

# 氧氫氧化鈷在一氧化碳感測技術上之研究

## Study in Carbon Monoxide Sensor by Application of CoOOH Material

吳仁彰、蔡東剛、孫益陸、葉君棣

Ren-Jang Wu, Tung-kang Tsai, Yih-Lu Sun, Chuin-tih Yeh

本研究以硝酸鈷為前驅物，氫氧化鈉為沉澱劑，空氣為氧化劑，採用沉澱-氧化法搭配水熱程序製備不同氧化態的氧化鈷 ( $\text{CoO}_x$ ) 系列產物。更進一步地將所合成的氧氫氧化鈷 CoOOH 應用在金屬氧化物半導體式的 CO 氣體感測器上當感測材料。製備 CoOOH 當半導體式一氧化碳 (CO) 氣體感測器的感測材料，其對 CO 的靈敏度以 80 °C 為最高 ( $S = 5.6$ )。和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比較，CoOOH 有較佳的靈敏度，且可偵測的最低濃度約為 1 ppm。CoOOH 有著不錯的 CO 選擇性 ( $S_{\text{Co}}/S_{\text{H}_2} \sim 4$ ) 及良好的線性 ( $R^2 = 0.9903$ )，而且不易受到其他干擾性的氣體影響。與文獻上之其它金屬氧化物相比較，CoOOH 有著較低的操作溫度 (~80 °C)。

Different oxidation type of  $\text{CoO}_x$  were prepared from the precursor of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  solution through a precipitation with NaOH and oxidation by air. Furthermore, the prepared samples were applied for sensing materials of semiconductor type CO sensors. In this study, the optimum working temperature of CO detection was about 80 °C ( $S = 5.6$ ). At low temperature, CoOOH exhibits better sensitivity than  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and can decrease the detection limit of CO to 1 ppm. CoOOH has a high selectivity of CO relative to  $\text{H}_2$  ( $S_{\text{Co}}/S_{\text{H}_2} \sim 4$ ) and good linearity ( $R^2 = 0.9903$ ) for CO concentration range from 1 to 1000 ppm. The optimum working temperature (~80 °C) of CoOOH is lower than some semiconductor oxide on reviews.

### 一、前言

由於有限的居住環境，部分家庭將熱水器安裝於前、後陽台或室內，且因宵小橫行並將陽台裝設防盜窗，形成一密閉空間，致常因熱水器燃燒不完

全產生一氧化碳 (CO) 及室內通風不良的狀況下，導致台灣近年來發生室內人員中毒死亡的悲劇。

一氧化碳是一種無色、無味的可燃性有毒氣體，由於一氧化碳與血液中血紅素的結合能力是氧氣的 240 倍<sup>(1)</sup>，因此當一氧化碳進入血液系統後，

會大量地取代氧氣而與血紅素結合<sup>(2)</sup>，抑制到血液中氧氣的輸送，而導致頭痛、耳鳴、嘔吐、血壓降低等不同程度的症狀。如果一氧化碳中毒程度嚴重但未達到致命的程度，則患者在康復過程中可能會頭昏眼花、喪失記憶或引起視覺或精神上的障礙症狀，若嚴重的損傷到腦部則不能完全康復。暴露於一氧化碳的影響<sup>(3-5)</sup> 如表 1 所示。由於有關一氧化碳中毒事件常時有所聞。有鑑於此，發展能夠準確地分析、偵測環境中一氧化碳濃度的感測器是相當重要的。

有幾種不同類型的 CO 氣體感測器，分別為觸媒燃燒式、光學式、電化學式、固態電解質式及半導體式，表 2 簡單比較了個別的工作原理及其優、缺點。

有關金屬氧化物半導體型 CO 氣體感測器的文獻，2000 年日本 Yamazoe 等人<sup>(6)</sup> 以含浸法的方式在氧化銦 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 中加入 0.5 wt% Co 和 0.04 wt% Au 所製作的 CO sensor，最佳偵測溫度為 250 °C，1000 ppm 時的靈敏度 ( $R_{\text{Air}}/R_{\text{CO}}$ ) 為 165，選擇性 ( $S_{\text{CO}}/S_{\text{H}_2}$ ) 為 35，主要偵測濃度範圍為 1000–2000 ppm，靈敏度、選擇性都不錯，唯一的缺點就是偵測溫度太高。2001 年工研院材料所蔡嬪嬪博士 *et al.*<sup>(7)</sup> 用微機電 (microelectro-mechanical system, MEMS) 的技術製作出消耗功率低 (5–10 mW)、體積小及不用加熱電路的 CO 感測器，最大的優點是偵測溫度為 65 °C，但是缺點為靈敏度低 ( $R_{\text{Air}}/R_{\text{CO}} \sim 1.9$ )，選擇性會受乙醇和氫氣的干擾，乙醇的靈敏度為 CO 的兩倍多。使用的金屬氧化物為氧化錫

