

含钴配合物CoL合成及湿敏性能研究

龚霄芸*, 胡芮冰, 冯学英, 周 婕, 吴婷婷, 殷艳艳#

南开大学滨海学院环境科学与工程系, 天津

收稿日期: 2023年5月6日; 录用日期: 2023年8月22日; 发布日期: 2023年8月30日

摘 要

本文通过氯化钴和氮三乙酸为原料设计并合成了具有超分子结构的含钴配合物材料CoL。在该配合物分子中存在大量晶格水, 进而和配体的羧酸氧靠氢键连接, 形成稳定的三维氢键网络结构。鉴于该材料丰富的氢键结构, 测试了其水分的敏感性能。研究表明, 基于CoL的传感器件具有良好的感湿性能。

关键词

钴, 氢键, 湿敏传感器

Synthesis and Humidity Sensitivity of Cobalt Containing Complex CoL

Xiaoyun Gong*, Ruibing Hu, Xueying Feng, Jie Zhou, Tingting Wu, Yanyan Yin#

Department of Environmental Science and Engineering, Nankai University Binhai College, Tianjin

Received: May 6th, 2023; accepted: Aug. 22nd, 2023; published: Aug. 30th, 2023

Abstract

A cobalt complex material CoL with supramolecular structure was designed and synthesized from cobalt chloride and nitrotriacetic acid in this work. There is a large amount of lattice water in the complex molecule, which is then connected to the carboxylate oxygen of the ligand through hydrogen bonds, forming a stable three-dimensional hydrogen bond network structure. Given the rich hydrogen bonding structure of the material, its sensitivity to moisture was tested, and research shows that the CoL has good humidity sensing performance as a sensor component for humidity sensitive materials.

*第一作者。

#通讯作者。

Keywords

Cobalt, Hydrogen Bond, Humidity Sensor

Copyright © 2023 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

传感器技术作为获取自然和生产领域中各类信息的主要手段,已成为衡量一个国家科技发展水平和信息化程度的重要基准。当前,在不同生产生活领域,氧化物、陶瓷和高分子材料已经成为主流的湿敏材料,并得到了广泛地实际应用[1]。尽管已经取得了有意义的进展,这几类材料自身依然存在一些不容忽视的问题,比如结构不稳定,信号易漂移,敏感性较差等问题。因此,如果能开发出新型传感材料,兼具高分子材料的室温敏感优势同时又具有无机物(氧化物、陶瓷)的长使用寿命等优势,将会在传感领域具有非常广阔的应用前景[2] [3]。

作为一类新型的有机-无机杂化材料,配合物是金属离子与有机配体通过配位键结合形成的具有周期性结构的晶体材料。它具有种类丰富、合成条件温和、拓扑结构多样性、结构功能可控等优点[4] [5] [6]。配合物传感材料兼具氧化物、陶瓷等无机材料的稳定性与高分子有机材料的敏感性等优点,作为新型高效的分子探针材料,在荧光传感领域和电化学领域具有广阔的应用前景[7] [8]。金属-有机框架材料(MOFs, Metal-Organic Frameworks)首先引起了研究者的兴趣。以广泛应用的阻抗型元件为例,2009年 Achmann S.等首次报道了 Fe-BTC 和 Cu-BTC 两种典型 MOFs 的湿敏行为[9]。2013年, Ruan S.课题组报道了 NH₂-MIL-125(Ti)的湿敏性能[10]。有意思的是,我们发现低维分子配合物亦是筛选高效湿敏材料的宝库[11]。

本工作以开发新型高效配合物湿敏材料为研究目的,选用氯化钴与氮三乙酸配体通过室温挥发法合成了一例含钴配合物晶体。通过晶体结构分析,发现该晶体晶格中存在晶格水分子,可以通过氢键连接配体羧基氧构成三维超分子结构。通过组装湿度传感器件并测试其湿敏性能,发现该材料的湿敏性能优异。

