科学通报 2026 年 第 71 卷 第 10 期: 2313 ~ 2322
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

简易可控合成中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼作为p-n结杂化材料以增强CO气敏性

苏琳琳, 何杨, 刘杭松, 卢龙, 陈超, 徐敏, 杨刚, 龙琭璐*

四川农业大学环境学院, 成都 611130

* 联系人, E-mail: lululong@sicau.edu.cn

2025-03-30 收稿, 2025-07-30 修回, 2025-08-01 接受, 2025-08-01 网络版发表

四川省科技计划(2022YFN0025)和中国电力建设集团(P42819, DJZDXM-2019-42)资助

摘要 为应对工业废气排放引发的环境污染问题及保障密闭空间环境安全, 开发高效、可靠的一氧化碳(carbon monoxide, CO)气体检测技术具有重要意义. 半导体金属氧化物传感器因其灵敏度高、响应速度快、便携性强及制备成本低等优势, 被视为下一代智能气体传感器的理想材料. 然而, 其性能表现很大程度上受限于敏感材料的组成与结构, 因此, 开发新型高性能敏感材料是提升此类传感器性能的关键所在. 本研究以典型钴基MOF材料(zeolitic imidazolate framework-67, ZIF-67)为牺牲模板, 通过简易合成法制备了具有中空多孔结构的p-n异质结Co_3O_4/CeO_2复合材料. 该策略不仅可形成中空多孔形貌, 还能同步构筑p-n异质结. 所制备的中空多孔Co_3O_4/CeO_2复合材料对CO气体表现出高响应值, 其性能提升可归因于中空多孔结构与p-n异质结的协同作用. 本研究为传感器材料的制备与性能优化提供了新思路.

关键词 一氧化碳, 传感器, 半导体, Co_3O_4/CeO_2

在过去数十年间, 随着环保意识的不断提升, 环境安全问题受到广泛关注. 一氧化碳(carbon monoxide, CO)作为一种无色、无味、无臭的气体, 可对多种组织与器官产生毒性效应. 这种常见污染物在汽车冷启动阶段大量排放, 易引发严重的环境污染问题[1]. 因此, 为应对环境挑战并保障环境安全, 开展高效、可靠的CO气体检测研究至关重要. 已有相关研究表明, 半导体金属氧化物传感器凭借灵敏度高、便携性好、环境兼容性强及成本低廉等优势, 成为最具发展潜力的化学传感器之一[2]. 在众多金属氧化物中, 氧化铈(cerium dioxide, CeO_2)作为一种典型的稀土氧化物和n型半导体材料, 因其独特的性能在能源与环境领域获得了广泛应用[3~5]. 当前, 鉴于CeO_2优异的气敏特性, 研究人员正致力于拓展其作为气体传感材料的应用潜力. 这主要得益于其两大特性: 一是卓越的储氧能力, 二是良好的氧化还原特性——这些特性源于Ce^{3+}/Ce^{4+}价态间的可逆转换[6~8]. 然而, CeO_2作为一种极具潜力的CO气体传感材料, 在实际应用中仍面临两大技术瓶颈: 响应灵敏度不足与选择性较差. 因此, 如何提升CeO_2基材料对CO气体的传感性能, 仍是当前研究的重要方向.

为提高气体传感器的灵敏度和选择性, 研究人员已开发出多种方法来改善半导体传感材料的性能[9~12]. 首先, 合理的结构设计是关键途径之一, 如传感材料的尺寸、形貌和比表面积都是影响气体传感器灵敏度的关键因素[13]. 中空结构材料凭借其高比表面积、低密度、优异的表面渗透性和高效的界面电荷转移等特性, 在催化、电子和生物领域展现出广阔应用前景[14~16]. 对于气体传感器而言, 中空结构不仅能提供丰富的活

引用格式: 苏琳琳, 何杨, 刘杭松, 等. 简易可控合成中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼作为p-n结杂化材料以增强CO气敏性. 科学通报, 2026, 71: 2313–2322
Su L, He Y, Liu H, et al. Simple-controlled synthesis of hollow porous Co_3O_4/CeO_2 nanocages as p-n junction hybrid materials for enhanced CO gas sensitivity (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2313–2322, doi: 10.1360/CSB-2025-0385

© 2025《中国科学》杂志社

性位点, 还能促进气体快速吸附与扩散, 相较于“块体”材料, 其可实现更高效、更快速的电子转移[17,18]. 此外, 构建多孔结构也是提升气敏性能的有效策略. 研究表明, 具有高比表面积的传感层多孔结构可显著改善传感器性能, 具体表现为快速响应/恢复时间、高灵敏度及低检测限等优势[19]. 因此, 构建兼具中空和多孔特性的CeO_2纳米结构被认为是提升CO传感灵敏度的重要途径. 另一方面, 通过将n型CeO_2与p型半导体复合构建p-n异质结是另一种有效方法. Co_3O_4作为典型的p型半导体, 其Co^{2+}/Co^{3+}间的电子传输特性已被证实非常适合用于传感器[20,21]. 最新研究显示, p型Co_3O_4与n型CeO_2复合在气敏领域表现出优异性能[22,23]. 当n-CeO_2与p-Co_3O_4接触时, 会形成自建电场并产生耗尽层. 在空气中, 由于吸附氧物种的电离作用, Co_3O_4表面空穴浓度增加而CeO_2表面电子减少; 当接触CO气体时, CO分子被快速氧化, 电子从气体分子向复合材料转移. 由于能带弯曲效应, Co_3O_4/CeO_2的电阻会发生显著变化, 这使得Co_3O_4/CeO_2 p-n异质结成为提升CO气敏性能的有效方案. 然而, 目前同时构建Co_3O_4/CeO_2中空多孔结构和p-n异质结的合成方法往往步骤繁琐, 严重制约了其实际应用. 因此, 开发一种简易方法来实现中空多孔结构与p-n异质结的同步构建显得尤为重要.

