

# MOFs基rGO-ZnO异质结多孔纳米纤维的构筑及其异丙醇气敏特性研究

## 小组任务分配

组长:	刘金凤	“2.3-2.4、4 节” 撰写; 报告整理; PPT 汇报
	秦江南	“引言” 撰写; PPT 制作
组员:	郑小彤	“2.1-2.2 节” 撰写
	王宜静	“2.5、XRD 图像分析” 撰写
	李启博	“SEM、TEM 图像分析” 撰写
	王异凡	“响应-浓度图像分析” 撰写

## 摘要

敏感材料是气体传感器性能提升关键。近年来，随着各种不同结构的敏感材料的开发与应用，纳米纤维材料被越来越多的应用到气体传感器中。本文选择 rGO-ZnO 异质结多孔纳米纤维作为敏感材料来探究其对异丙醇的气敏传感特性。

通过制备 ZIF-8 结构，并将 0、1、3、5mL 的 rGO 与 ZIF-8 溶液结合，并进行静电纺丝的操作，获得 ZnO NFs 以及 rGO-ZnO NFs。合成的纳米纤维材料具有大的比表面积以及高的孔隙率，且与纯的 ZnO NCs 相比，rGO-ZnO NFs 通过添加 rGO 产生出更多的介孔。该结构增加参与气敏反应的气体分子数量。因此，rGO-ZnO 纳米纤维可以作为良好的敏感材料。

利用丝网印刷法制作异丙醇气体传感器，并且利用传感器测试系统对不同温度以及不同浓度下的气体响应值进行检测。在 50ppm IPA 环境下，将温度从 175 °C 增加到 225 °C，可以发现 3 mL rGO-ZnO NCs 传感器在 225 °C 时的响应最高。在 225°C 时，将 IPA 浓度从 2ppm 逐渐增加至 100ppm，与纯 ZnO NCs，纯 ZnO NFs 相比，3mL rGO-ZnO NFs 的传感响应远高于前二者。因此，我们的工作可以应用于异丙醇的气敏传感器制作中，具有非常广泛的应用前景。

**关键词：**rGO-ZnO 纳米纤维；敏感材料；异丙醇；气敏响应

## Abstract

Sensitive material is the key to improve the performance of gas sensor. In recent years, with the development and application of various sensitive materials with different structures, nanofiber materials are more and more used in gas sensors. In this paper, rGO-ZnO heterojunction porous nanofibers were selected as sensing materials to explore their gas sensing properties for isopropanol.

By preparing ZIF-8 structure and combining 0, 1, 3, 5 mL of rGO with ZIF-8 solution, ZnO NFs and rGO ZnO NFs were obtained by electrospinning. Compared with pure ZnO NCS, rGO-ZnO NFs can produce more mesopores by adding rGO. The structure increases the number of gas molecules involved in gas sensing reaction. Therefore, rGO-ZnO nanofibers can be used as good sensitive materials.

The isopropanol gas sensor is made by screen printing method, and the gas response values under different temperatures and concentrations are detected by the sensor test system. When the temperature is increased from 175°C to 225°C under 50ppm IPA, the response of 3 ml rGO-ZnO NCs sensor is the highest at 225°C. When IPA concentration was increased from 2ppm to 100ppm at 225°C, the sensing response of 3mL rGO-ZnO NFs was much higher than that of pure ZnO NCs and pure ZnO NFs. Therefore, our work can be applied to the production of isopropanol gas sensor, and has a very broad application prospect.

**Keywords :** rGO-ZnO nanofibers; sensitive materials; isopropanol; gas sensing response

## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
1.引言.....	2
2.实验细节.....	3
2.1. 材料.....	3
2.2. ZIF-8 的制备.....	3
2.3.合成纯的 ZnO NCs, ZnO NFs, 以及 rGO-ZnO NFs.....	3
2.4.表征.....	3
2.5. 传感器的制造和测试.....	3
3. 结果与讨论.....	3
4. 结论.....	8
参考文献.....	8
附录.....	9

## 1. 引言

敏感材料是气体传感器性能提升关键。近年来，随着各种不同结构的敏感材料的开发与应用，金属氧化物纳米纤维材料被越来越多的应用到气体传感器中。这是因为提高传感器性能，主要途径是增加参与反应的气体分子数量。这一目标可由大的比表面积以及疏松可渗透的敏感层结构来实现。而金属氧化物纳米纤维可以满足上述需求，这是因为一维纳米纤维有效地克服金属氧化物纳米颗粒易于在高温工作下发生团聚的缺点。金属氧化物气体传感器的工作温度都在 200-400°C 之间，而纳米纤维的合成温度在 500-800°C 之间，所以可以有效避免因在高温下发生团聚而使得敏感材料的利用率降低的问题<sup>[1]</sup>。

