

ZnCo₂O₄/Co₃O₄中空纳米笼用于氨气的检测

李思雨*, 储祥群*, 邓翔熠, 曹淑研, 吕利[#]

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2025年3月25日; 录用日期: 2025年5月21日; 发布日期: 2025年5月29日

摘要

氨是一种常见的空气污染物,同时也是人体呼出气体中的重要成分,在多个领域中具有广泛应用。因此,开发一款能够在室温下工作的高灵敏氨气传感器对于工业安全和人类健康监控至关重要。本研究采用MOF模板法,通过快速煅烧Zn/ZIF-67前驱体成功制备了具有中空纳米笼结构的ZnCo₂O₄/Co₃O₄混合金属氧化物。通过SEM、TEM、XRD和XPS手段对该材料结构、组成和形貌进行了表征。所制备的传感器在1~100 ppm氨气浓度范围内表现出良好的响应性能,随着氨气浓度的增加,传感器的响应度逐渐增大,在50 ppm时响应度达到26%,响应和恢复时间分别为15秒和70秒,且在室温下能够重复使用,显示出良好的稳定性。该研究为室温下高效实时检测氨气提供了有效的解决方案,并有望在实际应用中发挥重要作用。

关键词

MOF, 中空纳米结构, 氨气, 气体传感器

Detection of Ammonia Using ZnCo₂O₄/Co₃O₄ Hollow Nanocages

Siyu Li*, Xiangqun Chu*, Xiangyi Deng, Shuyan Cao, Li Lv[#]

School of Physics and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Mar. 25th, 2025; accepted: May 21st, 2025; published: May 29th, 2025

Abstract

Ammonia is a common air pollutant and also an important component of human exhaled gases, with wide applications in various fields. Therefore, the development of a highly sensitive ammonia sensor capable of operating at room temperature is crucial for industrial safety and human health

*同等贡献作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 李思雨, 储祥群, 邓翔熠, 曹淑研, 吕利. ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米笼用于氨气的检测[J]. 凝聚态物理学进展, 2025, 14(1): 1-6. DOI: 10.12677/cmp.2025.141001

monitoring. In this study, the MOF template method was adopted, and a mixed metal oxide of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ with a hollow nanocage structure was successfully prepared by rapidly calcining the Zn/ZIF-67 precursor. The structure, composition, and morphology of this material were characterized using SEM, TEM, XRD, and XPS. The prepared sensor exhibited good response performance within the ammonia concentration range of 1~100 ppm. As the ammonia concentration increased, the response of the sensor gradually increased. The response reached 26% at 50 ppm, with the response time and recovery time being 15 seconds and 70 seconds, respectively. Moreover, it could be reused at room temperature, demonstrating good stability. This study provides an effective solution for the efficient and real-time detection of ammonia at room temperature and is expected to play an important role in practical applications.

Keywords

MOF, Hollow Nanostructures, NH_3 , Gas Sensor

Copyright © 2025 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

氨(NH_3)作为一种无色且散发着强烈刺激性气味的气体,在农业、化肥生产、染料、制药以及化学工业等领域有着广泛应用[1]。它不仅是主要的空气污染物之一,也是人体呼出气体中的微量成分。由于 NH_3 具有碱性,一旦与皮肤、眼睛或呼吸系统接触,可能引发刺激、烧伤或组织损伤等问题。美国职业安全与健康管理局(OSHA)明确规定,长期暴露于 NH_3 环境中的安全限值为 25 ppm (8 小时)以及 35 ppm (15 分钟)[2]。此外, NH_3 作为人体呼出气中的代谢产物,可作为终末期肾病(ESRD)和肝癌患者的生物标志物,在临床医学无损诊断中发挥着重要作用[3]。所以,研发高性能的室温氨气传感器,对于保障工业安全和维护人体健康具有极为重要的意义。

在实验室中,常用于检测氨气的方法包含色谱法、分光光度法、化学发光法、毛细管电泳法等。虽然这些方法在特定的应用领域发挥了非常重要的作用,但在便捷式应用需求方面仍存在特定的局限性,诸如操作复杂、成本高昂、无法实现实时监测等。金属氧化物半导体气体传感器因具备便携性、操作简便以及检测成本低等优势,在环境监测和安全系统中得到了广泛应用。目前,研究者们主要从气敏材料、微观结构设计、贵金属掺杂等方向入手,以提升半导体式气体传感器的检测性能。例如, Wang 等人[4]通过水热可控路线合成了 Zn 掺杂的 NiO 传感器,用于增强氨传感,该材料在室温下对氨气的检测展现出良好的灵敏度和选择性。Amensisa 等人[5]报道了一种 MOF 衍生的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 花状层次化纳米复合材料 NH_3 传感器,该材料在 250℃ 下对 NH_3 具有良好的选择性和较低的检测限,其 p-n 异质结构能够通过增加氧吸附和平衡费米能级,有效改善低浓度 NH_3 的传感性能。