2. 实验

2.1. 仪器与试剂

本文中,氯化钴和氮三乙酸均购于 Aladdin 生化科技股份有限公司,使用前未经过进一步的纯化。

2.2. 材料合成

称取 1.1900 g 的 CoCl₂·6H₂O (0.50 mmol)、0.9600 g 的氮三乙酸[N(CH₂COOH)₃] 配体(0.50 mmol)于 50 mL 烧杯之中,向混合物中加入 15 mL 水和 5 mL 乙醇,搅拌 0.5 h 后过滤。滤液用保鲜膜封口(戳少许小孔方便溶剂挥发)并置于通风厨当中,室温(298 K, 25℃)下静置,5 天后都得到了针状的红色晶体(见图 1 的光学照片,记为 CoL)。以 Co 为基准计算所得产物的产率为 33%。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构的测定

将尺寸为 0.1 mm × 0.1 mm × 0.3 mm 的 CoL 配合物单晶置于单晶衍射仪上(型号为 Xtalab Pro X 射线



Figure 1. The optical photo of CoL crystals

图 1. CoL 晶体的光学照片

衍射仪), 辐射源为以石墨单色器单色化的 Cu-K α 射线, 其波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。非氢原子用直接法解出, 并对它们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正, 具体数据见表 1。对所得的结构进行分析, 得到 CoL 配合物晶体为单核配合物, 其结晶晶系为正交晶系, 空间群为 Pbc a 。用 Diamond 软件对其作图, 可得到该 CoL 结构的最小不对称单元。如图 2 所示, 单元中含有一个金属钴离子作为该配合物的金属中心, 一个氮三乙酸作为该配合物的配体。另外, 钴的三个配位点被三个配位水所占据, 分子中除了该单核配合物之外, 还有一个晶格水分子存在于该分子的晶格当中。金属钴离子的配位模式是六配位, 除了一个来自于氮三乙酸的配位氮原子(N1)之外, 钴离子中心的另外五个配位点被氧原子占据。其中, 两个氧原子(O1, O3)来源于配体, 而另外三个氧原子来自于三个配位水分子(O7, O8, O9)。

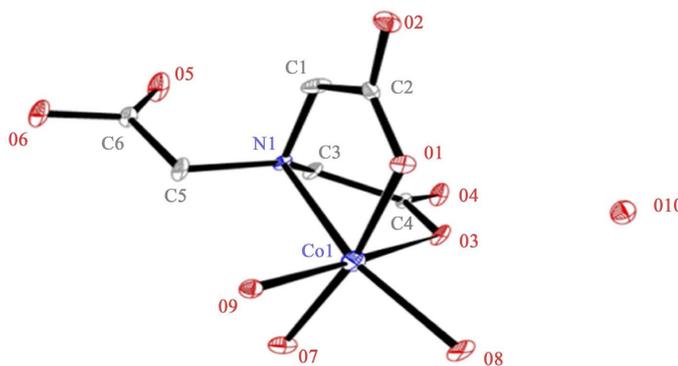


Figure 2. The molecular structure of CoL complex

图 2. CoL 配合物分子结构图

由于该配合物结构中存在大量的氧原子, 包括每个配体均含有六个羧酸氧, 以及每个最小不对称配合物单元中存在三个配位水分子和一个晶格水分子, 所以羧酸氧与水分子之间就能形成许多氢键充斥于整个晶体结构之中。不同的配合物单体之间通过氢键的连接, 有序排列构成三维的超分子网络结构, 见图 3。

3.2. 传感性能测试

鉴于晶体中存在大量氧原子与氢键, 预测可能与水分子会有较好的亲和作用, 因此将该配合物组装成传感器件应用于湿度监测。传感器件的具体做法为, 首先合成大量 CoL 配合物晶体并干燥后置于研钵