包括  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 。其被放置于空气中时，氧气分子吸附于其表面形成氧离子( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ )，这一过程将从敏感材料中捕获电子，使其电阻升高。当转移到还原性气体中时，还原性气体分子与氧离子发生反应，将获得的电子释放回敏感材料，使得其电阻下降。当被转移到氧化性气体中时，与此相反，敏感材料阻值反而上升，通过敏感材料阻值改变程度来标度所测气体浓度。

各种实验结果表明敏感材料的气敏特性可通过改变材料的形貌结构对其进行物化改性，包括掺杂金属离子、贵金属修饰、形成异质结构(p-n 异质结构、p-p 异质结构、n-n 异质结构)等手段来提高以及改善其敏感特性。这些改性增加了敏感材料与气体分子之间的接触面积，提高了敏感层的利用率，吸引了更多气体分子参与反应，提高了敏感材料的催化活性，并且改变了敏感材料本身的电输运性质来达到促进其敏感特性提升的目的。

纳米纤维的制备方法有很多，例如刻蚀法，模版法，自组装，静电纺丝法以及相分离等，其中静电纺丝方法由于灵活性高，制作成本低得到越来越多的关注。静电纺丝方法通过对高分子溶液或熔融体施加高电压可以纺出直径从几微米到几纳米的的纤维。静电纺丝纳米材料由于其具有大的比表面积及高的孔隙率在超级传感器以及纳米技术应用领域具有重要地位。敏感材料的微观结构、组成成分和材料尺寸的大小对气体传感器的敏感特性有着重要的影响。因此，在制备过程中，通过对反应条件的控制以及对静电纺丝技术不断更新来对静电纺丝构筑的纳米纤维材料的结构、组成成分和尺寸实现调控，以做到根据不同需求来对材料进行功能化修饰是现代静电纺丝技术研究领域的热点问题。

## 2. 实验细节

### 2.1. 材料

聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP, Mw=130 0000)购自 Alfa Aesar。2-甲基咪唑(2-MeIM)购自 Aldrich。醋酸锌和甲醇购自国药化学试剂有限公司, 所有试剂未经进一步纯化即使用。GO 由改进的 Hummer's 法制备。在 500 °C 下将 GO 在氩气环境下, 进一步操作 2 小时即可获得 rGO。

### 2.2. ZIF-8 的制备

将 1.10 克醋酸锌溶解于 400 毫升甲醇中, 得到溶液 1。将 3.25 g 2-甲基咪唑溶解于 400 mL 甲醇中以获得溶液 2。然后, 将溶液 1 加入溶液 2 中, 并在 25°C 下剧烈搅拌 50 分钟。分离前驱体, 并在 60°C 下干燥以获得 ZIF-8 结构。

### 2.3. 合成纯的 ZnO NCs, ZnO NFs, 以及 rGO-ZnO NFs

80mg 的 ZIF-8 在酒精中超声溶解 20 分钟, 磁力搅拌 4 小时。将所需体积的 rGO 溶液(0, 1, 3 和 5mL)加入上述 ZIF-8 溶液中, 并搅拌 1 小时。然后, 在 25°C 的环境下, 将 0.9g 的 PVP 溶解在上述溶液中连续地搅拌一整夜。接着, 把所得的均匀粘性溶胶注入塑料注射器。在温度为 50°C, 25%的相对湿度(RH)下, 进行静电纺丝。在间距为 15cm 的铝箔收集器和针尖之间保持 20kV 的高压。微量注射泵的投入速率为 0.8mL/h。之后, 电纺纳米纤维在 80°C 下干燥 4 小时, 且在 500°C、加热速率为 10°C/min 下 2 小时, 从而获得 ZnO NFs, 以及 rGO-ZnO NFs。

### 2.4. 表征

在扫描范围为 10–80°时, 样品的晶体结构由 X 射线衍射仪 (XRD:D8 Advance, 德国布鲁克) 确定为 Cu-K $\alpha_1$  放射线( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )。纳米结构的形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM: Nova NanoSEM450, FEI) 以及场发射透射电子显微镜(TEM: Tecnai G<sup>2</sup> F20, FEI)表征。元素组成和化学键状态利用 X 射线光电子能谱(XPS: ESCALAB MKII, VG Scientific, 英国)展现。

### 2.5. 传感器的制造和测试

采用丝网印刷法制作气体传感器。将样品分别加入酒精中, 形成均匀的溶液。

将溶液置于 Ag-Pd 电极（电极间距约 200  $\mu\text{m}$ ）上制备均匀的活性膜（面积约  $7 \times 7\text{mm}$ ，厚度约 100  $\mu\text{m}$ ）。传感活动通过传感器测试系统（CGS-4TP：中国北京精英科技有限公司）进行监测。响应( $S$ )定义为  $S=R_a/R_g$ ，其中  $R_a$  和  $R_g$  分别为空气和试验气体中的电阻。