表 1. 空氣中 CO 濃度對人體的影響<sup>(3-5)</sup>。

空氣中一氧化碳含量	暴露時間	產生的症狀
50 ppm	1.5–4 小時	工作效率減低
100 ppm	2–3 小時	輕微頭痛
400 ppm	2–3 小時	頭痛、不適
800 ppm	45 分鐘	頭暈、反胃、抽筋
	2 小時	失去知覺
1600 ppm	20 分鐘	頭痛、暈旋
	2 小時	死亡
3200 ppm	5–10 分鐘	頭痛暈旋、嘔吐
	30 分鐘	死亡
6400 ppm	1–2 分鐘	頭痛、暈旋
	10–15 分鐘	死亡
12800 ppm	1–3 分鐘	死亡

( $\text{SnO}_2$ )，並加入鈀 (Pd) 當作催化劑。2002 年大陸南京大學忻新泉等人<sup>(8)</sup> 用固態 (solid-state) 粉末研磨的方式，合成出 3–15 nm 氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 的奈米粒子，搭配傳統網印的方法所製作出的 CO 感測器，偵測溫度為 125 °C，靈敏度為 38，缺點為選擇性差，氫氣和 CO 的靈敏度差不多，乙醇的靈敏度為 CO 的兩倍。2003 年南韓 Park *et al.*<sup>(9)</sup> 利用溶膠–凝膠法 (sol-gel) 製備出氧化鋅 ( $\text{ZnO}$ ) 微粒，所製造出來的 CO 感測器，最佳偵測溫度為 350 °C，在 CO 濃度為 250 ppm 時，靈敏度約為 7.8，缺點為偵測溫度高。

而本研究團隊利用高溫熱解法 (thermal decomposition) 製備出  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>(10)</sup>，所製造出來的 CO

表 2. 不同類型氣體感測器的比較。

氣體感測器類型	利用效應	偵測原理	優點	缺點
觸媒燃燒型	氧化反應	溫度	輸出訊號與濃度呈線性 受溫度、溼度影響小	選擇性差 易被污染而老化
光學感測型	光線吸收	吸收度	可在室溫下操作 選擇性佳	儀器價格昂貴 體積龐大
固態電解質型	電極反應	電壓	選擇性佳 可測量較低濃度之氣體	操作溫度高 (300–800 °C)
電化學型	電極反應	電流或電壓	可在室溫下操作 應答時間短	價格稍高 選擇性差
金屬氧化物半導體型	氣體吸附	電阻	元件製作簡易 耐熱性和耐蝕性佳 易與微機電技術結合	選擇性差

感測器，最佳偵測溫度為 80 °C，比上述幾種材料來得低，靈敏度為 3.8，但缺點為選擇性不佳，易受到氫氣的干擾。而本篇論文製作出的 CoOOH 材料有著不錯的 CO 選擇性 ( $S_{CO}/S_{H_2} \sim 4$ )，不易受到其他干擾性的氣體影響，應該是很有潛力的商用感測器材料。

## 二、實驗部份

### 1. 氧化鈷感測材料製備

本研究以硝酸鈷 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液為起始物料，加入氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 溶液，產生  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉澱。在加入氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 溶液過程中，紅色的硝酸鈷溶液會漸漸變成深藍色溶液，此時溶液中的鈷離子會形成深藍色沉澱。



沉澱物被稱為  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 。但隨著氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 溶液不斷的加入， $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  上的  $\text{NO}_3^-$  會被  $\text{OH}^-$  所取代而形成薔薇色的  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  沉澱。



在攪拌的過程中， $\text{Co}(\text{OH})_2$  會與空氣中的氧反應，將鈷從 +2 價慢慢氧化成 +3 價，沉澱顏色轉變為棕色的  $\text{CoOOH}$ 。綜合實驗的結果<sup>(1)</sup>，將  $\text{CoO}_x$  樣品的合成步驟以圖 1 表示。

