

Co掺杂ZIF-8材料对甲醇的气敏检测

张晶蕊

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: 2026年1月12日; 录用日期: 2026年2月4日; 发布日期: 2026年2月14日

摘 要

为提升ZIF-8对甲醇气体的灵敏度并实现低温快速检测, 本文采用水热法合成Co掺杂ZIF-8, 并制备电阻型气敏器件开展性能评估。其中3% Co/ZIF-8性能最好。结果表明, 在160℃、100 ppm甲醇条件下, 3% Co掺杂ZIF-8的响应达到12.1, 显著高于同温度下纯ZIF-8的3.2, 体现出明显的敏感增强效应。同时, 器件最佳工作温度相较纯ZIF-8下降20℃, 说明掺杂调控有助于降低甲醇表面反应的有效能垒并拓展低温工作窗口。动态响应方面, 3% Co掺杂样品的响应与恢复时间分别缩短至9 s与10 s, 优于纯ZIF-8的15 s与12 s, 表明其在吸附、反应与脱附过程中具有更快的动力学过程。上述结果说明Co掺杂能够在保持MOF多孔结构优势的基础上同步提升响应幅值与响应速度, 为MOF基甲醇气敏材料的低温化与快速化设计提供了可复核的实验依据。

关键词

ZIF-8, 气敏检测, 甲醇

Gas Sensing Detection of Methanol Using Co-Doped ZIF-8 Materials

Jingrui Zhang

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

Received: January 12, 2026; accepted: February 4, 2026; published: February 14, 2026

Abstract

To enhance the sensitivity of ZIF-8 towards methanol gas and achieve low-temperature rapid detection, this study synthesized Co-doped ZIF-8 via a hydrothermal method and fabricated resistive gas sensors for performance evaluation. Among the prepared samples, the 3% Co/ZIF-8 exhibited the optimal comprehensive performance. The results demonstrated that, under the conditions of 160°C and 100 ppm methanol, the response value of 3% Co-doped ZIF-8 reached 12.1, which was

significantly higher than that of pristine ZIF-8 (3.2) at the same temperature, indicating a distinct sensitivity enhancement effect. Meanwhile, the optimal operating temperature of the Co-doped sensor decreased by 20°C compared with that of the pristine ZIF-8-based device, suggesting that doping modification helps reduce the effective energy barrier of surface reactions involving methanol and expand the low-temperature working window. In terms of dynamic response, the response and recovery times of the 3% Co-doped sample were shortened to 9 s and 10 s, respectively, outperforming those of pristine ZIF-8 (15 s and 12 s). This result indicated faster kinetic processes in the stages of adsorption, reaction and desorption for the Co-doped sample. Overall, the above findings confirm that Co doping can simultaneously improve the response magnitude and response rate while preserving the inherent advantages of the porous structure of MOFs. This work provides reproducible experimental evidence for the low-temperature and rapid-response design of MOF-based methanol gas-sensitive materials.

Keywords

ZIF-8, Gas Sensing, Methanol

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

甲醇(CH_3OH)是一类典型的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs), 广泛应用于化工溶剂、涂装、清洗及燃料等场景, 其蒸气吸入暴露对人体健康具有明确危害。职业安全管理中, 美国职业安全与健康管理局(OSHA)规定甲醇的 8 h 时间加权平均容许暴露限值(TWA PEL)为 200 ppm, 为甲醇气体传感器的量程设计与报警阈值设定提供了依据[1]。因此, 开发具备快速响应、现场适用性和低成本特征的甲醇监测器件具有重要工程意义。

电阻式气体传感器因结构简单、易于集成和成本可控而被广泛研究, 但传统金属氧化物半导体(metal oxide semiconductors, MOS)在甲醇等 VOCs 检测中仍普遍面临工作温度偏高、选择性不足及湿度干扰等问题, 限制了其低功耗应用[2]-[4]。为提升器件性能, 多孔材料与界面调控策略被引入气敏体系, 通过增强气体吸附富集能力和改善表面反应动力学实现性能提升。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)因其高比表面积、可调孔径及可设计的化学微环境, 被广泛用作气敏材料或结构前驱体[5] [6]。其中, ZIF-8 具有较高孔隙率和良好热稳定性, 适合构建“多孔富集-界面反应”协同的气敏结构, 其形貌与缺陷状态对气体传质和表面反应动力学具有重要影响[7]。