金属有机骨架(MOF)材料凭借其骨架的多孔性以及结构的多样性,在形态调控和孔结构构建方面具备更高的便捷性与有效性[6]。空气中高温煅烧 MOF 材料,较容易获得空心纳米结构,该类结构因拥有高比表面积和优异的气体渗透性,被广泛应用于气敏材料领域。MOF 模板法以其高效、低成本的显著优势,被视为合成中空纳米结构最为有效的策略之一。本项目通过对 ZIF-67 进行 Zn 离子预浸渍并部分取代 Co 离子,得到 Zn/ZIF-67 复合材料,随后通过在空气中快速煅烧将其转化为金属氧化物,成功制备了具有中空结构的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 混合金属氧化物,实现了室温下对氨气的快速检测。

2. 实验方法

2.1. ZIF-67 的制备

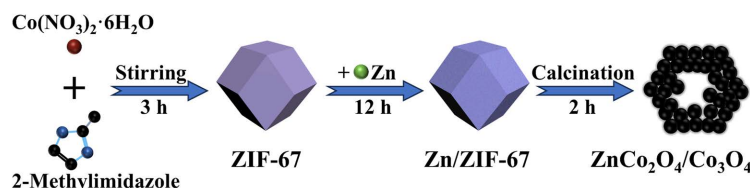


Figure 1. Flowchart for the preparation of ZnCo₂O₄/Co₃O₄ hollow nanocages

图 1. ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米笼制备流程图

在典型的制备流程中(如图 1 所示)。首先称取 0.546 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 与 0.616 g 的 2-甲基咪唑(2-Methylimidazole), 分别将它们溶解于 40 mL 的甲醇中, 从而制得前驱体溶液。随后, 将这两种溶液以 500 rpm 的转速进行混合, 并在室温条件下持续搅拌 3 h。反应结束后, 通过离心操作收集沉淀, 接着使用无水乙醇对沉淀物进行三次洗涤, 最后将沉淀物置于 60℃ 的环境中干燥 12 h, 由此成功获得 ZIF-67。

2.2. Zn/ZIF-67 前驱体的制备

取已制备好的 ZIF-67 (0.35 g), 将其分散于 40 mL 甲醇之中。随后, 向 ZIF-67 分散液内加入 0.1 g 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O。对混合溶液进行 30 min 的超声处理, 促使溶质充分分散与混合, 接着在室温下进行 24 h 的离子置换反应。待反应完成, 通过离心获取沉淀, 并用无水乙醇多次洗涤沉淀物, 以去除杂质, 最后将其置于 60℃ 环境下干燥 12 h, 最终得到 Zn/ZIF-67 复合材料。

2.3. ZnCo₂O₄ 中空纳米笼的制备

将所得到的 Zn/ZIF-67 前驱体放置于空气氛围内, 以 2℃/min 的升温速率缓慢升温至 400℃, 并在此温度下煅烧 2 h。经过这一过程, 成功制得 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米笼。

2.4. 传感器制备及 NH₃ 测试

首先, 将已制备的 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 置于乙醇溶液中进行超声分散处理, 以获取均匀的浆液。随后, 采用滴涂法将该浆液均匀地涂覆于带有银电极的叉指电极板上。涂覆完成后, 将电极板放置在 120℃ 的环境下老化 24 h, 以此完成传感器的制备。

在完成传感器制备后, 利用专业的电学测试仪器对所制作的器件展开气敏性能测试。测试过程中, 系统地测定该材料针对 NH₃ 的动态响应曲线, 同时精确分析其响应度, 从而全面评估该传感器对 NH₃ 的检测性能。