### 2. 感測材料層的製備

本實驗使用網印法 (screen-printing) 來生成感測材料層，在使用網印法之前，我們必須先將感測材料的粉末調製成糊狀 (paste) 以方便網印，以下為其製備方法：

1. 取適量的甘油滴入三滾筒機中滾動，潤滑其表面。
2. 取 4–5 g 的感測材料粉末 ( $\text{CoOOH}$ )，倒入三滾筒機中攪拌。
3. 取 1 mL 的 TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = 65 g : 8 g : 27 g) 溶液，滴入三滾筒機中攪拌 30

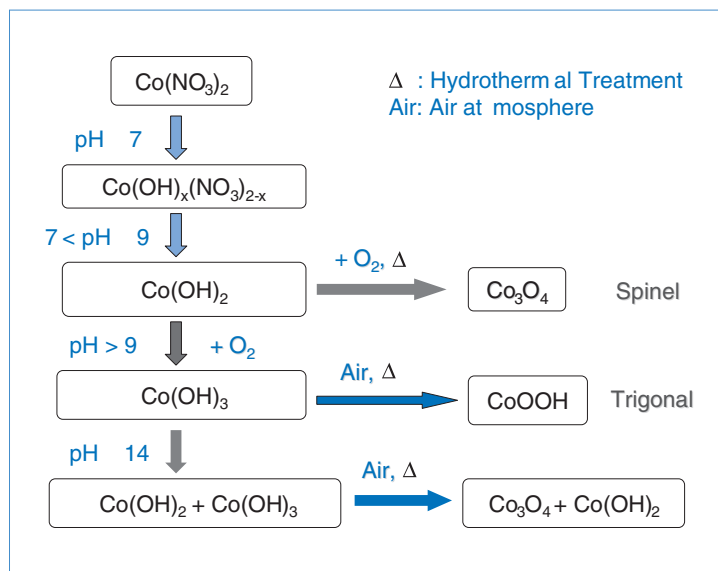


圖 1.  $\text{CoO}_x$  樣品的合成步驟。

min，當作粉末的接著劑 (binder)。

4. 取出調製好的糊狀感測材料以便網印時使用。

### 3. CO 感測電極的製作

接下來用調好的感測材料製作感測電極，製備方式如下：

1. 在氧化鋁基板的正反面用網印法印上金電極。
2. 接著在正面網印上感測材料層，背面印上  $\text{RuO}_2$  膠 (控制溫度)，再加熱除去多餘的有機溶劑。
3. 如圖 2 所示，用接線機在金電極接上寬度 5 mm 之白金導線，
4. 將感測用的電極接到感測頭上。

### 4. CO 感測器的氣體測試

將製作好的感測頭接在感測基座上，以電腦來記錄電阻值的變化。待基座放置穩定後，藉由調整不同加熱電壓，達到不同的量測溫度。在加熱期間，持續通入混合空氣，其流量為 100 mL/min，氣體流量是以質量流量器來作控制，當達到所需量測的溫度時，先持續一段時間等待電阻值穩定後，再將要測試的氣體 ( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NO}_2$ ) 與混合空氣配製成所需之濃度，經由混合槽充分混合後通入測試槽內，觀察材料電阻值之變化。圖 2 為氣體測試實驗裝置圖。