针对甲醇检测, 已有研究通过构筑 ZIF-8 相关复合或异质结构提升选择性与抗湿性能。例如, $\text{SnS}/\text{ZIF-8}$ 核壳结构在室温下表现出对甲醇蒸气的优异选择性[8], 而 $\text{ZnO}@\text{ZIF-8}$ 与碳纳米颗粒复合体系亦可实现室温甲醇检测, 体现了“导电骨架-多孔筛分/富集”协同策略的有效性[9]。相关研究进一步表明, ZIF-8 作为多孔调控组分在 VOCs 气敏体系中具有良好的通用性[5] [6]。

此外, 过渡金属调控被认为是激活 MOS 表面反应位点、降低气体氧化反应能垒的重要手段。已有研究表明, Co 掺杂的 $\text{ZnO}/\text{ZIF-8}$ 复合体系在甲醇及其他气体检测中表现出更高响应值和更快动力学特征, 说明 Co 的引入有助于增强界面电子传输与表面反应活性[3] [10]。同时, ZIF-8 与无机半导体的复合亦被用于改善气体扩散与抗干扰性能, 如 $\text{ZIF-8}/\text{MoO}_3$ 复合体系在气敏响应稳定性方面展现出优势[11]。

在材料构筑方面, Co 参与形成的金属位替换型 ZIF-8 可通过可控路线稳定制备, 为在保持 ZIF-8 孔

结构特征的同时引入 Co 活性中心提供了结构基础[12] [13]。与此同时, 针对 MOF 衍生金属氧化物气敏材料的系统综述进一步指出, MOF 前驱体调控结合热转化过程, 是实现低温、高灵敏 VOCs 检测的有效策略[6]。

需要说明的是, 本文中“Co 掺杂 ZIF-8”用于指代 Co 在 MOF 前驱体合成阶段的引入方式。样品在空气气氛下经高温焙烧后, ZIF-8 有机骨架完全分解并转化为 ZnO, 相应的气敏性能来源于 ZIF-8 衍生的 Co 掺杂 ZnO 多孔结构。基于此, 本文系统研究该材料对甲醇的低温快速检测性能, 并探讨其敏感增强机理。

2. 实验部分

2.1. 材料

化学试剂购自阿拉丁试剂有限公司: 硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水甲醇(MeOH , 99.9%)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2. 材料准备

称取 0.893 g (3 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 甲醇(MeOH)中得到溶液 A; 称取 0.985 g (12 mmol) 2-甲基咪唑(2-mim)溶解于 20 mL MeOH 中得到溶液 B。将溶液 A 与溶液 B 在室温下混合并搅拌 20 min, 随后加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 根据 Zn:Co 的摩尔比分别为 100:1、100:3 和 100:5, 所得样品分别记为 1% Co/ZIF-8, 3% Co/ZIF-8 和 5% Co/ZIF-8。为获得焙烧处理后的样品, 将干燥后的产物置于马弗炉中, 在空气气氛下以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C , 并在 500°C 下保温 2 h, 随后随炉自然冷却至室温。

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)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

采用动态测试系统对制备样品的传感性能进行了研究。测试系统的温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度保持在 $20\% \pm 5\%$, 将模拟空气(80% N_2 和 20% O_2)作为背景气体。传感器在目标气体中的电阻值用 R_g 来表示, 在空气中的电阻值用 R_a 来表示, 气体传感器的灵敏度 S 定义为器件在目标气体中的电阻值与在空气中的电阻值的比值: $S = R_g/R_a$ (氧化性气体)或 R_a/R_g (还原性气体)。响应时间/恢复时间定义为电阻值变化 90%时所用的时间。同一器件在相同条件下重复测试三次, 取三次测试的平均值作为最终测试结果。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形态分析