本研究提出了一种通过离子交换反应制备尺寸均一的p-n型Co_3O_4/CeO_2中空多孔纳米笼复合材料的新策略. 以典型钴基MOF材料(zeolitic imidazolate framework-67, ZIF-67)为牺牲模板, 通过简易回流法成功制备了具有中空多孔结构的Co_3O_4/CeO_2纳米笼. 值得注意的是, 通过调控硝酸铈浓度, 可实现材料内部结构从核壳结构到中空结构的可控转变, 在此过程中形成了Co_3O_4/CeO_2固溶体并构建了p-n异质结. 实验结果表明, 这种中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼的气敏性能显著优于纯相Co_3O_4、CeO_2以及Co_3O_4/CeO_2纳米颗粒. 性能提升主要归因于两个关键因素: (1) 中空多孔结构提供了更大的比表面积和更高效的气体扩散通道; (2) p-n异质结有效调控了界面电荷转移行为. 该制备策略为化学与生物传感领域的材料设计提供了新思路, 有望推动相关领域的发展.

1 材料与方法

1.1 材料合成

本实验所用试剂均为分析纯, 购自中国上海国药集团化学试剂有限公司, 未经纯化直接使用.

ZIF-67纳米晶与Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼的合成: 参照文献[24]报道的方法, 在有机溶液中通过简单沉淀反应制备ZIF-67纳米晶前驱体. 具体步骤为: 将1.0 mmol/L $Co(NO_3)_2·6H_2O$与4.0 mmol/L 2-甲基咪唑溶于50.0 mL甲醇中, 反应24 h后通过离心分离得到紫色前驱体, 用甲醇多次洗涤后室温干燥.

Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼的制备过程如下: 取0.03 g制备好的ZIF-67纳米晶与$Ce(NO_3)_3·6H_2O$混合, 在25 mL乙醇中搅拌回流1 h. 反应完成后离心收集沉淀, 用乙醇洗涤后60°C干燥. 最后, 将该产物在空气气氛下, 以3°C/min的升温速率加热至350°C进行氧化处理.

1.2 材料表征

采用Rigaku TTR-Ⅲ型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, 荷兰PHILIPS公司)测试10°~70°范围内的XRD谱图, 以分析样品的物相组成. 使用ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS, 美国Thermo-VG Scientific公司)进行表面元素分析. 样品的微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, 日本JEOL公司)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, JEM-2011, 日本JEOL公司)和高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM, JEM-2011, 日本JEOL公司)观察. 比表面积采用Tristar Ⅱ 3020 M型分析仪(美国麦克默瑞提克公司), 基于Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法进行测定. 采用CHI660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行电化学测试.

1.3 气敏性测试

使用WA-30A静态气相传感器进行CO的检测. 传感器结构包括一根陶瓷管, 陶瓷管的两端各含有一个金电极, 每个金电极与铂丝相连. 陶瓷管表面缠绕有Ni-Cr合金丝作为加热元件. 将制备好的0.01 g Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼样品均匀分散于5 mL乙醇中, 然后将该浆料均匀涂覆在陶瓷管表面并与金电极接触. 室温下干燥后, 将铂丝与加热丝安装于仪器基座上, 通过改变加热丝上的电压改变传感器的工作温度. 测试前, 传感器在300°C空气中保持2 h, 直至材料电阻达到稳定状态. 气敏测试在1000 mL密闭气室中进行, 气室设有气体进出口. 测试电压为1.8 V, 目标气体测试浓度范围为50 ppb~100 ppm. 测试完成后通入新鲜空气排出腔体内

气体. 测试过程中电流变化由Keithley 6487型源表记录, 传感器温度通过电源控制. 在本测量系统中, 传感器响应值定义为

$$R = R_{gas} / R_{air}, \quad (1)$$

式中, R_{gas}和R_{air}分别表示传感器在目标气体和空气中的电阻值. 响应时间定义为传感器接触目标气体后电阻变化达到总变化量90%所需的时间; 恢复时间则为传感器重新接触空气后电阻恢复至初始值90%所需的时间.

2 结果与讨论

2.1 材料合成与表征

该制备过程的机理示意图如图1所示. 首先, 通过文献[24]报道的方法制备典型MOF模板(ZIF-67)(具体实验步骤见实验部分). 随后, 以ZIF-67为前驱体, 在其表面吸附Ce^{4+}, 并通过热转化过程成功制备出具有高比表面积和多孔结构的Co_3O_4/CeO_2凹面中空材料. 最后, 将所得材料涂覆在陶瓷管上, 并在静态测试系统中进行性能测试.

采用XRD对复合纳米材料的物相结构进行了表征(图2). 图中同时展示了Co_3O_4 (JCPDS-74-1656)和CeO_2 (JCPDS-78-0694)的标准XRD谱图作为参考. 可以看出, 所制备样品的XRD衍射峰与标准谱图匹配良好, 表明该复合材料由Co_3O_4和CeO_2组成, 未检测到杂质相[25]. 此外, 尖锐且高强度的衍射峰表明材料具有良好的结晶性. 进一步, 通过XPS测试了样品中的元素组成. 图S1(a)中881.8和897.7 eV处的特征峰分别对应CeO_2中Ce $3d_{5/2}$和Ce $3d_{3/2}$的自旋轨道峰, 证实了铈元素的存在[26]. 如图S1(b)所示, 在775~810 eV结合能范围内观察到明显的钴信号, 其中795.5和780.4 eV处的峰分别归属于Co $2p_{1/2}$和Co $2p_{3/2}$的自旋轨道峰[26].

