

热处理温度对溶剂热合成 Co_3O_4 纳米片气敏和吸附性能之影响

李晓婷¹ 张乐喜^{*,1,3} 尹 静² 赵立新² 别利剑^{*,1,3}

(¹ 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

(² 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

(³ 天津理工大学天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

摘要: 以 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和六次甲基四胺(HMTA)为起始反应物, 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(P123)为表面活性剂, 在乙二醇(EG)和水混合溶剂中用溶剂热法得到中间产物, 通过煅烧热处理制备了 Co_3O_4 纳米片。利用 XRD、SEM 和 N_2 吸附-脱附等方法进行了样品表征, 研究了不同热处理温度对产物形貌和结晶度的影响, 以及所制备纳米片的气敏性能。根据气敏测试和吸附性能结果, 分析了气敏机理和吸附动力学。结果表明, 热处理温度是影响产物形貌的关键因素, 350 °C 是最佳的热处理温度, 此时得到的纳米片最薄也最均匀。由于产物形貌变化改变了材料的比表面积, 进而影响到产物的气敏性能和吸附性能。总体而言, 纳米片厚度越小, 比表面积越大, 材料的气敏灵敏度和吸附效率越高。

关键词: 三氧化二钴; 纳米片; 溶剂热合成; 气敏性能; 吸附性能

中图分类号: O614.81²; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1739-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.243

Effect of Calcination Temperature on Gas-Sensing and Adsorption Performance of Co_3O_4 Nanosheets from Solvothermal Synthesis

LI Xiao-Ting¹ ZHANG Le-Xi^{*,1,3} YIN Jing² ZHAO Li-Xin² BIE Li-Jian^{*,1,3}

(¹School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(²School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(³Tianjin Key Lab for Photoelectric Materials and Devices, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: Co_3O_4 nanosheets with different thickness were synthesized by calcinating the precursors obtained from solvothermal synthesis using $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and HMTA as reactants, P123 as surfactant, EG and H_2O mixture as solvent. The samples were characterized by XRD, SEM and N_2 adsorption-desorption measurement. Influence of calcination temperature on the morphology and crystallinity was studied; gas-sensing performance of the samples was also measured. The gas-sensing mechanism and the adsorption kinetic were analyzed according to the results of gas sensor tests and the adsorption experiments. Results show that the calcination temperature is a key factor influencing the sample morphology. The best uniform thin nanosheets were obtained at 350 °C, which is selected as the optimum heat treatment temperature. Different heat treatment temperatures result in the change of specific surface area, hereafter the gas sensing and adsorption performance. In general, the smaller the nanosheets thickness, the bigger the specific surface area, the higher the gas sensing response and the adsorption efficiency.

Keywords: cobaltous oxide; nanosheets; solvothermal synthesis; gas sensing; adsorption

收稿日期: 2016-02-18。收修稿日期: 2016-08-11。

国家自然科学基金(No.21271139, 21401139)和天津市应用基础及前沿技术研究计划(No.15JCQNJC02900)资助。

*通信联系人。E-mail: ljbie@pku.org.cn; lxzhang@tjut.edu.cn; 会员登记号: S06N9553M1406。

二维纳米结构如纳米片、纳米带和薄膜等因具有大的比表面积且具有纳米结构的优异性能得到广泛研究^[1-4],过渡金属氧化物因其具有特殊的结构和应用也引起众多研究者关注^[5-7]。四氧化三钴(Co_3O_4)是一种过渡金属氧化物,属于 p 型半导体。近年来纳米结构 Co_3O_4 在催化、气敏传感器、电容器、吸附和锂电池等展示了广阔应用前景^[8-12]。目前合成 Co_3O_4 纳米结构的方法有多种,潘超利用静电纺丝技术合成 Co_3O_4 分级材料^[13];Younis 等用电化学沉积的方法制备出了介孔 Co_3O_4 纳米片^[14],产物具有很好的电阻开关性能,电阻率稳定且能达到 200 次循环;Yuan 等用水热法制备出了 Co_3O_4 纳米片,与还原性石墨烯氧化物复合表现出很好的电容器性能^[15];Wang 等用水热法制备出了超薄六边形 Co_3O_4 纳米片,可用做锂电池材料^[16];Zhang 等用两步合成法,通过水热反应后退火处理合成了多孔的纳米片,发现产物对丙酮在低温下有良好的气敏性能^[17]。目前, Co_3O_4 纳米片的合成已取得诸多进展,将 Co_3O_4 纳米片用于检测乙醇、丙酮等常见的挥发性有机物也有相关报道,然而基于半导体金属氧化物气敏器件分析用途广泛但有毒有害的四甲基乙二胺(TMEDA)蒸气尚未见报道。一般说来,二维纳米材料的厚度直接影响到其纳米尺寸依赖的性能。2015 年,Zhang 等发现 SnO_2 纳米片花球对乙醇的灵敏度随着片厚度减小而增加^[18],但目前 Co_3O_4 纳米片尺寸和厚度依赖的气敏性能研究并未见报道。此外,作为一种多功能材料,研究者大多关注 Co_3O_4 纳米结构的磁性、催化、电池等性能,对其吸附性能研究较少^[19]。可见,控制性合成 Co_3O_4 纳米片,考察其尺寸和厚度等参数对其性能的影响,特别是用于传感器及吸附领域等,深入认识其尺寸依赖的构-效关系,依然是值得深入探索的问题。