图 1(a)展示了 ZIF-8 与不同 Co 掺杂比例样品(1% Co/ZIF-8, 3% Co/ZIF-8, 5% Co/ZIF-8)的 XRD 衍射图谱, 并与标准卡片(36-1451, Zincite)进行对比。XRD 图谱显示, 焙烧后样品的衍射峰位置与六方纤锌矿结构 ZnO 的标准卡片(PDF No. 36-1451)高度一致, 且未观察到 ZIF-8 相关特征峰, 表明前驱体 ZIF-8 在焙烧过程中已发生完全分解并转化为 ZnO 晶相。不同 Co 掺杂比例样品均未检测到独立 Co 氧化物相, 说明 Co 以掺杂或高度分散形式引入 ZnO 结构中。图 1(b)为 2θ 约 36° 附近特征峰的局部放大图。可以观

察到,随着 Co 掺杂比例变化,该特征峰峰位发生可辨识的系统性偏移(图中虚线与箭头标示),同时峰形也有一定变化。峰位偏移通常对应晶格常数的微调与局部应变的引入,说明 Co 掺杂对晶格环境产生了有效调制,这一结果从衍射角度支持了 Co 的掺入效应,而非简单物理混合。

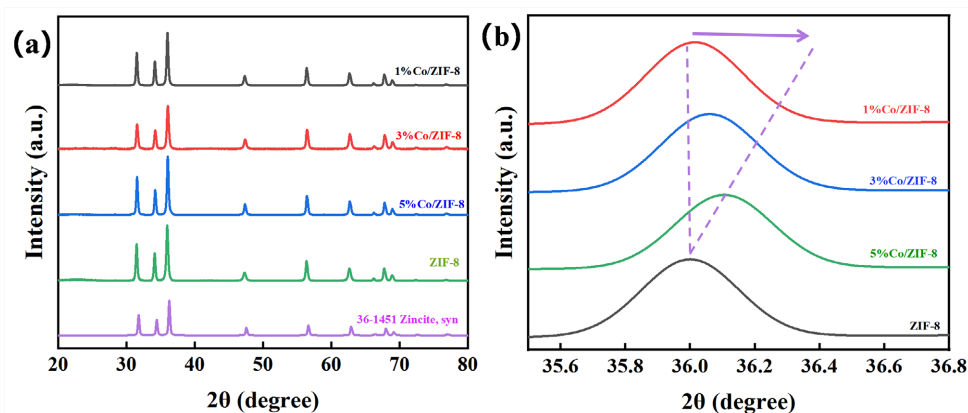


Figure 1. (a) XRD patterns of ZIF-8 and Co-doped ZIF-8 with different Co contents (1%, 3%, and 5%), compared with the standard reference (PDF No. 36-1451); (b) Enlarged view of the characteristic peak around $2\theta \approx 36^\circ$, showing a peak shift with Co content, indicating lattice modulation induced by Co doping

图 1. (a) ZIF-8 及其不同钴掺杂量(1%、3%和 5%)的 XRD 谱图,与标准样品(PDF 编号 36-1451)对比; (b) $2\theta \approx 36^\circ$ 处特征峰的放大图,显示峰位随钴含量变化而偏移,表明钴掺杂诱导了晶格调制

