

Ni-Co₃O₄@CoPW复合材料的制备及传感特性的研究

李晓倩

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年3月27日; 录用日期: 2026年5月10日; 发布日期: 2026年5月21日

摘要

针对呼出气异戊二烯实时检测中面临的响应/恢复时间长与灵敏度受限问题, 研究提出了一种基于活性调控与功能壳层协同的改性策略。利用共沉淀、自组装刻蚀和热处理三步法, 成功制备了掺杂不同Ni浓度(1 mol%、2 mol%、3 mol%、4 mol%、5 mol%)的Ni-Co₃O₄@CoPW蛋黄-壳复合材料。研究结果表明, Ni²⁺的掺杂有效调控了材料的电子结构并诱导产生了丰富的氧空位; 同时, 独特的蛋黄-壳结构发挥了协同作用, 显著增强了气敏性能。其中, 3% Ni-Co₃O₄@CoPW传感器对50 ppm异戊二烯的响应值高达412.07 (20% RH), 响应与恢复时间大幅缩短至43 s和110 s (较未改性材料分别缩短了108 s和28 s)。最后, 分析了电子结构调制与界面催化的协同增效机制, 为开发用于无创疾病筛查的高性能呼气分析传感器提供了新的设计思路。

关键词

异戊二烯, Co₃O₄, Ni掺杂, 气敏传感, MOF

Study on the Preparation and Sensing Properties of Ni-Co₃O₄@CoPW Composites

Xiaoqian Li

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: March 27, 2026; accepted: May 10, 2026; published: May 21, 2026

Abstract

To address the issues of long response/recovery times and limited sensitivity in the real-time detection

of exhaled isoprene, this study proposes a modification strategy based on the synergy of activity regulation and functional shells. Ni-Co₃O₄@CoPW yolk-shell composites with different Ni doping concentrations (1 mol%, 2 mol%, 3 mol%, 4 mol%, and 5 mol%) were successfully prepared via a three-step method comprising coprecipitation, self-assembly etching, and heat treatment. The results indicate that Ni²⁺ doping effectively modulates the electronic structure of the material and induces abundant oxygen vacancies. Meanwhile, the unique yolk-shell structure exerts a synergistic effect, significantly enhancing the gas-sensing performance. Specifically, the 3% Ni-Co₃O₄@CoPW sensor exhibits a high response of 412.07 to 50 ppm isoprene (at 20% RH). Its response and recovery times are drastically shortened to 43 s and 110 s, which are 108 s and 28 s shorter than those of the pristine material, respectively. Finally, the synergistic enhancement mechanism of electronic structure modulation and interfacial catalysis is analyzed. This work provides a new design strategy for developing high-performance breath-analysis sensors for non-invasive disease screening.

Keywords

Isoprene, Co₃O₄, Ni Doping, Gas Sensing, MOF

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人体呼出气分析作为一种非侵入性、无痛且便捷的早期疾病诊断技术，近年来在临床医学和健康监测领域引起了极大的关注。在众多呼气生物标志物中，异戊二烯(Isoprene)是人体呼出气体中含量最丰富的内源性碳氢化合物之一，主要源于人体甲羟戊酸途径中的胆固醇生物合成过程。临床研究表明，异戊二烯浓度的异常波动与人体脂质代谢率密切相关，并且已被证实是肺癌或严重肝病等恶性疾病的潜在生物标志物[1]-[3]。健康人体呼出气中的异戊二烯浓度通常在 50~200 ppb 范围内，而在特定病理状态下，其浓度可能骤降至极低水平(<40 ppb) [4]。因此，实现对人体呼出异戊二烯浓度的精准、实时监测，对于特定疾病的早期预警和规模化无痛筛查具有极其重大的临床意义[5] [6]。然而，真实的人体呼气环境极其复杂，不仅含有高浓度的水蒸气(相对湿度通常大于 90%)，还混合了数百种如乙醇、丙酮等挥发性有机化合物(VOCs)干扰气体。这要求所设计的传感器必须具备极低的检测下限、卓越的选择性以及优异的抗湿性。

目前，在气体传感领域，金属氧化物半导体(MOS)气体传感器因其成本低廉、易于微型化和集成化而受到广泛应用[7]。四氧化三钴(Co₃O₄)作为一种典型的 p 型宽禁带半导体，由于其丰富的混合价态(Co²⁺/Co³⁺)和优异的低温催化活性，被认为是检测异戊二烯的理想候选材料[8]。然而，单一的纯 Co₃O₄ 气敏材料受限于其固有的空穴积累层并联导电机理，往往表现出灵敏度偏低的缺陷[9]。更为严重的是，其有限的表面活性位点和较慢的电子传输速率，导致传感器在实际检测中面临着响应-恢复动力学极其迟缓的瓶颈，难以满足实时呼吸监测的时间分辨率需求。此外，受水分子的竞争吸附影响，纯 Co₃O₄ 传感器在高湿环境下的基线漂移现象严重，这也极大限制了其在临床呼气分析中的实际应用。

近年来，研究者们广泛采用金属有机框架(MOFs)作为自牺牲模板，以构筑具有高比表面积和多孔结构的金属氧化物。在此基础上，构建核壳异质结构被证明是一种能够有效提升气敏性能的策略。蛋黄-壳(Yolk-Shell, YS)结构凭借其独特的空间拓扑学特征，在气敏传感、多相催化及储能领域引起了广泛关注。例如，Park 等人[10]创新性地提出了一种 MOF 衍生的 Co₃O₄@CoPW 蛋黄-壳纳米反应器。该工作利用外层多金属氧酸盐独特的酸催化重整特性和分子筛分效应，显著提升了传感器在高湿环境下对目标

气体的选择性。然而, 尽管这种外部壳层设计极大地优化了气体的外部扩散与反应微环境, 但其内部 Co_3O_4 核心的本征电子结构和载流子浓度却未能得到根本性的调控。这意味着该材料体系在内部电荷转移效率和表面活性氧空位浓度方面仍存在很大的局限性, 导致整体响应速度和灵敏度仍有待进一步提升。

因此, 为了进一步激活内核的催化活性并兼顾外壳的功能优势, 本文提出了一种基于活性内核调控与功能壳层协同的改性策略。通过共沉淀、自组装刻蚀和热处理三步成功制备了 Ni 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW 蛋黄-壳复合材料(下文简称为 NCP), 并研究了不同 Ni 掺杂浓度对蛋黄-壳复合材料传感性能的影响。系统性的气敏测试表明, 适当浓度的 Ni 掺杂(3%)能够极大地优化气敏传感性能。相较于未掺杂的纯 $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW 对照组, 3% Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW 传感器不仅对 50 ppm 异戊二烯的响应值实现了显著跃升, 且响应与恢复时间大幅缩短(分别降至 43 s 和 110 s)。此外, 该传感器在拥有良好综合传感性能的同时, 依然保持了对极低浓度气体的特异性识别能力。最后, 结合气敏测试结果与 XPS、BET 等表征数据, 分析了 Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW 复合材料的传感机理。

