

MOF衍生锌钴复合微结构的制备及环己酮气敏性能研究

孙永娇 王世贞 张文磊 王文达 张文栋 胡杰

Preparation of zinc cobalt composite microstructures derived from metal-organic-framework and gas-sensing properties of cyclohexanone

Sun Yong-Jiao Wang Shi-Zhen Zhang Wen-Lei Wang Wen-Da Zhang Wen-Dong Hu Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 100701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212114

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212114>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维材料 WTe_2 用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe_2 -based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

新型二维材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene制备及其气敏性能研究

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene

物理学报. 2022, 71(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

外电场极化对纳米氧化锌拉曼活性及气敏性能的影响

Polarization effect of external electric field on Raman activity and gas sensing of nano zinc oxide

物理学报. 2018, 67(14): 140701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180182>

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

First principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温 NO_2 敏感特性

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO_2 sensing properties at room temperature

物理学报. 2018, 67(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236>

单根Sb掺杂ZnO微米线非平衡电桥式气敏传感器的制作与性能

Fabrication and properties of non-balance electric bridge gas sensor based on a single Sb doped ZnO microwire

物理学报. 2020, 69(3): 038102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191530>

MOF 衍生锌钴复合微结构的制备 及环己酮气敏性能研究*

孙永娇 王世贞 张文磊 王文达 张文栋 胡杰†

(太原理工大学信息与计算机学院, 太原 030600)

(2021 年 11 月 17 日收到; 2022 年 1 月 13 日收到修改稿)

采用溶剂热法制备了 MOF 衍生纯相 ZnO 和不同比例的 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能量色散谱 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和表面积分析仪对所制备微结构的晶体结构、形貌和化学组成进行了分析. 基于上述材料制备气体传感器, 探究传感器对多种不同气体的响应特性. 实验结果表明: 大部分气体传感器在测试温度范围内对环己酮气体的响应值最高, 适量 Co₃O₄ 复合可以有效提高 ZnO 微结构对环己酮的检测性能. ZnO/Co₃O₄ 复合微结构对环己酮的响应值随 Co₃O₄ 含量的增加先升高后降低, 在最佳工作温度 (250 °C) 下锌钴比例 1:0.1 的 ZnO/Co₃O₄ 传感器对体积分数为 100×10^{-6} 环己酮气体的响应值可达 161, 是相同条件下 ZnO 微结构的 6.4 倍, 且响应和恢复时间分别为 30 s 和 35 s, 其优异的检测性能主要归因于 ZnO 和 Co₃O₄ 之间形成的协同效应. 本文的工作在环己酮气体高性能检测方面有重要的应用价值.

关键词: MOF 衍生, 氧化锌/氧化钴, 气体传感器, 环己酮**PACS:** 07.07.Df**DOI:** 10.7498/aps.71.20212114

1 引言

环己酮 ((CH₂)₅CO) 是一种具有强烈刺激性气味的无色透明液体, 是重要的有机合成原料和工业溶剂^[1-2]. 环己酮易燃易爆挥发, 与空气混合爆炸极限为 3.2%—9.0%(体积分数), 并且吸入环己酮气体会对人的皮肤和粘膜产生刺激, 出现头晕、胸闷、全身无力等症状, 严重者甚至出现休克、肺水肿, 终至呼吸衰竭而亡. 世界卫生组织国际癌症研究机构已将环己酮列为第三类致癌物. 中国环境标准规定车间空气中环己酮的最高容许体积分数应小于 11.4×10^{-6} , 当吸入体积分数超过 75×10^{-6} 时, 会出现急性中毒的症状^[3-4]. 因此, 开发高性能的环己酮检测方法十分必要.

目前常用的检测环己酮气体的方法有气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6]、比色法^[7]等, 然而这些谱学方法操作烦琐、设备庞大、价格昂贵, 无法实现实时的检测. 气体传感器中的半导体金属氧化物 (SMO) 型传感器以使用方便、响应迅速、体积小等优点成为检测有毒有害气体的热点研究对象^[8-10]. 众多的 SMO 中, 宽禁带的 n 型 ZnO (3.37 eV) 由于高电子迁移率、稳定、无毒无害受到广泛地关注^[11-12]. 但是由于气敏机理和自身结构限制, 纯相 ZnO 气体传感器仍存在响应值低、交叉敏感等缺陷, 阻碍了其在实际检测中的应用^[13]. 近年来, 研究者一直探究通过形貌调控、元素掺杂、异质结构建、贵金属负载等方法来提升 ZnO 基气体传感器的气敏性能^[14-16]. 其中, 金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 比表面积大、孔隙率高, 可通过热处

* 国家自然科学基金 (批准号: 61904122, 62171308) 和山西省自然科学基金 (批准号: 201901D111090) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hujie@tyut.edu.cn

理衍生出多孔、中空的 ZnO 纳米材料, 该结构有利于气体的扩散和吸附, 可以有效增加敏感材料的利用率, 提高响应值^[17]. 此外, Co₃O₄ 广泛应用于光电、催化氧化、超级电容器、气体传感器等领域, 是一种典型的 p 型半导体气敏材料^[18]. 研究发现通过在 ZnO 纳米材料中引入 Co₃O₄ 可以在两者之间构建 pn 结, 从而增加材料的气敏性能^[19–20]. 因此, MOF 衍生多孔 ZnO/Co₃O₄ 复合材料在高性能环己酮气体检测领域具有很高的潜力.