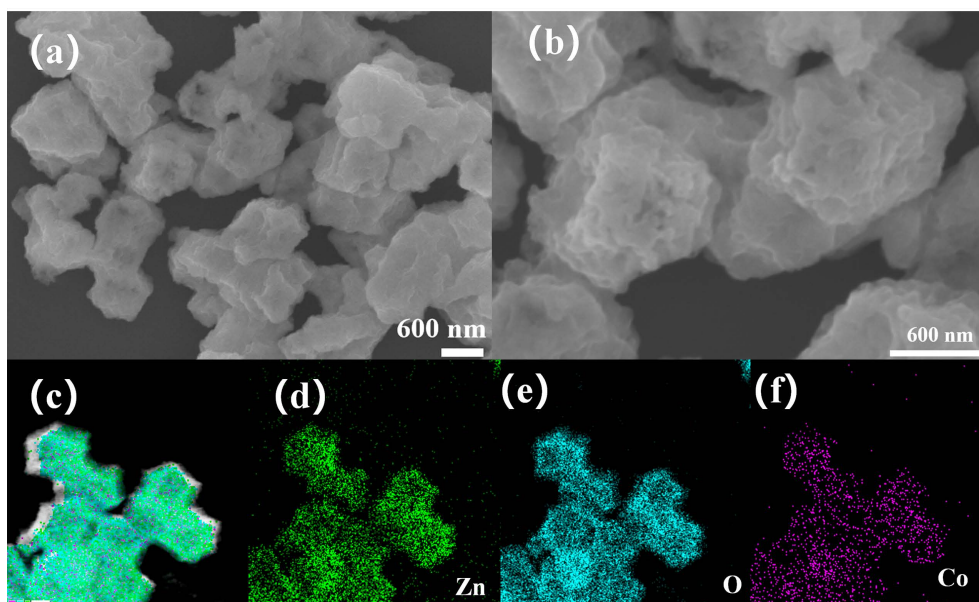


Figure 2. (a), (b) SEM images of Co-doped ZIF-8 at different magnifications; (c) Overlay EDS mapping and (d)~(f) corresponding elemental maps of Zn, O, and Co, indicating the spatially consistent distribution of Co within the particles

图 2. (a), (b) 不同放大倍数下钴掺杂 ZIF-8 的扫描电子显微镜(SEM)图像; (c) EDS 能谱叠加图及(d)~(f)对应的锌(Zn)、氧(O)和钴(Co)元素分布图,显示钴在颗粒内具有空间一致的分布特征

图 2(a), 图 2(b)为 Co 掺杂 ZIF-8 的 SEM 图像,在 600 nm 标尺下可见样品由亚微米级颗粒组成,颗粒之间存在一定团聚,整体呈不规则多面体或块状形貌,表面较为粗糙并带有明显的褶皱起伏特征。该

形貌说明材料在合成过程中形成了较为稳定的颗粒骨架结构。图 2(c)~(f)为对应区域的 EDS 元素面分布结果,其中(c)为元素叠加图,(d)~(f)分别为 Zn、O 与 Co 的分布图。可以观察到 Zn 与 O 在颗粒区域内分布一致,而 Co 信号与颗粒轮廓具有良好的空间匹配,且在该视野范围内未出现明显的局部富集或孤立第二相特征,表明 Co 元素在样品中实现了较均匀的引入,为后续性能提升提供了组成层面的支撑。

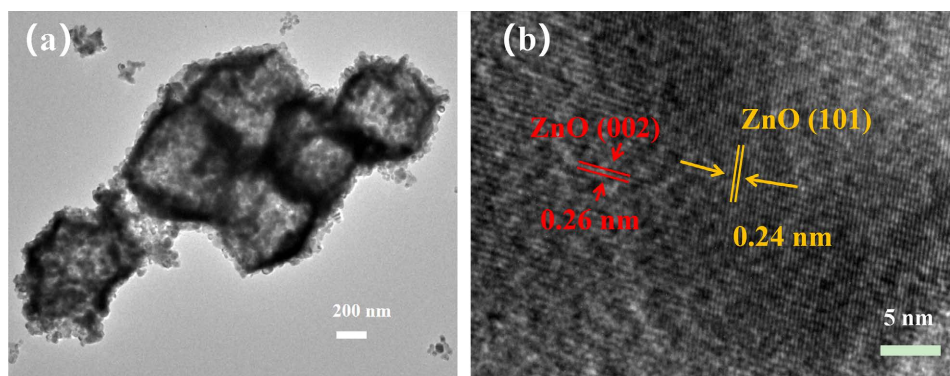


Figure 3. (a) TEM image of the sample; (b) HRTEM image showing clear lattice fringes with interplanar spacings of ~ 0.26 and ~ 0.24 nm, indexed to the (002) and (101) planes of ZnO, respectively
图 3. (a) 样品的 TEM 图像; (b) HRTEM 图像显示清晰的晶格条纹,其面间距分别为约 0.26 纳米和约 0.24 纳米,分别标定为氧化锌的(002)和(101)晶面