2. 实验部分

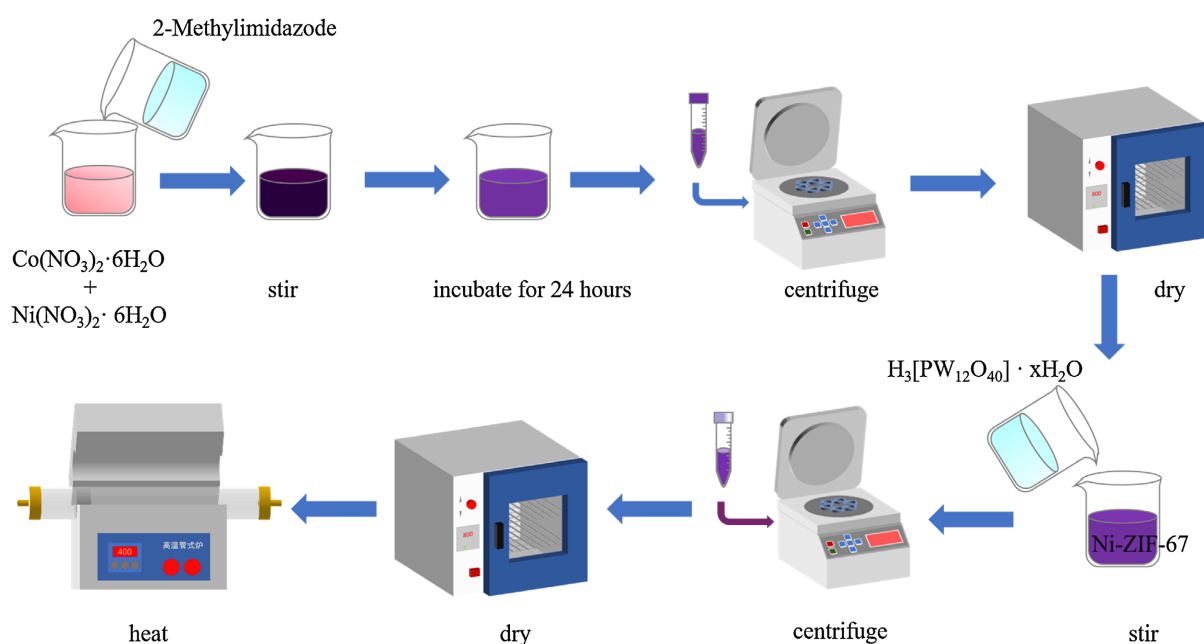


Figure 1. Synthesis process of Ni-doped $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW composite material

图 1. Ni 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW 复合材料的合成过程

气敏材料的合成过程主要分为三步, 如图 1 所示。首先, 通过共沉淀法合成不同 Ni 掺杂浓度的 ZIF-67 (Ni-ZIF-67) 前驱体纳米多面体; 随后, 以此为牺牲模板, 利用刻蚀-共沉淀作用在其表面均匀组装磷钨酸壳层; 最后, 经过高温煅烧处理, 使内部骨架收缩并原位结晶, 最终生成具有分级孔隙的 Ni 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4@$ CoPW Yolk-Shell (蛋黄-壳) 中空纳米笼复合材料。详细的实验合成过程如下:

1) Ni 掺杂 ZIF-67 前驱体的合成

将 1.17 g 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)与不同比例(x mol.%, $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)的六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)共同溶解于 100 mL 甲醇中, 形成金属盐溶液。同时, 将 1.312 g 2-甲基咪唑(2-MeIm)溶解于另外 100 mL 甲醇中, 形成配体溶液。随后, 将配体溶液快速注入金属盐溶液中并剧烈搅拌 15 min。待混合液由深紫色转变为浅紫色, 将其置于 3°C 低温环境下静置陈化 24 小时。最后, 将溶液离心分离,

收集底部产物，用无水甲醇洗涤三次，并在 70℃ 下干燥 12 小时，得到 Ni 掺杂 ZIF-67 前驱体。

2) 壳层组装

称取 0.5 g 制备好的 xNi-ZIF-67 粉末，通过超声分散于 40 mL 甲醇中，形成悬浮液。另称取 0.5 g 磷钨酸水合物($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶解于 20 mL 去离子水中。在持续搅拌下，将磷钨酸溶液缓慢滴加至悬浮液中。混合体系在室温下搅拌 3 小时。反应结束后，将产物进行离心、洗涤并干燥，得到 xNi-ZIF-67@a-CoPW 前驱体。

3) Ni-Co₃O₄@CoPW 复合材料的合成

将制备好的前驱体粉末平铺放入管式炉中。在空气氛围下，以 2℃/min 的升温速率加热至 400℃，并保温煅烧 2 小时。煅烧结束后待其自然冷却至室温，即可得到最终的 xNi-Co₃O₄@CoPW 复合材料。根据 Ni 的掺杂摩尔百分比(0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%)，将所得的复合材料分别命名为 NCP-0、NCP-1、NCP-2、NCP-3、NCP-4 和 NCP-5 (注：N 代表 Ni，CP 代表 Co₃O₄@CoPW)。

3. Ni 掺杂 Co₃O₄@CoPW 复合材料的表征与分析

通过 X 射线衍射仪(XRD) (德国 Bruker D8 Advance)对材料的相和晶体结构进行了表征。通过场扫描电子显微镜(SEM) (德国 ZEISS Sigma 360)确认纳米结构的形貌和尺寸。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS) (美国 Thermo Scientific K-Alpha)估计化学键合状态。材料的孔径分布和比表面积通过氮气吸脱附测试(BET) (美国 Micromeritics ASAP 2460)测量。

3.1. XRD 分析

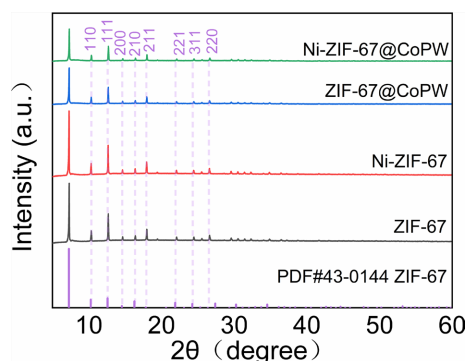


Figure 2. XRD patterns of ZIF-67, Ni-ZIF-67, ZIF-67@a-CoPW and Ni-ZIF-67@a-CoPW samples
图 2. ZIF-67、Ni-ZIF-67、ZIF-67@a-CoPW 和 Ni-ZIF-67@a-CoPW 样品的 XRD 图谱

通过 X 射线衍射(XRD)技术对热处理前的前驱体进行了结构表征。如图 2 所示，未掺杂 Ni 的 ZIF-67 样品的衍射峰尖锐且特征明显。其衍射峰位置与 ZIF-67 的标准图谱(PDF#43-0144)完全吻合。这表明实验成功合成了结晶度良好的 ZIF-67 前驱体。引入 Ni 元素后，Ni-ZIF-67 样品的衍射图谱没有发生改变。图谱中也未观察到其他的杂质衍射峰。这说明 Ni 离子的引入并未破坏 ZIF-67 原有的多孔骨架结构。在经过磷钨酸包覆处理后，所得样品(ZIF-67@a-CoPW 和 Ni-ZIF-67@a-CoPW)的衍射峰依然与 ZIF-67 (PDF#43-0144)标准卡片高度一致。这证明液相包覆过程没有影响内核的晶体结构。此外，图谱中未检测到归属于多金属氧酸盐(POMs)的特征衍射峰。这表明在未经过高温热处理前，附着在 ZIF-67 表面的 CoPW 壳层呈现非晶态结构。

经过 400℃ 空气气氛下煅烧后，所有样本中原有的 ZIF-67 衍射峰完全消失(如图 3(a)所示)，取而代之的是与面心立方尖晶石结构 Co₃O₄ (PDF#42-1467)完美吻合的特征衍射峰(如 111、220、311、400、511 和 440 晶面)。此外，图谱中由蓝色圆点标记的衍射峰归属于[PW₁₂O₃₈]³⁻ (PDF#50-0658)，这有力地证明了

