

Co₃O₄/NiO复合材料的制备及其气敏研究

武 琦

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年12月23日; 录用日期: 2026年1月20日; 发布日期: 2026年1月29日

摘 要

本文通过两步水热法合成了Co₃O₄/NiO复合材料,对制得的复合材料进行了SEM、TEM、XRD和XPS表征,并进行了详细的气敏测试,结果表明,Co₃O₄/NiO复合材料在200℃最佳工作温度下对100 ppm三乙胺气体有着良好的响应。

关键词

Co₃O₄, NiO, 三乙胺, 气敏

Preparation and Gas Sensing Study of Co₃O₄/NiO Composites

Qi Wu

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: December 23, 2025; accepted: January 20, 2026; published: January 29, 2026

Abstract

In this paper, Co₃O₄/NiO composites were synthesized via a two-step hydrothermal method. The prepared composites were characterized by SEM, TEM, XRD, and XPS. Detailed gas sensitivity tests were carried out, and the results indicated that the Co₃O₄/NiO composites exhibited a favorable response toward 100 ppm triethylamine gas at an optimal operating temperature of 200°C.

Keywords

Co₃O₄, NiO, Triethylamine, Gas Sensing



1. 引言

随着经济和科技的迅猛发展, 现代生活方式正变得日益便捷高效。然而, 在享受技术进步带来的种种便利的同时, 社会公众对于周边环境安全与个人健康的关注也攀升至前所未有的高度[1]。在众多潜在威胁中, 有毒有害气体——尤其是三乙胺(TEA)这类广泛存在于工业生产与日常环境中的化学物质——正悄然侵蚀着人们的身体健康。三乙胺常见于腐烂海产品、某些防腐剂、催化剂及有机合成过程中, 若长期暴露于含该物质的环境中, 会引发呼吸道刺激、神经系统损伤甚至更严重的慢性中毒, 对工作人员和普通居民的健康构成持续威胁。从维护公共环境安全和保障人类健康的角度出发, 发展高效、精准的有毒气体监测技术已成为一项紧迫任务[2]。及早发现并持续追踪这类危险化学品, 不仅有助于预防健康风险, 也能为环境治理与工业生产安全提供关键数据支持。在这一背景下, 精确、灵敏的气体传感技术的研究与应用, 展现出巨大的社会价值与经济效益: 它既能提升工业安全水平、优化生产过程控制, 也能助力营造更健康、可持续的居住与工作环境。

目前, 科学家们正致力于开发基于半导体材料的高性能气体传感器, 这类器件因具备响应快、灵敏度高、易于集成等优势而备受关注[3]。尤其是针对三乙胺等挥发性有机化合物的检测需求, 研究具备高选择性、高稳定性和低检测限的传感器显得尤为迫切。工业生产中广泛使用的有机溶剂、化工原料及其衍生物, 常在作业环境中释放有毒气体, 若无有效监测手段, 长期接触可能导致工作人员出现慢性中毒乃至危及生命的职业健康问题。因此, 推动气体传感技术向更高精度、更强功能方向发展, 不仅是为了满足即时监测与预警的需求, 更是为了实现对潜在风险的前瞻性防控[4]。在此背景下, 开发能够准确、实时检测环境中三乙胺浓度的高性能气体传感器, 对于保障人员健康、提升环境安全管理水平具有明确的必要性与紧迫性。该项研究不仅关乎技术突破与产业应用, 更直接关系到如何通过科技手段构建更安全、更健康的社会生活环境, 真正做到防患于未然, 其重要意义不言而喻[5][6]。

2. 实验部分

2.1. 材料

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、聚乙二醇($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$)、草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素, 以上药品均购自 Aladdin 化学品有限公司, 使用时未经过进一步纯化。

2.2. 材料合成

图 1 为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料的合成示意图。在本工作中, 将 0.316g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.084 g 草酸钠溶于 12 ml 去离子水和 20 ml 乙二醇的混合溶液中, 加入 3 ml 的聚乙二醇, 混合搅拌 15 分钟后转移至 40 ml 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 密封后放入烘箱中, 于 180°C 加热 12 小时。通过离心收集得到绿色前驱体, 用乙醇多次洗涤并离心, 在 60°C 下干燥 6 小时。将前驱体在空气中 400°C 煅烧 2 小时后得到氧化镍粉末。