本文提出一种采用溶剂热法制备不同锌钴比例 MOF 衍生 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的方法, 对其形貌和结构进行了表征, 并制作了基于此复合微结构的气体传感器用于环己酮气体的检测. 通过测试传感器的气敏特性, 研究引入 Co₃O₄ 及其相对含量对 ZnO 微结构气敏特性的影响, 探讨 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的敏感性能增强机理.

2 实验方法

2.1 材料与试剂

六水合硝酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O), 六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O), 对苯二甲酸 (C₈H₆O₄), 分析纯, 美国 SIGMA 公司; N, N 二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙二醇 (C₂H₆O₂), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司. 实验过程中使用的去离子水 (18.25 MΩ·cm) 采用实验室纯水机 (Millipore, Milford, MA) 制备, 实验涉及化学试剂均为分析纯级别.

2.2 材料合成

2.2.1 纯相 ZnO 微结构的制备

称取 0.5 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 40 mL DMF 和 25 mL 乙二醇的混合溶液中, 向混合溶液中加入 0.15 g 对苯二甲酸, 继续搅拌至溶解, 将上述溶液倒入反应釜中, 150 °C 保持 5 h, 冷却至室温. 反应釜中的沉淀通过无水乙醇离心清洗若干次得到, 随后在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 管式炉空气中 500 °C 保温 2 h 后随炉冷却, 得到白色的 ZnO 粉末.

2.2.2 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的制备

ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的合成过程与纯相 ZnO 类似, 在溶解 Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.475 g, 0.450 g, 0.400 g, 0.250 g) 的过程中加入适量的 Co(NO₃)₂·6H₂O (0.024 g, 0.049 g, 0.098 g, 0.244 g), Zn 与

Co 按物质的量之比为 1:0.05, 1:0.1, 1:0.2, 1:1, 分别标记为 Zn₁Co_{0.05}, Zn₁Co_{0.1}, Zn₁Co_{0.2}, Zn₁Co₁.

2.3 材料表征

利用日本日立电子的 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得产物的微观形貌, 用连接的 X 射线能谱分析仪 (EDS) 分析产物的元素组成; 采用德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 分析产物的晶体结构, 扫描范围为 $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$; 通过美国 Escalab 250 Xi X 射线光电子能谱 (XPS) 分析产物的表面组成和元素价态, 分析前已利用 C 1s (284.6 eV) 对数据进行了校正; 并运用美国的 Tristar 3020 表面积分析仪通过 N₂ 吸附脱附法测试了产物的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积和 Barrett-Joyner-Halender (BJH) 孔径分布.

2.4 气体传感器制备与测试

将制备好的 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构与酒精混合形成浆状物, 然后均匀涂覆在带有金电极的陶瓷管外表面, 待敏感材料层完全干燥后再将镍铬加热电阻丝穿入陶瓷管中以提供测试所需工作温度. 最后将电阻丝和电极的引线焊接在特制的底座上, 完成气体传感器的制作. 制作好的传感器在老化台上老化 3d 备用. 采用艾利特 CGS-4TP 智能气敏分析系统 (北京艾利特科技有限公司) 测试所制作的气体传感器的气敏特性. 本实验中对气体的响应值定义为 R_0/R_g , 其中 R_0 是气体传感器在空气气氛中稳定的电阻值, R_g 为气体传感器在目标气体与空气混合气氛中的实时电阻值, 响应恢复时间则定义为传感器电阻变化 90% 所需时间.

3 结果与分析

3.1 MOF 衍生 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的表征

如图 1 所示, 利用 X 射线衍射仪对纯相 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的晶体结构进行测试分析, 结果显示纯相 ZnO 的衍射峰位与 ZnO 标准卡片 JCPDS 36-1451 图谱位置一致, 说明其以六方晶系纤锌矿的结构存在^[21]. 而 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构, 随着 Co 元素含量的增加, ZnO 晶体结构的衍射峰强度逐渐减弱, 出现有别于 ZnO 的衍射峰,

经对比发现,新出现的衍射峰与标准卡片 JCPDS 43-1003 对应,属于 Co_3O_4 晶体的特征衍射峰^[22],表明 Co 元素在复合物中是以 Co_3O_4 的形式存在,与 ZnO 形成复合结构。

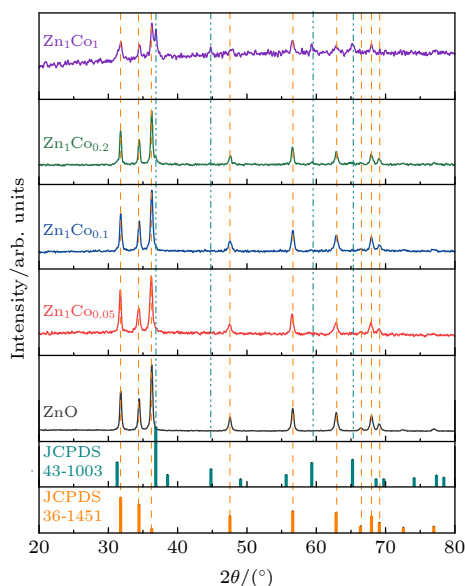


图 1 ZnO 和 ZnO/ Co_3O_4 复合微结构的 XRD 图谱
Fig. 1. XRD patterns of ZnO and ZnO/ Co_3O_4 composite microstructures.