原包覆在表面的非晶态 a-CoPW 壳层在热处理过程中发生了结晶化, 且多金属氧酸盐(POMs)外壳在高温下仍保持了良好的结构完整性, 成功确立了蛋黄-壳纳米反应器的结构。在 3% Ni-Co₃O₄@CoPW (下文简称 NCP-3)样品的图谱中, 并未观察到 NiO (PDF#47-1049)或相分离杂质的独立衍射峰, 表明 Ni 元素已均匀融入主体晶格。

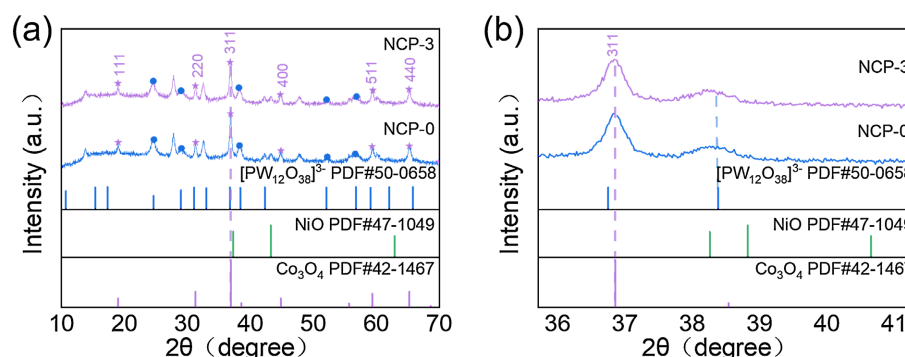


Figure 3. (a) XRD patterns of NCP-0 and NCP-3 samples; (b) Magnified XRD pattern of a portion of the sample
图 3. (a) NCP-0 和 NCP-3 样品的 XRD 图谱; (b) XRD 局部放大图

为了进一步探究 Ni 掺杂对晶体结构的影响, 对最强衍射峰(311)进行了局部放大(如图 3(b)所示)。可以清晰地观察到, 与纯 Co₃O₄@CoPW (下文简称 NCP-0)相比, 引入 3% Ni 后, (311)峰的位置发生了微小但明确的向低角度(低 2θ 值)偏移现象。根据布拉格衍射定律, 衍射角的减小对应着晶面间距(d)的增大。由于掺杂离子 Ni²⁺的离子半径(~0.69 Å)大于主体晶格中的 Co³⁺离子(~0.545 Å), Ni²⁺对 Co 位点的晶格取代不可避免地引发了局部晶格畸变与晶胞体积的膨胀。这一显著的物理峰位移, 为 Ni 成功掺杂入 Co₃O₄ 尖晶石晶格提供了直接的晶体学证据, 这种晶格畸变也有望在材料表面诱导出更多的活性缺陷位点(如氧空位) [11]。

3.2. SEM 分析

通过扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的微观形貌。图 4 中(a1)、(b1)和(c1)是纯 NCP-0 样品的 SEM 图像。从图中可以看出, 材料基本保留了前驱体 ZIF-67 的菱形十二面体轮廓。经过高温煅烧后, 样品的表面变得十分粗糙。这些多面体是由许多细小的纳米颗粒紧密组装而成的。

图 4 中(a2)、(b2)和(c2)展示了 NCP-3 样品的微观形貌。与未掺杂样品相比, 掺杂 Ni 后的材料在宏观形貌上没有发生明显改变, 说明 Ni 元素的引入并未破坏材料的整体骨架。在图 4(c2)的局部放大图像中, 观察到了一个破裂的纳米颗粒。透过破裂的开口, 可以清晰地看到颗粒内部的核结构以及核与壳之间的明显空隙。这一直观的形貌特征, 有力地证明了该复合材料成功形成了典型的 Yolk-Shell (蛋黄-壳)结构 [12]。这种独特的内外双层结构不仅提供了巨大的内部空腔, 其多孔的外壳也为目标气体分子进入纳米反应器内部提供了高效的扩散通道。

为了进一步确认材料的元素组成与空间分布, 对 NCP-3 样品进行了能量色散 X 射线光谱(EDS)面扫描(Mapping)分析。图 4(d)是测试区域的基准形貌图。图 4(e)~(i)分别显示了钴(Co)、氧(O)、磷(P)、钨(W)和镍(Ni)元素的分布情况。图像显示, 所有测试元素均在纳米多面体上均匀分布。其中, P 和 W 元素主要集中在均匀分布在材料的外围壳层区域, 证实了 CoPW 壳层的成功复合。同时, Ni 元素的均匀分布证明了 Ni 已成功掺杂到主体材料中, 且未出现明显的局部团聚现象。

3.3. XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品的表面化学组成和元素价态。图 5(a)和图 5(b)证实了复合材

料中存在 Co、Ni、W、P 和 O 元素，且未发现其他杂质信号。所有结合能数据均以 C 1s 峰(284.8 eV)为基准进行了校正。

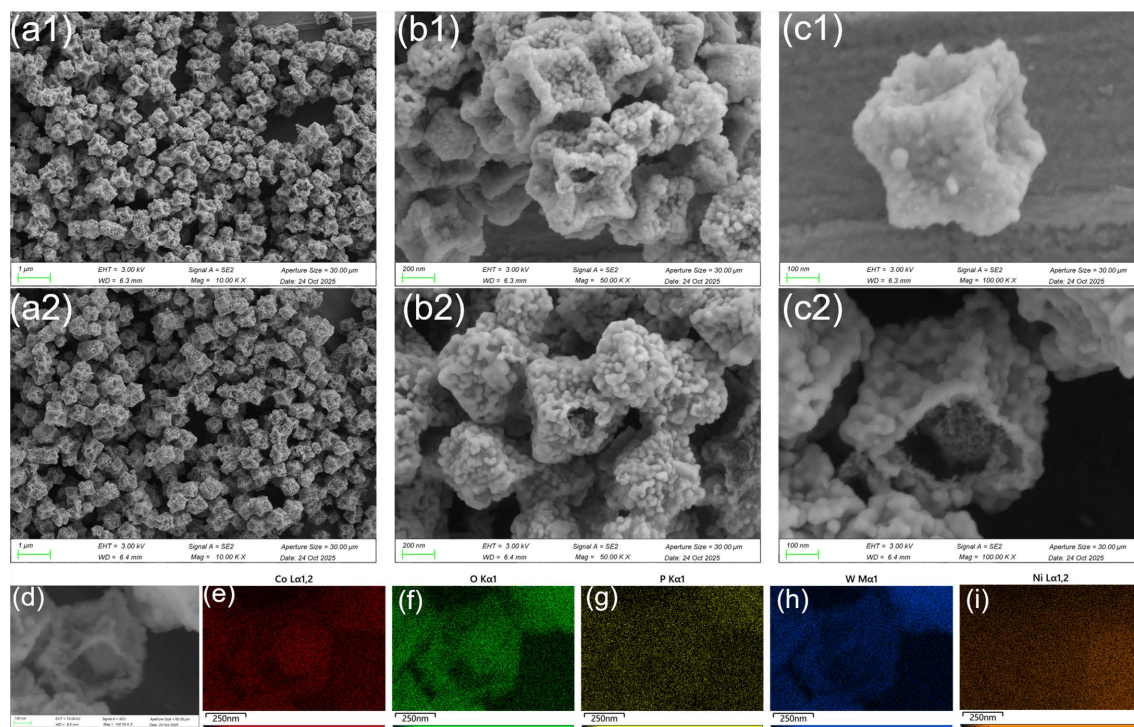


Figure 4. (a1)~(c1) SEM images of raw $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoPW}$; (a2)~(c2) 3% $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4@\text{CoPW}$; (d)~(i) Elemental mappings of 3% $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$