将 0.238g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 15 ml 去离子水和 15 ml 乙二醇的混合溶液中, 搅拌 10 min 后加入 0.45 g 上述 NiO 粉末, 再加入 0.45 g 尿素, 并超声 30 min, 后转移至 40 毫升聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 密封后放入烘箱中, 于 120°C 加热 6 小时, 用乙醇和去离子水多次洗涤并离心, 在 60°C 下干燥 6 小

时, 将产物在空气中 350℃煅烧 2 小时后得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料。

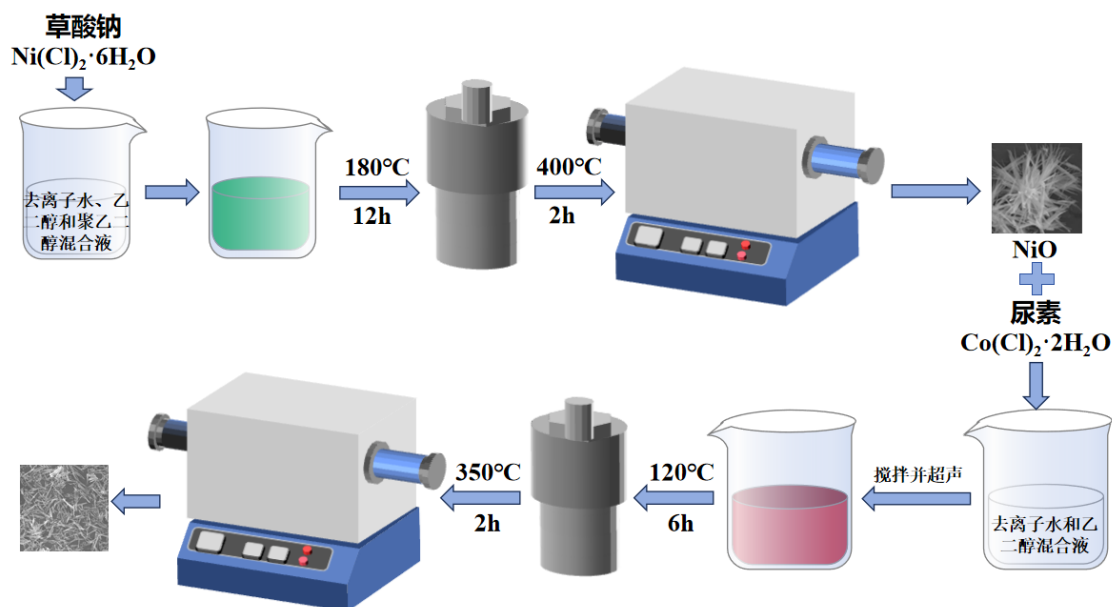


Figure 1. Schematic illustration of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composite synthesis

图 1. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料合成示意图

2.3. 表征

利用扫描电子显微镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)和透射电子显微镜(TEI Tecnai F20), 对样品的微观结构进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, Hitachi)对样品的化学组成进行表征, 并用 X 射线光电子能谱(XPS, VG Scientific ESCALAB250)研究样品的结合能。

2.4. 气敏测试

本研究采用动态测试系统, 在模拟大气环境(温度 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $25\% \pm 5\%$)下, 对传感器的气敏性能进行动态测试。测试所用背景气体为人工合成空气($80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$)。传感器在空气中的电阻值记为 R_a , 在目标气体中的电阻值记为 R_g 。气体灵敏度 S 根据气体性质定义: 对于氧化性气体, $S = R_a/R_g$; 对于还原性气体, $S = R_g/R_a$ 。响应时间和恢复时间分别定义为电阻值变化达到总变化量 90%所需的时间。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形态分析

图 2(a)展示了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料的 XRD 图谱, 样品的特征衍射峰与 NiO 标准卡(PDF: -#65-2901)很好的匹配, 且能观察到样品多出来一些特征峰与 Co_3O_4 标准卡(PDF: -#9-418)一致, 此外, 无明显杂峰出现, 说明无其他杂质。图 2(b)~(d)分别展示了 $\text{Ni}2p$ 、 $\text{O}1s$ 和 $\text{Co}2p$ 的 XPS 结合能。如图 2(b)所示, 853.9 eV 和 871.4 eV 的结合能对应 Ni^{3+} ; 855.8 eV 和 873.09 eV 的结合能对应 Ni^{2+} ; 如图 2(c)所示, 529.7 eV 来源于样品的晶格氧, 531.1 eV 来源于样品的氧空位, 533.2 eV 来源于样品的化学吸附氧。如图 2(d)所示, 779.4 eV 和 794.6 eV 的结合能对应 Co^0 ; 787.7 eV 和 795.9 eV 的结合能对应 Co^{3+} ; 785 eV 和 798 eV 的结合能对应 Co^{2+} 。

