

Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄-Fe₂O₃/石墨烯复合材料的制备及其气敏性能研究

姜 欢 王 红* 曾宪光 林 果 胡 宇 刘小华 郝率君

(四川轻化工大学材料科学与工程学院, 自贡 643000)

摘 要 利用溶剂热法成功制备了 Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄-Fe₂O₃/石墨烯复合材料($x=0.4, 0.6, 0.7$)。通过 X 射线衍射、红外光谱和扫描电镜对复合样品的成分、结构和形貌进行了表征。气敏测试结果表明, 基于 Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃/石墨烯复合材料气敏元件对丙酮展示了最优异的气敏性能, 如: 高的气敏响应值, 低的工作温度和好的选择性。该复合材料在 240℃ 最佳工作温度下对丙酮的气敏响应值可达 27.1。这种气敏增强的原因在于石墨烯的加入增加了材料的比表面积, 以及 Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃ 和石墨烯之间的相互作用。

关键词 石墨烯, Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃, 气敏性能, 复合材料

Preparation and gas sensing property of Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄-Fe₂O₃/GR composite

Jiang Huan Wang Hong Zeng Xianguang Lin Guo Hu Yu Liu Xiaohua Hao Shuaijun

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄-Fe₂O₃/GR composites ($x=0.4, 0.6, 0.7$) were successfully synthesized by a solvothermal method. The composition, structure and morphology of the samples were characterized by XRD, FT-IR and SEM. The results indicated that the sensor based on Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃/GR had the more excellent gas-sensing performances to acetone, such as higher response, lower operating temperature and better selectivity. Its response value could reach 27.1 to 100×10^{-6} acetone at optimal working temperature of 240℃. The enhanced gas sensing properties of sensor based on Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃/GR to acetone could be attributed to the addition of GR increasing of its specific surface area, and the coupling effect between Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃ and graphene.

Key words graphene (GR), Co_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄-Fe₂O₃, gas sensing property, composite

大气环境污染使人们对空气质量问题越发关注, 因此监测环境中有毒有害气体就十分必要^[1-2]。丙酮是一种常见的溶剂, 广泛应用于工业生产和科研实验, 当吸入的丙酮浓度高于 173×10^{-6} 时, 会引发头痛、麻痹等不良症状^[3]。同时, 丙酮也可以用于疾病检测^[4]。因此, 制备对丙酮具有高响应灵敏性、工作温度低的气敏材料具有重要的价值。

金属氧化物气敏传感器具有灵敏度高、制备简单、成本低等优点, 是气体传感器研究领域的热点^[5-8]。AB₂O₄ 尖晶石型铁氧体气敏材料因具有选择性好、化学稳定性优异、制备简单等特点而被广泛研究^[9-11]。Gao 等^[12] 制备出多孔 ZnFe₂O₄ 纳米颗

粒, 其气体传感器对 H₂S 表现出良好的气敏响应和选择性; Zou 等^[13] 采用溶剂热法成功制备出组分可控的介孔 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 纳米微球 ($x=0, 0.33, 0.5, 0.67$), 在 300℃ 时 Ni_{0.33}Co_{0.67}Fe₂O₄ 微球对甲苯的气敏响应值达到 35, 且对甲苯具有较好的选择性。

石墨烯具有优异的电学性质和大比表面积, 使其在气敏材料领域具有巨大的应用潜力^[14-15]。石墨烯的离域 π 键使其具有高电子迁移率^[16-17], 石墨烯的加入能够优化复合材料气敏传感器的灵敏度、选择性、稳定性, 并能有效地降低工作温度^[18-20]。Hu 等^[21] 利用水热法成功制备出还原氧化石墨烯

基金项目: 国家自然科学基金(51272165 和 51672138); 四川省服饰与防护重点实验室资助项目(2015CL07)

作者简介: 姜欢(1992-), 男, 硕士, 主要研究方向为功能材料。

联系人: 王红(1963-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米功能材料。

(rGO)- CdFe_2O_4 复合气敏材料,其气敏测试结果表明,复合材料对丙酮具有优异的气敏响应和较高的选择性,石墨烯的加入极大地提高了复合材料的响应灵敏性。Kumar 等^[22]采用一步溶剂法和煅烧法相结合的方式成功制备出 $\text{rGO-CuFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料,该复合材料在室温条件下检测下限可达 5×10^{-6} 并且对 NH_3 具有较好的选择性,石墨烯的加入显著地增强了复合材料的响应灵敏度、稳定性以及对 NH_3 的选择性。对石墨烯相关气敏材料的研究虽然取得了一定的进展,但还存在选择性不够好、灵敏度不够高等缺点,为此开发新的高气敏性能器件十分重要。到目前为止,对丙酮具有良好气敏性能的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的研究还没有文献报道。