图 4. (a1)~(c1) 原始 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoPW}$ SEM 图像; (a2)~(c2) 3% $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4@\text{CoPW}$; (d)~(i) 3% $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$ 的元素 mapping 图

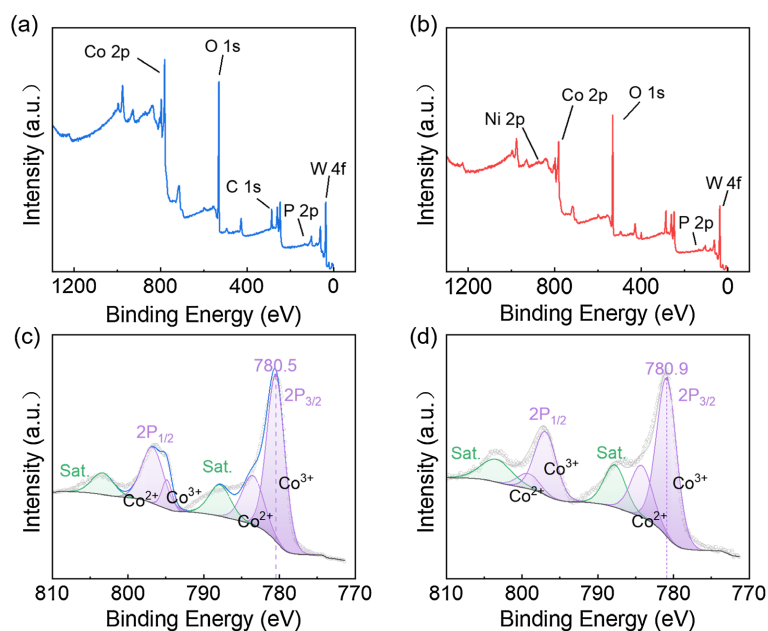


Figure 5. (a) XPS full spectrum of NCP-0 sample; (b) XPS full spectrum of NCP-3 sample; (c) (d) XPS spectra of Co 2p of NCP-0 and NCP-3 samples

图 5. (a) NCP-0 样品的 XPS 全谱; (b) NCP-3 样品的 XPS 全谱; (c) (d) NCP-0 和 NCP-3 样品的 Co 2p 的 XPS 光谱

图 5(c)和图 5(d)对比了掺杂前后的 Co 2p 高分辨谱。在 NCP-3 谱图中, Co 2P_{3/2} 和 Co 2P_{1/2} 的主峰分别位于 780.9 eV 和 797.1 eV。与未掺杂样品相比, 主峰向高结合能方向偏移了约 0.4 eV。结合能的增加表明 Ni 的引入降低了 Co 位点的电子云密度。这证实了 Ni 掺杂剂与主体金属之间存在强烈的电子耦合相互作用[13]。

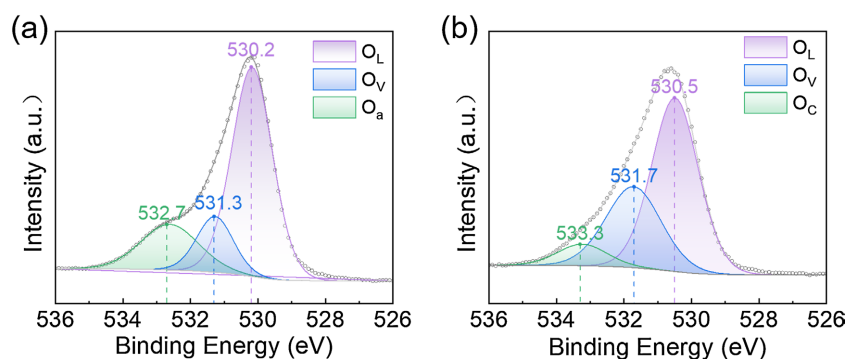


Figure 6. XPS spectra of O 1s for (a) NCP-0 and (b) NCP-3 samples.

图 6. (a) NCP-0 和(b) NCP-3 样品的 O 1s 的 XPS 光谱

图 6(a)和图 6(b)分别展示了 NCP-0 和 NCP-3 的 O 1s 的高分辨 XPS 谱。通过高斯-洛伦兹拟合将氧物种解析为三个特征峰: 晶格氧(O_L)、氧空位(O_V)和表面吸附氧(O_a)。表 1 总结了 NCP-0 和 NCP-3 产生的各子峰的位置和相对百分比, Ni 掺杂后, 氧空位的相对占比从 20%显著提升至 32.8%。Ni²⁺对晶格中 Co 位点(尤其是高价态 Co³⁺)的取代, 引起了局部的晶格畸变, 打破了原有的电荷平衡。这种机制诱导产生了大量的表面氧空位, 为后续的气体吸附提供了充足的活性位点[14]。

Table 1. Relative percentages of different oxygen species in NCP-0 and NCP-3 samples

表 1. NCP-0 和 NCP-3 样品中不同氧种类的相对百分比

Samples	O _L	O _V	O _a	O _V + O _a
NCP-0	64.59%	20%	15.41%	35.41%
NCP-3	59.33%	32.8%	7.87%	40.67%

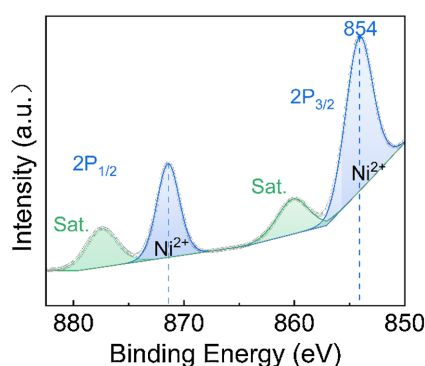


Figure 7. XPS spectra of Ni 2p in the NCP-3 sample

图 7. NCP-3 样品的 Ni 2p 的 XPS 光谱

图 7 为 NCP-3 的 Ni 2P 高分辨谱。位于 854 eV 和 871 eV 的特征峰分别归属于 Ni 2P_{3/2} 和 Ni 2P_{1/2}。两峰之间的自旋轨道分裂能为 17 eV。高能侧的卫星峰(Sat.)进一步证实了该物质的氧化态特征。这证明

Ni 元素以 Ni²⁺的形式成功掺入体系中。

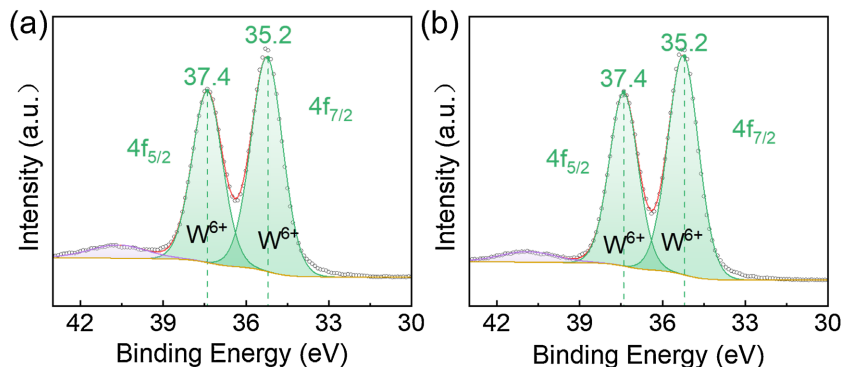


Figure 8. XPS spectra of W4f for (a) NCP-0 and (b) NCP-3 samples
图 8. (a) NCP-0 和(b) NCP-3 样品的 W 4f 的 XPS 光谱