图 2(a)–(e) 是 MOF 衍生 ZnO 和 ZnO/ Co_3O_4 复合微结构的 SEM 图,可以看出纯相 ZnO 基本由棒状结构组成,长度约为 8 μm ,但是粗细并不均匀.而随着 Co 元素的增加,棒状结构中出现小颗

粒和绒毛状的结构,如图 2(a)–(d).等到 $n(\text{Zn}):n(\text{Co})=1:1$ (Zn_1Co_1) 时,样品的形貌基本变成了细小的绒毛状(如图 2(e)).图 2(f) 为样品 $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 的 EDS 图谱,图中包含 3 种元素的特征峰,说明样品中同时存在 Zn、Co 和 O 元素,与 XRD 测试结果一致。

图 3 为 $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 复合微结构的氮吸附-脱附等温曲线,可以看到,在低压端偏 X 轴,材料与氮气作用力较弱(V 型等温曲线),同时在高压端出现 H3 型滞后环,表明材料经过退火 MOF 微孔消失,孔道以纳米颗粒相互间的介孔为主。 $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 复合微结构的 BET 比表面积值为 $42.7 \text{ m}^2/\text{g}$. 通过 BJH 方法计算得到其孔径主要分布在 1.9 nm, 3.0 nm 及 6.4 nm 左右,如图 3 插图所示。

为了进一步验证 ZnO/ Co_3O_4 复合微结构的元素组成和价态,利用 XPS 对 $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 表面进行了表征,结果如图 4 所示.从 XPS 全谱中可知, $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 复合微结构由 Zn、O 和 Co 3 种元素组成.图 4(b) 为 Zn 2p 的高分辨图谱,图中位于 1021.4 eV 和 1044.4 eV 的 2 个特征峰分别对应 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2},表明 Zn 元素以 ZnO 的形式存在^[23].图 4(c) 中 O 1s 的高分辨图谱可以解卷积分为 3 个位于 529.7 eV, 530.6 eV 和 531.6 eV 的特征峰,分别与晶格氧、氧空位和化学吸附氧对应,其中化学吸附氧与后续气敏性能息息相关^[24].Co 2p 的高分辨 XPS 图谱在图 4(d) 中呈现,可以看到 Co 2p_{3/2}、

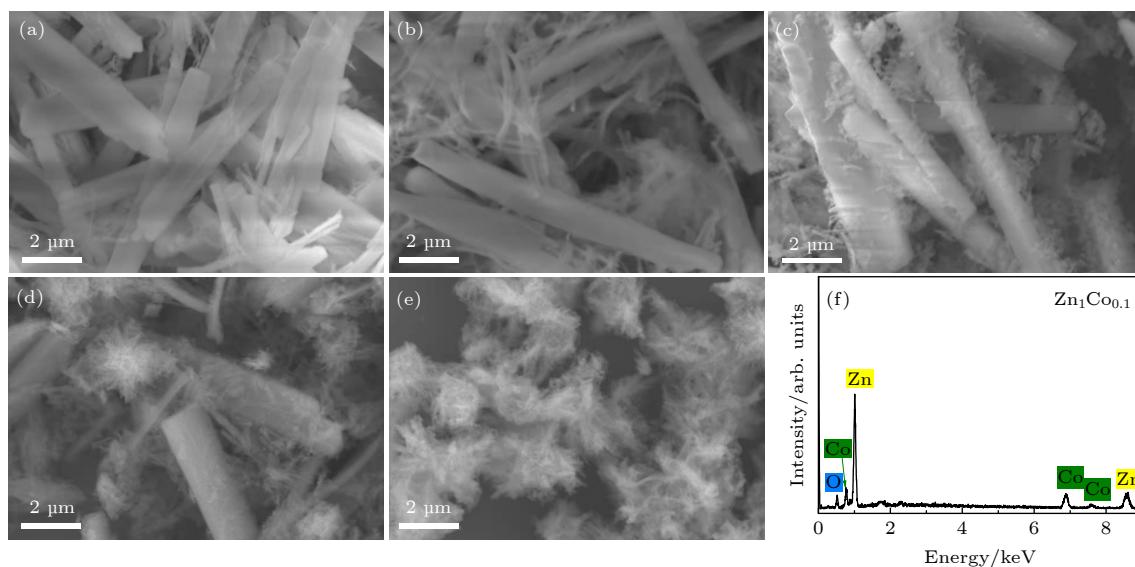


图 2 (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.05}$, (c) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$, (d) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.2}$ 和 (e) Zn_1Co_1 复合微结构的 SEM 图和 (f) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$ 的 EDS 图谱
Fig. 2. SEM images of (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.05}$, (c) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$, (d) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.2}$ and (e) Zn_1Co_1 composite microstructures and EDS patterns of (f) $\text{Zn}_1\text{Co}_{0.1}$.

Co 2p_{1/2} 及其卫星峰所在结合能的位置标明 Co 元素以+3 价和+2 价的形式存在, 与 Co₂O₃ 中 Co 的价态一直^[25]. XPS 测试的结果与 XRD 和 EDS 结果一致, 进一步证明了 Zn₁Co_{0.1} 中 ZnO 和 Co₂O₃ 共同存在.