3. 结果与讨论

本实验首先采用溶液法成功制备出 ZIF-67, 由扫描电子显微镜图像(SEM)图 2(a)可见, 其呈现出典型的菱形十二面体形状。通过离子替代法合成的 Zn/ZIF-67, 在形貌上与 ZIF-67 保持高度一致, 二者的晶粒尺寸均在 300 nm 左右, 具体形貌如图 2(b)所示。经空气中一步煅烧处理后得到的 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米笼的 SEM 图像呈现于图 2(c)。从图中能够清晰地观察到, 其 MOF 框架发生收缩, 表面变得粗糙, 且具有良好的分散性。图 2(d)和图 2(e)展示的是 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 的透射电子显微镜(TEM)图像, 从中可更为清晰地观察到, 其空心结构是由众多微小的纳米颗粒组装而成。图 2(f)为 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像, 该图像中呈现的晶格条纹间距为 0.243 nm 和 0.286 nm, 与 ZnCo₂O₄ 的(311)面和 Co₃O₄ 的(220)面对应。

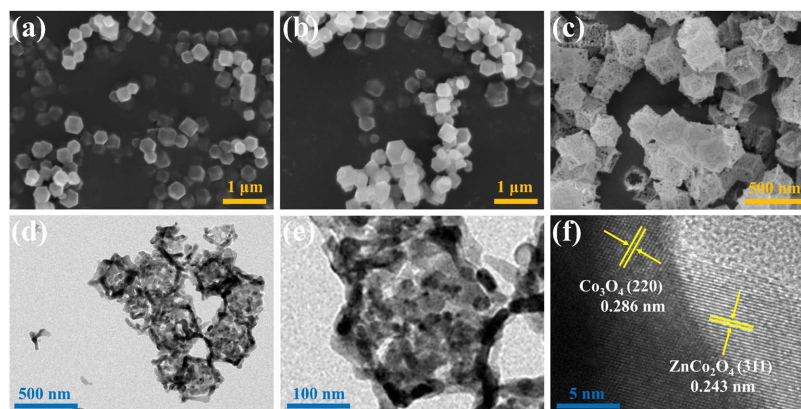


Figure 2. (a) SEM images of ZIF-67; (b) Zn/ZIF-67; (c) ZnCo₂O₄; (d) (e) TEM images of ZnCo₂O₄/Co₃O₄; (f) HRTEM image of ZnCo₂O₄/Co₃O₄

图 2. (a) ZIF-67; (b) Zn/ZIF-67; (c) ZnCo₂O₄ 的 SEM 形貌图; (d) (e) ZnCo₂O₄/Co₃O₄ TEM 形貌图; (f) ZnCo₂O₄/Co₃O₄ HRTEM 高分辨图像

图 3(a)展示了 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 的 X 射线衍射(XRD)图谱。由于 ZnCo₂O₄ 和 Co₃O₄ 具有极为相似的晶体结构, 图谱中的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(400)以及(533)晶面的衍射峰, 与 ZnCo₂O₄ 的标准卡片(JCPDS: 23-1390)和 Co₃O₄ 的标准卡片(JCPDS: 74-2120)高度吻合, 且图谱中未出现其他杂质峰, 这表明所制备的材料具有较高的纯度, 且晶体结构与 ZnCo₂O₄ 和 Co₃O₄ 标准结构一致。图 3(b)~(d)分别呈现了 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 的 Zn 2p、O 1s 以及 Co 2p 的 X 射线光电子能谱(XPS)峰位。其中, Zn 2p 能谱在 1021.4 eV 和 1044.5 eV 处出现两个明显的峰, 分别对应 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}, 这表明 Zn 在材料中处于 +2 氧化态。Co 2p 能谱在 795 eV 和 780 eV 处呈现出两个显著的峰, 分别对应 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2}, 证实了 Co 在材料中以 +3 和 +2 氧化态存在。此外, O 1s 的结合能图谱中显示出对应晶格氧(O_L)和氧空位(O_V)的两个峰, 进一步证明了材料中含有 O 元素。XPS 分析结果证实了材料中含有 Zn、Co、O 三种元素。综合上述扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及 X 射线衍射和能谱表征结果, 可以证实 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米笼已成功制备。该材料具备预期的晶体结构、元素组成以及微观形貌特征。