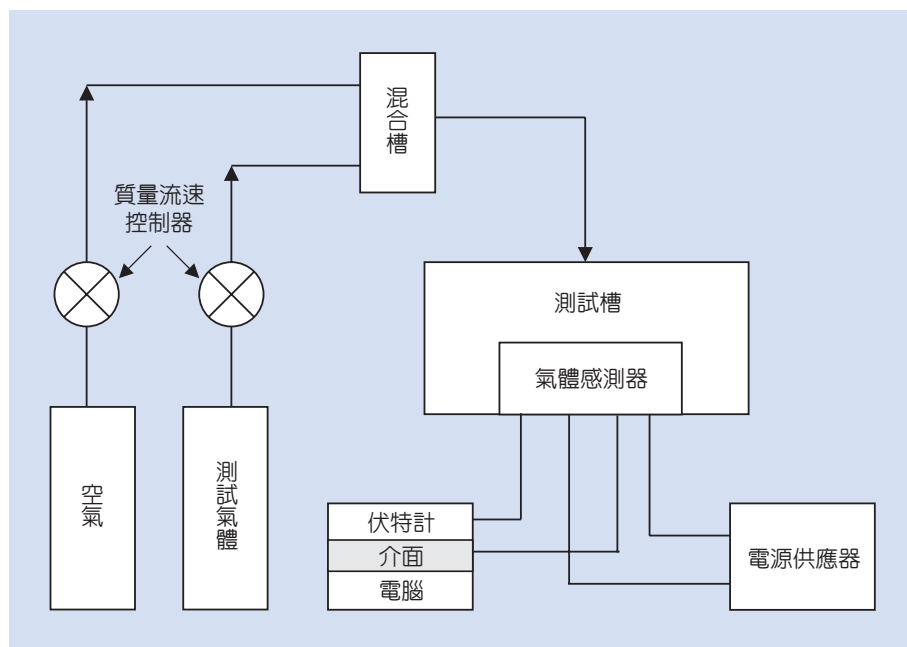


圖 2.  
氣體測試實驗裝置圖。

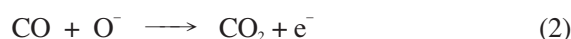
### 三、結果與討論

#### 1. CoOOH 材料的 CO 感測測試

本研究將 CoOOH 材料應用在 SCS 感測器上，對 CO 進行感測測試。圖 3 為在 80 °C 時，通入 1000 ppm CO 的  $mV$  值圖。在通入空氣時， $mV$  值會上升，稱為  $mV_{Air}$ ，在通入 CO 後，CoOOH 材料的  $mV$  值會從基線 (baseline、 $mV_{Air}$ ) 開始往下降，然後趨近於一平衡值 ( $mV_{CO}$ )，當周圍之還原性氣體 CO 消失，把通入的氣體改為空氣時，訊號會上升回至  $mV_{Air}$ ，我們把  $mV_{CO}$  和  $mV_{Air}$  值代入 (1) 式，可得到靈敏度  $S = 5.6$ 。

$$S = \frac{R_{Gas}}{R_{Air}} = \frac{V_{Air}(V_s - V_{Gas})}{V_{Gas}(V_s - V_{Air})} \quad (1)$$

根據上面的實驗結果，當  $mV$  值越小時，其電阻值會變大，推測在通入 CO 時，因為 CO 會和 CoOOH 表面吸附的氧負離子  $O^-$  反應形成  $CO_2$  (如 (2) 式所示)，而把  $O^-$  上的電子回饋 (feedback) 到 CoOOH，



使得 CoOOH 材料表面電子空洞密度降低而導致電導度下降，因此電阻值上升，CO 消失後，電阻值之回復主要由兩個機構所主導，首先為反應後產物 ( $CO_2$ ) 之脫附，再來則為空氣中氧分子的再吸附，使得電阻值下降。