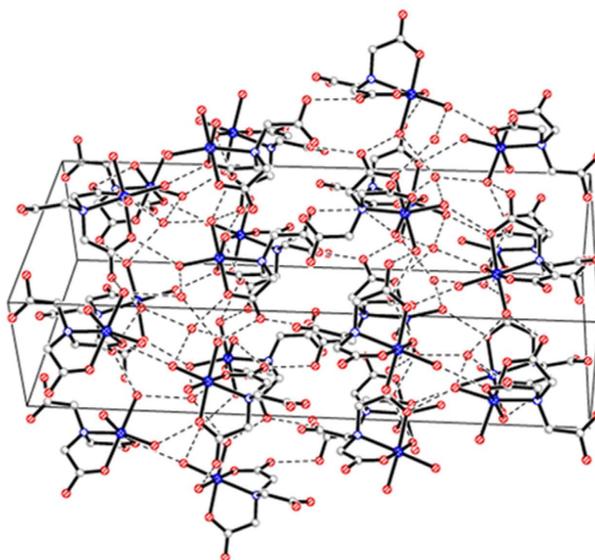


Figure 3. The three-dimensional Supermolecule network structure of CoL complex

图 3. CoL 配合物三维超分子网络结构

Table 1. Crystallographic data of the complex CoL

表 1. 配合物 CoL 的晶体学数据

分子式	$C_6H_{15}CoNO_{10}$	μ (mm^{-1})	1.560
分子量	320.12	F (000)	1320
温度(K)	293(2)	θ ($^\circ$)	1.46~26.98
晶系	正交		
空间群	Pbca	指标范围	$-15 \leq h \leq 15$ $-8 \leq k \leq 8$ $-34 \leq l \leq 27$
a (\AA)	12.3026		
b (\AA)	6.6264	最大和最小透过率	0.8596, 0.6518
c (\AA)	27.9171	GOF on F^2	1.083
β ($^\circ$)	90	R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1014, 0.2654
密度(mg/cm^3)	1.871	R1, wR2	0.1115, 0.2766
Z	8	最大峰顶和峰谷($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	2.217, -1.180

中研磨成粉末。其次称取 0.10 g CoL 红色粉末置于容器当中，滴入 6 滴 95% 乙醇溶液，形成红色糊状物。将此糊状物均匀涂覆于空白叉指电极上，在空气中晾干，即制成了 CoL 湿敏传感器件。最后，将该器件放在 60℃ 烘箱中烘烤 12 h 备用。

本工作在 100 Hz 频率、1 V 交流电压下进行样品湿度性能的测定。具体测试的频率范围为 10 Hz~100 kHz。湿度传感器的灵敏度定义为 $S_{RH} = Z_{11\%}/Z_{RH}$ ，其中， $Z_{11\%}$ 表示在 11% 的相对湿度(RH, relative humidity)下，以钴配合物为敏感层的传感器的电阻值， Z_{RH} 表示在一定的待测 RH 状况下，以钴配合物为敏感层的传感器的电阻值。响应时间(τ_{res})或恢复时间(τ_{rec})定义为在吸附或者脱附条件下，传感器分别达到总阻抗改变 90% 所需要的时间。不同湿度环境由不同的饱和盐溶液营造，产生的湿度分别为 11%、33%、54%、75%、85% 和 97% 的相对湿度水平[12]。

CoL 的最佳敏感频率为 100 Hz, 具体湿敏测试结果如图 4 所示。当湿度为 11% RH 时, CoL 配合物的阻抗值为 $Z_{11\%} = 700.3 \text{ M}\Omega$, 97% RH 下的阻抗值为 $Z_{97\%} = 17.0 \text{ M}\Omega$, 灵敏度为 $S_{RH} = 41.2$ 。此外, CoL 对湿度具有较快的响应 - 恢复时间, 其中响应时间 $\tau_{res} = 136 \text{ s}$ 而恢复时间 τ_{rec} 仅为 50 s。