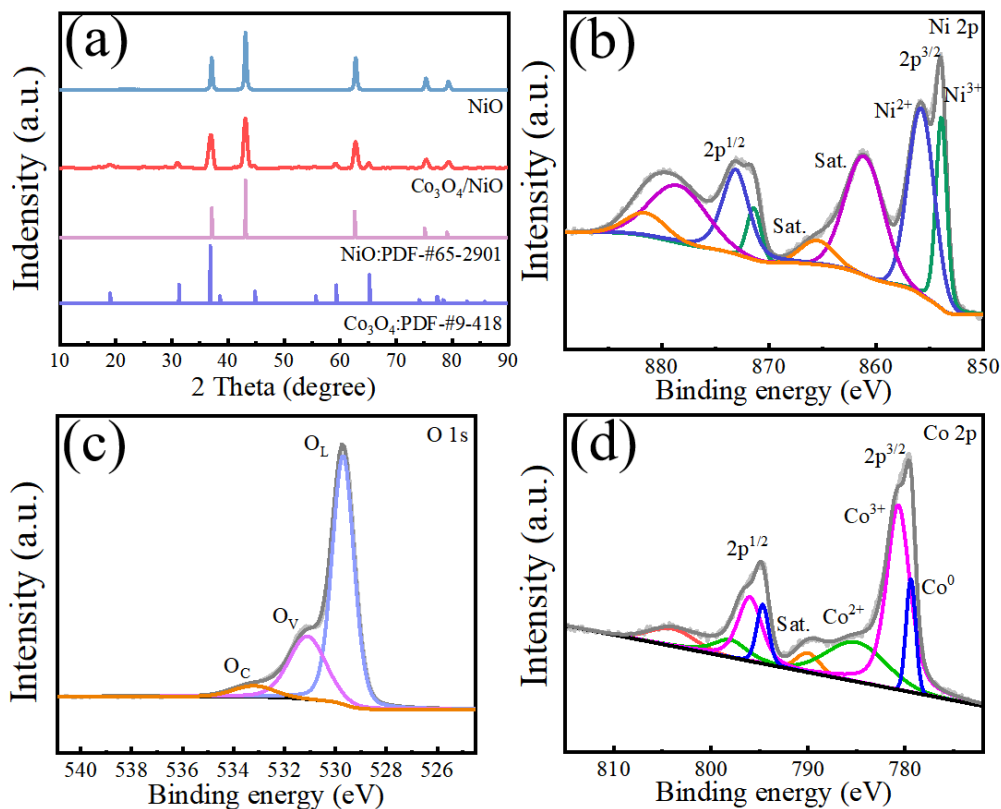


Figure 2. (a) XRD patterns of Co₃O₄/NiO composite, XPS spectra of Co₃O₄/NiO composite; (b) Ni2p, (c) O1s, (d) Co2p