图 8(a)和图 8(b)分别为 NCP-0 和 NCP-3 样品的 W 4f 的高分辨 XPS 谱。谱图在 35.2 eV 和 37.4 eV 处显示出对称的双峰。这符合多金属氧酸盐簇中 W⁶⁺的标准物理特征，表明壳层的多金属氧酸盐骨架在热处理后依然保持了良好的化学稳定性。

3.4. BET 分析

为了探究 Ni 掺杂对比表面积及孔隙特征的影响，进行了氮气吸附 - 脱附测试。如图 9 所示，所有样品均表现为具有 H₃ 型滞后环的 IV 型等温线，证实了材料内部介孔结构的存在[15]。图 9(c)和图 9(f)为

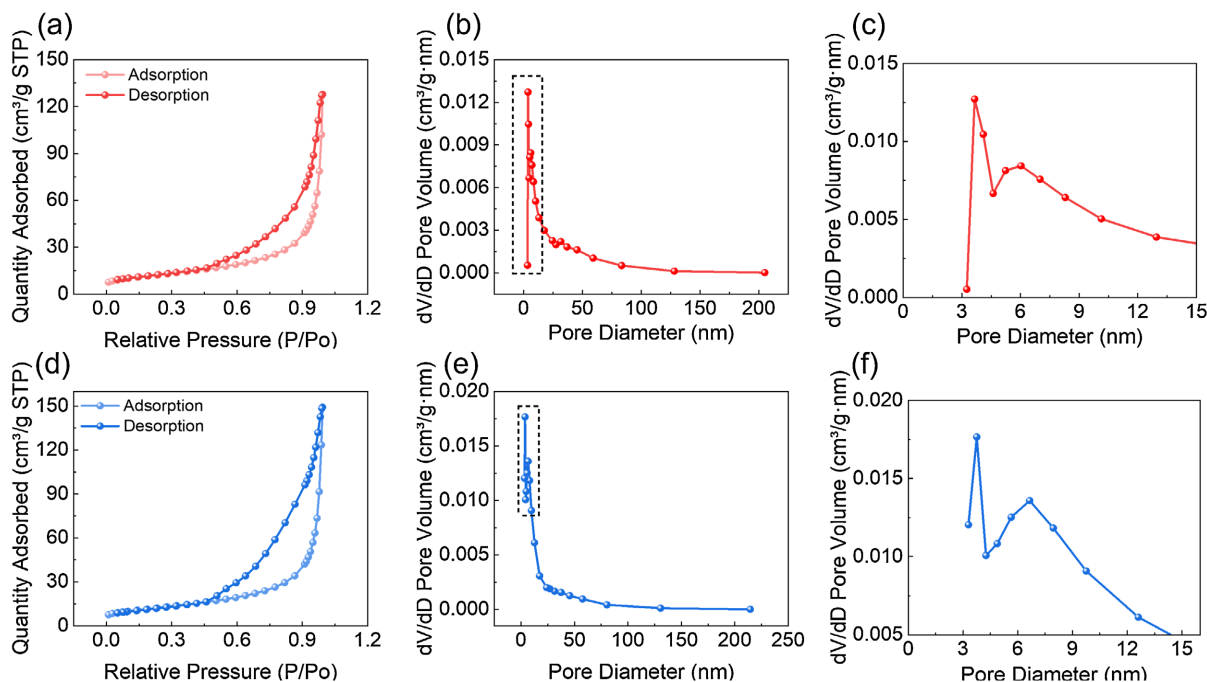


Figure 9. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm, (b) pore size distribution, and (c) magnified view of the pore size distribution of NCP-0 nanocomposite material; (d) Nitrogen adsorption-desorption isotherm, (e) pore size distribution, and (f) magnified view of the pore size distribution of NCP-3 nanocomposite material

图 9. NCP-0 纳米复合材料的(a) 氮吸附 - 解吸等温线、(b) 孔径分布图和(c) 孔径分布图的局域放大图，以及 NCP-3 纳米复合材料的(d) 氮吸附 - 解吸等温线、(e) 孔径分布图和(f) 孔径分布图的局域放大图

孔径分布图的局域放大图，图中显示主孔径集中在 3.5 nm 和 6.7 nm 附近。表 2 总结了 NCP-0 和 NCP-3 的比表面积和平均孔径，纯 NCP-0 样品的比表面积为 41.46 m²/g，平均孔径为 13.98 nm。引入 3%Ni 后，复合材料的比表面积为 41.65 m²/g，平均孔径为 11.15 nm。表明少量 Ni 元素的引入并未对材料的孔隙类型或孔径尺寸产生显著干扰。

Table 2. Specific surface area and average pore size of NCP-0 and NCP-3 samples
表 2. NCP-0 和 NCP-3 样品的比表面积和平均孔径

Thermophysical Properties	NCP-0	NCP-3
BET Surface Area (m ² /g)	41.4575	41.6462
Micropore Volume (cm ³ /g)	0.003248	0.002982
Micropore Area (m ² /g)	8.1699	7.7008
Average Pore Diameter (nm)	13.9756	11.1548

尽管两者比表面积高度一致，但 NCP-3 在高相对压力下的最大氮气吸附量(约 150 cm³/g)显著高于纯样(约 125 cm³/g)。这表明掺杂并未破坏材料的物理骨架，反而优化了内部的介孔网络。这种发达的多孔容纳空间不仅能产生物理限域效应，更拓宽了气体分子的输运通道。它有效促进了异戊二烯分子向内部活性位点的扩散，并加速了反应产物的脱附，为后续气敏测试中响应/恢复动力学的大幅提升提供了结构基础。最关键的是，比表面积的恒定不变提供了一个强有力的反向证明：该复合材料气敏性能的大幅飞跃，并非源于物理比表面积的扩大，而是直接归因于 Ni 引入所引发的化学敏化作用。

4. Ni 掺杂 Co₃O₄@CoPW 复合材料气敏性能测试

基于 NCP 系列复合材料的晶体结构与微观形貌表征结果可知，我们已成功构建了以 ZIF-67 为前驱体衍生的 Ni-Co₃O₄@CoPW Yolk-Shell (蛋黄-壳)纳米反应器。为了验证其在实际临床呼气诊断中的有效性，对 NCP 系列复合材料对目标生物标志物(异戊二烯)的气体传感性能进行了分析，包括传感器在待测气体中的工作温度、响应数值、响应与恢复时间、稳定性以及抗湿性。实验室温度控制在 25℃，环境湿度默认为 25% RH。

