 130–140.
- [3] LI Y, HUA Z, WU Y, *et al.* Modified impregnation synthesis of Ru-loaded WO_3 nanoparticles for acetone sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **265**: 249–256.
- [4] MIRZAEI A, LEONARDI S G, NERI G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: a review. *Ceramics International*, 2016, **42(14)**: 15119–15141.
- [5] ANSARI M O, ANSARI S A, CHO M H, *et al.* Conducting polymer nanocomposites as gas sensors. *Functional Polymers*, 2019: 911–940.

- [6] PIRSA S, ALIZADEH N. A selective DMSO gas sensor based on nanostructured conducting polypyrrole doped with sulfonate anion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **168**: 303–309.
- [7] WANG X, CHEN F, YANG M, *et al.* Dispersed WO₃ nanoparticles with porous nanostructure for ultrafast toluene sensing. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2019, **289**: 195–206.
- [8] SHANKAR P, RAVAPPAN J B B. Gas sensing mechanism of metal oxides: the role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases—a review. *Science Letters Journal*, 2015, **4(4)**: 126–144.
- [9] LIANG J R, ZHANG Y, YANG R, *et al.* Room-temperature NH₃ gas sensing property of VO₂(B)/ZnO hierarchical heterogeneous composite with nanorod structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(12)**: 1323–1329.
- [10] DU H Y, PENG Y J, WANG J, *et al.* Preparation and gas sensing property of SnO₂/ZnO composite hetero-nanofibers using two-step method. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(4)**: 453–461.
- [11] TANG Y F, XIE G W, ZHAO K, *et al.* Fabrication and gas sensing properties of aligned vanadium pentoxide micro-nano fiber membranes by electrospinning. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(3)**: 315–320.
- [12] KIM H J, LEE J H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2014, **192**: 607–627.
- [13] QUANG P L, CUONG N D, HOA T T, *et al.* Simple post-synthesis of mesoporous p-type Co₃O₄ nanochains for enhanced H₂S gas sensing performance. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2018, **270**: 158–166.
- [14] DENG S, LIU X, CHEN N, *et al.* A highly sensitive VOC gas sensor using p-type mesoporous Co₃O₄ nanosheets prepared by a facile chemical coprecipitation method. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2016, **233**: 615–623.
- [15] XU J M, CHENG J P. The advances of Co₃O₄ as gas sensing materials: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **686**: 753–768.
- [16] DENG J, ZHANG R, WANG L, *et al.* Enhanced sensing performance of the Co₃O₄ hierarchical nanorods to NH₃ gas. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2015, **209**: 449–455.
- [17] ZHANG Z, ZHU L, WEN Z, *et al.* Controllable synthesis of Co₃O₄ crossed nanosheet arrays toward an acetone gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **238**: 1052–1059.
- [18] LIN Y, JI H, SHEN Z, *et al.* Enhanced acetone sensing properties of Co₃O₄ nanosheets with highly exposed (111) planes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27(2)**: 2086–2095.
- [19] JIANG R, JIA L, GUO X, *et al.* Dimethyl sulfoxide-assisted hydrothermal synthesis of Co₃O₄-based nanorods for selective and sensitive diethyl ether sensing. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2019, **290**: 275–284.
- [20] ZHOU H, KANG M, WU D, *et al.* Synthesis and catalytic property of facet-controlled Co₃O₄ structures enclosed by (111) and (113) facets. *CrystEngComm*, 2016, **18(29)**: 5456–5462.
- [21] TONG F, ZHAO Y, QU X, *et al.* EDTA-complexing Sol–Gel synthesis of LaFeO₃ nanostructures and their gas-sensing properties. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(2)**: 982–990.
- [22] ZHANG Z, WEN Z, YE Z, *et al.* Synthesis of Co₃O₄/Ta₂O₅ heterostructure hollow nanospheres for enhanced room temperature ethanol gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **727**: 436–443.
- [23] LU J, JIANG Y, ZHANG Y, *et al.* Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a Sol–Gel process. *Ceramics International*, 2015, **41(3)**: 3714–3721.
- [24] XIONG S, CHEN J S, LOU X W, *et al.* Mesoporous Co₃O₄ and CoO@C topotactically transformed from chrysanthemum-like Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O and their lithium-storage properties. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22(4)**: 861–871.
- [25] XU K, YANG L, ZOU J, *et al.* Fabrication of novel flower-like Co₃O₄ structures assembled by single-crystalline porous nanosheets for enhanced xylene sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **706**: 116–125.
- [26] ZHOU T, LU P, ZHANG Z, *et al.* Perforated Co₃O₄ nanoneedles assembled in chrysanthemum-like Co₃O₄ structures for ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2016, **235**: 457–465.
- [27] JOSHI N, DA SILVA L F, JADHAV H S, *et al.* Yolk-shelled ZnCo₂O₄ microspheres: surface properties and gas sensing application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **257**: 906–915.
- [28] HU L, PENG Q, LI Y. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130(48)**: 16136–16137.
- [29] GAO C, MENG Q, ZHAO K, *et al.* Co₃O₄ hexagonal platelets with controllable facets enabling highly efficient visible-light photocatalytic reduction of CO₂. *Advanced Materials*, 2016, **28(30)**: 6485–6490.
- [30] ZHOU T, ZHANG C, LU P, *et al.* Morphology controlled synthesis of Co₃O₄ nanostructures for hydrazine chemical sensor. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2016, **8(8)**: 634–640.
- [31] NI C, CAROLAN D, ROCKS C, *et al.* Microplasma-assisted electrochemical synthesis of Co₃O₄ nanoparticles in absolute ethanol for energy applications. *Green Chemistry*, 2018, **20(9)**: 2101–2109.
- [32] NASSAR M Y. Size-controlled synthesis of CoCO₃ and Co₃O₄ nanoparticles by free-surfactant hydrothermal method. *Materials Letters*, 2013, **94**: 112–115.
- [33] BAI S, DU L, SUN J, *et al.* Preparation of reduced graphene oxide/Co₃O₄ composites and sensing performance to toluene at low temperature. *RSC Advances*, 2016, **6(65)**: 60109–60116.
- [34] NAVALE S T, LIU C, GAIKAR P S, *et al.* Solution-processed rapid synthesis strategy of Co₃O₄ for the sensitive and selective detection of H₂S. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2017, **245**: 524–532.
- [35] ZHANG J, LIANG Y, MAO J, *et al.* 3D microporous Co₃O₄-carbon hybrids biotemplated from butterfly wings as high performance VOCs gas sensor. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2016, **235**: 420–431.
- [36] LUO F, LI J, LEI Y, *et al.* Three-dimensional enoki mushroom-like Co₃O₄ hierarchitectures constructed by one-dimension nanowires for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2014, **135**: 495–502.
- [37] ZHANG X, ZHONG H, XU L, *et al.* Fabrication of Co₃O₄/PEI-GO composites for gas-sensing applications at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 2018, **102**: 108–115.
- [38] CHEN G, SI X, YU J, *et al.* Doping nano-Co₃O₄ surface with bigger nanosized Ag and its photocatalytic properties for visible light photodegradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 2015, **330**: 191–199.
- [39] DEORI K, UJJAIN S K, SHARMA R K, *et al.* Morphology controlled synthesis of nanoporous Co₃O₄ nanostructures and their charge storage characteristics in supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(21)**: 10665–10672.
- [40] YU T, CHENG X L, ZHANG X, *et al.* Highly sensitive H₂S detection sensors at low temperature based on hierarchically structured NiO porous nanowall arrays. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(22)**: 11991–11999.