

# 双配体Co-MOF对三乙胺的气敏检测

李百静

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院，黑龙江 哈尔滨

收稿日期：2025年1月15日；录用日期：2025年2月10日；发布日期：2025年2月18日

---

## 摘要

本文以对苯二甲酸和二甲基咪唑为配体，采用简单的水热方法结合煅烧处理，制备了双配体Co-MOF，对它进行了XRD, TG, SEM, TEM等的表征，同时也对材料进行了详细的气敏测试，结果表明，双配体Co-MOF在200°C对100 ppm的三乙胺响应为7.4，且有着较短的响应恢复时间和较好的选择性，并解释了气敏机理。

---

## 关键词

MOF材料，三乙胺，气敏检测

---

# Gas Sensitive Detection of Triethylamine by Double Ligand Co-MOF

Baijing Li

College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 15<sup>th</sup>, 2025; accepted: Feb. 10<sup>th</sup>, 2025; published: Feb. 18<sup>th</sup>, 2025

---

## Abstract

In this paper, terephthalic acid and dimethylimidazole were used as ligands, and a simple hydrothermal method combined with calcination treatment was used to prepare the double-ligand Co-MOF, which was characterized by XRD, TG, SEM, TEM, etc. At the same time, the materials were also tested for detailed gas sensitivity. The results showed that the double-ligand Co-MOF responded to 100 ppm of triethylamine at 200°C for 7.4, and had a short response recovery time and good selectivity. The gas sensing mechanism was explained.

## Keywords

**MOF Material, Triethylamine, Gas Sensing Detection**

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

三乙胺(TEA)作为一种重要的工业原料，常被用于制备催化剂、表面活性剂、防腐剂、聚合抑制剂、有机溶剂和高能燃料等[1][2]。并且，它在农渔、医药、航天等领域也有着十分广泛的应用。例如，海水中腐烂的鱼和海洋生物会挥发出三乙胺气体，因此通过监测三乙胺分子的含量就可以评估海洋生物的新鲜程度。同时，三乙胺也存在着危害，它会刺激皮肤和粘膜，引起呼吸问题[3]。此外，长期接触三乙胺可导致胚胎死亡或胎儿畸形。美国国家职业安全与健康研究所提出空气中三乙胺的最大允许浓度应该控制在 10 ppm 以下。因此，TEA 的检测是一个刻不容缓的问题[4]。

目前，基于半导体的气体传感器由于其成本低、工艺简单、稳定性高而被广泛应用于气体检测[5]。其中， $\text{Co}_3\text{O}_4$ 是一种重要的 p 型半导体材料，由于其良好的催化活性，已成为 TEA 气体监测的一种有前途的候选材料。Xu 等采用简单的水热法合成了一种由面  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为骨架、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒为壳层组成的 p-n 异质结构，对 100 ppm 三乙胺的响应为 134.9，比原始  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $R_a/R_g = 23.1$ )的响应高约 6 倍[6]。Fan 等人通过简单的沉淀和煅烧方法合成了  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HNTS}$  纳米复合材料传感器在 240°C 下对 50 ppm 三乙胺气体响应高达 22.9 [7]。Du 等人将  $\text{Mo}^{6+}$ 掺杂  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中，对三乙胺气体获得了约为纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 46 倍响应(180°C，50 ppm) [8]。为了最大限度地提高气敏性能，传感材料应具有这些基本特征：大的表面积、丰富的孔隙和良好的电学性能。金属有机骨架材料(Metal-organic framework, MOFs)具有极大的比表面积和超高的可及活性位，在各个领域的应用越来越广泛。对于气敏传感器的应用，已经使用 MOFs 作为牺牲模板来制备具有分级和多孔纳米结构的金属氧化物，这有利于增强气敏性能。Chen 等通过调节 Co-MOF 阵列薄膜，构建了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  原位传感器，对 100 ppm 三乙胺的响应为 230 倍[9]。Sun 等人将 Ga 掺杂到 MOF 衍生的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中，对 50 ppm TEA 表现出高响应值(108) [10]。

本文利用 MOF 及钴基材料的优势，合成了双配体 Co-MOF，通过控制两种配体的比例，实现调控形貌的作用，进而影响气敏性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料

甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 99.5%、N,N 二甲基甲酰胺( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ )、对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )、二甲基咪唑(2-MIM)、95% 硝酸钴六水合物( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸铁九水合物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )，以上材料均购自 Aladdin 化学品有限公司，使用时未经过进一步纯化。