本文基于溶剂热结合热处理方法制备了 Co_3O_4 纳米片,利用 TG、XRD、SEM 和 N_2 吸附-脱附等手段表征了稳定性、物相、形貌和比表面积等,研究了不同烧结温度对产物厚度、结晶度和比表面积的影响,测试了不同条件下产物气敏性能和吸附性能,进而分析了其气敏机理和吸附动力学模型。

1 实验部分

1.1 Co_3O_4 合成

本实验所用试剂包括: $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、六次甲基四胺(HMTA)、乙二醇(EG)、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚

氧乙烯(P123)、乙醇等,均为分析纯,未进一步处理。

将 0.2 g P123 和 13 g 乙醇溶解在 1 mL 去离子水中,搅拌后形成透明溶液,然后将 0.125 g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.07 g HMTA 溶解在上述溶液中,搅拌得到紫色溶液。在得到的紫色溶液中加入 13 mL EG,搅拌后空气中放置 2 d。最后将上述溶液转移到 45 mL 聚四氟乙烯内衬水热反应釜,在 170 °C 下保持 2 h 进行反应,自然冷却到室温后将产物离心分离,用蒸馏水和乙醇交替洗涤,收集下层的黑色产物,80 °C 下干燥可得到前驱物。将前驱物置于马弗炉中在不同温度进行热处理 0.5 h 即可得到 Co_3O_4 棕色粉末。

1.2 样品表征

利用 TGA Q50 V20.10 型热重分析仪考察前驱物的最佳烧结温度,其测试的温度范围是室温至 600 °C,测试条件是空气气氛,升温速率为 5 °C·min⁻¹,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;样品 X 射线衍射利用日本理学 D/Max2500pc 型衍射仪进行,X 射线管的管电流和管电压分别为 40 kV 和 100 mA,X 射线波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$,扫描速度 8°·min⁻¹, 2θ 范围 3°~80°;产物的形貌利用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE SEM)观察,加速电压为 10 kV;液体的吸光度利用北京普析公司的紫外可见分光光度计测试;通过 Micromeritics 公司的比表面-孔径分析仪(Tristar II)用氮气吸附法在 353.15 K 下进行脱气 24 h 测量比表面积和孔容。

1.3 性能测试

1.3.1 材料气敏性能测试

材料的气敏性能利用北京中科微纳物联网技术股份有限公司的多功能精密传感测试仪(NS4000)测试。

首先将 Co_3O_4 产物制备成气敏元件,详细过程见文献^[20]。由测试给出的电阻值可计算气敏样品的灵敏度:

$$S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} \text{ (n 型半导体)} \quad (1)$$

$$S = R_{\text{gas}}/R_{\text{air}} \text{ (p 型半导体)} \quad (2)$$

其中 R_{air} 为气敏元件在空气中的电阻值, R_{gas} 为气敏元件在被检测气体中的电阻值。

气敏传感器的响应-恢复时间表示在一定温度下气敏元件对被测气体的响应-恢复速度。响应时间指当气敏元件在测试气氛中阻值达到稳态的 90% 时所用的时间;恢复时间指气敏元件脱离被测

气体后恢复初始阻值的 90%所需要的时间。

1.3.2 材料的吸附测试

所制备 Co_3O_4 产物的吸附性能以刚果红染料吸附情况来评价:在 50 mL 浓度分别为 50、100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红(CR)溶液中加入 0.05 g Co_3O_4 样品,在暗室中磁力搅拌,定时取出一定量的反应液,离心后取上层清液用紫外分光光度计在刚果红最大吸收波长($\lambda_{\text{max}}=495\text{ nm}$)处测试样品的吸光度 A ,可计算样品对刚果红的吸附效率 η :

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (3)$$

其中, A_0 和 A_t 分别为吸附前和吸附一段时间 t 时的吸光度。

吸附一段时间后的吸附量 $q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和吸附达到平衡时的平衡吸附量 $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 可如下计算:

$$q_t = V(C_0 - C_t) / m \quad (4)$$

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m \quad (5)$$

其中 C_0 是染料的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t 和 C_e 分别为吸附一段时间 t 和吸附平衡时染料的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 是溶液的体积(L), m 是吸附剂的质量(g)。实验中染料的浓度变化是通过测试吸光度变化来确定的。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对产物的影响