图 2. (a) Co₃O₄/NiO 复合材料的 XRD 图谱。Co₃O₄/NiO 复合材料的 XPS: (b) Ni2p; (c) O1s; (d) Co2p

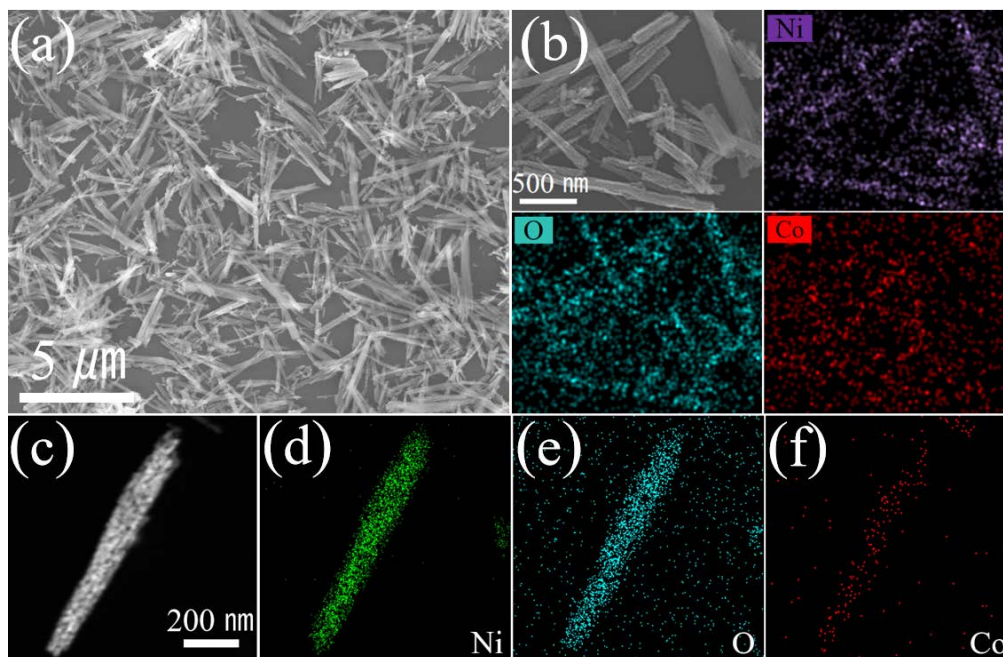


Figure 3. SEM and TEM images of Co₃O₄/NiO composite

图 3. Co₃O₄/NiO 复合材料的扫描和透射图像

图 3(a)展示了材料的扫描图像, 图 3(b)展示扫描下的元素分布图像, 从图中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料为纳米线结构, 长度约为 $1\ \mu\text{m}$, 并能看出钴镍元素均匀分布在材料表面。图 3(c)~(d)为复合材料的透射图像, 可以看出, 对于单根样品钴元素仍均匀分布在氧化镍表面。

3.2. 气敏结果

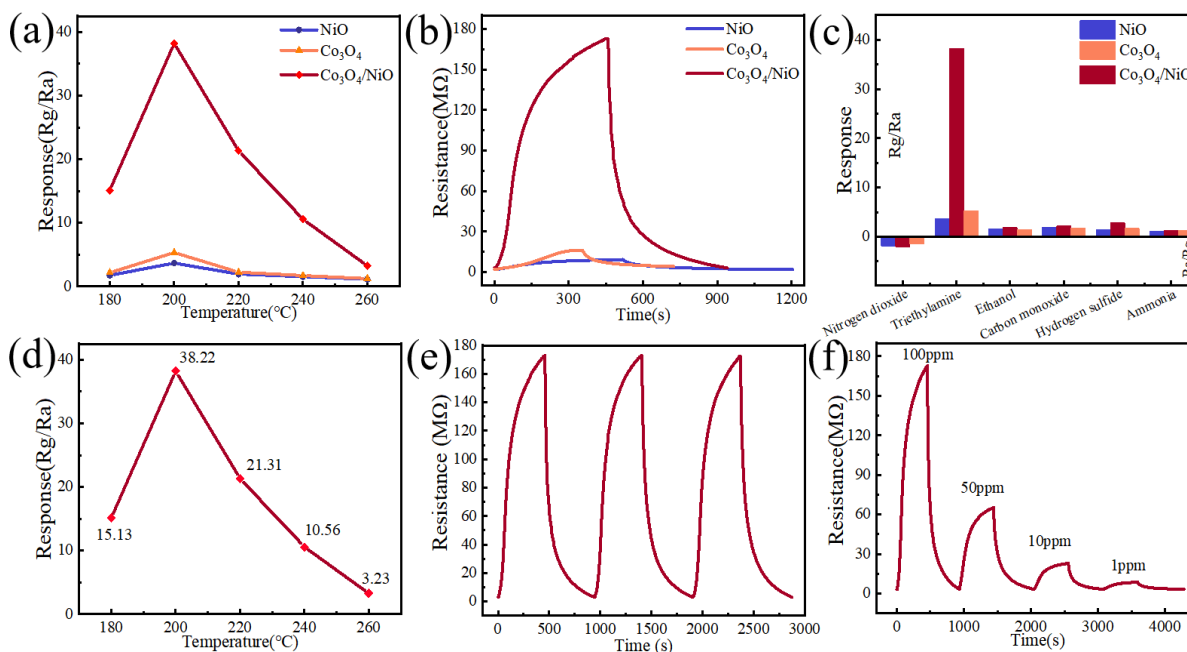


Figure 4. (a) Response values of NiO, Co_3O_4 , and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to 100 ppm triethylamine at different temperatures; (b) Single response-recovery curves of NiO, Co_3O_4 , and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to 100 ppm triethylamine at 200°C; (c) Response values of NiO, Co_3O_4 , and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to different gases at 200°C; (d) Response values of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to 100 ppm triethylamine at different temperatures; (e) Response-recovery curve of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to 100 ppm triethylamine at 200°C; (f) Response-recovery curves of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ composites to different concentrations of triethylamine at 200°C