### 2.2. 材料合成

图 1 为双配体 Co-MOF 的合成示意图。首先，将不同比例的对苯二甲酸和二甲基咪唑溶解在 40 mL N,N 二甲基甲酰胺(DMF) 和 10 mL 甲醇溶液的混合物中，待完全溶解后，再向其加入 1 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，搅拌一段时间后，溶液呈现出紫色，将上述溶液转移到封闭的聚四氟乙烯衬里的不锈钢

高压釜中，并在 120℃下加热 24 小时。然后用乙醇冲洗沉淀数次，并在 60℃下干燥。最后，将所得产物在 500℃下煅烧 2 小时，得到的黑色样品即为最终产物。



**Figure 1.** Schematic diagram of double ligand Co-MOF synthesis

**图 1.** 双配体 Co-MOF 合成示意图

### 2.3. 表征

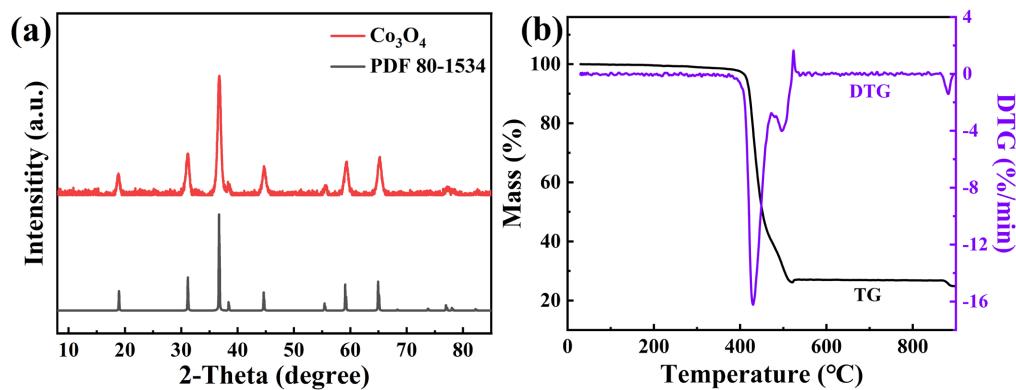
利用扫描电子显微镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)和透射电子显微镜(FEI Tecnai F20)，对样品的微观结构进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, Hitachi)和热重分析仪(TG/DTG, Diamond 6300, America)对样品的化学组成进行表征。

### 2.4. 气体传感器的制作与测量

取 50 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与 0.1 mL 去离子水混合并研磨，得到的浆料涂覆在电极上。将涂层电极在 60℃下干燥 12 小时以增强其稳定性。利用动态测试系统对传感器的传感性能进行了研究，使用模拟空气(80%  $\text{N}_2$  和 20%  $\text{O}_2$ )作为背景气体。试验系统的温度保持在  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。模拟空气和目标气体进行了动态混合。一氧化碳、氨气、硫化氢、三乙胺、乙醇和二氧化氮等被用作交叉比较传感特性的目标气体。气体传感器响应性被定义为目标气体( $\text{R}_g$ )和混合模拟空气( $\text{R}_a$ )时传感器的电阻比( $S = \text{R}_g/\text{R}_a$  或  $S = \text{R}_a/\text{R}_g$ )。响应/恢复时间定义为 90% 的总电阻变化所需的时间。