2.1.1 前驱物的热处理

首先对前驱物进行了热重分析,以确定最佳烧结温度,见图 1。在室温到 600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,前驱物的质量损失分为 2 个阶段。在室温至 100 $^{\circ}\text{C}$,失重 4.9%,这一阶段的失重是由吸附水和结晶水的脱附引起的;在 100~300 $^{\circ}\text{C}$,质量损失速率较快。失重 11.4%,这一阶段是由前驱物分解生成 Co_3O_4 引起的。温度超过 350 $^{\circ}\text{C}$,曲线趋于平稳,说明前驱物已经失重完全,因此,我们选择 350、400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结

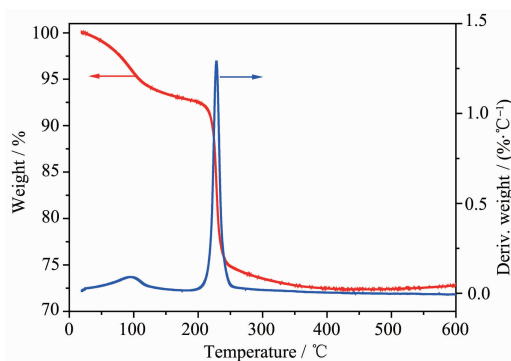


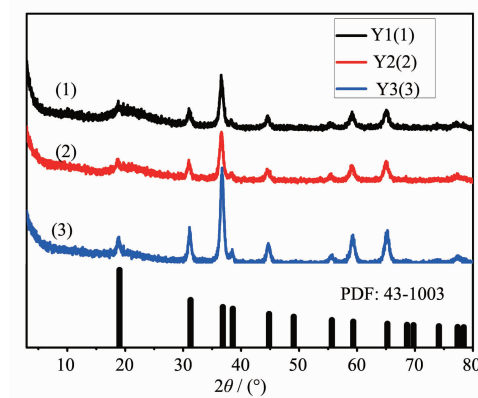
图 1 前驱物的 TG 和 DTG 分析

Fig.1 TG and DTG analysis of as-synthesized precursor

产物进行后续研究。

2.1.2 产物物相

图 2 为在不同温度热处理水热法制得 Co_3O_4 的 X 射线衍射图。可以看出,不同温度热处理得到的产物与 Co_3O_4 标准卡片 JCPDS Card No.43-1003 一致,没有观察到杂质峰。为了方便讨论,分别将热处理温度为 350、400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 所得到的样品标记为 Y1、Y2 和 Y3。一般来说,较高的热处理温度会使纳米材料发生部分熔并,导致晶粒长大,同时提高材料的结晶度。从 XRD 图中可见,随热处理温度升高,峰强度增强并锐化,表明材料的结晶度变好,且晶粒尺寸变大。由 Scherrer 公式计算可知所制备 Co_3O_4 的平均晶粒尺寸分别为 9.30 nm(Y1)、12.76 nm(Y2)和 13.13 nm(Y3)。



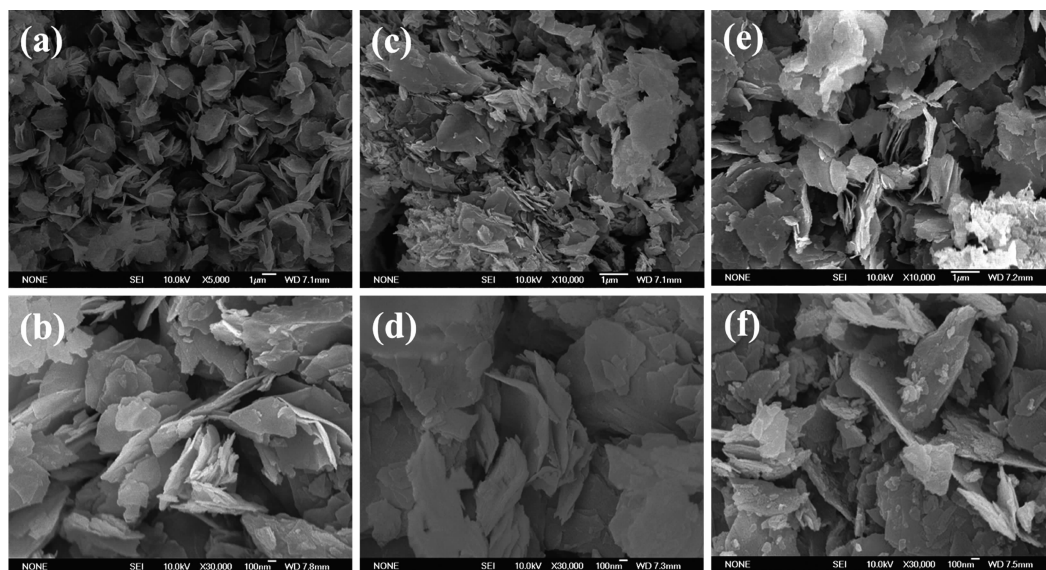
(1) Y1, (2) Y2, (3) Y3

图 2 不同烧结温度所得 Co_3O_4 纳米片的 XRD

Fig.2 XRD patterns of Co_3O_4 nanosheets with different heat-treatment temperatures