本研究首次通过溶剂热法制备了 Ni 掺杂 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料,并对复合材料的结构、形貌以及气敏性能进行了研究。石墨烯的加入显著地提高了复合材料对有害气体丙酮的气敏响应性,同时明显降低了其工作温度。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

所有药品均为分析纯,国药化学试剂有限公司,主要试剂包括 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、石墨粉(CP)、 KMnO_4 等。

X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型),丹东浩元仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700 型),Thermo Scientific 公司;扫描电子显微镜(SEM, VEGA-3SBU 型),捷克 TESCAN 公司;气敏元件测试系统(WS-60A 型),郑州炜盛电子科技有限公司。

1.2 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的制备

利用改进的 Hummers 法^[21]制备得到氧化石墨烯,并称取 0.1g 氧化石墨烯加入到 40mL 异丙醇中,超声分散 10min;将 2.6mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.25mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物 $[n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Ni}^{2+})=2:1]$ 加入到 35mL 异丙醇中,超声分散 10min 使样品完全溶解,然后将上述两个烧杯中的溶液混合,并加入 20mL 丙三醇,再超声分散 30min,将混合溶液移至反应釜 180°C 反应 12h。然后,将沉淀物用去离子水和无水乙醇多次离心洗涤, 70°C 干燥 12h,最后在 400°C 下煅烧 3h,得到 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯。采

用与上述相同的实验步骤,只是当硝酸钴和硝酸镍的摩尔比为 1:1 时,产物被记为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯,当其摩尔比为 7:3 时,产物被记为 $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯。当不加入石墨烯,硝酸钴和硝酸镍的摩尔比为 2:1 时制备的样品,被记为 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

1.3 气敏测试

本实验采用气敏测试仪对复合材料的气体敏感性能进行测试,采用旁热式工艺制作气敏器件。首先,将样品分散于适量松油醇和乙基纤维素调制的粘合剂中研磨均匀,均匀涂覆在陶瓷管壁并于烘箱中干燥。然后将 Ni-Cr 合金电阻丝装入陶瓷管中作为加热元件,焊接在传感器基座上,并插入气敏测试仪的电路板中置于测试仪器上老化。

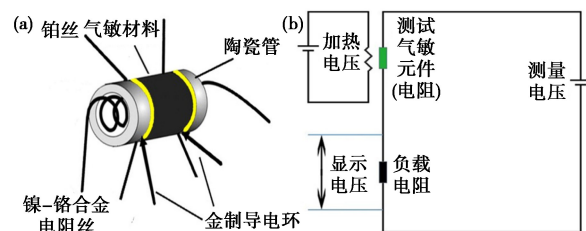


图1 气敏元件示意图(a)与测试原理图(b)

采用静态配齐法测试复合材料的气敏性能。根据测试温度调整测试电压,分别测试不同温度下样品对各种气体的气敏响应值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图2为 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的 XRD 谱图。由图可知,所制备的样品在 2θ 为 30.3° 、 35.7° 、 43.4° 、 57.4° 、 63.0° 处产生了明显的衍射峰,分别对应尖晶石结构的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面,与 PDF 标准卡片(JCPDS card 97-024-6894)中尖晶石的峰位相吻合,证明合成的产物中存

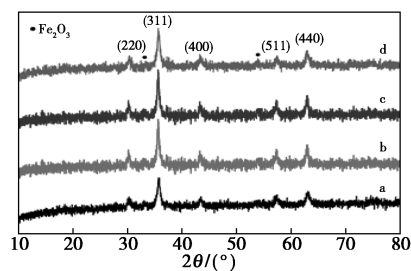


图2 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的 XRD 谱图
(a: $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b: $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯;
c: $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯;
d: $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯)

在 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。在 2θ 为 33.2° 、 54.1° 处存在较弱的衍射峰,分别归属于 Fe_2O_3 的 (104)、(116) 晶面,与 PDF 标准卡片(JCPDS card 97-016-1286)中所示的峰位相吻合,表明样品中含有 Fe_2O_3 。此外,复合样品 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 中没有观察到明显的石墨烯的特征峰,这可能是由于石墨烯的含量较低,且其衍射强度弱导致的^[23-24]。