通过SEM和TEM表征明确了中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼的形貌与结构. 如图3(a)所示, ZIF-67纳米晶呈现约600 nm的规则多面体形貌. 图3(b)~(d)为经硝酸铈处理但未煅烧的样品. 当ZIF-67与$Ce(NO_3)_3$摩尔比为4:1时(图3(b)), 因$Ce(NO_3)_3$浓度不足导致H^+生成量较少, 模板未完全刻蚀, 从而形成核壳结构; 当比例提升至2:1时(图3(c)), 适宜的$Ce(NO_3)_3$浓度使模板完全溶解, 获得完整中空结构; 而当$Ce(NO_3)_3$过量(1:2)时(图3(d)), 模板刻蚀速率远高于壳体沉淀速率, 导致多面体结构坍塌形成颗粒状产物. XRD分析(图S2)证实该颗粒为

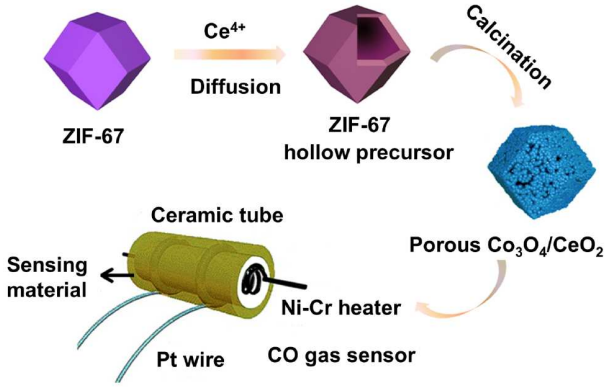


图 1 (网络版彩色)Co_3O_4/CeO_2复合材料的形成机理示意图
Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the formation of Co_3O_4/CeO_2 hybrid materials

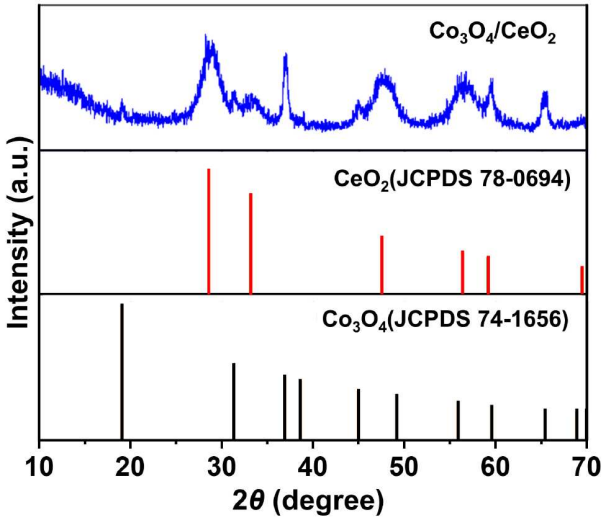


图 2 (网络版彩色)制备样品的XRD图谱
Figure 2 (Color online) XRD patterns of as-prepared samples

纯CeO_2相, 表明Co离子未参与沉淀. 由此可见, 通过简单调控硝酸铈浓度即可实现纳米结构的可控合成. 其形成过程主要包含壳体形成与模板刻蚀两个关键步骤. 具体机理如下: $Ce(NO_3)_3$水解产生的H^+引发模板刻蚀, 释放的Co^{2+}被溶解氧和NO_3^-氧化为Co^{3+}, 随后Co^{2+}、Co^{3+}与Ce^{3+}共同沉淀形成壳体. 硝酸盐浓度直接影响金属离子水解速率, 因此通过调控$Ce(NO_3)_3$浓度可实现结构精确调控[27,28].

后续实验选用ZIF-67与$Ce(NO_3)_3$摩尔比为2:1的样品进行煅烧以实现Co_3O_4/CeO_2中空多孔纳米笼的制备. 煅烧后纳米笼的SEM图像(图4(a))显示, 其尺寸(约600 nm)和形状均保持良好, 仅出现轻微收缩. 图中插

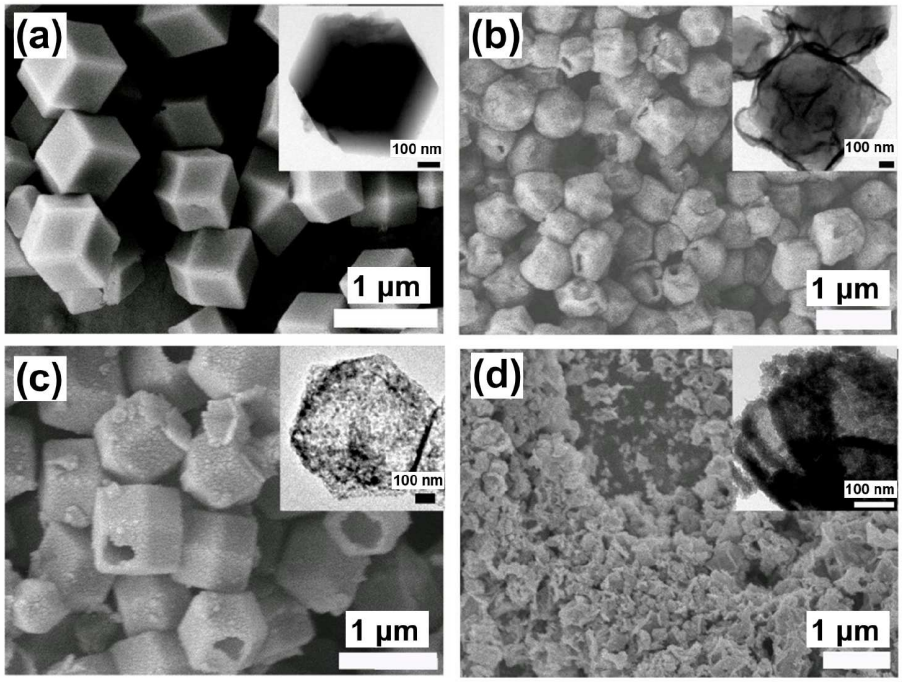


图 3 不同样品的SEM与TEM图像对比. (a) ZIF-67模板; ZIF-67模板与$Ce(NO_3)_3$摩尔比4:1 (b)、2:1 (c)、1:2 (d)的样品

Figure 3 SEM images and TEM images of different samples. (a) ZIF-67 templates; (b) samples with a molar ratio of ZIF-67 template to $Ce(NO_3)_3$ of 4:1 (b), 2:1 (c), and 1:2 (d)