#### 2. CoOOH 和 $Co_3O_4$ 對 CO 的靈敏度測試

圖 4 為通入 1000 ppm CO，操作溫度與靈敏度之關係圖。從圖中可看出在 50 °C 時，沒有明顯的訊號產生，靈敏度約為 1，隨著溫度的上升，靈敏

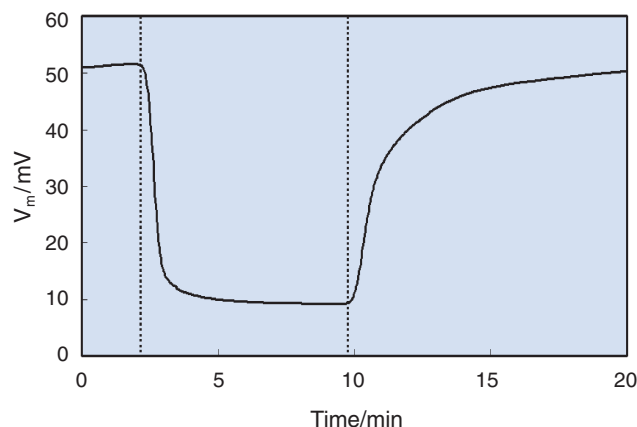


圖 3. CoOOH 材料在 80 °C，對 1000 ppm CO 的感測測試圖。

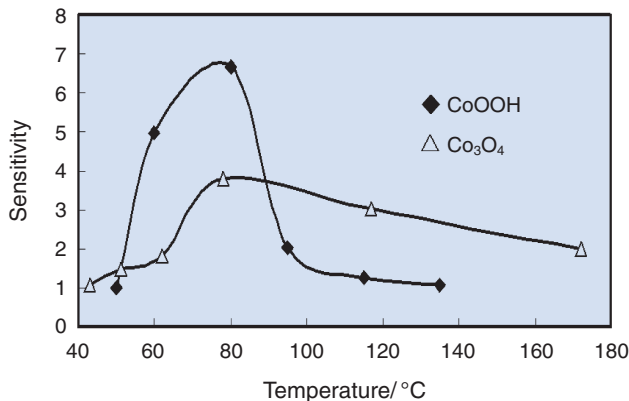


圖 4. CoOOH 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 對 1000 ppm CO 的靈敏度測試。

度呈現大幅度的增加，到 80 °C 時達到一最大值 6.5，溫度在繼續上升後，靈敏度呈現出下降的趨勢，到了約 100 °C，靈敏度已降至約為 2，溫度超過 120 °C 後，其靈敏度接近為 1，無明顯的訊號產生。推測可能的原因是吸附為一放熱反應，對通入 CO 後之吸附而言，溫度高於某一個臨界點後，愈不利於反應之進行，因而只有在某一適當溫度才有最佳之靈敏度，因此可知 CoOOH 材料最佳的操作溫度約為 80 °C，是一種適合在低溫下操作的感測材料。

圖 4 為 CoOOH 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>(12)</sup> 材料對 CO 的靈敏度測試圖。從圖中發現 CoOOH、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 兩種材料最佳靈敏度皆出現在 80 °C，但 CoOOH 在 60–80 °C 的範圍靈敏度比 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 來得高，推測可能的原因為 CoOOH 材料具有較高的氧化態，所以比 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 能吸附更多的 CO，促進 CO 氧化反應，提高其靈敏度。

### 3. 靈敏度與 CO 濃度之關係

圖 5 為 CoOOH 材料，靈敏度隨 CO 濃度變化的情形，靈敏度  $S$  會隨 CO 濃度的增加而增加。接著，我們嘗試將靈敏度與 CO 濃度皆取對數後作圖 (圖 5)，從圖中可發現，幾乎呈一線性關係， $R^2$  值為 0.99，相當接近於商業用感測器 (0.999) 的標準。

