

Fast Monitoring Environmental VOCs by Cataluminescence Sensor of Porous Co_3O_4 Nanorods

Fei Teng*, Mindong Chen*, Guiqing Li, Yechao Hang, Desheng Meng

Jiangsu Key laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring and Pollutant Control,
Clean Energy, Environmental Catalysis and New Materials, School of Environmental Science and Engineering,
Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing
Email: 001880@nuist.edu.cn; oxford20112015@live.com

Received: May 29th, 2011; revised: Jun. 25th, 2011; accepted: Jul. 9th, 2011.

Abstract: The mesoporous Co_3O_4 nanorods with narrow pore size distributions are prepared by a simple hydrothermal method. The samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (ED), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectra and N_2 adsorption. The chemoluminescence and catalytic oxidation properties of CO over Co_3O_4 nanorods are mainly investigated. The results show that the mesoporous Co_3O_4 nanorods show a higher cataluminescence (CTL) intensity of CO oxidation than the bulk one. Due to the high sensitivity, CTL can be used to fast monitor environmental toxic volatile organic chemicals (VOCs).

Keywords: Cataluminescence; Sensor; VOCs

中孔纳米棒催化发光传感器对环境 VOCs 快速监测分析

滕飞*, 陈敏东*, 李贵清, 杭叶超, 孟德生

南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测玉污染控制高新技术研究重点实验室,
大气环境与新能源联合实验室, 南京

Email: 001880@nuist.edu.cn; oxford20112015@live.com

收稿日期: 2011年5月29日; 修回日期: 2011年6月25日; 录用日期: 2011年7月9日

摘要: 采用水热法制备形状均匀的窄分布的中孔 Co_3O_4 纳米棒, 利用扫描电子显微镜、高分辨透射电镜(TEM)和选区电子衍射(ED), X射线衍射(XRD)、X-光电子能谱(XPS)、和 N_2 吸附对其进行表征, 研究了中孔 Co_3O_4 纳米棒的 CO 催化氧化化学发光性能。结果表明, 多孔纳米棒表现出较强的 CO 催化发光(CTL)强度, 催化发光性质可以用于环境挥发性物质(VOCs)快速监测。

关键词: 催化发光; 传感器; VOCs

1. 引言

Co_3O_4 是一种优良的功能材料, 它被广泛的应用于锂离子电池、硬质合金、催化剂、颜料、有色玻璃、陶瓷、固态传感器和太阳能吸收器等方面^[1,2]。因此, 合成品质优良的 Co_3O_4 , 有着重要的应用价值。众所周知, 材料的性能强烈依赖于其结构和形态, 因此, 材料的结构控制引起研究者的很大兴趣。我们以前的研究中^[3-5] 以不同结构钙钛矿催化性能进行了研究, 这些结果表明, 催化剂的结构和形态对其催化性能有显著的影响, 这对我们研究材料的结构和性能之间的构/效关系非常

重要的。研究人员报道了一些一维 Co_3O_4 的结构合成^[6-8], 但是其制备一般都要涉及繁琐的步骤, 而且要求严格的制备参数控制。同时, 目前环境保护要求越来越严格和重要, 设计高灵敏度的传感器对环境有害物质的快速监测和评估, 受到特别关注, 同时也是一项挑战性研究。本研究采用水热法合成纳米 Co_3O_4 纳米棒, 利用扫描电子显微镜(SEM), 能量分散光谱仪(EDS), 透射电镜(TEM)和选区电子衍射(ED), X射线衍射(XRD)和 N_2 吸附对样品进行了表征, 研究了一氧化碳催化发光性能, 设计了高灵敏度的传感器, 用于有害气体监测。

2. 实验部分

2.1. 样品的制备

在实验中,所有的化学试剂均为分析纯,购自北京试剂公司,没有进一步纯化。典型制备步骤如下:将 0.003 mole $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.018 mole $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 5 g of Pluronic P-123 (三嵌段共聚物 (poly (ethylene glycol)-poly (propylene glycol)-poly (ethylene glycol)), $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$, 分子量: 5800, 购自 BASF 公司)溶于 40 mL 去离子水中,转移至 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜,加热至 90°C ,保温 24 h。自然降温至室温后,水洗和醇后, 80°C 干燥 24 h,以 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 500°C ,在马弗炉保温 5 h,得到产品。体相 Co_3O_4 在 700°C 高温下将固态硝酸钴在空气中分解 5 h 以制备,作为对照。