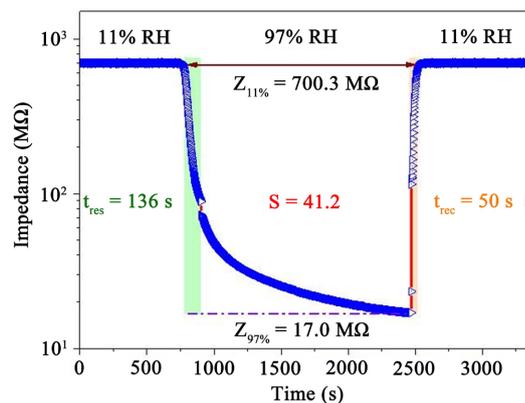


Figure 4. The dynamic response-recovery curve of CoL complex

图 4. CoL 配合物的动态响应 - 恢复曲线

总体来看, CoL 湿度传感器较好的湿敏性能, 特别是较宽的湿度检测范围, 可以与经典材料 MOFs 相媲美。通过晶体结构解析推断, 优异的湿敏性能应该归结于 CoL 的独特结构。丰富的活性位点, 包括金属中心、含氧有机配体和结构中丰富的超分子作用(氢键), 共同增强了 CoL 配合物对水分子的吸附能力, 显著提高了 CoL 湿度传感器的综合湿敏性能。

4. 结论

本论文以氯化钴、氮三乙酸为原料利用室温挥发法成果合成一例 CoL 超分子配合物晶体。该配合物为钴中心的单核结构, 存在配位水和晶格水分子。配合物中不同氧原子之间通过氢键将相邻的单核单元连接成稳定的三维超分子网络结构。湿敏性能测试发现 CoL 配合物具有较好的湿敏特性, 有望作为湿敏传感器的候选材料应用于分子传感领域。

基金项目

大学生创新创业计划项目(项目号: 202213663043)。

参考文献

- [1] 韩悦文. 几种典型湿度传感器的原理和概要分析[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2009, 37(1): 33-36.
- [2] Farahani, H., Wagiran, R. and Hamidon, M.N. (2014) Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review. *Sensors*, **14**, 7881-7939. <https://doi.org/10.3390/s140507881>
- [3] 陈贵东, 周娜, 毛海央, 等. 有机聚合物 MEMS 湿度传感器研究进展[J]. 微纳电子与智能制造, 2021, 3(4): 47-58.
- [4] Kalaj, M., Bentz, K.C., Ayala, S., Palomba, J.M., Barcus, K.S., Katayama, Y. and Cohen, S.M. (2020) MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures. *Chemical Reviews*, **120**, 8267-8302. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00575>
- [5] 解冠宇, 李茂. 拓扑结构不同金属有机聚合物的电化学聚合行为和光谱电化学性质[J]. 应用化学, 2022, 39(8): 1246-1265.
- [6] 莫尊理, 魏晓娇, 郭瑞斌, 等. 稀土-β-二酮类配合物发光性能的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(7):

1677-1681.

- [7] 穆翠枝, 徐峰, 雷威. 功能金属-有机骨架材料的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1345-1356.
- [8] 王浩, 王红宇, 何亮, 等. 新型光功能稀土配合物研究及应用进展[J]. 发光学报, 2022, 43(10): 1509-1523.
- [9] Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I.M., Kiener, C. and Moos, R. (2009) Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors*, **9**, 1574-1589. <https://doi.org/10.3390/s90301574>
- [10] Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Cong, H., Fu, B., Wen, S. and Ruan, S. (2013) A Novel Humidity Sensor Based on NH₂-MIL-125(Ti) Metal Organic Framework with High Responsiveness. *Journal of Nanoparticles Research*, **15**, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2014-6>
- [11] Yin, Y.-Y., Zhang, L.-X., Xu, H., Jian, Y.-C., Zhang, M.-J. and Bie, L.-J. (2021) A 2D Honeycomb Coordination Polymer of [Cd(TMA)]_n (H₂TMA = 3-Thiophenemalononic Acid) for Humidity Sensing Applications. *Inorganic Chemistry Communications*, **125**, 108440. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108440>
- [12] Zhang, P., Zhang, L.X., Xu, H., Xing, Y., Chen, J.J. and Bie, L.J. (2021) Ultrathin CeO₂ Nanosheets as Bifunctional Sensing Materials for Humidity and Formaldehyde Detection. *Rare Metals*, **40**, 1614-1621. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01619-7>