## 3. 结果与讨论

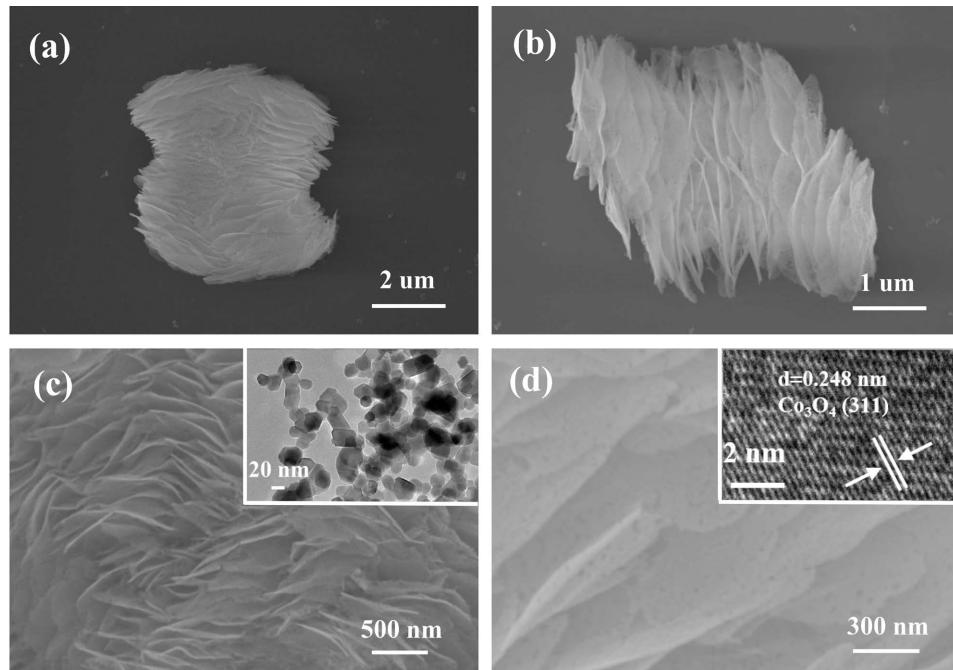
### 3.1. 结构与形态分析



**Figure 2.** (a) X-ray diffraction patterns of double ligand Co-MOF; (b) TG and DTG analyses of double ligand Co-MOF  
**图 2.** (a) 双配体 Co-MOF X 射线衍射图谱；(b) 双配体 Co-MOF 热重曲线

如图 2(a)为材料烧结之后的 XRD 图像，从图像中可以看出我们制备的双配体 Co-MOF 与卡片 PDF 80-1534 各个峰均对应良好，无其他杂峰，证明我们水热合成的双配体 Co-MOF 在经过 500℃高温烧结后

为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 且具有良好的纯度和结晶性。图 2(b)为材料的热重曲线图像, 从图中我们可以看到质量由 100% 变为 27%, 总共损失了 63%, 质量损失的温度集中在 400°C 到 500°C 之间, 这个温度范围损失的质量主要为有机配体从材料中脱离。在 430°C 和 500°C 两个温度下有比较明显的两个峰, 说明此温度下质量损失比较快, 分别对应着配体二甲基咪唑的热解和配体对苯二甲酸的热解。为了使有机物充分脱离, 因此我们把烧结温度定为 500°C。