2.2. 表征分析

用日本产的 JSM6400 扫描电子显微镜(SEM)对样品的形态、表面显微结构和成分分布进行测定:加速电压为 15 keV,通电电流为 1.2 nA。利用高分辨率透射电子显微镜(JEOL JEM-4000FX, HRTEM)对样品表面结构进行分析:加速电压为 200 kV;利用超声波将分散剂分散在乙醇中,然后将其沉于附有碳膜的铜网格上。利用 Rigaku D/MAX-RB 型 x 射线粉末衍射仪(XRD)进行晶相表征:入射源为 CuK_α 靶,波长为 0.154 nm,管电压 40 KV,管电流 50 mA,以 $5^\circ/\text{min}$ 速度从 10° 到 70° 进行扫描。氮气吸附等温线在物理吸附分析仪(Nova 2100)上进行:测定前样品在 250°C 下脱气 5 h 以去除表面杂质。表面积、孔分布分别采用 BET 和 BJH 的方法进行计算。表面物种分析在 AXIS-His Kratos XPS 能谱仪上进行:单色 Al K_α radiation (1486.6 eV) 射线为激发源,电压为 40 eV。所有结合能以 C 1s 峰 (284.6 eV)为参照。

2.3. CO 的催化氧化反应

CO 氧化反应在常压固定床中进行。1 mL 的样品装在催化剂床层两端的石英反应器上。运行前,催化剂在空气流下加热到 300°C 脱气 1 h,去除催化剂表面吸收的杂质,然后冷却至室温。以 200 ml/min 流速将含有 1 vol% CO 和 99 vol% 空气的混合气注入到催化床,用气相色谱仪和氢火焰离子化检测器,在线分析。

2.4. 传感器制造

CTL 传感器制备:是由在直径 5 mm 的圆柱形陶瓷加热器上涂覆 0.2 mm 厚催化剂层。通常,0.02 g 催化剂粉末混合于纯乙醇中制成浆糊,涂覆于加热管表面,在 110°C 的烤箱中干燥 24 h;然后在空气中加热到 450°C 放置 1 h 形成涂层。为了准确控制其厚度,至少同样程序重复三次,涂层厚度差异为 $\pm 0.5\%$ 。所获得的传感器安装于直径 12 mm 的石英管内,空气以恒定速率通过石英管,将一定量 CO 气体注入于流动空气中,气流只通过传感器外部,数字温度控制器用来控制传感器的温度。发光强度用微弱生物/化学发光分析仪(北京 BPCL 科技公司)测量,参阅文献[9]。本实验中,采用了 620 nm 波长的光过滤器。测试前,催化传感器在空气中加热到 300°C 保持 0.5 h,以清除表面吸附物。

3. 结果

3.1. 样品结构与物理性质

图 1 给出样品 SEM 图。从图 1(a)中可以看出,获得的样品由纳米棒束构成,纳米棒的直径为 500 nm,长度为几个 μ 。有趣的是,纳米棒由 20 nm 纳米颗粒连接而成(图 1(a))。与此相反,直接热分解获得的样品中没有形成纳米棒,为无规则较大颗粒(图略)。关于纳米棒形成机理目前尚不清楚,研究中。图 2 为中孔 Co_3O_4 纳米棒的 X 射线衍射图,可见样品具有较高的结晶度,对照卡片 JCPDS file No. 43-1003,具有晶格常数 $a_0 = 0.8084$ nm 的尖晶石结构,证实纯相 Co_3O_4 的生成。

图 3 给出纳米棒的 XPS 能谱。结合能计算采用 C1s (284.60 eV)进行校正。Co 2p 能谱出现两个主要峰,分别在 779.81 and 794.75 eV 位置,分别对应 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ ^[10]。在 O_{1s} 的高分辨能谱中,530.01 和 531.11 eV 处峰有两方面来源,其一源于尖晶石结构中 O 物种^[11]。其二源于表面吸附 OH 物种。能谱结果也表明纯相 Co_3O_4 相的形成。

进一步通过 HRTEM 对 Co_3O_4 纳米棒进行表征,正如图 4(a)所示, Co_3O_4 纳米棒尺寸与 SEM 结果一致。图 4(b)给出样品的电子衍射图案,通过衍射环计算,晶面间距分别为 0.46、0.28、0.25、0.15 和 0.14 nm,分别对应于晶体的(111), (220), (311), (422)和(440)