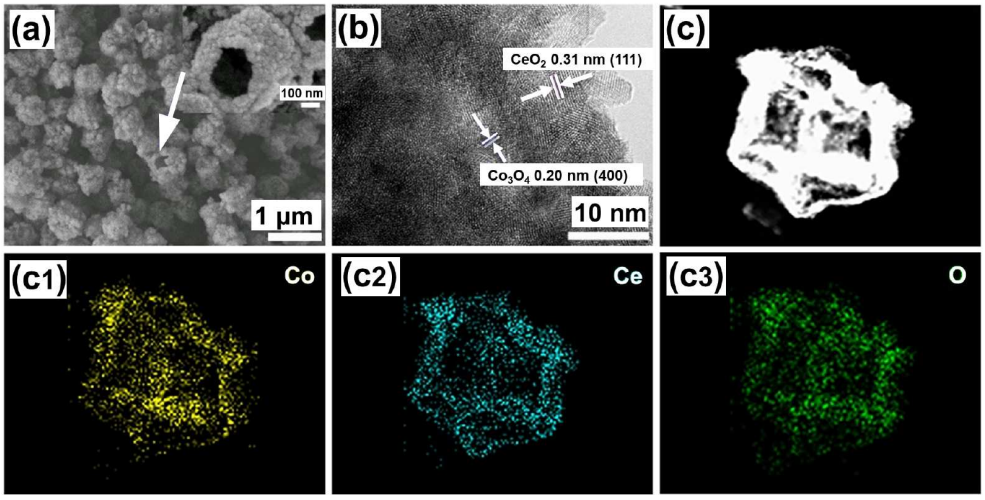


图 4 (网络版彩色)Co_3O_4/CeO_2复合材料的结构表征. (a) 扫描电子显微镜图像; (b) 高分辨透射电子显微镜图像; (c) 元素分布图

Figure 4 (Color online) Structural characterizations of Co_3O_4/CeO_2 hybrid materials. (a) SEM images; (b) HRTEM images; (c) elemental mapping images

图展示的壳层破裂纳米笼清晰地证实了其中空结构, 同时表明ZIF-67模板已完全去除, 材料表面呈现粗糙特征. 如图4(b)所示, HRTEM图像清晰地显示出晶格条纹: 其中0.20 nm的晶格间距对应Co_3O_4的(400)晶面[29], 而0.31 nm的晶格间距则归属于CeO_2的(111)晶面[30]. 通过元素分布分析(图4(c))研究了Co_3O_4/CeO_2中空多孔纳米笼中Co、Ce和O元素的分布情况, 结果表明这三种元素在壳体结构中均呈现均匀分布, Co、Ce和O的含量分别为23.51%、14.44%和62.05%, 其中Co与Ce的含量比约为2:1. 此外, 根据氮气物理吸附等温曲线(图S3),

采用BET方法计算得到Co_3O_4、Co_3O_4/CeO_2(4:1)、Co_3O_4/CeO_2(2:1)、Co_3O_4/CeO_2(1:2)、CeO_2样品的比表面积分别为40、66、72、58、118 $m^2 g^{-1}$. 这表明适宜的硝酸铈浓度形成的中空结构具有较高的比表面积, 这将有利于提升材料对CO的响应性能.

2.2 气体传感性能测试

在材料制备完成的基础上对中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼的CO气敏性能进行了系统研究. 金属氧化物传感器的气敏性能会受其煅烧温度的影响. 如图5(a)所示, 经350°C煅烧的复合样品表现出最佳性能, 表明该温度为最优煅烧条件. 此外, 在气相传感的应用中, 氧的吸附性能以及金属氧化物的传感性能与工作温度也有着密切的关系. 因此, 我们也进行了工作温度对传感性能的影响探究, 并选择出最佳的工作温度. 如图5(b)所示, 在100 ppm CO气体中, 纳米笼的响应值随温度升