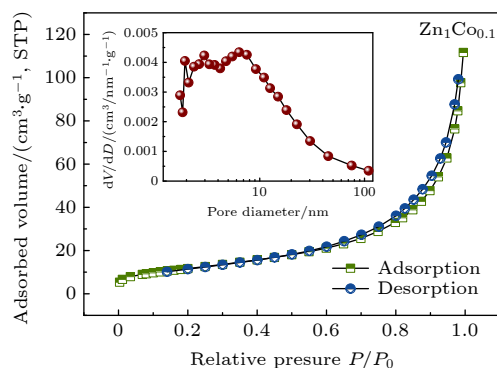


图 3 Zn₁Co_{0.1} 复合微结构的氮吸附-脱附等温曲线与孔径分布曲线(插图)

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve (inset) of Zn₁Co_{0.1} composite microstructure.

3.2 传感器气敏性能测试

实验首先测试了 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微

结构在不同工作温度下对相同体积分数 (100×10^{-6}) 的 7 种不同常见挥发性有机化合物, 包括异丙醇、丙酮、甲醇、甲醛、乙醇、正丁醇和环己酮等气体的响应情况, 结果如图 5(a)–(e) 所示. 从图 5 中可以看出, 对于 ZnO, Zn₁Co_{0.05}, Zn₁Co_{0.1}, Zn₁Co_{0.2} 传感器, 在测试温度范围 (150–350 °C) 内, 对环己酮的响应值几乎都是最高的, 表现出良好的选择性. 而对于 Zn₁Co₁ 传感器, 其在 200 °C 和 250 °C 是对乙醇气体的响应最好, 而在 300 °C 时对异丙醇、丙酮、乙醇、正丁醇和环己酮的响应差别较小, 对不同气体的选择性较差. 图 5(f) 为 5 个传感器对体积分数为 100×10^{-6} 环己酮气体在不同工作温度下的响应曲线, 明显地, 各个传感器的响应值在测试温度范围内均呈现出先增加后减小的趋势, 除 Zn₁Co₁ 传感器在 200 °C 时响应值达到最大, 其余传感器的最佳工作温度均为 250 °C. 这是因为当温度过高时, 气体分子扩散速率增加, 提高了气体分子的脱附效率, 并且目标气体分子与敏感材料表面吸附氧离子的反应更加剧烈, 导致目标气体分子向敏感层的渗透受阻, 敏感层的利用率不足, 从而降低了传感器的响应值^[26,27]. 此外, 可以看到, 传感器 Zn₁Co_{0.1} 在最佳工作温度 250 °C 下, 对 100×10^{-6}

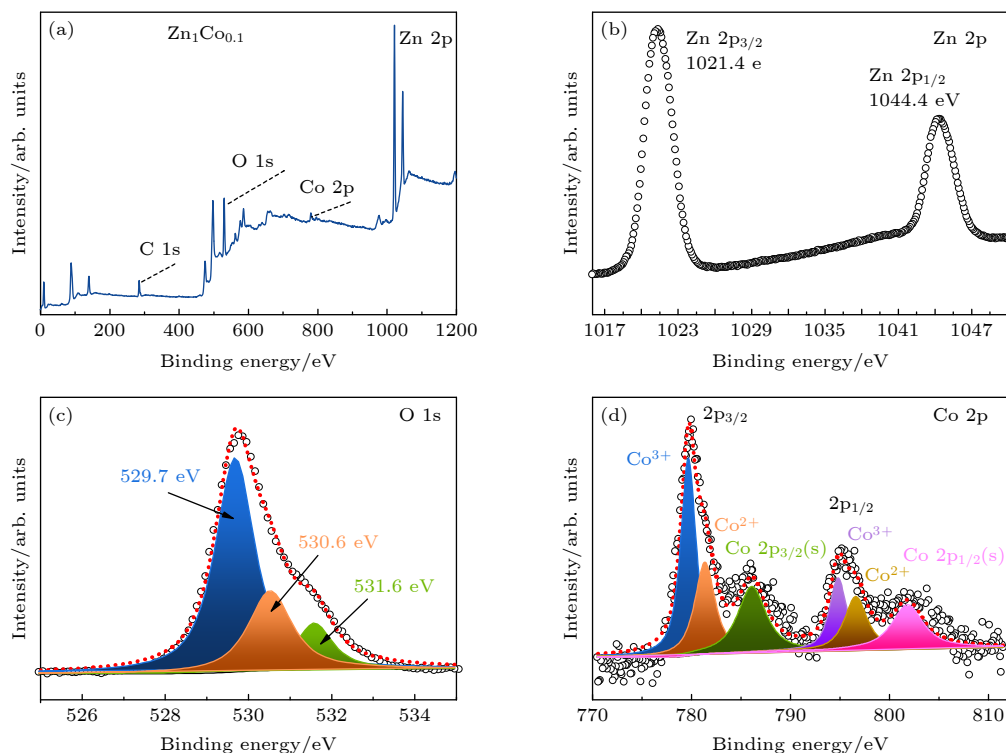


图 4 Zn₁Co_{0.1} 复合微结构的 XPS 图谱 (a), Zn 2p (b), O 1s (c) 和 Co 2p (d)

Fig. 4. XPS spectra of Zn₁Co_{0.1} composite microstructure (a), Zn 2p (b), O 1s (c) and Co 2p (d).