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 的 FT-IR 谱图。

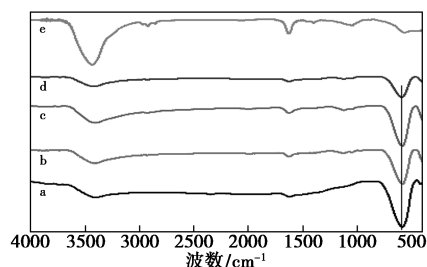


图 3 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 的 FT-IR 谱图

(a: $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b: $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$;

c: $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$;

d: $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$; e: RGO)

由图可知, 3420cm^{-1} 处为样品中吸附水分子的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰; 590cm^{-1} 处为尖晶石结构中 $\text{Fe}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1624cm^{-1} 处为石墨烯 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1120cm^{-1} 处为烷氧基 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,在复合样品中可以观察到这些峰的存在,表明复合样品中存在石墨烯。同时,与 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 590cm^{-1} 处的特征吸收峰相比, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 的特征峰都出现了向低波数漂移的现象,表明 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和石墨烯之间有电子相互作用,结合 XRD 结果可知, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 复合材料被成功合成。

2.3 EDX 分析

$\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 复合材料的 EDX 结果见图 4。由图可知,样品中含有 Fe、Co、Ni、C 和 O 这 5 种元素,且所有元素分布较为均匀,结合以上分析可知,本次实验成功制备出了 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 复合材料。

2.4 SEM 分析

图 5 为 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 和 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 的 SEM 图。由图可

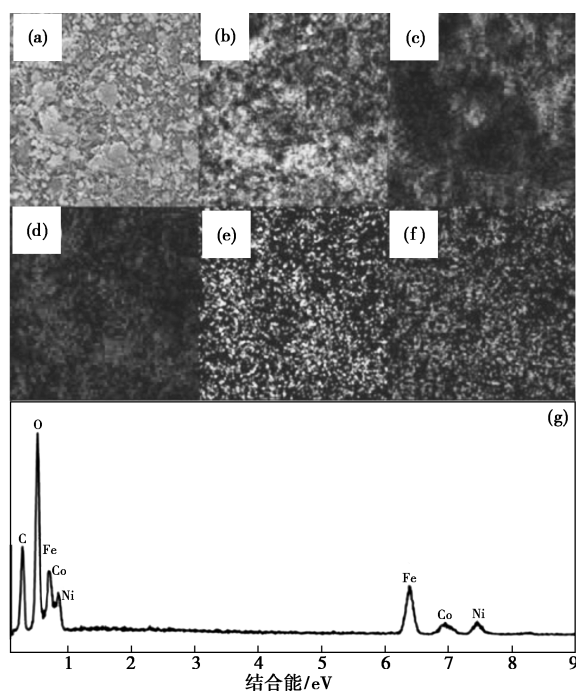


图 4 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 元素

分布情况图(a—f)及 EDX 谱图(g)

[(a)原始图;(b)C;(c)Co;(d)Ni;(e)Fe;(f)O]

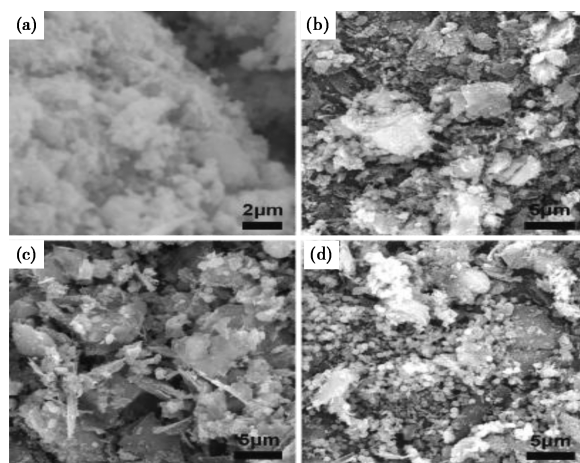


图 5 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a)、 $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ (b)、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ (c) 和 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ (d) 的 SEM 图

知, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由细小的颗粒组成,粒径约为 300nm 左右。而在 $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 和 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 的 SEM 图中可明显观察到片层状结构石墨烯,并且其片层上大量生长着细小颗粒,分散性明显变好。这是由于 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒生长在石墨烯片层上;同时,由于石墨烯大的比表面积,提高了 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 复合材料的分散性^[25]。