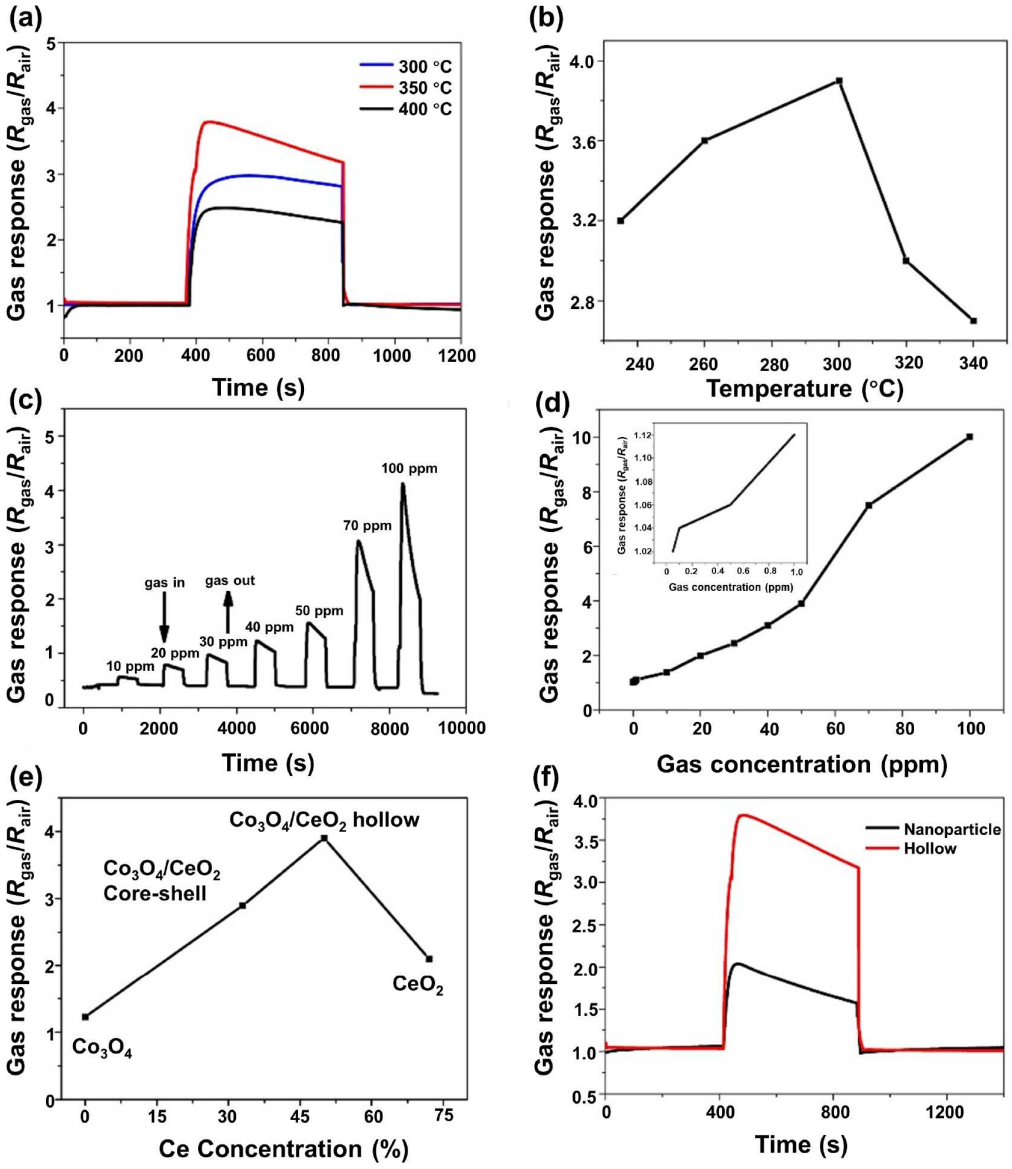


图 5 (网络版彩色)CO气敏性能表征. (a, b) 温度依赖型传感响应曲线; (c, d) 不同CO浓度(0~100 ppm)下复合材料的传感响应变化; (e) CO响应值与Ce含量的相关性; (f) 不同结构材料的响应性能对比

Figure 5 (Color online) Characterization of CO gas sensitivity performance. (a, b) Temperature-dependent gas-sensing responses. (c, d) The variation of sensing response of composite materials under different CO concentrations (0–100 ppm). (e) The relationship between CO gas response and Ce content. (f) Gas response comparison of different structures

高呈现先升后降趋势: 其响应值在工作温度为300°C时达到峰值, 继续升温会导致响应值降低. 因此, 选定300°C作为最佳工作温度. 该现象的作用机理可解释为: 在不同温度区间, 大气中的氧分子吸附于中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼表面, 会形成不同形态的氧负离子物种(O_2^-、O^-、O^{2-}), 其反应过程如下:

$$O_2(abs)+e^- \rightarrow O_2^-(abs)\ (T_{op}<100°C) \quad (R1)$$

$$O_2^-(abs)+e^- \rightarrow 2O^-(abs)\ (100°C<T_{op}<300°C) \quad (R2)$$

$$O^-(abs)+e^- \rightarrow O^{2-}(abs)\ (T_{op}>300°C) \quad (R3)$$

上述反应使Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼表面富含氧负离子物种, 并导致材料导带中的电子被消耗. 在300°C最佳工作温度下, 该传感器对CO的检测主要依赖于表面原子态氧物种(O^-、O^{2-})参与的反应. 当暴露于CO气体时, 表面吸附的氧物种与CO发生氧化还原反应而被消耗, 同时向材料导带释放电子, 具体反应过程如下:

$$CO+O^- \rightarrow CO_2+e^- \quad (R4)$$

$$CO+O^{2-} \rightarrow CO_2+2e^- \quad (R5)$$

在最佳煅烧温度和工作温度下, 我们测试了中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼对不同浓度CO气体(50 ppb~100 ppm)的传感性能. 如图5(c), (d)所示, 该传感器在空气与CO气体切换时表现出稳定的“开/关”响应信号, 其最低检测浓度可达50 ppb(插图所示), 展现出宽浓度范围的检测能力. 随着CO浓度从50 ppb增至100 ppm, 电流响应值呈现良好的线性增长趋势(图5(d)). 测试数据显示, 传感器响应电流可在15 s内快速达到最大值的90%; 当通入新鲜空气时, 氧分子重新吸附至材料表面, 电流能在100 s内恢复至基线水平. 同时, 在50 ppm的CO中测定了传感器的电阻变化情况. 如图S4所示, 在空气中, 传感器的初始电阻为1655 Ω. 当接触CO气体时, 传感器的电阻迅速上升; 当暴露于空气后, 传感器的电阻恢复至初始状态.

为探究结构对性能的影响, 我们测试了不同硝酸铈浓度制备的不同纳米结构材料的CO气敏性能. 图5(e)比较了这些传感器在最佳工作温度下对50 ppm CO的响应特性曲线. 结果表明, Co_3O_4/CeO_2纳米材料的响应值显著高于纯相Co_3O_4和CeO_2, 证实了Co_3O_4与CeO_2的复合能有效提升对CO气体的检测能力. 这主要源于两方面的因素: (1) CeO_2具有优异的储氧能力, 可显著提高材料的氧吸附能力, 从而导致表面氧离子浓度增加. 因此, CO与吸附氧离子的反应增强, 响应值也随之提高. (2) p-n异质结的形成也能有效改善传感器性能. 通过HRTEM图像可以清晰地观察Co_3O_4与CeO_2在界面处形成的异质结构. 这种p-n异质结有利于电子-空穴对的分离, 从而增强了材料与CO气体相互作用时的电导调制能力. 肖特莫特基曲线也证实了Co_3O_4/CeO_2呈现出p-n异质结的特性(图S5). 此外, Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼的传感器响应值高于核壳结构的Co_3O_4/CeO_2, 这主要归因于中空结构具有较大的比表面积和更短的物质与电荷传输路径. 从电化学阻抗谱图可以看出, 与Co_3O_4与CeO_2相比, Co_3O_4/CeO_2复合材料具有较强的电荷转移能力(图S6). 同时, 为了进一步验证中空结构对气敏性能的关键作用, 通过球磨处理破坏了Co_3O_4/CeO_2的中空结构, SEM图像(图S7)清楚地显示中空结构已完全消失. 性能测试表明, 球磨后材料的响应绝对值较原始中空结构降低了2倍(图5(f)). 这一结果证明中空结构是提升气敏性能的关键因素.