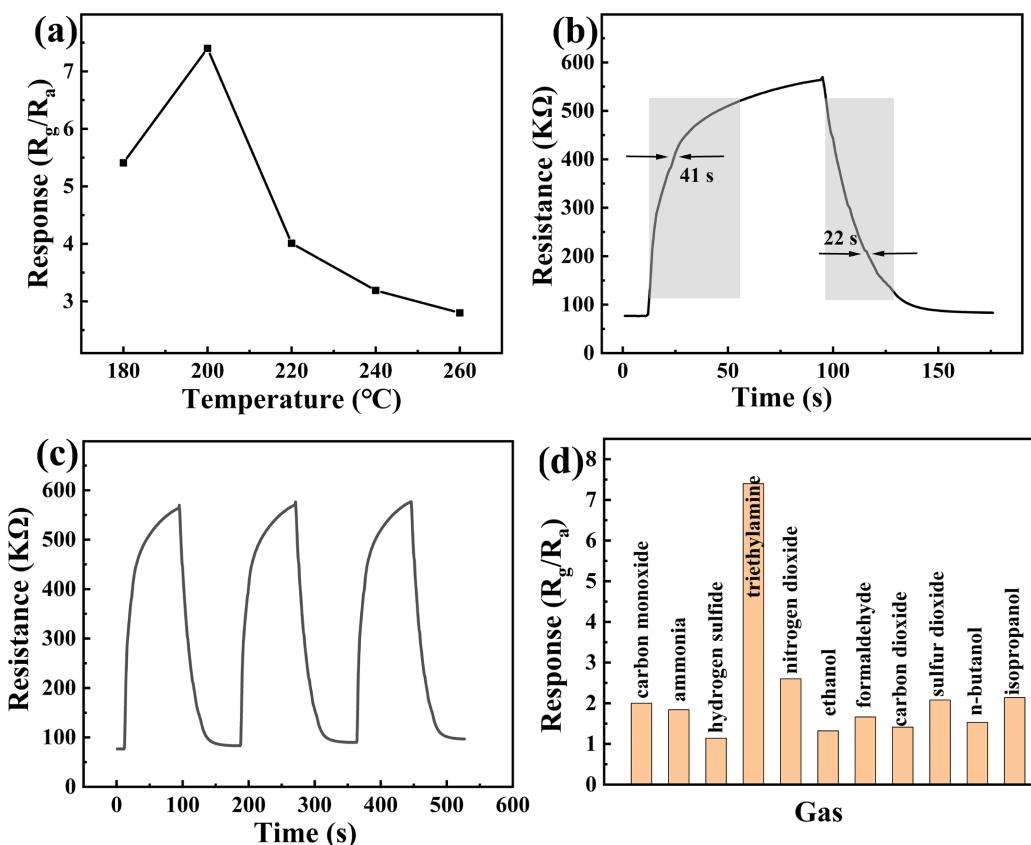


**Figure 3.** SEM images and TEM images of double ligand Co-MOF  
**图 3.** 双配体 Co-MOF 扫描图像和透射图像

图 3(a)~(d)为材料的各个倍率下的扫描电镜图。从图中可以看出双配体 Co-MOF 是由薄层叠成的长条, 长度大约为 6  $\mu\text{m}$ , 从图 3(d)中可以看出材料上有很多孔隙, 层状材料和多孔结构增加了气体吸附的可能。图 3(c)中的内插图为双配体 Co-MOF 的透射图像(TEM), 可以看出材料具有二次结构, 形状为直径约 40 nm 的小颗粒。图 3(d)中的内插图为材料的高分辨透射电子显微镜图, 通过分析, 晶格间距为 0.248 nm, 对应着  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的(311)晶面。

### 3.2. 气敏性能研究

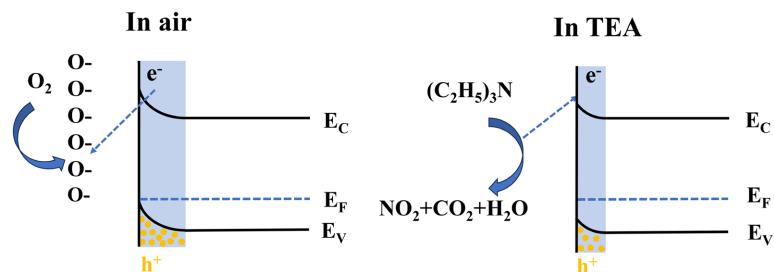
图 4(a)展示了不同温度下传感器对三乙胺的响应, 我们可以看到随着温度的升高, 响应呈现先增加后减小的趋势, 在 200°C 时响应最高, 为 7.4 倍。其原因我们猜测时当温度较低时, 载流子迁移率比较低, 响应较低; 当温度过高时, 不利于气体在材料表面上的吸附。因此将 200°C 定义为最佳工作温度, 此后的测试均在此温度下进行。图 4(b)为双配体 Co-MOF 对 100 ppm 三乙胺的响应恢复曲线, 图中展示了较短的响应/恢复时间, 分别为 41 s 和 22 s, 说明双配体 Co-MOF 对三乙胺的响应非常迅速。图 4(c)为双配体 Co-MOF 对 100 ppm 三乙胺的动态循环图像, 图中显示了传感器在 200°C 下, 对 100 ppm 的 TEA 整个测试过程(3 个周期)中, 该传感器的初始电阻和响应值基本保持不变, 表明其具有良好的重复性和稳定性。将双配体 Co-MOF 在 200°C 下对 100 ppm 不同气体下进行测试, 如图 4(d)所示。材料对三乙胺的响应远远高于其他气体, 表明其对三乙胺有较好的选择性。



**Figure 4.** (a) The response values of the sensors to 100 ppm TEA at different temperature; (b) Response recovery curves of composite materials to 100 ppm triethylamine at 200°C; (c) Repeatability of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sensor; (d) The response values of the sensors to 100 ppm different gases at 200°C

**图 4.** (a) 不同温度下传感器对 100 ppm TEA 的响应值；(b) 复合材料对 100 ppm 三乙胺在 200°C 下的响应恢复曲线；(c)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  传感器的重复性；(d) 200°C 时传感器对 100 ppm 不同气体的响应值

### 3.3. 气体传感机理



**Figure 5.** Schematic for the gas sensing mechanism of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sensor  
**图 5.**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  传感器气敏机理图

目前，氧化物半导体的传感过程被广泛认为是表面化学吸附的氧与被测气体之间的相互作用，从而导致电阻变化[11]。众所周知， $\text{Co}_3\text{O}_4$  是一种典型的 p 型半导体，其主要电荷载流子是空穴。反应机理如图 5 所示，当  $\text{Co}_3\text{O}_4$  暴露在空气中， $\text{O}_2$  分子可以吸附在其表面上，并通过从导带获取电子而转化为氧离子( $\text{O}^-$ )。因此，在表面区域附近产生空穴累积层(HAL)，导致传感器电阻降低。当引入三乙胺气体时，材料更倾向于与材料表面的氧离子反应，同时将捕获的电子释放回导带。电子与空穴中和，使得 HAL 厚度