2.5 气敏测试结果分析

工作温度是衡量材料气敏性能的一个重要指标。基于不同 Co 与 Ni 摩尔比所合成复合材料的气敏传感器在丙酮浓度为 100×10^{-6} 时,各传感的气敏响应值随测试温度的变化曲线见图 6。由图可知,当测试温度低于 240°C 时,基于 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的气敏传感器的气敏响应值随温度的升高而增大;当温度高于 240°C 时,其气敏响应值随温度的升高而减小,由此可知传感器的最佳工作温度为 240°C 。但 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏传感器在 280°C 时,其响应值仍未达到最佳值,这说明石墨烯的加入能显著地降低气敏材料的最佳工作温度。在整个测试范围内,4 个样品中基于 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合样品的气敏元件在 240°C 时对 100×10^{-6} 丙酮的气敏响应值最大,为 27.1。通过对比 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合样品与 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的测试结果可知,石墨烯的加入能有效地提高复合材料的气敏响应性能并降低其最佳工作温度。

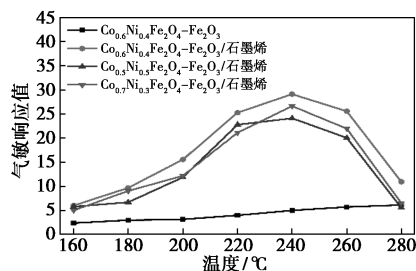


图6 4种传感的气敏响应值随测试温度的变化曲线图

进一步考察在 240°C 时,基于 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯 ($x = 0.4, 0.6, 0.7$) 复合材料的气敏元件,丙酮浓度对 4 种气敏元件气敏响应值的影响,结果见图 7。

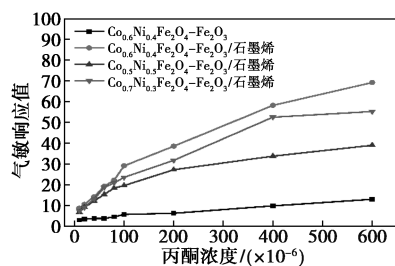


图7 丙酮浓度对 4 种气敏元件气敏响应值的影响

由图可见,随着丙酮浓度的增加,4 种气敏元件的气敏响应值也相应增加。在相同丙酮测试浓度条件下,基于 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的气敏传感器的响应值最大,且当丙酮浓度为 10×10^{-6}

时, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的气敏响应值为 7.72,具备监测低浓度丙酮的应用潜力,具有非常实际的应用价值。结果表明石墨烯的添加能有效地提高复合材料对丙酮的气敏响应值,适当的 Co^{2+} 与 Ni^{2+} 摩尔比也是所合成 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料气敏性能增强的关键。

在 240°C 时,考察基于 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯 ($x = 0.4, 0.6, 0.7$) 复合材料的气敏元件,在浓度分别为 100×10^{-6} 的丙酮、甲苯、甲醇、甲醛和乙醇气氛下的气敏响应值,结果见图 8。由图可见,4 种气敏元件对丙酮的气敏响应值明显高于其他气体的响应值,并且 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯基气敏元件的响应值最高,这说明 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯对丙酮具有较好的选择性,有望应用于监测丙酮。

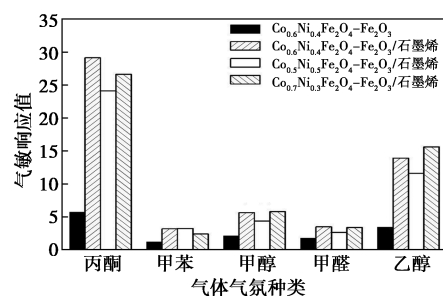


图8 不同气体气氛对 4 种气敏元件气敏响应值的影响

2.6 气敏测试机理分析

综上所述,石墨烯的加入能有效地提高 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯的气敏性能。其气敏反应机制为表面电阻控制型,即半导体气敏器件表面接触被测气体前后电阻的变化^[26]。当气敏元件在空气中时,氧分子将被吸附在 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯气敏元件表面,并从 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的导带获得电子,形成吸附性氧负离子 (O_2^- 、 O^- 、 O^{2-}),使得 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料气敏元件的电阻增大。