接着, 通过循环稳定性测试和加速老化实验, 验证了材料的稳定性和使用寿命. 如图6(a)所示, 在连续5次测试循环中, 传感器对10 ppm的CO仍保持较好的响应.

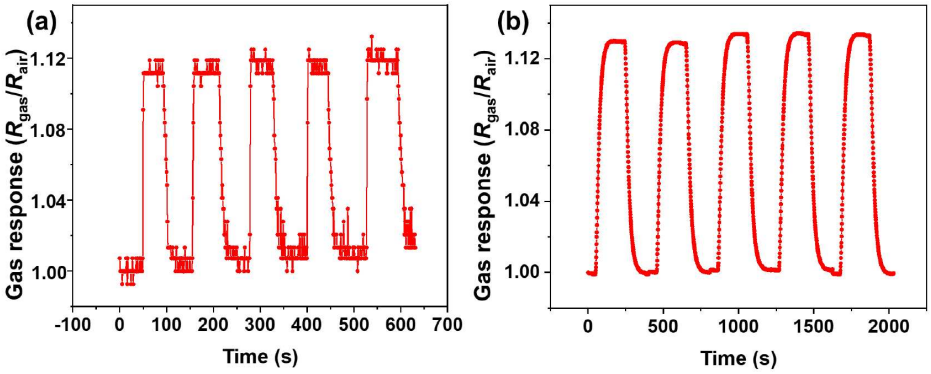


图 6 (网络版彩色)(a) Co_3O_4/CeO_2传感器稳定性测试; (b) 老化7天后Co_3O_4/CeO_2传感器稳定性测试

Figure 6 (Color online) (a) Stability test of Co_3O_4/CeO_2 sensor; (b) stability test of Co_3O_4/CeO_2 sensor after 7 days of aging

加速老化实验在温度为85°C、湿度为85%的环境中老化一周, 模拟1年的长期使用. 如图6(b)所示, 老化后传感器的响应性能无明显下降, 表明该传感器具有1年甚至更长的寿命.

此外, 气体传感器的选择性也是其关键性能指标之一. 本研究对比测试了基于中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼的传感器对多种气体(包括甲醛、乙醇、CO、氯仿、氨气和甲苯等具有生物或环境影响的蒸气)的响应特性. 如图7所示, 测试结果表明, 该传感器对CO展现出显著高于其他测试气体的响应值, 充分证明其对CO检测具有优异的选择性.

2.3 作用机理

当n型CeO_2与p型Co_3O_4通过煅烧形成固溶体时, 会形成典型的p-n异质结结构, 该结构显著提升了材料的气敏响应性能. 根据已有文献报道, 图8展示了Co_3O_4/CeO_2异质结的能带结构示意图[31,32]. 在异质结区域, Co_3O_4中的空穴与CeO_2中的电子形成自建电场, 这一电场会建立耗尽层直至费米能级达到平衡状态. 研究表明, Co_3O_4/CeO_2异质结区域特别容易吸附氧化性和还原性气体. 当材料暴露在空气中时, 由于电子向p型Co_3O_4转移以及吸附氧物种的电离作用, Co_3O_4表面的空穴浓度增加, 而CeO_2表面的电子数量减少. 当CO气体进入测试腔室时, 会与吸附的O^-和O^{2-}发生反应, 并将被捕获的电子释放回导带, 从而导致复合材料电导率升高. 当停止通入CO气体后, 空气中的氧分子会重新吸附在p-n复合材料表面, 使其电阻值恢复到初始状态.

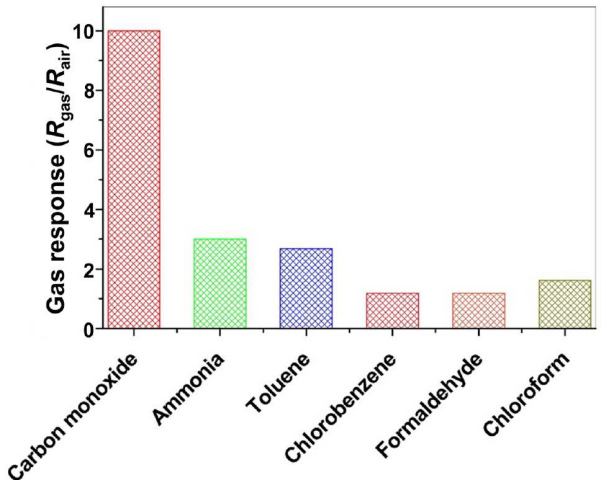


图 7 (网络版彩色)Co_3O_4/CeO_2传感器对不同气体的灵敏度测试
Figure 7 (Color online) Sensitivity of Co_3O_4/CeO_2 sensor of different gases

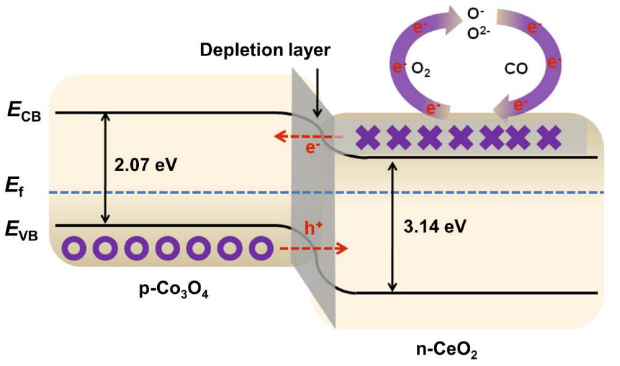


图 8 (网络版彩色)Co_3O_4/CeO_2异质结能带结构示意图
Figure 8 (Color online) The energy band structure diagram for the Co_3O_4/CeO_2 heterojunction

3 结论

本研究以ZIF-67为模板, 通过简易回流法成功制备了结构可调的中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼. 硝酸铈浓度是实现结构调控的关键因素. 得益于中空多孔结构和构建的p-n异质结, Co_3O_4/CeO_2纳米笼展现出优异的CO气敏性能, 其性能显著优于纯相Co_3O_4和CeO_2, 甚至超过核壳结构Co_3O_4/CeO_2, 具体表现为: 对CO气体具有良好的选择性、快速响应特性、高灵敏度以及50 ppb的低检测限. CO气敏特性的实验结果证实了中空结构对提升气敏性能的关键作用. 鉴于Co_3O_4和CeO_2的广泛应用性, 这种Co_3O_4/CeO_2中空纳米笼在其他应用领域也展现出潜在优势. 此外, 该结构调控策略同样适用于其他金属氧化物材料的制备.