4.1. 最佳工作温度

工作温度直接影响气体传感器表面的吸附、脱附平衡与反应动力学。因此，我们首先对传感器的最佳工作温度进行了探索，图 10 展示了 NCP 系列传感器对 50 ppm 异戊二烯的气敏响应随工作温度的变化曲线。在 275℃至 375℃的测试范围内，所有样品的响应值均随温度升高呈现先上升后下降的趋势。在较低温度下，气体分子逐渐获得足够的热能来克服表面反应势垒，氧化还原反应速率加快，响应值随之增大。当温度达到 325℃时，所有样品的响应值均达到最高点。这表明微量的 Ni 掺杂并未改变材料的主导催化反应路径，325℃即为该系列传感器的最佳工作温度。当温度超过 325℃后，气体分子的快速脱附主导了整个过程中，表面吸附的异戊二烯分子减少，导致响应值显著下降。在 325℃的最佳工作温度下，传感器的响应值随 Ni 掺杂量的增加呈现先增大后减小的规律。其中，NCP-3 传感器表现出最优的气敏性能，响应值高达 412.07，约为纯 NCP-0 样品(280.86)的 1.5 倍。结合前文表征结果，这归因于 3%的 Ni 掺杂诱导了丰富的表面氧空位，优化了电子结构，为气体反应提供了大量的活性位点。然而，当 Ni 掺杂量进一步增加至 4%和 5%时，响应值出现明显衰减。这主要是因为过量的掺杂剂导致了活性位点的团聚，反而减少了有效的催化反应面积并抑制了电子传输。

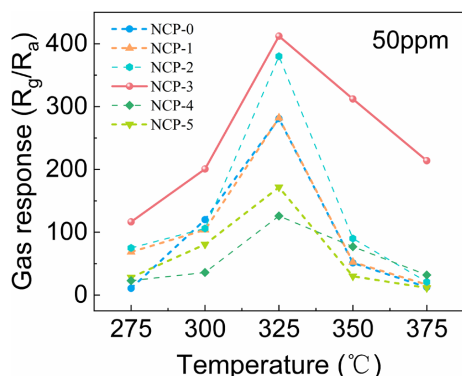


Figure 10. Sensor response to 50 ppm isoprene at different operating temperatures
图 10. 不同工作温度下传感器对 50 ppm 异戊二烯的响应

4.2. 响应/恢复时间

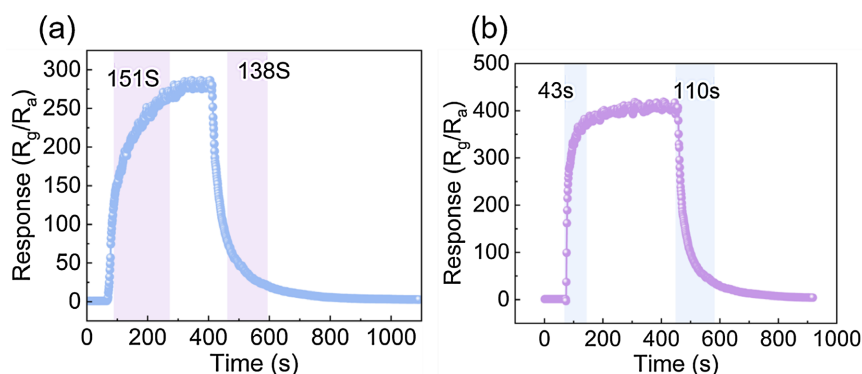


Figure 11. Response/recovery time curves of (a) NCP-0 and (b) NCP-3 sensors to 50 ppm isoprene at 325°C
图 11. 在 325°C 下(a) NCP-0 和(b) NCP-3 传感器对 50 ppm 异戊二烯的响应/恢复时间曲线

响应与恢复时间是评估气敏传感器实时检测能力的重要指标。图 11 对比了纯 NCP-0 与 NCP-3 传感器在 325°C 下对 50 ppm 异戊二烯的动态响应特性。当传感器接触到异戊二烯气体时，其响应值急剧上升；当重新通入空气时，响应值迅速下降并恢复至初始基线。这种遇到还原性气体电阻升高的现象，符合典型 p 型金属氧化物半导体的传感特征。测试数据表明，纯 NCP-0 传感器的响应时间为 151s，恢复时间为 138s，最大响应值约为 281。引入 3%Ni 掺杂后，材料的气敏动力学性能得到了显著改善。NCP-3 传感器的响应时间大幅缩短至 43 s，恢复时间缩短至 110 s，同时最大响应值显著提升至 412 左右。这种响应速度与灵敏度的同步提升，直接印证了材料内部物理结构与表面化学状态的协同优化。一方面，结合前文的 BET 测试结果，掺杂后材料拥有更大的总孔容，这为气体分子提供了更畅通的扩散通道，加速了异戊二烯分子的深入以及反应产物的排出。另一方面，XPS 数据证实的大量表面氧空位增加了催化活性位点，有效降低了表面氧化还原反应的活化能。因此，Ni 掺杂不仅增强了材料对目标气体的催化响应能力，更大幅加快了界面电荷转移速率，使其满足了实时呼气分析对时间分辨率的严苛要求。

4.3. 气体选择性测试

在实际的呼出气分析中，优异的选择性是评估传感器实用价值的关键指标。图 12(a)展示了纯 NCP-0 与 NCP-3 传感器在 325°C 下对 50 ppm 异戊二烯及相同浓度(50 ppm)的常见干扰气体(如丙酮、乙醇、甲醇、甲醛、甲苯和氨气)的选择性雷达图。测试结果表明，两种传感器对异戊二烯均表现出极高的特异性

响应，而对相同浓度的其他干扰气体的响应值极低。NCP-3 传感器对不同气体的响应敏感性为：异戊二烯 > 丙酮 > 甲醇 > 乙醇 > 甲醛 > 氨气 > 甲苯。而且引入 3% Ni 掺杂后，材料对异戊二烯的响应值实现了专属放大，而对于干扰气体的响应并未发生明显增加。这种出色的选择性直观地证明了外层 CoPW 壳层与内部 Ni 掺杂缺陷工程的协同有效性[16]。

4.4. 浓度梯度测试

传感器的动态浓度响应与检测量程是评估其定量分析能力的重要指标。图 12(b)展示了 NCP-3 传感器在 325°C 下对 1 至 50 ppm 异戊二烯气体的动态阶梯响应曲线。测试结果表明，随着目标气体浓度的逐渐升高，传感器的响应值呈现出显著的阶梯式递增趋势。由局部放大图可知，即使在 1 ppm 的极低浓度下，传感器依然能够输出波形完整且信噪比极高的响应信号，其响应值约为 4.8。这种浓度依赖性响应行为归因于气体分子与材料表面活性位点之间的动态吸附反应。在低浓度条件下，材料表面和孔道内部存在大量未被占据的氧空位与化学吸附氧。随着环境中异戊二烯分子浓度的增加，更多的气体分子通过多孔壳层进入内部纳米笼。它们与丰富的活性位点发生氧化还原反应，将大量释放的电子注入到 p 型半导体晶格中。这一过程导致材料表面的空穴积累层持续变薄，宏观上表现为电阻变化率的不断攀升。这种宽泛的线性响应区间以及对 1 ppm 痕量气体的敏锐捕捉能力，充分证明了 Ni 掺杂诱导的高密度活性位点有效提升了材料的检测下限。该传感器具备在实际呼出气中定量监测微量疾病标志物的应用潜力。