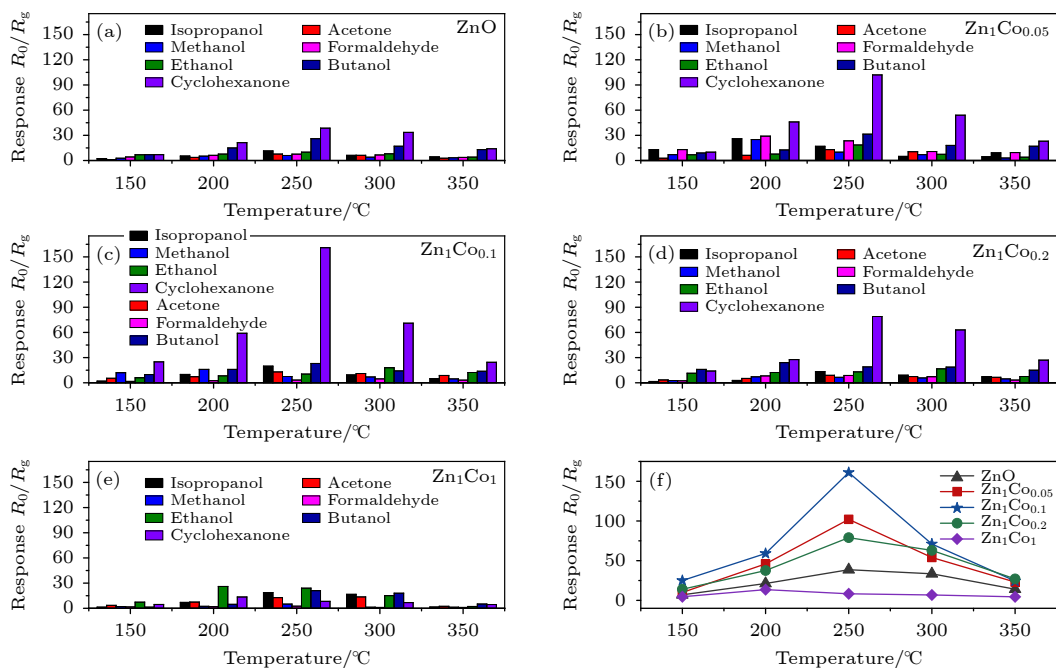


图 5 (a)–(e) ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的在不同温度下对 7 种体积分数为 100×10^{-6} 不同气体的响应值, (f) 在不同温度下对体积分数为 100×10^{-6} 环己酮气体的响应曲线

Fig. 5. (a)–(e) Response values of ZnO and ZnO/Co₃O₄ composite microstructures to 100×10^{-6} (volume fraction) 7 kinds of different gases at different temperatures, and (f) response curves to 100×10^{-6} (volume fraction) cyclohexanone gas at different temperatures.

环己酮的响应值最高, 可以达到 161, 分别是其他传感器的 2.3—6.6 倍, 并且是其他 6 种干扰气体的 8.1—49 倍, 表现出对环己酮超高的响应和优异的选择性.

响应恢复速度是气体传感器实际应用性能的关键参数之一, 为此在相同测试温度下 (250 °C), 对比分析了 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构气体传感器对环己酮 (体积分数为 100×10^{-6}) 的响应恢复曲线, 结果如图 6 所示. ZnO, Zn₁Co_{0.05}, Zn₁Co_{0.1}, Zn₁Co_{0.2} 和 Zn₁Co₁ 传感器的响应恢复时间分别

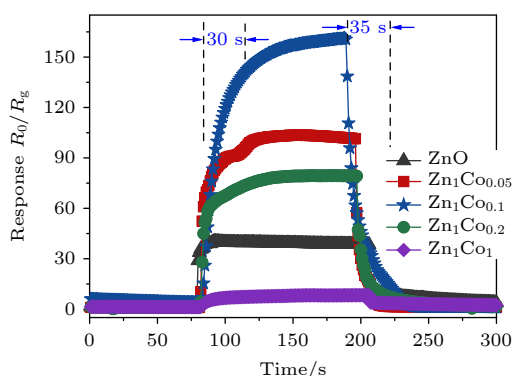


图 6 ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构的在 250 °C 时对体积分数为 100×10^{-6} 环己酮气体的响应恢复曲线

Fig. 6. Response-recovery curves of ZnO and ZnO/Co₃O₄ composite microstructures to 100×10^{-6} (volume fraction) cyclohexanone at 250 °C.

为 3/66 s, 29/33 s, 30/35 s, 19/28 s 和 42/90 s. 显然与响应时间相比, 传感器的恢复时间较长, 这是因为传感器恢复需要经过反应产物脱附和重新吸附氧离子两个过程, 而反应产生的 H₂O 和 CO₂ 脱附过程比较缓慢, 从而导致传感器恢复时间较长 [28].