2.1.3 产物形貌

所制备样品的 SEM 图如图 3 所示,产物均为片层结构。从图 3(b, d, f)估算样品 Y1 纳米片大小约 2 μm ,厚度约 9.52 nm,样品 Y2 和 Y3 纳米片厚度分别约为 18.14 和 19.43 nm。不同热处理温度所得产物形貌相似,但尺寸变化比较明显:随着热处理温度升高,纳米片厚度增加,这与 XRD 计算得到的粒径尺寸相吻合。纳米材料的性能与其特征尺寸密切相关,如零维和一维纳米材料的直径,二维纳米结构的厚度。由 SEM 图可知, Y1 纳米片分散均匀且厚度最小,应该比 Y2 和 Y3 显示更好的气敏和吸附性能。因此,350 $^{\circ}\text{C}$ 是较好的热处理温度,既能保证前驱物完全转化为 Co_3O_4 ,又能控制控制 Co_3O_4 片层厚度及形貌,而 400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 可能导致片状结构一定程度破损。



(a, b) Y1, (c, d) Y2, (e, f) Y3

图 3 不同热处理温度得到的 Co_3O_4 纳米片的 SEM 图Fig.3 SEM images of Co_3O_4 nanosheets at different heat-treatment temperatures

2.1.4 产物比表面积

材料的气敏和吸附性能与其比表面积有直接关联:一般比表面积越大,材料的气敏和吸附性能越好,因为材料提供了更多场所和活性位点用于分子吸附和反应。表 1 列出了 3 种样品的比表面和孔容的相关测量结果。可见,不同热处理温度所得样品的

比表面积和孔容有明显差别:Y1 的比表面积和孔容最大,Y2 居中而 Y3 最低。较高的热处理温度使纳米片发生部分熔并和晶粒长大(与 XRD 结果一致),导致较小的比表面积;同时,纳米片均匀性和分散性降低,片层之间的堆积孔发生一定程度的坍塌,降低了材料的孔容。

表 1 样品的 N_2 等温吸附-脱附测试结果Table 1 BET results from N_2 adsorption-desorption

Sample No.	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Y1	38	0.13
Y2	35	0.12
Y3	24	0.08

2.2 气敏性能

2.2.1 工作温度和选择性

图 4(a)给出样品 Y1 对于 $10^{-4}(\text{V}/\text{V})$ 的 10 种不同气体在不同工作温度下灵敏度变化情况,在 240°C 时灵敏度达到最大值,因而后续气敏实验选择 240°C 为最佳工作温度。

图 4 (b) 是传感材料在 240°C 工作温度下对于 $10^{-4}(\text{V}/\text{V})$ 不同气体的灵敏度变化。样品对氨水、丙酮、乙醇、甲苯、甲胺、二甲胺和三甲胺等气体的灵敏度低于 5,对四氯化碳、苯和甲醛的灵敏度约为 2,但对四甲基乙二胺(TMEDA)灵敏度达到 12,表现了良好的选择性。TMEDA 广泛的用作生化试剂、环氧树脂交联剂,也是制备季铵化合物的中间体。本质上,

TMEDA 蒸气极易燃易爆,其引燃温度为 349°C ,在空气中的爆炸极限为 $0.98\% \sim 9.08\%$ 。 Co_3O_4 纳米片检测 TMEDA 的最佳工作温度是 240°C ,远低于其引燃温度,可以安全工作。此外, TMEDA 蒸气具有强刺激性和毒性,会引起引起严重皮肤灼伤和眼睛损伤,吸入或者长期接触可导致器官损害甚至致死。目前检测主要利用气相色谱法监测 TMEDA,设备昂贵复杂,且连续检测困难。比较而言,气体传感器检测 TMEDA 蒸汽具有响应迅速、微型化和智能化等优势,当前基于金属氧化物气敏器件分析 TMEDA 蒸汽尚未见报道。