参考文献

1 Han D, E J, Feng C, et al. Experimental and simulation investigation on the different iron content beta zeolite for controlling the cold-start hydrocarbon emission from a gasoline vehicle. Energy, 2024, 294: 130954
2 Yang X, Deng Y, Yang H, et al. Functionalization of mesoporous semiconductor metal oxides for gas sensing: recent advances and emerging challenges. Adv Sci, 2023, 10: 2204810
3 Yang C, Lu Y, Zhang L, et al. Defect engineering on CeO_2-based catalysts for heterogeneous catalytic applications. Small Struct, 2021, 2: 2100058

4 Ding X, Jiang R, Wu J, et al. Ni_3N–CeO_2 heterostructure bifunctional catalysts for electrochemical water splitting. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2306786
5 Muravev V, Spezzati G, Su Y Q, et al. Interface dynamics of Pd–CeO_2 single-atom catalysts during CO oxidation. Nat Catal, 2021, 4: 469–478
6 Pandit N A, Ahmad T. ZrO_2/CeO_2-heterostructured nanocomposites for enhanced carbon monoxide gas sensing. ACS Appl Nano Mater, 2023, 6: 7299–7309
7 Dong Z, Hu Q, Liu H, et al. 3D flower-like Ni doped CeO_2 based gas sensor for H_2S detection and its sensitive mechanism. Sens Actuat B-Chem, 2022, 357: 131227
8 Zhu X, Chang X, Tang S, et al. Humidity-tolerant chemiresistive gas sensors based on hydrophobic CeO_2/SnO_2 heterostructure films. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 25680–25692
9 Liu J S, Song B Y, Huang J, et al. Absorbent cotton derived mesoporous CeO_2 hollow tubule for enhanced detection of p-xylene at low energy consumption. J Alloys Compd, 2021, 873: 159774
10 Lyu L, Xie Q, Yang Y, et al. A novel CeO_2 hollow-shell sensor constructed for high sensitivity of acetone gas detection. Appl Surf Sci, 2022, 571: 151337
11 Zhu Z, Tao H, Fu J, et al. Screening promising TM-doped CeO_2 monolayer for formaldehyde sensor with high sensitivity and selectivity. Chin Chem Lett, 2023, 34: 107476
12 Li S, Zhang Y, Han L, et al. Highly sensitive and selective triethylamine gas sensor based on hierarchical radial CeO_2/ZnO n-n heterojunction. Sens Actuat B-Chem, 2022, 367: 132031
13 Li J, Yan H, Dang H, et al. Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor: A review. Optics Laser Tech, 2021, 135: 106658
14 Xu W, Bi R, Yang M, et al. TiN hollow multishelled structure as separator modification material for enhanced lithium-sulfur battery performance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2298–2307 [徐伟, 毕如一, 杨梅, 等. 中空多壳层结构TiN修饰隔膜对锂硫电池性能的增强. 科学通报, 2024, 69: 2298–2307]
15 Wang J, Yang N, Tang H, et al. Accurate control of multishelled Co_3O_4 hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 6417–6420
16 Mao D, Wang C, Li W, et al. Hollow multishelled structure: synthesis chemistry and application. Chem Res Chin Univ, 2024, 40: 346–393
17 Dang T K, Cuong N D, Van Minh Hai H, et al. Exploring novel p-n core/shell structure in single α-Fe_2O_3 nanorods of hierarchical hollow microspheres for ultrasensitive acetone gas sensor. Sens Actuat B-Chem, 2023, 383: 133573
18 Agarwal S, Kumar S, Agrawal H, et al. An efficient hydrogen gas sensor based on hierarchical Ag/ZnO hollow microstructures. Sens Actuat B-Chem, 2021, 346: 130510
19 Cheng P, Lv L, Wang Y, et al. SnO_2/$ZnSnO_3$ double-shelled hollow microspheres based high-performance acetone gas sensor. Sens Actuat B-Chem, 2021, 332: 129212
20 Ma A, Baek S Y, Seo J H, et al. Photodeposition of Pt nanoparticles on Co_3O_4 nanocubes for detection of acetone at part-per-billion levels. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4: 2752–2759
21 He J, Peng Y, Ren B, et al. Photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene by Co_3O_4 under visible light: kinetics and mechanism. Water Air Soil Pollut, 2024, 235: 632
22 Meng Q, Liang X, Guo H, et al. Facile preparation of CeO_2 and Co_3O_4 hollow composite with abundant oxygen vacancies and high surface area for improved acetone sensing. Mater Res Bull, 2024, 170: 112551
23 Zhu W, Chen X, Jin J, et al. Insight into catalytic properties of Co_3O_4-CeO_2 binary oxides for propane total oxidation. Chin J Catal, 2020, 41: 679–690
24 Lan X, Ali B, Wang Y, et al. Hollow and yolk-shell Co-N-C@SiO_2 nanoreactors: controllable synthesis with high selectivity and activity for nitroarene hydrogenation. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 3624–3630
25 Ma X, Liu Y, Wang Y, et al. Co_3O_4/CeO_2 p-n heterojunction construction and application for efficient photocatalytic hydrogen evolution. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46: 33809–33822
26 Wang X, Zhao S, Zhang Y, et al. CeO_2 nanowires self-inserted into porous Co_3O_4 frameworks as high-performance “noble metal free” hetero-catalysts. Chem Sci, 2016, 7: 1109–1114
27 Jiang Z, Li Z, Qin Z, et al. LDH nanocages synthesized with MOF templates and their high performance as supercapacitors. Nanoscale, 2013, 5: 11770–11775
28 Tong L, Li Z, Ma Y, et al. Synthesis of CeO_2-loaded composite catalysts of ZIF-67 for activation of persulfate degradation of Congo red dye. Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects, 2024, 685: 133189
29 Shu T, Wang H, Li Q, et al. Highly stable Co_3O_4 nanoparticles/carbon nanosheets array derived from flake-like ZIF-67 as an advanced electrode for supercapacacitor. Chem Eng J, 2021, 419: 129631