采用静态法分别测试了气体传感器在 250 °C 工作温度下对不同浓度的环己酮气体的响应规律, 如图 7(a) 所示. 当传感器从空气气氛转入含有一定浓度环己酮的气氛中时, 电阻下降, 对应响应值上升, 待电阻稳定时再将其置于空气气氛中, 电阻恢复至初始水平. 可以看到, 随着环己酮气体浓度的增加 (体积分数为 1×10^{-6} — 200×10^{-6}), 各个传感器的响应值逐渐增加, 尤其是 Zn₁Co_{0.1} 传感器在整个浓度测试范围内, 响应值增加幅度随浓度变化最大. 图 7(b) 是 5 个传感器对不同浓度环己酮响应值的曲线对应关系图, 随着环己酮气体浓度的增加, 可以看到 ZnO, Zn₁Co_{0.05}, Zn₁Co_{0.2} 及 Zn₁Co₁ 传感器的响应增长趋势变得缓慢, 这可能是传感器敏感材料表面与目标气体的反应逐渐饱和造成的 [29]. 而 Zn₁Co_{0.1} 传感器在测试范围的饱和趋势相对不明显. 图 7(c) 为对数形式下, 传感器的响应和环己酮气体浓度的对应关系曲线, 两者在测试范围内基

本呈线性关系, 这对于传感器的实际应用极为重要. 根据线性拟合的结果推测, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{0.1}$ 传感器 (响应值为 1.13 时) 可检测到体积分数低至 0.12×10^{-6} 的环己酮气体. 另外可以看到, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{0.1}$ 传感器对体积分数为 1×10^{-6} 环己酮气体的响应值约为 5, 完全有能力检测中国环境标准规定的车间空气中环己酮的最高容许体积分数 (11.4×10^{-6}), 满足实际应用的需求.

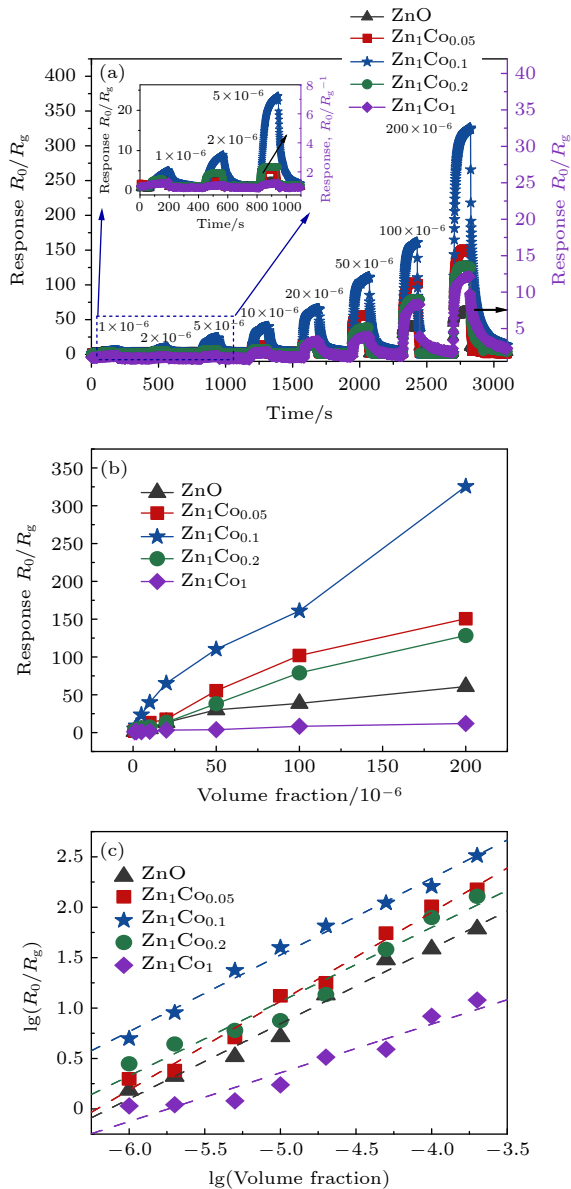


图 7 (a) ZnO 和 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构在 250 °C 时对不同浓度环己酮气体的响应恢复曲线, (b) 传感器响应-环己酮浓度关系及 (c) 其对数形式关系

Fig. 7. (a) Response-recovery curves of ZnO and ZnO/Co₃O₄ composite microstructures to various concentration of cyclohexanone at 250 °C; (b) the relationship curves of the responses-cyclohexanone concentrations and (c) relationship in logarithm form.

3.3 气敏机理分析

文献都报道过金属氧化物气体传感器的气敏机理, 其基本工作原理是敏感层表面得失电子引起的气体传感器电阻的变化^[30,31], 像本工作中 ZnO 气体传感器便是基于此理论. 当 ZnO 气体传感器置于空气气氛中, 氧分子很容易吸附在 ZnO 表面并捕获其导带中的自由电子, 形成吸附氧离子 O_2^- ($T < 150\text{ °C}$)、 O^- ($150\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$)、 O^{2-} ($T > 400\text{ °C}$)^[32]. 在此过程中, ZnO 导带中自由电子减少, 形成电子耗尽层, 导致 ZnO 处于高阻态. 而当将 ZnO 气体传感器置于含有环己酮的混合气体气氛中, 环己酮与吸附氧离子发生氧化反应, 释放电子重新回到 ZnO 的导带中, 使得 ZnO 气体传感器电阻降低. 环己酮气体的浓度与传感器电阻变化大小相关, 从而通过传感器电阻变化反映气体含量.