2.2.2 不同热处理温度对气敏性能的影响

图 5 比较了不同热处理温度下所得样品对

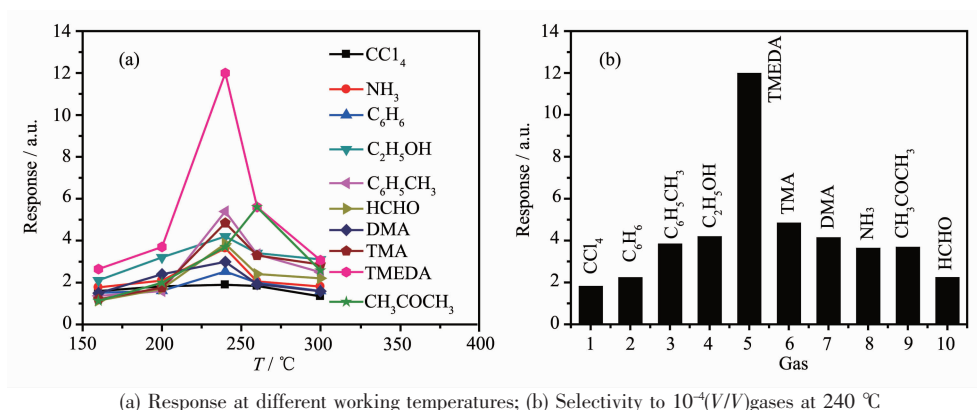
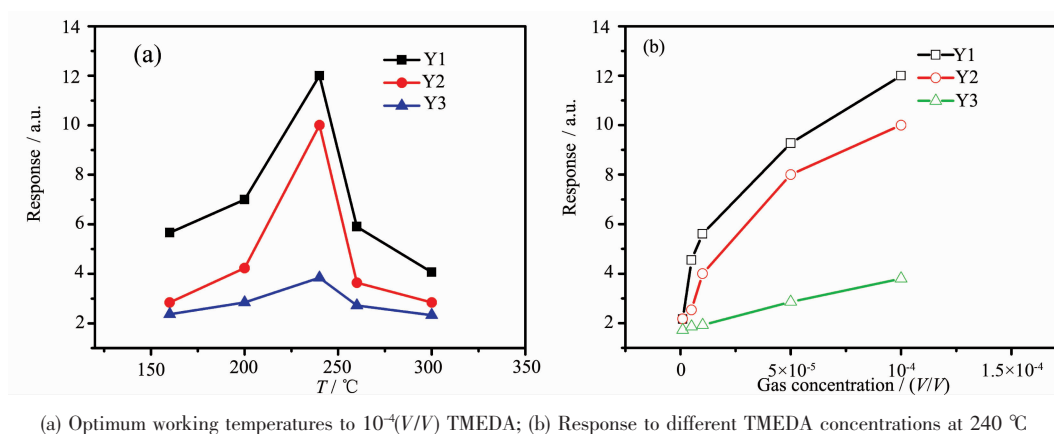
图 4 Y1 样品对 $10^{-4}(\text{V/V})$ 不同气体气敏性能Fig.4 Gas-sensing response of sample Y1 to $10^{-4}(\text{V/V})$ different gases

图 5 不同热处理温度所得样品的气敏性能

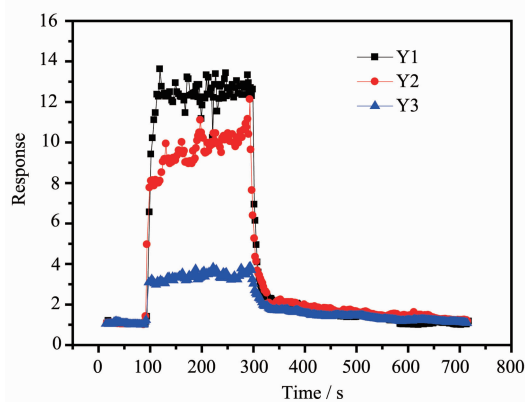
Fig.5 Gas-sensing performance of samples obtained at different heat-treatment temperatures

$10^{-4}(\text{V/V})$ TMEDA 的灵敏度。从图 5(a)可见样品最佳工作温度为 240 °C。在最佳工作温度下, Y1、Y2 和 Y3 的灵敏度分别为 12、10 和 3.6, 样品 Y1 灵敏度最高。

图 5(b)是样品对 $10^{-6}\sim 10^{-4}(\text{V/V})$ TMEDA 的灵敏度变化情况, 同样是 Y1 灵敏度的最高, Y2 居中而 Y3 最低。尤其是对 $10^{-6}(\text{V/V})$ 和 $5\times 10^{-6}(\text{V/V})$ 低浓度 TMEDA, 样品 Y1 灵敏度仍达到 2.2 和 4.6, 说明其对于低浓度 TMEDA 具有较高的灵敏度。不同热处理温度下样品灵敏度的差异可能源于其比表面积和纳米片厚度的不同。