当丙酮气体分子被引入时,吸附性氧负离子与丙酮气体分子发生氧化还原反应,释放出电子,使其重新回到复合材料的导带,使得气敏元件的电阻值减小。

在所有样品中,基于 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的气敏元件具有最好的气敏性能:一方面,响应灵敏度高、工作温度低,选择性好。其原因可能是,石墨烯的加入能有效地增大复合材料的比表面积,从而增加气敏反应活性位点,使更多的

氧气在基于 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯气敏元件的表面被吸附和电离^[27],从而提升了载流子的传输效率^[28]。另一方面,石墨烯片层结构的高电子迁移率有利于接受电子,使得 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯载流子在气敏反应过程中具有更高的迁移速率^[28-29], $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和石墨烯之间的协同作用能够有效地增强其气敏传感性能,因而 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料对丙酮展现出优异的气敏性能。

3 结论

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯,并利用溶剂热法成功制备出不同 Co-Ni 摩尔比的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料($x=0.4, 0.6, 0.7$)和纯样品 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。气敏测试结果表明, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的气敏性能最好,在 240°C 最佳工作温度下对 100×10^{-6} 丙酮的气敏响应值最高为 27.1,当丙酮浓度为 10×10^{-6} 时, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的气敏响应值为 7.72,具有检测低浓度丙酮的应用价值, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料对丙酮表现出最好的选择性。同时,石墨烯的加入能有效地提高复合材料的气敏性能并降低其工作温度,综上所述, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料对丙酮具有优异的气敏性能,具有极大的实际应用价值。

参考文献

- [1] Patil V L, Vanalakar S A, Patil P S, et al. Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO_2 gas sensor via SILAR technique[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239: 1185-1193.
- [2] Drobek M, Kim J H, Bechelany M, et al. MOF-based membrane encapsulated ZnO nanowires for enhanced gas sensor selectivity[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(13): 8323-8328.
- [3] Lin Y, Ji H, Shen Z, et al. Enhanced acetone sensing properties of Co_3O_4 nanosheets with highly exposed (111) planes[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27(2): 2086-2095.
- [4] Righettoni M, Tricoli A, Pratsinis S E. Non-invasive medical diagnostic by breath analysis: acetone detection[J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 2011, 65(1): 105-105.
- [5] Shendage S S, Patil V L, Vanalakar S A, et al. Sensitive and selective NO_2 gas sensor based on WO_3 nanoplates[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 426-433.
- [6] Kim T H, Yoon J W, Kang Y C, et al. A strategy for ultrasensitive and selective detection of methylamine using p-type Cr_2O_3 : morphological design of sensing materials, control of charge carrier concentrations, and configurational tuning of Au catalysts[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 1049-1057.
- [7] Xu J M, Cheng J P. The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 753-768.
- [8] Šutka A, Gross K A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 95-105.
- [9] Dong C, Liu X, Xiao X, et al. Monodisperse ZnFe_2O_4 nanospheres synthesized by a nonaqueous route for a highly selective low-ppm-level toluene gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239: 1231-1236.
- [10] Yang X L, Zhang S F, Yu Q, et al. Solvothermal synthesis of porous CuFe_2O_4 nanospheres for high performance acetone sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 270: 538-544.
- [11] Wu J T, Gao D G, Sun T, et al. Highly selective gas sensing properties of partially inversed spinel zinc ferrite towards H_2S [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 235: 258-262.
- [12] Gao X, Sun Y, Zhu C L, et al. Highly sensitive and selective H_2S sensor based on porous ZnFe_2O_4 nanosheets[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 246: 662-672.
- [13] Zou Y Z, Wang H, Lai X Y, et al. Controlled synthesis and enhanced toluene-sensing properties of mesoporous $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanostructured microspheres with tunable composite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 280: 227-234.
- [14] Ye Z, Tai H, Xie T, et al. Room temperature formaldehyde sensor with enhanced performance based on reduced graphene oxide/titanium dioxide[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 149-156.
- [15] Toda K, Furue R, Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 878: 43-53.
- [16] Liu J, Li S, Zhang B, et al. Flower-like In_2O_3 modified by reduced graphene oxide sheets serving as a highly sensitive gas sensor for trace NO_2 detection[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 206-213.
- [17] Smith A T, Lachance A M, Sun L Y, et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites [J]. *Nano Materials Science*, 2019, 1: 31-47.
- [18] Abideen Z U, Kim J H, Mirzaei A, et al. Sensing behavior to ppm-level gases and synergistic sensing mechanism in metal-functionalized rGO-loaded ZnO nanofibers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255(2): 1884-1896.

(下转第 88 页)