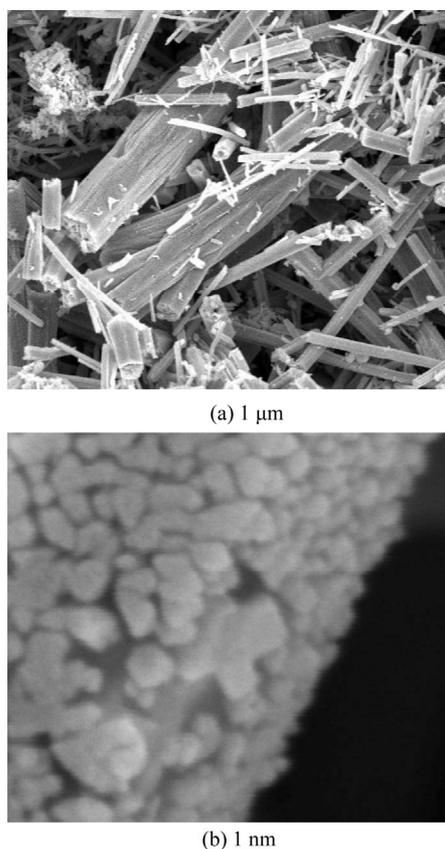


Figure 1. SEM micrographs of the porous Co_3O_4 nanorods at low (a) and high (b) magnifications
图 1. 中孔 Co_3O_4 纳米棒的 SEM 照片

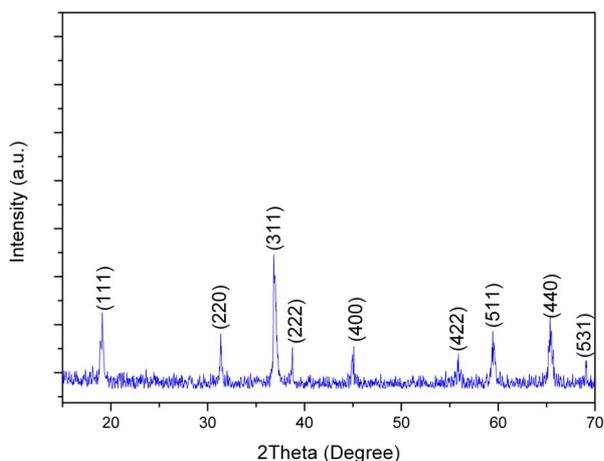


Figure 2. XRD patterns of the mesoporous Co_3O_4 nanorods
图 2. 中孔 Co_3O_4 纳米棒的 XRD 图谱

面^[8]。证明了纳米棒的多晶性质。

低温 N_2 吸附分析了样品结构性质，如图 5 所示。纳米棒呈现典型 IV 型等温吸附线，呈现典型 H1 型脱附滞后环，出现在 0.4~0.7 相对压力处。H1 型滞后

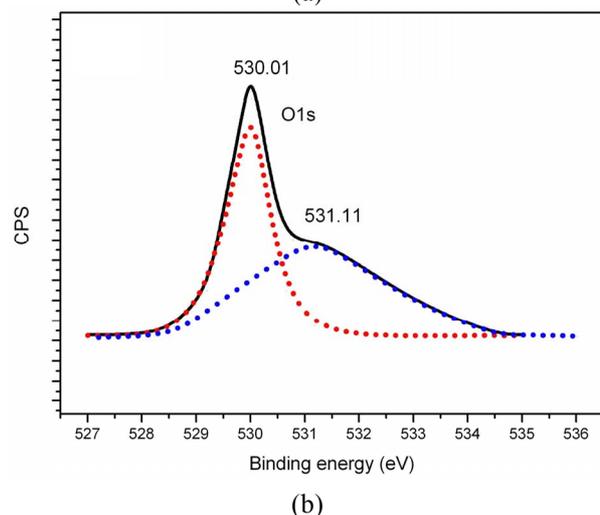
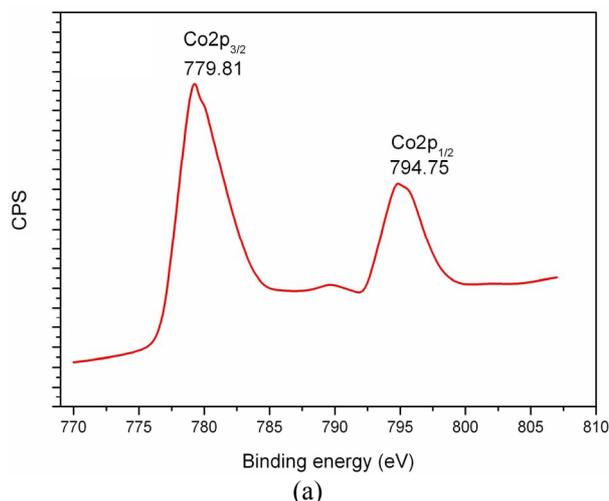


Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy of the porous Co_3O_4 nanorods
图 3. 中孔 Co_3O_4 纳米棒的 XPS 图谱: (a) Co, (b) O

环对应于均匀纳米颗粒堆积排列，预示形成均匀的间隙孔，即：形成窄分布孔^[12]。的确，采用 BJH 法计算，纳米棒形成了单峰分布的孔，孔范围在 2~7 nm 之间，说明孔源于均匀纳米颗粒的紧密堆积排列^[12]。其 BET 面积为 $70.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而体相 Co_3O_4 等温吸附线也呈现典型 IV 型等温吸附线，滞后环出现于 0.8~0.98 相对压力处，典型的 H2 型滞后环，源于不均匀纳米颗粒排列形成类似墨水瓶状孔。具有很宽分布范围，呈现双峰分布，集中于 22 和 35 nm，其 BET 面积为 $20.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2. 样品催化发光性能

Co_3O_4 纳米棒 CO 氧化的催化发光强度随温度变

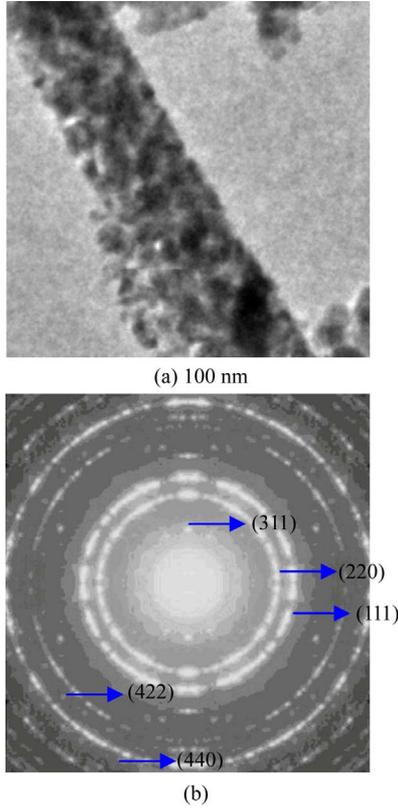


Figure 4. TEM image (a) and ED patterns (b) of the porous Co_3O_4 nanorods

图 4. 中孔 Co_3O_4 纳米棒的 HRTEM 图像

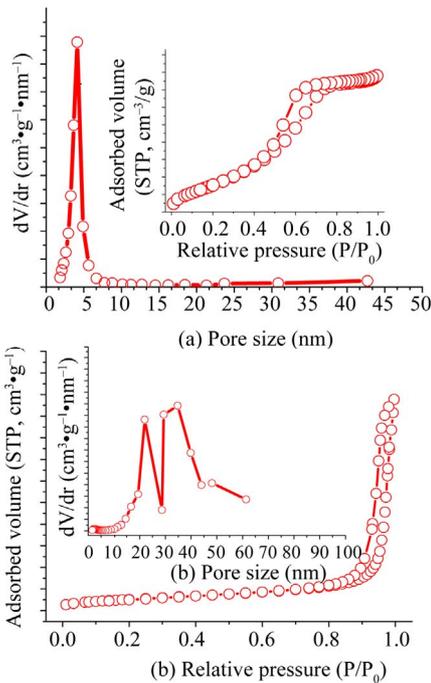


Figure 5. N_2 adsorption isotherms and pore size distributions of the mesoporous nanorods (a,b) and bulk Co_3O_4 (c,d)

图 5. 中孔 Co_3O_4 纳米棒和体相 Co_3O_4 的 N_2 等温吸附与孔分布

化如图 6(a)。当温度从 150°C 提高到 300°C 时, 发光强度从 2.5×10^3 增加到 4.5×10^4 a.u.。很显然, 测试温度对催化发光强度有显著影响。这是因为 CO 的转化率随温度的升高而增大, 在高温下更多的一氧化碳分子被氧化成二氧化碳分子。CO 浓度对 Co_3O_4 纳米棒发光强度(CTL)的影响如图 6b 所示。在 $10\sim 250 \text{ ug mL}^{-1}$ 浓度范围内, 发光强度与 CO 浓度呈良好线性关系, 其相关线性系数为 0.99968。CO 传感器的检测限可以低至 0.5 ug/mL 。