由于纳米片结构比表面积大, 分散性好, 与气体发生物理和化学反应的表面、界面和活性位点都会有效增加, 气体传输和电子传导变得更容易, 导致表面电阻快速响应而发生变化。图 6 给出了不同热处理温度所得 Co_3O_4 纳米片样品对 $10^{-4}(\text{V/V})$ TMEDA 的动态响应情况: 样品 Y1 响应时间为 13 s, 恢复时间为 29 s, 都在 30 s 以内, 满足实用化气体传感器的要

求; 样品 Y2 响应时间为 21 s, 恢复时间为 38 s; 样品 Y3 响应时间为 17 s, 恢复时间为 147 s。Y1 的响应和恢复时间最短, 这进一步印证了前述结论, 即较高的灵敏度和较短的响应-恢复时间主要归因于较薄的

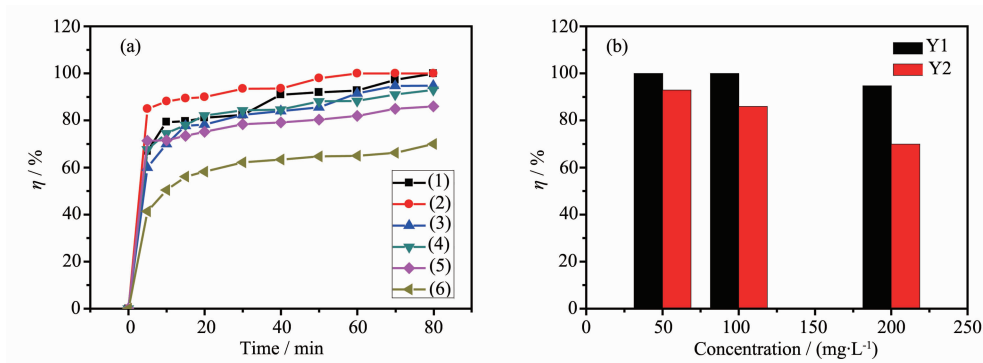
图 6 样品 Y1、Y2 和 Y3 对 $10^{-4}(\text{V/V})$ TMEDA 的动态响应Fig.6 Dynamic response of sample Y1, Y2 and Y3 to $10^{-4}(\text{V/V})$ TMEDA

纳米片具有较大的比表面积。相比于 Y1 和 Y2, Y3 的比表面积最小, TMEDA 及其反应物分子在其表面更容易达到饱和, 所以脱附最慢, 恢复时间最长; 此外, 由于烧结温度最高, 部分破坏了 Y3 的片状形貌, 因此 TMEDA 及其反应物分子从纳米片堆积的不规则孔道中脱附更加困难, 相应的恢复时间延长。

2.3 吸附性能

参考文献对低浓度刚果红染料吸附研究方法^[21-22], 将 0.05 g 样品 Y1 和 Y2 作为吸附剂, 隔一段时间定时取样研究了所制备样品对刚果红染料的吸

附。吸附效率与吸附时间的关系如图 7(a)所示, 在吸附时间仅 5 min 时, Co_3O_4 纳米片对 50、100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液表现了良好的吸附性能, 样品 Y1 吸附效率分别为 67%、85%和 60%, 样品 Y2 分别为 67.7%、71.4%和 41.4%。从图 7(b)中可见, 吸附时间为 80 min 时, 对 50、100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红, 样品 Y1 脱色率分别为 100%、100%和 94.8%, 样品 Y2 分别为 93%、86%和 70%。对相同刚果红浓度, 样品 Y1 要比样品 Y2 吸附效果更好, 吸附效率更高, 几乎可以完全脱色, 明显优于钙基膨润土吸附效果^[23]。



(a) Absorption efficiency vs absorption time to 50, 100 and 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of CR Y1 (curve 1~3), Y2 (curve 4~6); (b) Comparison of absorption efficiency of sample Y1 and Y2 to different concentration of CR at absorption time of 80 min

图 7 样品 Y1 和 Y2 对刚果红(CR)染料吸附情况

Fig.7 Results of CR absorption efficiency of samples Y1 and Y2

2.4 机理分析

2.4.1 气敏机理分析

Co_3O_4 的气敏机理可以用表面电阻控制型理论解释: 当材料接触到空气中的 O_2 时, O_2 自发吸附到 Co_3O_4 表面。由于 O_2 的电负性较大, 表面吸附的 O_2 分子从 Co_3O_4 导带抽取电子形成氧物种如: O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} , 在 Co_3O_4 表面形成空穴累积层, 使得空穴载流子增多, 电阻下降; 当与还原性气体(如四甲基乙二胺)接触时, 氧物种与气体发生氧化还原反应, 电子反馈回 Co_3O_4 导带, 导致空穴累积层厚度变窄, 空穴载流子减少, 从而电阻增大, 表现气敏性。不同热处理温度下制备的 Co_3O_4 纳米片气敏性能测试表明, Y1 对同种气体的灵敏度比 Y2 和 Y3 更高, 这可能归因于 Y1 纳米片厚度最薄, 比表面积最大, 更有利于气体分子吸附。