图 3(a)为样品的 TEM 图像(标尺 200 nm),可见材料由若干不规则纳米颗粒聚集形成的团簇结构,颗粒边缘呈现较为粗糙的轮廓,表明样品具有一定的多孔或由纳米晶组装的特征。图 3(b)为对应区域的 HRTEM 图像(标尺 5 nm),可以清晰观察到规则晶格条纹。测得晶面间距分别约为 0.26 nm 与 0.24 nm,可分别归属于 ZnO 的(002)与(101)晶面,说明样品中存在结晶良好的 ZnO 纳米晶结构。两组晶格条纹在同一区域的共存表明材料具有多晶取向特征,并为后续气敏性能提升提供了晶体结构层面的依据。

3.2. 气敏性能研究

如图 4 所示,Co 掺杂显著提升了 ZIF-8 对甲醇的气敏性能并优化了工作窗口。图 4(a)表明不同掺杂比例样品的响应随温度呈先升后降趋势,其中 3% Co/ZIF-8 在 160°C 达到最高响应。图 4(b)显示器件在多次通断甲醇过程中电阻变化可重复,曲线稳定回到基线,说明具有良好的循环稳定性。图 4(c)进一步对比了各样品的动态过程,Co 掺杂样品在相同测试条件下电阻变化幅度更大且响应与恢复更快。图 4(d)为不同气体的对比响应结果,Co 掺杂后对甲醇的响应优势更突出,体现出一定的选择性增强效果。

3.3. 气体传感机理

目前,MOF 基气敏材料的传感机理普遍认为来源于材料表面吸附氧物种与被测气体之间的界面氧化还原反应,从而引起载流子浓度变化并导致电阻响应。Co 掺杂 ZIF-8 属于以电子传输为主导的电阻型气敏材料,其气敏过程主要受表面吸附氧反应控制。其反应机理示意如图 5 所示。

当 Co 掺杂 ZIF-8 暴露在空气中时,氧分子首先吸附在材料表面及孔道内壁,并从材料中捕获电子形成离子吸附氧物种(O_2^- 、 O^-),在表面形成电子耗尽层,使传感器处于高电阻状态。该过程可表示为:



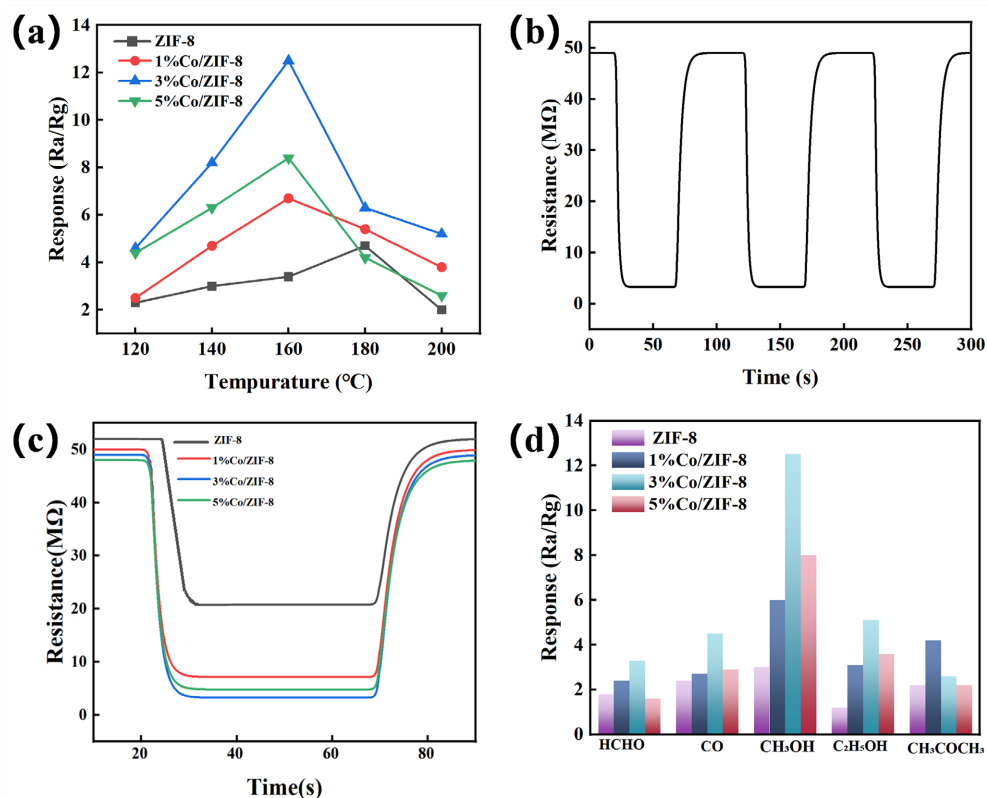


Figure 4. (a) Response of ZIF-8 and Co-doped ZIF-8 sensors to 100 ppm methanol as a function of operating temperature; (b) Dynamic resistance curves of the sensor during repeated methanol exposure cycles; (c) Comparison of single-cycle response and recovery transients toward methanol for different samples; (d) Bar charts of the responses of ZIF-8 and Co/ZIF-8 to various gases, demonstrating the enhanced selectivity toward methanol

图 4. (a) ZIF-8 及钴掺杂 ZIF-8 传感器对 100 ppm 甲醇响应随工作温度变化的曲线; (b) 传感器在重复甲醇暴露循环中的动态电阻曲线; (c) 不同样品单循环响应与甲醇恢复瞬态的对比; (d) ZIF-8 及钴/ZIF-8 对多种气体响应的柱状图, 显示其对甲醇的选择性增强

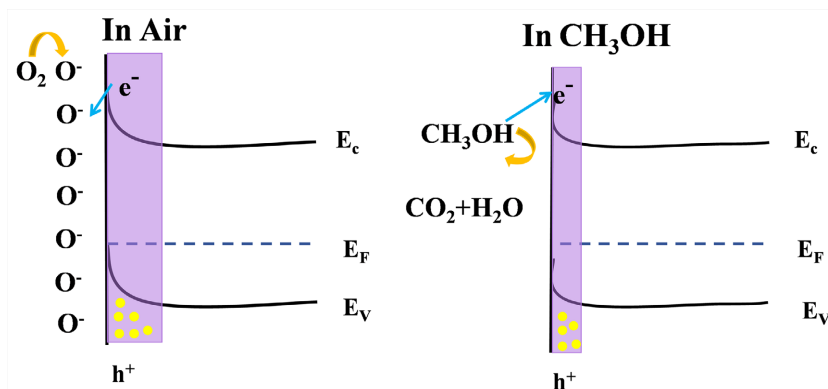
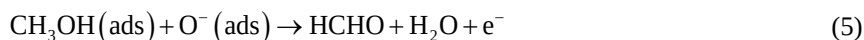


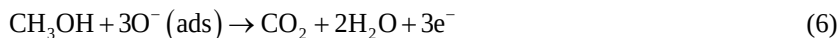
Figure 5. Schematic for the gas sensing mechanism of the 3% Co/ZIF-8 sensor

图 5. 3% Co/ZIF-8 传感器气体传感机制示意图

当引入甲醇气体后, 甲醇分子在 ZIF-8 多孔结构的富集作用下迅速扩散至材料表面, 并优先与吸附氧物种发生氧化反应。反应过程中释放出的电子重新注入材料导带, 使电子耗尽层厚度减小, 电阻显著降低。该反应过程可表示为:



进一步氧化反应可将中间产物转化为 CO_2 和 H_2O ，其总反应过程可近似表示为：



在该过程中，Co 掺杂引入了额外的表面活性位点，增强了氧分子的吸附与活化能力，同时促进甲醇分子的表面氧化反应，从而加快电子交换速率。上述协同作用使 Co 掺杂 ZIF-8 在较低温度下即可实现更充分的电子回注过程，表现出更高的响应值以及更快的响应与恢复特性。

参考文献

- [1] Occupational Safety and Health Administration (OSHA) (2023) Methyl Alcohol (Methanol): Exposure Limits.
- [2] Barsan, N., Koziej, D. and Weimar, U. (2007) Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How To? *Sensors and Actuators B: Chemical*, **121**, 18-35. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
- [3] Dey, A. (2018) Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Materials Science and Engineering: B*, **229**, 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- [4] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. and Gao, R. (2010) Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, **10**, 2088-2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
- [5] Jo, Y.M., Jo, Y.K., Lee, J., Jang, H.W., Hwang, I. and Yoo, D.J. (2023) MOF-Based Chemiresistive Gas Sensors: Toward New Functionalities. *Advanced Materials*, **35**, Article 2206842. <https://doi.org/10.1002/adma.202206842>
- [6] Nguyen, L.H.T., Mirzaei, A., Kim, J., Phan, T.B., *et al.* (2025) Advancements in MOF-Based Resistive Gas Sensors: Synthesis Methods and Applications for Toxic Gas Detection. *Nanoscale Horizons*, **10**, 1025-1053. <https://doi.org/10.1039/d4nh00662c>
- [7] Akhundzadeh Tezerjani, A., Halladj, R. and Askari, S. (2021) Different View of Solvent Effect on the Synthesis Methods of Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Tuning the Crystal Structure and Properties. *RSC Advances*, **11**, 19914-19923. <https://doi.org/10.1039/d1ra02856a>
- [8] Qin, Y., Xie, J., Liu, S. and Bai, Y. (2022) Selective Methanol-Sensing of SNS-Supported Ultrathin ZIF-8 Nanocomposite with Core-Shell Heterostructure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **368**, Article 132230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132230>
- [9] Malepe, L., Ndinteh, D.T., Ndungu, P. and Mamo, M.A. (2022) Selective Detection of Methanol Vapour from a Multi-component Gas Mixture Using a CNPs/ZnO@ZIF-8 Based Room Temperature Solid-State Sensor. *RSC Advances*, **12**, 27094-27108. <https://doi.org/10.1039/d2ra04665b>
- [10] Thomas, A. and Sivaperuman, K. (2024) Chemical Spray Pyrolysis Deposited ZnO/ZIF-8 and Cobalt Doped ZnO/ZIF-8 Composite Thin Films for Highly Sensitive and Selective Ammonia Sensing at Room Temperature. *Surfaces and Interfaces*, **54**, Article 105241. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105241>
- [11] Yang, Y., Yue, J., Zhang, X., Ren, B., Fu, S., Sun, Y., *et al.* (2024) Accordion-Like ZIF-8/MoO₃ Composite Gas Sensor for Highly Selective and Sensitive H₂S Detection. *Ceramics International*, **50**, 38253-38262. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.188>
- [12] Mehrehjedy, A., Kumar, P., Ahmad, Z., Jankoski, P., Kshirsagar, A.S., Azoulay, J.D., *et al.* (2024) Fast and Facile Synthesis of Cobalt-Doped ZIF-8 and Fe₃O₄/mcc/cobalt-Doped ZIF-8 for the Photodegradation of Organic Dyes under Visible Light. *ACS Omega*, **9**, 49239-49248. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06142>
- [13] Abuzalat, O., Tantawy, H., Basuni, M., Alkordi, M.H. and Baraka, A. (2022) Designing Bimetallic Zeolitic Imidazolate Frameworks (zifs) for Aqueous Catalysis: Co/zn-Zif-8 as a Cyclic-Durable Catalyst for Hydrogen Peroxide Oxidative Decomposition of Organic Dyes in Water. *RSC Advances*, **12**, 6025-6036. <https://doi.org/10.1039/d2ra00218c>