30 Sun H, Tian C, Fan G, et al. Boosting activity on Co_4N porous nanosheet by coupling CeO_2 for efficient electrochemical overall water splitting at high current densities. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1910596
31 Zhang L, Gao Z, Liu C, et al. Synthesis of TiO_2 decorated Co_3O_4 acicular nanowire arrays and their application as an ethanol sensor. J Mater Chem A, 2015, 3: 2794–2801
32 Durrani S M A, Al-Kuhaili M F, Bakhtiari I A. Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. Sens Actuat B-Chem, 2008, 134: 934–939

补充材料

图S1 Co_3O_4/CeO_2的Ce 3d、Co 2p高分辨率XPS谱图及全谱
图S2 Co与Ce比例为1:2时材料的XRD图谱
图S3 Co_3O_4、Co_3O_4/CeO_2(4:1)、Co_3O_4/CeO_2(2:1)、Co_3O_4/CeO_2(1:2)、CeO_2的N_2吸附-脱附等温线
图S4 Co_3O_4/CeO_2在50 ppm CO氛围下电阻变化曲线
图S5 Co_3O_4/CeO_2的莫特肖特基曲线
图S6 Co_3O_4、Co_3O_4/CeO_2和CeO_2的电化学阻抗谱
图S7 Co_3O_4/CeO_2的SEM图像

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “简易可控合成中空多孔Co_3O_4/CeO_2纳米笼作为p-n结杂化材料以增强CO气敏性”

Simple-controlled synthesis of hollow porous Co_3O_4/CeO_2 nanocages as p-n junction hybrid materials for enhanced CO gas sensitivity

Linlin Su, Yang He, Hangsong Liu, Long Lu, Chao Chen, Min Xu, Gang Yang & Lulu Long*

College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China
* Corresponding author, E-mail: lululong@sicau.edu.cn

Over the past few decades, with the continuous enhancement of environmental awareness, environmental safety issues have received widespread attention. Carbon monoxide (CO), a colorless, tasteless, and odorless gas, exerts toxic biological effects on various tissues and organs. This common harmful gas is emitted in large quantities during the cold start phase of automobiles and can easily lead to serious environmental pollution problems. Therefore, conducting research on CO gas detection is crucial to address environmental issues and ensure environmental safety. Cerium oxide (CeO_2), as a highly promising CO gas sensing material, still faces two major technical bottlenecks in practical applications: insufficient response sensitivity and poor selectivity. To improve the sensitivity and selectivity of gas sensors, researchers have developed various methods to enhance the performance of semiconductor sensing materials. First, rational structural design is one key approach. It is well-known that hollow structures not only provide abundant active sites but also facilitate rapid gas adsorption and diffusion, enabling more efficient and faster electron transfer compared to bulk materials. Furthermore, constructing porous structures is also an effective strategy for boosting gas sensing performance. On the other hand, forming a p-n heterojunction by compositing n-type CeO_2 with a p-type semiconductor is another effective method. Co_3O_4, as a typical p-type semiconductor, has been demonstrated to be well-suited for sensor applications due to its electron transport properties between Co^{2+} and Co^{3+}. Recent studies have shown that composites of p-type Co_3O_4 and n-type CeO_2 exhibit excellent performance in the field of gas sensing. When n-CeO_2 comes into contact with p-Co_3O_4, a built-in electric field is formed, generating a depletion layer. In air, due to the ionization of adsorbed oxygen species, the hole concentration on the Co_3O_4 surface increases while the electron concentration on the CeO_2 surface decreases. Upon exposure to CO gas, CO molecules are rapidly oxidized, and electrons are transferred from the gas molecules to the composite material. Due to the band bending effect, the resistance of the Co_3O_4/CeO_2 composite undergoes significant changes, making the Co_3O_4/CeO_2 p-n heterojunction an effective solution for enhancing CO gas sensing performance. However, current synthetic methods for simultaneously constructing hollow porous Co_3O_4/CeO_2 structures and p-n heterojunctions are often complex and cumbersome, severely limiting their practical application. Therefore, developing a simple method to achieve the synchronous construction of hollow porous structures and p-n heterojunctions is particularly important. This work proposes a novel strategy for preparing uniform-sized p-n type Co_3O_4/CeO_2 hollow porous nanocage composite materials via a one-step ion-exchange reaction. Using the typical cobalt-based MOF material (zeolitic imidazolate framework-67, ZIF-67) as a sacrificial template, hollow porous structured Co_3O_4/CeO_2 nanocages were successfully prepared through a simple reflux method. Notably, by adjusting the concentration of cerium nitrate, a controllable transformation of the internal material structure from a core-shell structure to a hollow structure was achieved. During this process, Co_3O_4 and CeO_2 form a solid solution and establish a p-n heterojunction. Experimental results demonstrate that the gas sensing performance of these hollow porous Co_3O_4/CeO_2 nanocages is significantly superior to that of pure-phase Co_3O_4, CeO_2, and Co_3O_4/CeO_2 nanoparticles. This performance enhancement is primarily attributed to two key factors: (1) The hollow porous structure provides a larger specific surface area and more efficient gas diffusion channels. (2) The optimized p-n heterojunction effectively regulates interfacial charge transfer behavior. This preparation strategy offers a new design concept for materials in the field of chemical and biological sensing, and is expected to promote further development in related fields.

carbon monoxide, sensors, semiconductors, Co_3O_4/CeO_2

doi: 10.1360/CSB-2025-0385