2.4.2 吸附模型分析

图 8 为样品 Y1 和 Y2 对不同浓度刚果红的吸附动力学曲线, 可以看出: Co_3O_4 纳米片对刚果红表现了良好的吸附效果, 对 50 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 刚果红

在 5 min 内就达到较大的吸附量, 吸附速度快, 且 80 min 时基本达到饱和。对于不同浓度的刚果红而言, Y1 和 Y2 对 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 刚果红吸附量最多, 吸附效率最高。对相同浓度的刚果红吸附, Y1 的效果要优于 Y2, 这与 Y1 和 Y2 的内在形貌和比表面

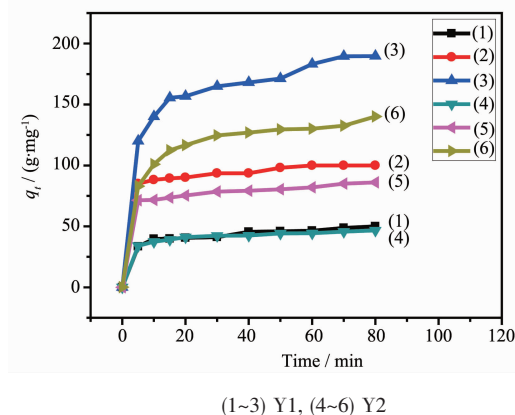


图 8 Co_3O_4 纳米片对 50、100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 刚果红吸附量随时间变化图

Fig.8 Adsorption capacity with time variation graph of Co_3O_4 nanosheet to 50, 100 and 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CR

析结果一致。

将吸附数据进行拟合可以推断其吸附动力学模型。常见的动力学模型主要有准一级动力学、准二级动力学、粒子内扩散以及液膜扩散等。

准一级动力学模型数学表达式为^[24]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

准二级动力学模型数学表达式为^[25]:

$$t/q_t = (1/q_e)t + 1/(k_2 q_e^2) \quad (7)$$

粒子内扩散模型数学表达式为^[26]:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (8)$$

液膜扩散模型数学表达式为^[27-29]:

$$\ln(1 - q_t/q_e) = -k_f t + A \quad (9)$$

其中, q_e 和 q_t 分别是吸附平衡和吸附 t 时的吸附量, $k_1(\text{min}^{-1})$ 是准一级吸附速率常数, $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 是准二级吸附速率常数, $k_d(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$ 是粒子内扩散速率常数, I 为粒子附面液膜层厚度, $k_f(\text{min}^{-1})$ 表示液膜扩散速率常数, A 表示液膜扩散常数。

依据不同模型进行拟合,数据列于表 2。从表 2 中可以看到:对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 刚果红,根据公式(6)计算到的准一级动力学模型中,Y1 对应的拟合度 R^2 为 0.850,Y2 对应的拟合度 R^2 为 0.838;根据公式(7)计算到的准二级动力学模型中,Y1 对应的 R^2 为 0.995,Y2 对应的 R^2 为 0.998;根据公式(8)计算到的

内扩散模型中,Y1 对应的 R^2 为 0.958,Y2 对应的 R^2 为 0.894;根据公式(9)计算到的液膜扩散模型中,Y1 对应的 R^2 为 0.910,Y2 对应的 R^2 为 0.942。综合表 2 可知,准二级动力学模型拟合度 R^2 接近于 1, q_e 计算值与实验值接近,说明 Y1 和 Y2 对刚果红的吸附符合准二级动力学模型。

图 9 为以准二级动力学模型拟合曲线,拟合线性良好,表明吸附速率受化学吸附机理控制。

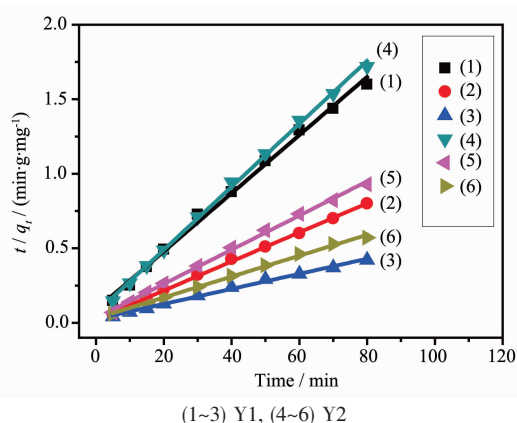


图 9 Co_3O_4 纳米片对 50、100 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 刚果红吸附准二级吸附动力学拟合结果

Fig.9 Simulation results of Co_3O_4 to 50, 100 and $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CR according to pseudo second-order adsorption kinetic model

表 2 Co_3O_4 纳米片对不同浓度刚果红吸附之动力学模型拟合结果

Table 2 Simulation results of Co_3O_4 nanosheets to CR using different adsorption kinetic model