图 4(a)呈现了 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 传感器在空气中的电流 - 电压(I-V)曲线。从曲线可知, ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 中空纳米材料与叉指电极之间实现了良好连接, 且为欧姆接触, 同时测得该传感器的电阻约为 6 MΩ。这一结果表明传感器的电极连接稳定, 为后续气敏性能测试提供了可靠的电学基础。图 4(b)展示了 ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 传感器在 1~100 ppm NH₃ 氛围下的响应曲线。当传感器暴露于 NH₃ 环境中时, 其响应度上升(表现为电阻升高); 而当传感器重新暴露于空气中时, 电阻下降并可恢复至初始状态。这一现象清晰地表明, 该传感器在室温条件下具备良好的可回收特性, 能够实现重复使用。(此处响应度的计算公式为: $\text{Response (\%)} = (\text{R}_g - \text{R}_a) / \text{R}_a \times 100\%$, 其中 R_a 代表传感器的初始电阻值, R_g 为传感器响应后的电阻值)。图 4(c)展示了传感器的响应与 NH₃ 浓度的关系。随着 NH₃ 浓度从 1 ppm 逐渐增加至 100 ppm, 传感器的响应度呈现出逐渐增大的趋势。这种传感器响应随 NH₃ 浓度升高的现象可通过 p 型半导体(ZnCo₂O₄/Co₃O₄) 的表面氧化还原反应和电荷转移机制解释。与 n 型半导体不同, ZnCo₂O₄/Co₃O₄ 的传感机制主要涉及空穴(h⁺)主导的电导变化。NH₃ 作为还原性气体与预吸附的氧物种(O₂⁻)发生反应: $2\text{NH}_3 + 5\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^-$ 。释放的电子(e⁻)与 Co₃O₄ 价带空穴(h⁺)复合, 导致材料电导率降低(或电阻升高)。随着 NH₃ 浓度(1~100 ppm)增加, 更多 NH₃ 分子参与反应, 空穴复合增强, 电阻变化(ΔR/R_a)显著增大, 表现为响应信号上升。此外, ZnCo₂O₄ 的催化活性可促进 NH₃ 分解, 进一步放大响应信号。这一特性使得该传感器在检测不同浓度 NH₃ 时具有更强的实用价值, 能够满足多样化的检测需求。图 4(d)给出了传感器在 50 ppm NH₃ 氛围下的响应曲线。在该浓度下, 传感器的响应度达到 26%, 响应时间与恢复时间分别为 15 s 和 70 s。这表

明该传感器在室温下具有快速的响应与恢复特性, 为实时检测空气中的 NH_3 奠定了坚实基础, 有望在实际应用场景中发挥高效检测作用。

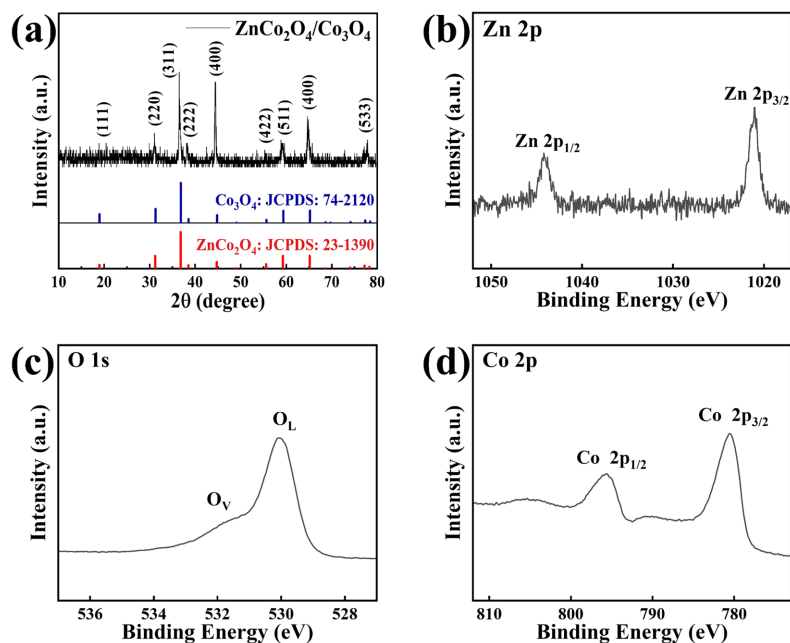


Figure 3. (a) XRD pattern of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$, XPS spectra of (b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) Co 2p of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$
图 3. (a) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图像, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 (b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) Co 2p 的 XPS 图像