减小，电阻增加。这个过程可用以下式子来表示：



最终，三乙胺被氧化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

双配体 Co-MOF 较高的灵敏度可能归因于材料独特的层状结构和较为丰富的孔隙，为反应提供了足够的活性位点和气体传输通道。较好的选择性可能是因为双配体 MOF 构建了与三乙胺匹配的孔隙化学环境。

## 4. 结论

本文采用简单的水热结合煅烧处理的方法制备了双配体 Co-MOF，通过 XRD，TG，SEM，TEM 等技术，分析了材料的结构和组成，证明了材料的成功合成。该材料在 200°C 对 100 ppm 的三乙胺的响应大约为 7.4 倍，有着较为快速的响应/恢复时间，分别为 41 s 和 22 s，此外该材料对三乙胺气体的检测还具有良好的稳定性和选择性。较高的灵敏度可能归因于材料独特的层状结构和较为丰富的孔隙，为反应提供了足够的活性位点和气体传输通道。较好的选择性可能是因为双配体 MOF 构建了与三乙胺匹配的孔隙化学环境。

## 参考文献

- [1] Gui, Y., Tian, K., Liu, J., Yang, L., Zhang, H. and Wang, Y. (2019) Superior Triethylamine Detection at Room Temperature by {112} Faceted  $\text{WO}_3$  Gas Sensor. *Journal of Hazardous Materials*, **380**, Article 120876. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120876>
- [2] Sun, C., Shao, J., Pan, G. and Yang, X. (2024) Triethylamine Gas Sensor Based on  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  Polyhedron Decorated with Au Nanoparticles and Density Functional Theory Investigation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **408**, Article 135510. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135510>
- [3] Wang, Y., Liu, Z., Yang, L., Li, Y., Bai, J., Sui, C., et al. (2023) Highly Selective Gas Sensor for Rapid Detection of Triethylamine Using PdRu Alloy Nanoparticles Functionalized  $\text{SnO}_2$ . *Sensors and Actuators B: Chemical*, **379**, Article 133205. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133205>
- [4] Zhang, S., Song, P., Wang, Q. and Ding, Y. (2023) Ultra-Sensitive Triethylamine Gas Sensor Based on  $\text{ZnO}/\text{MoO}_3$  Heterostructures with ppb Level Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **379**, Article 133239. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133239>
- [5] Liu, J., Zhang, L., Fan, J. and Yu, J. (2021) Semiconductor Gas Sensor for Triethylamine Detection. *Small*, **18**, Article ID: 2104984. <https://doi.org/10.1002/smll.202104984>
- [6] Xu, K., Gao, J., Chen, P., Zhan, C., Yang, Y., Wang, Z., et al. (2022) Interface Engineering of  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocubes for Enhanced Triethylamine Sensing Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**, 8057-8068. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01145>
- [7] Fan, J., Yang, C., Zhao, X., Li, D., Xiao, F., Wu, R., et al. (2023) Enhanced Gas Sensing Property of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Matrix Nanocomposites with Halloysite Nanotubes toward Triethylamine. *Journal of Materials Research and Technology*, **23**, 2491-2503. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.142>
- [8] Du, L., Sun, H. and Liu, Y. (2022) Metal-Organic Framework-Derived Hierarchical Flower-Like Mo-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for Enhanced Triethylamine Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **900**, Article 163470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163470>
- [9] Chen, X., Liang, R., Qin, C., Ye, Z. and Zhu, L. (2022) Regulating Co-MOF Array Films to Construct  $\text{Co}_3\text{O}_4$  In-Situ Sensors for Ultrasensitive and Highly Selective Triethylamine Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **368**, Article 132147. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132147>
- [10] Sun, H., Tang, X., Zhang, J., Li, S. and Liu, L. (2021) MOF-Derived Bow-Like Ga-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Hierarchical Architectures

- for Enhanced Triethylamine Sensing Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **346**, Article 130546.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130546>
- [11] Yang, W., Fang, B., Zhang, Y., Meng, H., He, J. and Liu, S. (2023) MOF-Derived Mo-Doped Stacked Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets for Chemiresistive Toluene Vapor Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **396**, Article 134540.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134540>