图 4. (a) NiO 、 Co_3O_4 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料对 100 ppm 三乙胺在不同温度下的响应值; (b) NiO 、 Co_3O_4 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下对 100 ppm 三乙胺单次响应恢复曲线; (c) NiO 、 Co_3O_4 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下对不同气体的响应值; (d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料对 100 ppm 三乙胺在不同温度下的响应值; (e) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下对 100 ppm 三乙胺响应恢复曲线; (f) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下对不同浓度三乙胺响应恢复曲线

图 4(a)展示了纯 NiO 、 Co_3O_4 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料对 100 ppm 三乙胺的最佳工作温度曲线。随着工作温度升高, 材料的响应值均呈现先增长后衰减的趋势, 并在 200°C 达到峰值, 说明材料的最佳工作温度为 200°C。在图 4(b)所示的单次响应恢复曲线中, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下表现出更高的响应值与更快的响应恢复速度, 可以看出其气敏性能与单一 NiO 和单一的 Co_3O_4 相比得到了显著提升。图 4(c)展示了 NiO 、 Co_3O_4 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料在 200°C 下对 100 ppm NO_2 、三乙胺、 CO 、 H_2 、乙醇和 H_2S 气体的响应对比, 结果表明, 复合材料对三乙胺响应与纯物质相比有较大提高, 而对其他气体的响应几乎可以忽略不计。图 4(d)展示了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料对 100 ppm 三乙胺的最佳工作温度曲线。图 4(e)是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料的循环稳定性测试, 该复合材料经过三次连续的气体吸附-脱附循环后, 响应恢复曲线几乎完全一致, 说明材料具有良好的可重复性。图 4(f)展示了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料对不同浓度(1、10、50、100 ppm)三乙胺气体响应恢复曲线, 三乙胺浓度越高, 传感器的响应越大, 理论检测极限为 0.38 ppm。

3.3. 气体传感机理

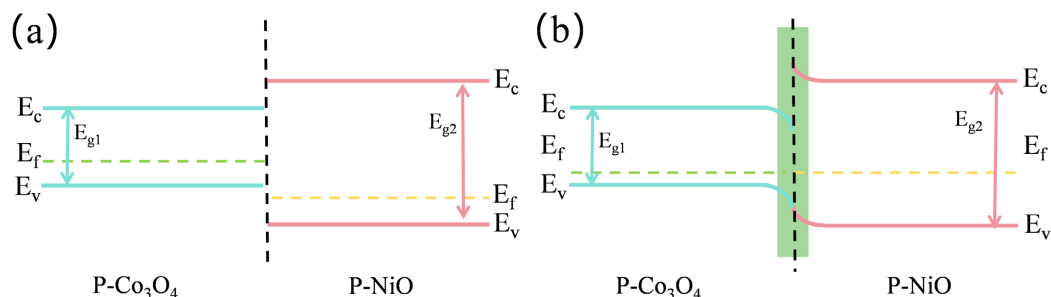


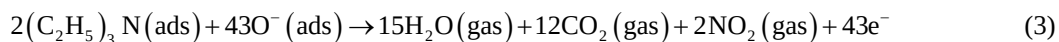
Figure 5. Energy band diagram before and after contact

图 5. 能带接触前后示意图

Co_3O_4 与 NiO 属于典型的 p 型半导体[7], 其禁带宽度分别为 2.17 eV 和 3.91 eV, 二者接触前如图 5(a) 所示。二者复合后对三乙胺气体的敏感响应, 其核心机理源于两种 p 型半导体构建的异质结及其协同效应。当两者复合时, 在界面处形成 p-p 型异质结, 由于功函数差异导致能带弯曲并产生内建电场, 如图 5(b) 所示。该电场能显著促进载流子的分离与迁移, 为高效的气体表面反应奠定了电荷动力学基础。在空气氛围中, 材料表面优先吸附氧气并捕获半导体中的电子, 形成化学吸附氧物种(O_2^- , O^-), 这使得材料空穴浓度升高、电阻降低。当接触到强电子给体三乙胺时, 其分子会与预吸附的活性氧发生催化氧化反应, 反应过程中释放的电子重新注入半导体导带, 中和了主导载流子空穴, 从而导致复合材料电阻显著上升, 形成可检测的信号[8]。