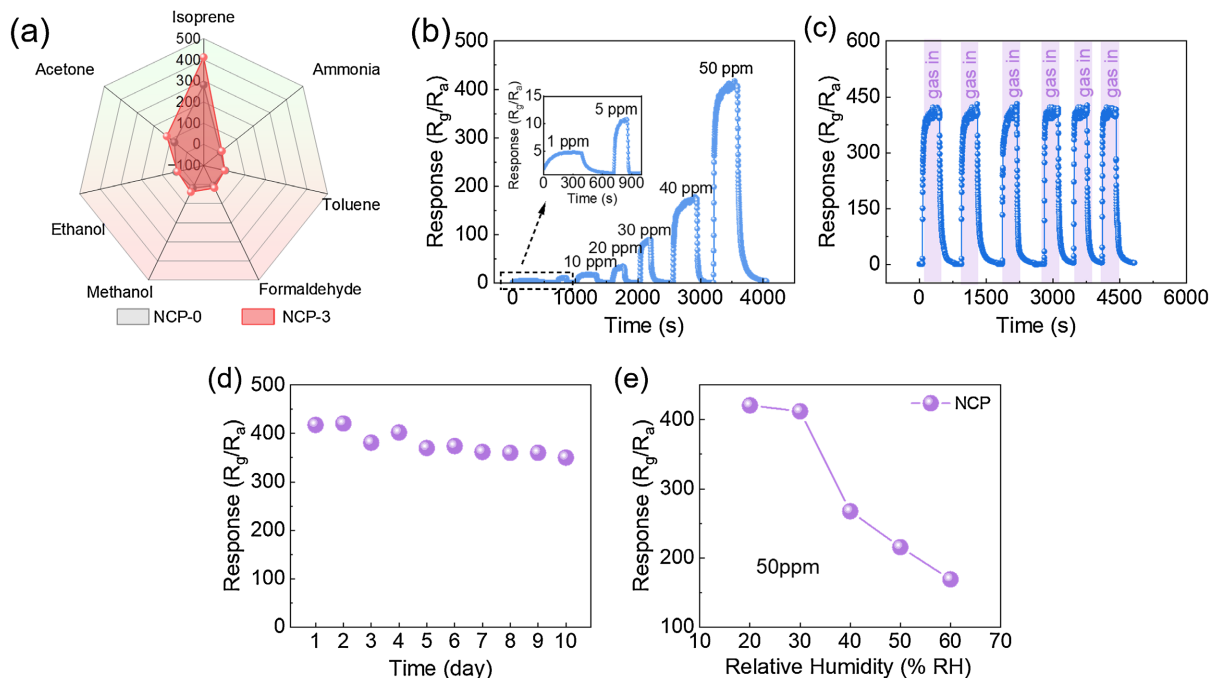


Figure 12. (a) Radar plots of selectivity of NCP-0 and NCP-3 sensors to various gases at 325°C and 50 ppm; (b) Response of NCP-3 sensor to isoprene at different concentrations; (c) Repeatability over 6 cycles; (d) Stability over 10 days; (e) Response values under different humidity conditions

图 12. (a) NCP-0 和 NCP-3 传感器在 325°C 对 50 ppm 各种气体的选择性雷达图；(b) NCP-3 传感器不同浓度下对异戊二烯的响应；(c) 6 个循环内的重复性；(d) 在 10 天内的稳定性；(e) 不同湿度条件下的响应值

4.5. 可重复性和耐湿性测试

在实际气敏检测中，传感器的可靠性与环境适应性是评估其商用潜力的重要指标。为了验证这一点，

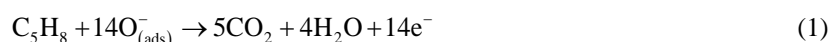
本研究在 325°C 的最佳工作温度下, 对 NCP-3 传感器面对 50 ppm 异戊二烯的动态响应进行了追踪。连续 6 个周期的吸附 - 脱附循环测试显示(如图 12(c)), 材料的响应曲线高度重合。其响应值始终稳定在约 412 左右, 且每次气体脱除后, 基线均能迅速且完全地恢复至初始状态。这表明该复合材料具有极佳的重复使用性与可逆的表面气相吸附动力学。这种优异的可逆性得益于 Yolk-Shell 中空纳米笼出色的物理结构刚性, 确保了孔道在气体反复进出中未发生坍塌。随后开展的连续 10 天稳定性监测进一步印证了材料的耐用性。如图 12(d)所示, 在整个测试周期内, 传感器的响应值仅出现轻微衰减, 至第 10 天仍能保持在 350 以上。这不仅归功于外层磷钨酸包覆层对内部活性位点的保护作用, 也表明 Ni 掺杂诱导产生的大量表面氧空位在高温连续运行下具备良好的抗失活能力。

环境湿度干扰是传感器面临的另一大挑战。如图 12(e)所示, 在 20%~60% RH 的湿度梯度测试中, 随着湿度的增加, 传感器的响应值从 20% RH 下的 412.07 平缓回落至 60% RH 下的 169。这种必然的性能波动主要源于水分子与异戊二烯分子对表面活性位点的竞争吸附。尽管如此, 得益于掺杂后扩大的总孔容与发达的介孔网络, 结构内产生了有效的空间缓冲效应, 阻止了水分子的过度冷凝与附着。因此, 即使在 60% 的高湿工况下, 传感器依旧能够维持超过 169 的有效响应值, 展现出面对复杂测试环境时的强健性与出色的应用前景。

5. 气体传感机理

气体传感器的传感性能不仅受到传感材料的结构、尺寸、表面状态和形貌的影响[9], 还受到气体分子与表面活性化学物质之间相互作用的制约, 这一微观动态过程最终导致了材料宏观电阻的变化。

NCP 系列复合材料的基础气敏机制首先建立在以下两个方面上: 一方面, NPC 复合材料内部的 p 型催化核心(Co₃O₄ 或 Ni-Co₃O₄)与外部的 CoPW 壳层在接触界面处形成了 p-p 异质结。由于两相材料费米能级的差异, 界面处发生自发的电荷转移, 有效降低了传感材料体系的本征空穴浓度。这种基础的界面电子分布调制引发了电子敏化效应, 使得材料在空气氛围下吸附氧气(主要以 O⁻形式存在)并形成空穴积累层(HAL)后, 能够在后续气体反应中呈现出极大的电阻变化, 从而获得高灵敏度响应。另一方面, 复合材料独特的 Yolk-Shell (蛋黄 - 壳)结构为其提供了空间上的限域气体重整机制[10]。异戊二烯分子本身含有较稳定的 C=C 双键, 通常难以被常规金属氧化物直接深度氧化。而 NCP 系列复合材料具有半透性的 CoPW 壳层有效限制了气体分子的快速逃逸, 显著延长了其在核心区域的停留时间。在内部 Co₃O₄ 催化核的作用下, 异戊二烯分子被局域裂解重整为以乙醛为主的高活性中间产物。这些中间产物在受限的纳米空间内无法轻易扩散, 进而与表面的离子态吸附氧发生连续的深度氧化反应, 最终彻底转化为二氧化碳和水, 并将释放的大量电子重新注入价带, 这导致空穴积累层厚度缩减, 宏观上表现为传感器电阻值的跃升。其总氧化反应的配平方程式如下:



尽管纯相的 NCP-0 材料具备上述基础的电子敏化与限域重整物理框架, 但其内部 Co₃O₄ 核心有限的本征缺陷浓度制约了气体重整与深度氧化反应的效率。通过引入 Ni 元素掺杂, 在不破坏主体尖晶石骨架与 Yolk-Shell 介观结构的前提下, 实现了显著的化学敏化。XRD 与 XPS 表征证实, Ni 离子对 Co 位点的同构取代诱发了显著的晶格畸变, 这种原子尺度的结构演变使得 NCP-3 表面的氧空位(O_v)占比从纯相的 20% 增加至 32.8%。增加的氧空位作为高能的电子富集中心与强效的化学吸附位点, 首先在空气中锚定了更多的环境氧分子, 进一步增厚了初始的空穴积累层, 从而深度强化了原有的电子敏化效应。