我们研究了纳米棒和体相 Co_3O_4 的发光光谱(图略), 表明纳米棒发光强度明显高于体相 Co_3O_4 , 意味着纳米棒上更多的 CO 分子被氧化为 CO_2 分子。进一步比较了纳米棒和纳米微粒上的 CO 氧化反应活性, 如图 7。CO 完全转化的温度分别为 230°C 和 350°C , 前者具有较高活性, 与其发光强度规律相符合。结合

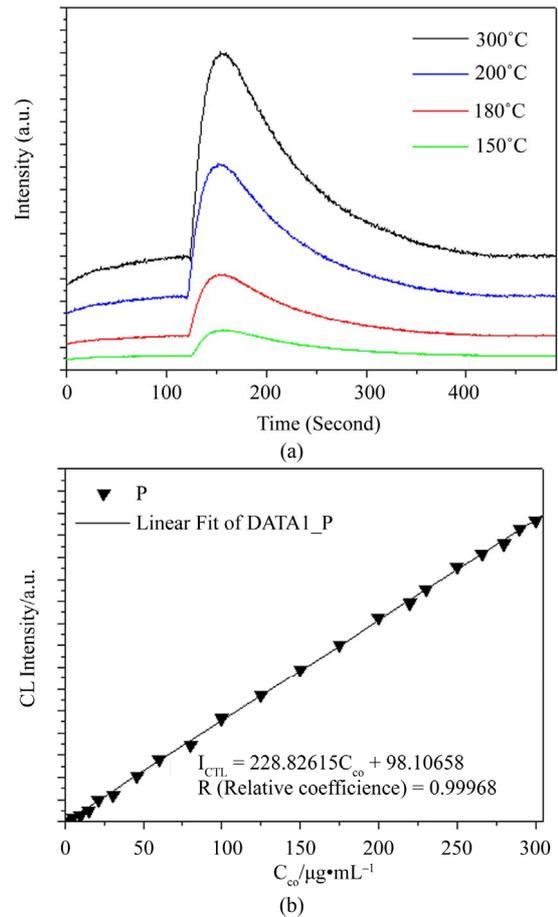


Figure 6. Effect of reaction temperature (a) and CO concentration (b) on cataluminescence properties of CO oxidation over the mesoporous nanorods

图 6. 温度、浓度对中孔 Co_3O_4 纳米棒的发光性能的影响

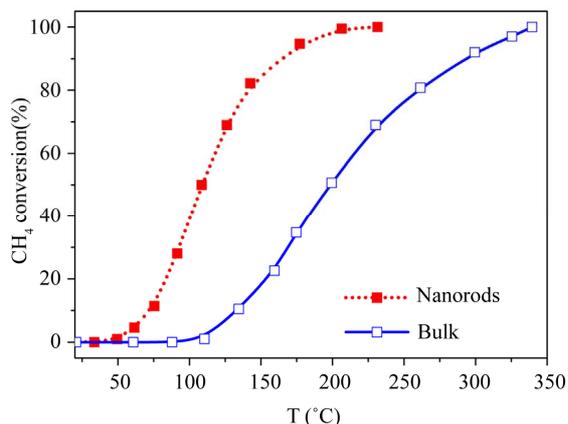


Figure 7. CTL spectra and light-off curves of CO oxidation over mesoporous Co_3O_4 nanorods and bulk Co_3O_4 . Reaction conditions: 1 vol% CO, 99 vol% air

图 7. 中孔 Co_3O_4 纳米棒和体相 Co_3O_4 的 CO 氧化转化曲线

N_2 等温吸附结果, 纳米棒能有更大的反应面积, Co_3O_4 纳米棒的较高活性归因于其有较高的表面积和发达的孔结构, 具有较多活性位和利于气体吸附及气体传质。重要的是, 催化剂活性次序与催化发光强度一致。

4. 讨论

在催化氧化反应中, 放热产生的能量引起分子电子从基态跃迁到激发态, 这种电子跃迁往往伴随着分子振动和转动的变化。电子发射光子从激发态回到基态, 以微弱发光释放。目前, 公认 CO_2 是发光物种^[13,14]。当 CO 分子在催化剂表面氧化释放能量时, 这些能量被 CO_2 分子吸收。 CO_2 分子从基态跳到电子激发态, 当激发态的 CO_2 分子回到基态时, 产生微弱发光现象, 因此, 发光光谱与催化反应密切相关。CO 到 CO_2 的转化, 直接关系到催化剂性质。催化反应越容易进行, 产生的二氧化碳分子越多, 因此, 发光强度越强。