Sample No.	CR Concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo first-order kinetics			Pseudo second-order kinetics			Intraparticle diffusion		Liquid membrane diffusion		
			k_1 / min^{-1}	$q_{\text{e,cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{\text{e,cal}} / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$k_d / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	R^2	k_f / min^{-1}	$q_{\text{e,cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Y1	50	50	0.038	51.7	0.850	0.004	51.3	0.995	2.4	0.959	0.0318	52.0	0.910
	100	100	0.054	102.2	0.705	0.005	102	0.999	13.7	0.877	0.038	103.0	0.848
	200	189.6	0.066	191.0	0.728	0.001	198	0.999	2.6	0.945	0.064	191.1	0.665
Y2	50	46.5	0.040	47.6	0.838	0.007	47.3	0.998	2.2	0.894	0.033	47.8	0.942
	100	86	0.042	87.6	0.780	0.004	87.2	0.998	12.7	0.928	0.034	88.1	0.836
	200	140	0.034	145.7	0.826	0.002	143	0.998	2.1	0.614	0.028	146.9	0.911

3 结 论

采用溶剂热结合后续热处理合成了 Co_3O_4 纳米片,研究了不同热处理温度对纳米片形貌和结晶度的影响以及不同热处理温度所得样品的气敏性能和吸附性能,350 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所得样品形貌完整,片层厚度最薄,表现了良好的气敏性能,在 240 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度下该样品对 $10^{-4}(\text{V}/\text{V})$ 四甲基乙二胺的灵敏度达 12,响应和恢复时间分别只有 13 和 29 s;其吸附性能也

最好,吸附时间为 80 min 时,对 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红染料吸附效率可达 100%。上述结果表明这种方法所制得的纳米片是良好的气敏材料和染料吸附材料,在气敏及吸附领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Huang X H, Xia X H, Yuan Y F, et al. *Electrochim. Acta*, 2011,56(14):4960-4965

- [2] Zhu J, Yin Z, Yang D, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(3):987-993
- [3] Huang H, Liu Y, Wang J, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(5):1785-1788
- [4] Ma Y, Wang R, Wang H, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**280**:526-532
- [5] Liu X J, Liu K, Zhou W J, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2015**,**7**(11):2336-2342
- [6] Yunusi T, Yang C, Cai W, et al. *Ceram. Int.*, **2013**,**39**(3):3435-3439
- [7] Yu L, Chen Y J, Li Q H, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2013**,**15**(8):1-12
- [8] PAN Lu(潘路), ZHANG Zu-De(张祖德). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**4**:573-580
- [9] Rahman M M, Jamal A, Khan S B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(19):9503-9510
- [10] HUANG Qing-Li(黄庆利), CHEN Hu(陈虎), ZHANG Yong-Cai(张永才). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(8):1394-1398
- [11] Chen J, Selloni A. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**,**3**(19):2808-2814
- [12] Yoon T H, Park Y J. *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**,**7**(1):1-4
- [13] PAN Chao(潘超). *Acta Chim. Sinica*(化学学报). **2011**,**69**(08):870-874
- [14] Younis A, Chu D, Lin X, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**,**8**(1):36
- [15] Yuan C, Zhang L, Hou L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(28):14408-14413
- [16] Wang B, Lu X Y, Tang Y, et al. *ChemElectroChem*, **2016**,**3**:55-65
- [17] Zhang Z, Wen Z, Ye Z, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(74):59976-59982
- [18] Zhang W, Zeng W, Miao B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**355**:631-637
- [19] Singh S A, Vemparala B, Madras G. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2015**,**3**:2684-2696
- [20] Meng F, Yin J, Bie L J, et al. *Sens. Actuators B*, **2011**,**156**(2):703-708
- [21] WANG Jing(胡静), ZHANG Jie(张杰), WANG Cui-Ping(王翠萍), et al. *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2015**,**1**:055
- [22] Afkhami A, Moosavi R. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**174**(1):398-403
- [23] Lian L, Guo L, Guo C. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**161**(1):126-131
- [24] Langergren S, Svenska B K. *Kungliga Svenska Vetenskade-miens Handlingar*, **1898**,**24**(4):1-39
- [25] Ho Y S, Mckay G. *Process Biochem.*, **1999**,**34**(5):451-465
- [26] Weber W J, Morris J C. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **1963**,**89**(2):31-60
- [27] Boyd G E, Adamson A W, Myers A W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**,**69**(11):2836-2848
- [28] Ahme M J, Theydan S K. *Biochem. Eng. J.*, **2013**,**214**:310-318
- [29] Cai F S, Yuan Z H, Duan Y Q, et al. *Thin Solid Films*, **2011**,**519**(16):5645-5648