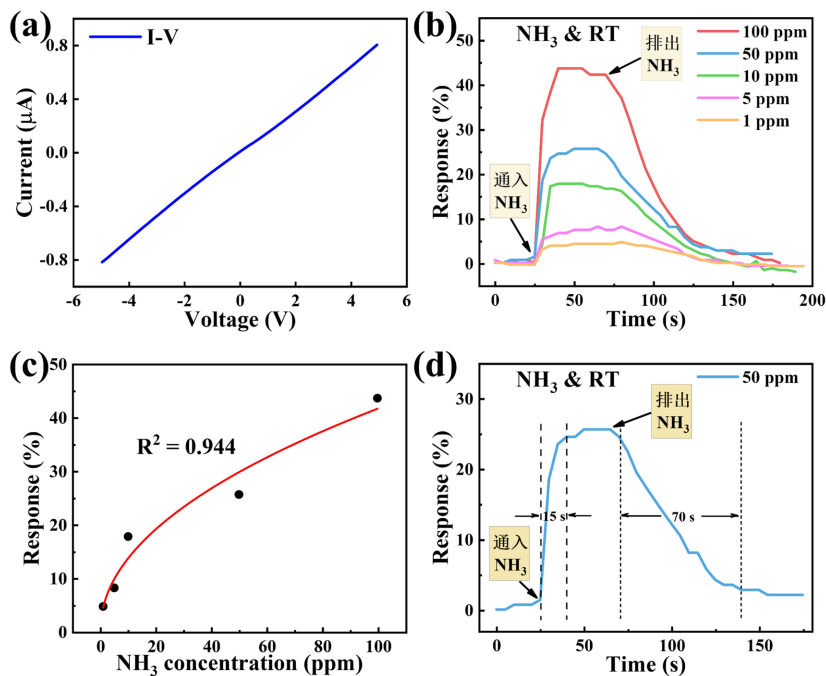


Figure 4. (a) The I-V curve of the $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ sensor in air; (b) The dynamic response curves of the sensor at different NH_3 concentrations; (c) The relationship curve between the response of the sensor and the NH_3 concentration; (d) The response curve of the sensor to 50 ppm NH_3

图 4. (a) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 传感器在空气中的 I-V 曲线; (b) 传感器在不同 NH_3 浓度下的动态响应曲线; (c) 传感器的响应度和 NH_3 浓度的关系曲线; (d) 传感器对 50 ppm NH_3 的响应曲线

4. 结论

本研究通过可控合成策略成功构建了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中空纳米笼复合材料, 由该材料制备的传感器在室温下对 NH_3 具有良好的气敏性能, 并可重复使用。该成果为室温下高效 NH_3 检测提供了有效方案, 在工业安全、环境检测及医疗诊断等领域有潜在应用价值, 未来可进一步优化性能, 拓展应用领域。

基金项目

临沂大学大学生创新创业项目“ $\text{rGO}@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 纳微复合材料的制备及其 NH_3 感知性能的研究”(项目编号: X202410452217)。

参考文献

- [1] Dmonte, D.J., Bhardwaj, A., Kavraz, P., Slobodian, R., Antos, J., Sisman, O., *et al.* (2024) Detection of NH_3 Gas Using CrVO_4 Nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **406**, Article 135380. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135380>
- [2] Zhu, X., Li, J., Chang, X., Gao, W., Chen, X., Niu, S., *et al.* (2024) Room Temperature Gas Sensors for NH_3 Detection Based on SnO_2 Films and Lamellar-Structured $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Heterojunction Nanocomposites. *Applied Surface Science*, **660**, Article 159976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159976>
- [3] Li, D., Han, D., Chen, Y., Hong, Y., Duan, Q., Wang, H., *et al.* (2024) GaN/rGO Nanocomposite Gas Sensor for Enhanced NH_3 Sensing Performances at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **403**, Article 135209. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135209>
- [4] Wang, J., Wei, X. and Wangyang, P. (2015) Gas-sensing Devices Based on Zn-Doped NiO Two-Dimensional Grainy Films with Fast Response and Recovery for Ammonia Molecule Detection. *Nanoscale Research Letters*, **10**, Article 461. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1170-2>
- [5] Begi, A.N., Hussain, S., Liaqat, M.J., Alsaiari, N.S., Ouladsmame, M., Qiao, G., *et al.* (2024) Unlocking Low-Concentration NH_3 Gas Sensing: An Innovative MOF-Derived $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanocomposite Approach. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **181**, Article 108641. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108641>
- [6] Yin, L., Chu, X., Chen, H., Liu, B., Zhang, P., Du, L., *et al.* (2025) Room Temperature NO_2 Sensing with a ZIF-67/rGO Nanocomposite: A Highly Sensitive Approach. *Journal of Alloys and Compounds*, **1021**, Article 179621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179621>