对于催化氧化过程, 在较低转化率下, 氧化反应主要受控于表面反应, 与催化剂活性密切关联。在较高转化率下, 甲烷氧化反应通常涉及表面反应和分子传质^[15], 此时传质过程影响不可忽略, 因为表面反应相对比较快, 表面反应和传质过程之间的平衡可能会受各种因素影响, 如颗粒本身活性, 大小, 孔隙率等。催化剂的比表面积大有利于传质, 有利于更多的气体在固体表面吸附。尤其催化剂发达孔结构, 集中于 4.2 nm 中孔, 非常有利于传质过程。

重要的是, CO 氧化反应活性与其发光强度一致。催化剂的反应活性和发光光谱表示相同的 CO 氧化过

程。化学发光可以作为一个判断催化剂活性的有效手段, 主要因为催化发光光谱可在几分钟内完成测定, 而催化反应往往需要特别长时间。因此, 催化发光光谱模式, 可用于成千上万材料中筛选新的催化剂。我们利用多孔的 Co_3O_4 纳米棒制造了基于 CO_2 发光的传感器, 用于新催化材料的海选, 研究进行中。最重要的是, 较高的响应灵敏度, 有可能可以作为环境有害气体的快速监测, 尤其是能够产生发光物种的物质。其他如甲醛、烃类等环境有害物质, 在催化氧化条件下都有可能产生确有发光性能的 CO_2 物种。同时确定新的发光物种需要做大量工作。相关利用催化发光光谱的进行环境有害物质监测研究, 正在进行中。

5. 结论

中孔分布集中的 Co_3O_4 纳米棒催化剂发达孔结构、比表面高, 非常有利于传质过程, 因此具有较高的催化发光强度与反应活性。较高的催化发光响应灵敏度, 可以作为环境有害气体的快速监测。

6. 致谢

感谢国家自然科学基金(20943004, 21143009)、江苏省第七批六大人才高峰(20100292)、江苏省 333 高层次人才基金资助项目(201100395)。

参考文献 (References)

- [1] T. He, D. Chen, X. Jiao, et al. Surfactant-assisted solvothermal synthesis of Co_3O_4 hollow spheres with oriented-aggregation nanostructures and tunable particle size. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8404-8410.
- [2] B. Liu, H. Zeng. Symmetric and asymmetric ostwald ripening in fabrication of homogeneous core-shell semiconductors. *Small*, 2005, 1(5): 566-571.
- [3] F. Teng, S. Liang, G. Buerger, et al. Catalytic behavior of hydrothermally synthesized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ single-crystal cubes in the oxidation of C and CH_4 . *Journal of Catalysis*, 2007, 250(1): 1-11.
- [4] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, et al. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 206-212.
- [5] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, et al. Effect of phase structure of MnO_2 nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5307-5315.
- [6] B. Lakshmi B, J. Patrisic and R. Martinc. Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(11): 2544-2547.
- [7] Y. K. Liu, G. H. Wang and C. K. Xu. Fabrication of Co_3O_4 nanorods Liu microemulsion. *Chemical Communications*, 2002, 14: 1486-1487.
- [8] W. Zhang, Y. Zhang, G. Dong and Z. Sun. Synthesis and crystal structure of a novel 2D network copper complex constructed through hydrogen bonds linking zigzag chains. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 27: 1791-1794.

- [9] Y. F. Zhu, J. Shi, Z. Zhang, et al. Development of a gas sensor utilizing chemiluminescence on nanosized titanium dioxide. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(1): 120-125.
- [10] M. Oku, Y. Sato. Highly sensitive and fast responding CO sensor based on Co_3O_4 . *Applied Surface Science*, 1992, 55: 37-43.
- [11] V. M. Jimne, A. Ferrnandez, J. P. Espins, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and per-oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, 71: 61-68.
- [12] K. S. W., Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, et al. Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 6031-6036.
- [13] M. Nakagawa, N. Yamashita. Cataluminescence-based gas sensors. *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*, 2005, 3: 93-98.
- [14] X. Wang, N. Na, S. Zhang, et al. Rapid screening of gold catalysts by chemiluminescence-based array imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(19): 6062-6065.
- [15] E. M. Johansson, K. M. J. Danielsson, E. Pocaroba, et al. Catalytic combustion of gasified biomass over hexaaluminate catalysts: influence of palladium loading and ageing. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 182(1): 199-205.