与纯 NCP-0 材料相比, Ni 掺杂引发的缺陷工程与 Yolk-Shell 结构在限域重整反应中形成了完美的协同闭环。表面氧空位浓度的激增极大地降低了异戊二烯气体的重整与氧化活化能。在相同的动态限域空

间内, Ni 掺杂的高活性核心(NCP-3)能够比纯相核心(NCP-0)更快速、更彻底地将异戊二烯催化裂解为高活性乙醛分子,并在极短时间内完成氧化。这种更彻底的氧化向材料体系注入了更庞大数量的电子,导致空穴积累层发生更为剧烈的复合与缩减。正是由于 Ni 掺杂诱导的高密度活性位点对气体催化裂解速率与深度的根本性提升,最终使得 NCP-3 材料在气敏传感测试中展现出卓越的优势:其响应值实现了约 1.5 倍的显著跃升(由 281 提升至 412),同时在响应与恢复动力学上也得到了大幅优化(响应/恢复时间分别缩短至 43 s 和 110 s)。

6. 总结

在本文中,首先以 ZIF-67 纳米多面体为前驱体,结合室温溶液刻蚀与高温煅烧工艺,成功合成了 Ni 掺杂与磷酸包覆的 Ni-Co₃O₄@CoPW 蛋黄-壳(Yolk-Shell)中空多孔纳米笼复合材料。

气敏测试数据结果表明,相较于纯 NCP-0 复合材料,基于 NCP-3 复合材料的气体传感器在各项性能指标上实现了显著且全面的提升。在 325 °C 的最佳工作温度下,该传感器对 50 ppm 异戊二烯的响应值高达 412.07,是纯 NCP-0 传感器(280.86)的 1.5 倍。此传感器不仅缩短了响应和恢复时间(43 s/110 s),还展现出对 1 ppm 痕量异戊二烯的明显响应(响应值约 4.8)以及面对复杂干扰气体时极为优异的选择性。此外,该传感器在连续多次循环测试、长达 10 天的稳定性监测以及高达 60%RH 的高湿环境下,均表现出卓越的长期稳定性和抗湿干扰能力。

结合多种表征技术,分析了 NCP-3 气敏复合材料性能提高的原因,即 Ni 掺杂诱发的晶格畸变扩充了表面高能吸附与催化位点。当气体扩散至内部时,Yolk-Shell 结构的半透性外壳与物理限域效应有效延长了异戊二烯的停留时间,促使其在内核表面高效重整为高活性中间产物。随后,中间产物被核心与壳层的吸附氧彻底氧化为二氧化碳和水,反应释放的电子经由核壳间形成的低阻抗异质结网络迅速转移,最终实现了材料气敏性能全面提升。

参考文献

- [1] Wang, H., Wei, X., Wu, Y., Zhang, B., Chen, Q., Fu, W., *et al.* (2023) A Combined Screening Study for Evaluating the Potential of Exhaled Acetone, Isoprene, and Nitric Oxide as Biomarkers of Lung Cancer. *RSC Advances*, **13**, 31835-31843. <https://doi.org/10.1039/d3ra04522f>
- [2] Cheng, Y., Portela, R., Wang, P., Liu, P., Mao, Y., Lim, K.H., *et al.* (2024) Ultrasensitive In₂O₃-Based Nanoflakes for Lung Cancer Diagnosis and the Sensing Mechanism Investigated by Operando Spectroscopy. *ACS Sensors*, **9**, 6382-6389. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c01298>
- [3] Wei, X., Li, Q., Wu, Y., Li, J., Zhang, G., Sun, M., *et al.* (2022) Determination of Breath Isoprene in 109 Suspected Lung Cancer Patients Using Cavity Ringdown Spectroscopy. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, **15**, Article 2250029. <https://doi.org/10.1142/s1793545822500298>
- [4] Liu, K., Lin, M., Zhao, Z., Zhang, K. and Yang, S. (2025) Rational Design and Application of Breath Sensors for Healthcare Monitoring. *ACS Sensors*, **10**, 15-32. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c02313>
- [5] Lesego, M., Ndinteh, D.T., Ndungu, P. and Mamo, M.A. (2023) Zeolitic Imidazolate Framework as Humidity-Resistant Solid State-Chemiresistive Gas Sensors: A Review. *Heliyon*, **9**, e22329. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22329>
- [6] Kong, L., Yuan, Z., Gao, H. and Meng, F. (2023) Recent Progress of Gas Sensors Based on Metal Oxide Composites Derived from Bimetallic Metal-Organic Frameworks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **166**, Article 117199. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117199>
- [7] Panigrahi, P.K., Chandu, B. and Puvvada, N. (2024) Recent Advances in Nanostructured Materials for Application as Gas Sensors. *ACS Omega*, **9**, 3092-3122. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06533>
- [8] Bai, S., Tian, K., Tian, Y., Guo, J., Feng, Y., Luo, R., *et al.* (2018) Synthesis of Co₃O₄/TiO₂ Composite by Pyrolyzing ZIF-67 for Detection of Xylene. *Applied Surface Science*, **435**, 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.080>
- [9] Sun, Y., Liu, S., Meng, F., Liu, J., Jin, Z., Kong, L., *et al.* (2012) Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, **12**, 2610-2631. <https://doi.org/10.3390/s120302610>

-
- [10] Park, S.J., Moon, Y.K., Park, S., Lee, S.M., Kim, T., Kim, S.Y., *et al.* (2023) Highly Sensitive and Selective Real-Time Breath Isoprene Detection Using the Gas Reforming Reaction of MOF-Derived Nanoreactors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 7102-7111. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c20416>
- [11] Shi, J., Xiao, Y., Yu, M. and Li, X. (2025) Oxygen Vacancy-Engineered Ni:Co₃O₄/Attapulgite Photothermal Catalyst from Recycled Spent Lithium-Ion Batteries for Efficient CO₂ Reduction. *Catalysts*, **15**, Article 732. <https://doi.org/10.3390/catal15080732>
- [12] Zheng, Z., Chi, H., Wu, J., Zhang, L., Huang, D., Ye, Z., *et al.* (2025) Advanced Yolk-Shell Pt@In₂O₃ Nanoreactor: Achieving Selective and ppb-Level Acetone Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **434**, Article 137599. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137599>
- [13] Xu, W., Wang, Y., Zhang, C., Ma, X., Wu, J., Liu, Y., *et al.* (2023) Insights into the Electronic Structure Coupling Effect of Dual-Metal Atomic Electrocatalytic Platform for Efficient Clean Energy Conversion. *Chemical Engineering Journal*, **461**, Article 141911. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141911>
- [14] Jiang, Y., Yang, J., Dong, L., Liu, X., Guo, L., Yang, Y., *et al.* (2025) Synergistic Oxygen Plasma and Variable-Valence Metal (Ni/Mn) Doping Strategy Engineering Enhanced Low-Temperature H₂S Sensing Mechanism in In₂O₃ Nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **442**, 138151. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.138151>
- [15] Zhou, T., Chen, T., Qi, Z., Sun, J., Niu, Z., Li, X., *et al.* (2025) A High Selectivity and Low Detection Limit Carbon Monoxide Sensor Based on Au-Go/Co-Zno Composite Material. *Microsystems & Nanoengineering*, **11**, Article No. 177. <https://doi.org/10.1038/s41378-025-00981-9>
- [16] Yang, Y., Zhou, H., Huang, J., *et al.* (2025) Fast-Response Ethanol Vapor Sensor Using Nickel-Doped Cerium Dioxide Nanoparticles with Enhanced Sensitivity. *Engineered Science*, **35**, Article 1539.