### 4. CoOOH 感測材料層對不同氣體的感測測試

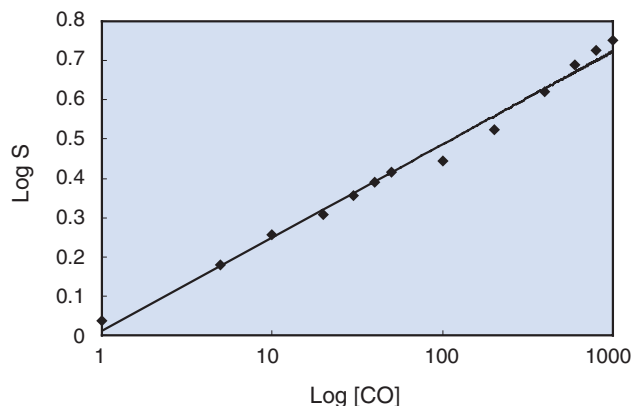


圖 5. Log S 與 Log [CO] 之關係圖

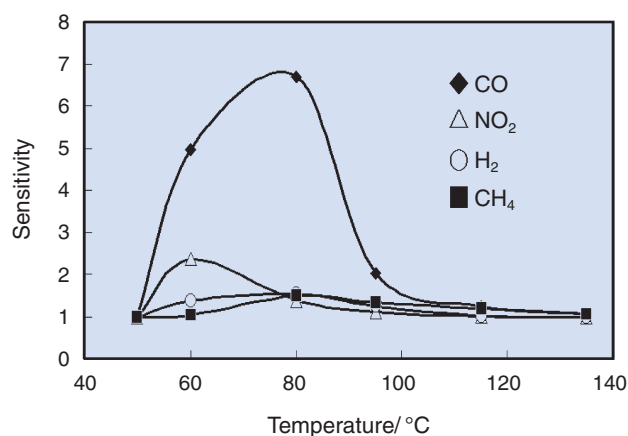


圖 6. CoOOH 材料對 1000 ppm 不同氣體的感測測試圖。

圖 6 為 CoOOH 材料對 1000 ppm 不同干擾性氣體的感測測試圖。從圖中發現，隨著溫度的升高，對 CO 靈敏度會增加。在  $T \sim 80$  °C，對 CO 的靈敏度 ( $S_{10} = 5.6$ ) 最高，超過 80 °C 以後， $S$  即下降。在  $T \sim 60$  °C，對 NO<sub>2</sub> 的靈敏度 ( $S_{10} = 2.3$ ) 最高，超過 60 °C 以後， $S$  下降。對 CH<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 的  $S$  則不高， $S$  皆為 2 以下。從圖中可得知，CoOOH 材料在 80 °C 時，對於其他這三種氣體有很高的選擇性 ( $S_{CO}/S_{H_2} \sim 4$ )，不易受到這三種干擾性氣體所影響，是種相當具有發展潛力的感測材料。

## 四、結論

本研究製備了 CoOOH 當半導體式一氧化碳 (CO) 氣體感測器的感測材料，其對 CO 的靈敏度以

80 °C 為最高 ( $S = 5.6$ )。和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比較， $\text{CoOOH}$  有較佳的靈敏度，且可偵測的最低濃度約為 1 ppm。 $\text{CoOOH}$  有較佳的 CO 選擇性 ( $S_{\text{CO}}/S_{\text{H}_2} \sim 4$ )，不易受到其他干擾性的氣體影響。本研究蒙國科會計畫贊助特別致謝，計畫編號 NSC-93-2113-M-126-012 及 NSC-94-2113-M-126-001。

## 參考文獻

1. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc. (1991).
2. 林敬二, 楊美惠, 楊寶旺, 廖德章, 薛敬和, 化學大辭典, 初版, 高立圖書有限公司 (1993).
3. G. M. Masters, *Introduction to Environmental Engineering and Science*, New Jersey : Prentice Hall (1997).
4. J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, New York: Wiley (1986).
5. 葉欣誠, 環境工程與科學概論, 五南圖書出版股份有限公司 (2000).
6. H. Yamaura, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **65**, 39 (2000).
7. P. P. Tsai, I. C. Chen, and C. J. Ho, *Sensor and Actuator B*, **76**, 380 (2001).
8. F. Li, J. Xu, L. Chen, J. Zhu, Z. Yang, and X. Xin, *Sensors and Actuators B*, **81**, 165 (2002).
9. H. W. Ryu, B. S. Park, S. A. Akbar, W. S. Lee, K. J. Hong, Y. J. Seo, D. C. Shin, J. S. Park, and G. P. Choi, *Sensors and Actuators B*, **96**, 182 (2003).
10. R. J. Wu, C. H. Hu, C. T. Yeh, and P. G. Su, *Sensors and Actuators B*, **96**, 596 (2003).
11. 胡正鴻, 氧化鈷在一氧化碳感測器之應用, 國立清華大學化學研究所碩士論文 (2003).
12. 蔡東剛, 氧氫氧化鈷應用於在一氧化碳感測器, 國立清華大學化學研究所碩士論文 (2004).

- 
- 吳仁彰先生為國立清華大學化學博士，現任靜宜大學應用化學系助理教授。
  - 蔡東剛先生為國立清華大學化學碩士，現任工業技術研究院量測技術發展中心副研究員。
  - 孫益陸先生為國立中興大學化學碩士，現任工業技術研究院量測技術發展中心副研究員。
  - 葉君棣先生為美國卡內基美隆大學化學博士，現任國立清華大學化學系教授。
  - Ren-Jang Wu received his Ph.D. in chemistry at National Tsing Hua University. He is currently an assistant professor in the Department of Applied Chemistry at Providence University.
  - Tung-kang Tsai received his M.S. in chemistry at National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at Center for Measurement Standards, Industrial Technology Research Institute.
  - Yih-Lu Sun received his M.S. in chemistry from National Chung Hsing University. He is currently an associate researcher at Center for Measurement Standards, Industrial Technology Research Institute.
  - Chuin-tih Yeh received his Ph.D. in chemistry from Carnegie-Mellon University, USA. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.