通过实验结果可知, ZnO/Co₃O₄ 复合微结构比 ZnO 气体传感器的响应值有明显的提高, 其原因可以从以下两个方面分析: 首先, Co₃O₄ 可以作为催化剂, 促进环己酮气体分子的氧化^[33]; 另外, ZnO 是 n 型半导体, Co₃O₄ 是 p 型半导体, 当两种不同类型的金属氧化物接触时, 由于主要载流子浓度不同, ZnO 的电子和 Co₃O₄ 的空穴将分别向对方扩散, 直至费米能级达到平衡, 如图 8(a) 所示.

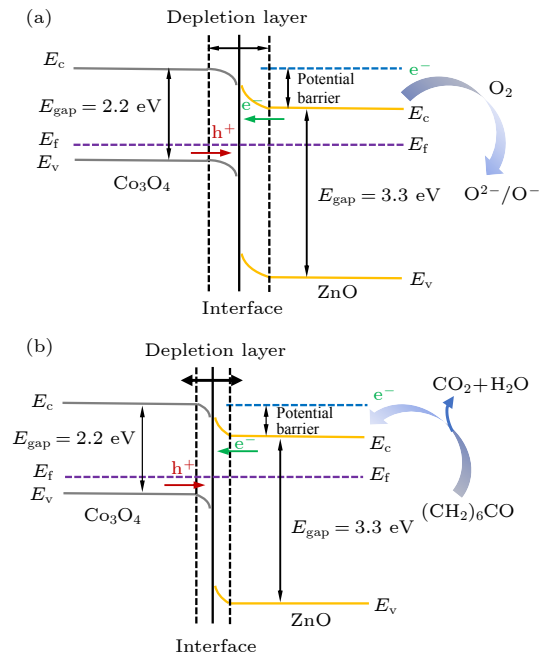


图 8 ZnO/Co₃O₄ 复合微结构在 (a) 空气中和 (b) 环己酮气体中的能带示意图

Fig. 8. The energy band diagrams of ZnO/Co₃O₄ composite microstructures (a) in air and (b) in cyclohexanone.

电子和空穴发生复合,从而在接触界面形成空间电荷区,增加颗粒间的势垒高度,使得复合材料的初始电阻值进一步升高,而高的初始电阻值有利于提高传感器对还原性气体的响应^[34].如图8(b)所示,当传感器暴露于含有环己酮气体的气氛中时,环己酮气体分子与敏感材料表面的吸附氧离子发生反应,释放电子到其导带,从而使得耗尽层变窄,接触势垒高度降低,传感器的阻值较 ZnO 进一步降低,因而提升其响应值.此外,Co₃O₄含量过多反而会导致响应下降,可能是由于Co₃O₄与ZnO对还原性气体的检测机理正好相反,有一定抵消作用;Co₃O₄含量过多会覆盖ZnO表面的活性位点,妨碍环己酮与ZnO表面的反应和电子转移过程,从而导致响应值的下降^[35].

4 结 论

本文采用溶剂热法成功合成了MOF衍生ZnO和ZnO/Co₃O₄复合微结构,利用SEM, XRD和EDS对其微观形貌和晶体结构进行了表征.利用所得材料制备了气体传感器,并对环己酮进行了系统的测试研究.实验结果表明,Zn₁Co_{0.1}传感器的气敏性能最为优异,对体积分数为100 × 10⁻⁶环己酮的响应值可以达到161,是其他气体的8.1—49倍,响应恢复时间分别为30 s和35 s,具有良好的选择性和较快的响应恢复速度.由于MOF衍生ZnO/Co₃O₄复合微结构具有非常多的孔道,有利于气体分子的扩散和吸附,提高传感器的敏感层利用率.并且Co₃O₄的催化氧化作用以及与ZnO之间形成的异质结构可以进一步提升ZnO/Co₃O₄复合微结构气体传感器的气敏性能.

参考文献

- [1] Chen X M, Chen Y, Yuan X 2021 *J. Inorg. Mater.* (in Chinese) [陈小梅, 陈颖, 袁霞 2021 *无机材料学报*]
- [2] Wang Z F 2013 *China Chem. Trade* **5** 127 (in Chinese) [王志峰 2013 *中国化工贸易* **5** 127]
- [3] Li Z 2018 *Chemosensors* **6** 34
- [4] Grazier K M, Swager T M 2013 *Anal. Chem.* **85** 7154
- [5] Ong C N, Sia G L, Chia S E 1991 *J. Anal. Toxicol.* **15** 13