性能的显著提升得益于多层面的协同作用: 一方面, Co_3O_4 中丰富的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原对极具催化活性, 能高效活化氧气分子, 持续提供反应所需的活性氧; 另一方面, NiO 表面的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 位点对三乙胺分子具有较强的特异性吸附与催化分解能力。这种双金属催化体系有效降低了整个氧化反应的能垒[9]。此外, 复合材料通常具备更大的比表面积和丰富的介孔结构, 增加了气体吸附与扩散的通道。同时, 三乙胺较高的能级与复合材料的能带结构匹配良好, 加之金属阳离子表面的酸性位点与三乙胺碱性氨基之间的特异性相互作用, 共同保障了其对目标气体的高选择性与高灵敏度。因此, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料通过异质结优化电荷传输、双金属中心协同催化以及微观结构增强吸附, 实现了对三乙胺气体的高性能传感。

该气敏机理可以表述为:



4. 结论

本文采用两步水热法合成了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 复合材料, 通过 SEM、TEM、XRD、XPS 等技术, 分析了材料的结构和组成, 证明了材料的成功合成。该复合材料在 200℃ 下对三乙胺的响应为 38.22 倍, 复合材料的异质结结构与双金属催化活性共同优化了这一过程, 为反应提供了更多的活性位点, 明显高于纯氧化镍对三乙胺的响应。

参考文献

- [1] Zhang, J., Zhang, K., Liu, S., Liang, X. and Zhang, M. (2023) Reasonable Construction of 2D Porous $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$

- Nanosheets for Efficient Detection of Xylene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **377**, Article 133002. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133002>
- [2] Chu, J., Pan, J., Wang, Q., Yang, A., Song, S., Yuan, H., *et al.* (2023) Research Progress and Prospects on Gas-Sensitive Mechanisms of Semiconductor Sensors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 12668-12683. <https://doi.org/10.1039/d3cp00030c>
 - [3] Zhao, J., Wang, X., Wang, X., Li, Y., Yang, X., Li, G., *et al.* (2018) Ultrathin Porous Nanosheet-Assembled Hollow Cobalt Nickel Oxide Microspheres with Optimized Compositions for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**, 1886-1893. <https://doi.org/10.1039/c8qi00333e>
 - [4] Wang, F., Du, J., Zhou, H., Chang, N., Kang, J., Wang, X., *et al.* (2022) Controllable Growth of Flower-Like Hierarchical CoNiO₂ Nanoflakes Anchored on Nitinol Fiber Substrate with Good Selectivity for Highly Efficient Solid-Phase Micro-extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. *Analytica Chimica Acta*, **1192**, Article 339371. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339371>
 - [5] Ragavi, T., Vangari, G.A., Bharathi, P., Harish, S., Krishnamohan, M. and Navaneethan, M. (2025) Ultra-Sensitivity and Stable Detection of H₂S Based on Gd Doped Nio: The Synergy of Increased Surface-Adsorbed Oxygen and a Pseudo-Heterojunction Effect. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 118688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118688>
 - [6] Jahromi, H.S. and Behzad, M. (2018) Construction of 0, 1, 2 and 3 Dimensional SnO₂ Nanostructures Decorated by Nio Nanopetals: Structures, Growth and Gas-Sensing Properties. *Materials Chemistry and Physics*, **207**, 489-498. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.088>
 - [7] Yadav, J., Bhardwaj, L. and Singh, J.P. (2024) Magnetic Field-Augmented Photoelectrochemical Water Splitting in Co₃O₄ and NiO Nanorod Arrays. *Materials Today Energy*, **45**, Article 101682. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101682>
 - [8] Wang, X., Lu, J., Han, W., Yang, J., Jiang, B., Sun, Y., *et al.* (2021) Co-PBA MOF-Derived Hierarchical Hollow Co₃O₄@nio Microcubes Functionalized with Pt for Superior H₂S Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **342**, Article 130028. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130028>
 - [9] Zhu, Y., Yang, Z., Chi, M., Li, M., Wang, C. and Lu, X. (2018) Synthesis of Hierarchical Co₃O₄@NiO Core-Shell Nanotubes with a Synergistic Catalytic Activity for Peroxidase Mimicking and Colorimetric Detection of Dopamine. *Talanta*, **181**, 431-439. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.019>