- [6] Deelder R S, Hendricks P J H 1973 *J. Chromatogr. A* **83** 343
- [7] Pijolat C, Pupier C, Sauvan M, Tournier G, Lalauze R 1999 *Sens. Actuators B:Chem.* **59** 195
- [8] Gardon M, Guilemany J M 2013 *J. Mater. Sci:Mater. Electron.* **24** 1410
- [9] Franke M E, Koplin T J, Simon U 2006 *Small* **2** 36
- [10] Liu X, Cheng S T, Liu H, Hu S, Zhang D Q, Ning H S 2012 *Sensors* **12** 9635
- [11] Katoch A, Abideen Z U, Kim J H, Kim S S 2016 *Sens. Actuators B:Chem.* **232** 698
- [12] Yi G C, Wang C, Park W I 2005 *Semicond. Sci. Tech.* **20** S22
- [13] Meng D, Liu D Y, Wang G S, Shen B, San Y B, Si J P, Meng F L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **463** 348
- [14] Zhou T T, Zhang T 2021 *Small Methods* **5** 2100515
- [15] Rothschild A, Komem Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6374
- [16] Koo A, Yoo R, Woo S P, Lee H S, Lee W Y 2019 *Sens. Actuators B: Chem.* **280** 109
- [17] Qi T, Yang X, Sun J 2019 *Sens. Actuators B:Chem.* **283** 93
- [18] Lee C S, Dai Z F, Jeong S Y, Kwak C H, Kim B Y, Kim D H, Jang H W, Park J S, Lee J H 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 7102
- [19] Nie S, Dastan D, Li J, Zhou W D, Wu S S, Zhou Y W, Yin X T 2021 *J. Phys. Chem. Solid* **150** 109864
- [20] Li B, Liu J Y, Liu Q, Chen R R, Zhang H S, Yu J, Song D L, Li J Q, Zhang M L, Wang J 2019 *Appl. Surf. Sci.* **475** 700
- [21] Xiong Y, Liu W D, Qiao X R, Song X J, Wang S C, Zhang X L, Wang X Z, Tian J 2021 *Sens. Actuators B: Chem.* **346** 130486
- [22] Bai S L, Guo J, Xiang X, Luo R X, Li D Q, Chen A F, Liu C C 2017 *Sens. Actuators B: Chem.* **245** 359
- [23] Shingange K, Tshbalala Z P, Nteaeaborwa O M, Motaung D E, Mhlongo G H 2016 *J. Colloid Interf. Sci.* **479** 127
- [24] Yun S, Lee J, Chung J, Lim S 2010 *J. Phys. Chem. Solid* **71** 1724
- [25] Jing H Y, Song X D, Ren S Z, Shi Y T, An Y L, Yang Y, Feng M Q, Ma S B, Hao C 2016 *Electrochim. Acta* **213** 252
- [26] Sakai G, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamzoe N 2001 *Sens. Actuators B* **80** 125
- [27] Suematsu K, Shin Y, Hua Z Q, Yoshida K, Yuasa M, Kida T, Shimanoe K 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5319
- [28] Kida T, Kuroiwa T, Yuasa M, Shimanoe K, Yamazoe N 2008 *Sens. Actuators B:Chem.* **134** 928
- [29] Ahn M W, Park K S, Heo J H, Kim D W, Choi K J, Park J G 2009 *Sens. Actuators B:Chem.* **138** 168
- [30] Scott R W J, Yang S M, Chabanis G, Coombs N, Williams D E, Ozin G A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1468
- [31] Liu L, Li S C, Zhuang J, Wang L Y, Zhang J B, Li H Y, Liu Z, Han Y, Jiang X X, Zhang P 2011 *Sens. Actuators B: Chem.* **155** 728
- [32] Sahay P P, Nath R K 2008 *Sens. Actuators B: Chem.* **133** 222
- [33] Zhou T T, Zhang T, Deng J N, Zhang R, Lou Z, Wang L L 2017 *Sens. Actuators B: Chem.* **242** 369
- [34] Doan T L H, Kim J Y, Lee J H, Nguyen L H T, Dang Y T, Bui K B T, Pham A T T, Mirzaei A, Phan T B, Kim S S 2021 *Sens. Actuators B: Chem.* **348** 130684
- [35] Kim H R, Haensch A, Kim H D, Barsan N, Weimar U, Lee J H 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4456

Preparation of zinc cobalt composite microstructures derived from metal-organic-framework and gas-sensing properties of cyclohexanone^{*}

Sun Yong-Jiao Wang Shi-Zhen Zhang Wen-Lei Wang Wen-Da
Zhang Wen-Dong Hu Jie[†]

(College of Information and Computer, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, China)

(Received 17 November 2021; revised manuscript received 13 January 2022)

Abstract

Metal-organic-framework(MOF)-derived pure ZnO and ZnO/Co₃O₄ composite microstructures with different ratios are prepared by the sol-vothermal method. The crystalline structure, morphology and chemical composition for each of the prepared micro-structures are analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and surface area analyzer respectively. The Gas sensors based on the as-prepared materials are fabricated and their performances of sensing various gases are investigated. The measurement results show that most of the gas sensors exhibit the highest responses to cyclohexanone gas within the test temperature range, and the composite with an appropriate amount of Co₃O₄ can obviously promote the cyclohexanone-sensing property of ZnO microstructure. The response values of ZnO/Co₃O₄ composite microstructures to cyclohexanone first increase and then decrease with Co₃O₄ content increasing. The ZnO/Co₃O₄ composite microstructure sensor with a zinc-to-cobalt ratio of 1:0.1 shows that its value of response to cyclohexanone with a volume fraction of 100×10^{-6} at the optimum working temperature (250 °C) can arrive at 161, which is 6.4 times higher than that of ZnO microstructure under the same condition. Besides, its response and recovery time are 30 s and 35 s, respectively. This excellent detection performance is attributed mainly to the synergy effect between ZnO and Co₃O₄. The work has an important application value in the high-performance detection of cyclohexanone.

Keywords: MOF-derived, ZnO/Co₃O₄, gas sensors, cyclohexanone

PACS: 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.71.20212114

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61904122, 62171308) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 201901D111090).

[†] Corresponding author. E-mail: hujie@tyut.edu.cn