### 3. 结果与讨论

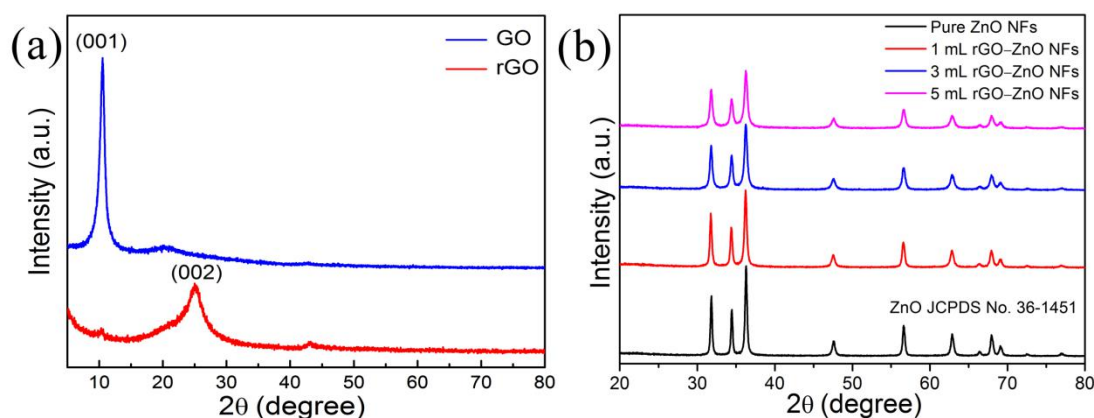


图 1 (a)GO 和 rGO 的 XRD 图谱；(b)不同 rGO 含量下的 ZnO NCs,ZnO NFs 和 rGO-ZnO NFs 的 XRD 图谱。

Fig. 1. (a) XRD patterns of GO and rGO; (b) XRD patterns of pure ZnO NCs, ZnO NFs, and rGO-ZnO NFs with various contents of rGO.

为了检查晶体结构和相组成，原始 GO、rGO 和最终样品（rGO-ZnO）的 XRD 图谱展示在图 1 中。图 1(a)描述 GO 和 rGO 样品的 XRD 图。10.25° 处的强峰对应于 GO 的(001)层。由于 GO 减少，rGO 在 24.5° (002)处产生峰值。图 1(b)描述不同 rGO 含量下 ZnO NCs、ZnO NFs 和 rGO-ZnO NFs 的 XRD 图。所有主峰都与 ZnO 的六方纤锌矿结构（JCPDS, no.36-1451）相关。尖而强的衍射峰表明，在 rGO-ZnO NFs 中，ZnO 仍然是高度结晶的。在 rGO - ZnO NFs 中未观察到属于 rGO 的明显峰。静电纺丝时将少量 rGO 与 ZIF-8 粒子均匀混合时，rGO 层叠的混乱层受到严重破坏和分离，导致衍射峰不明显。

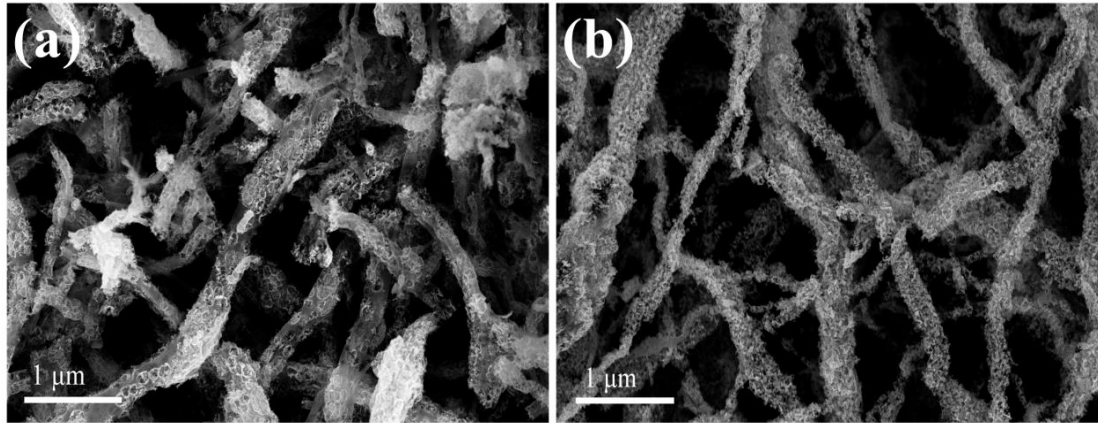


图 2 SEM 图 (a)纯的 ZnO NCs; (b)3mL rGO-ZnO NFs。

Fig. 2. SEM images of (a) the pure ZnO NCs, (b) 3 mL rGO-ZnO NFs.

纯 ZnO NCs, 以及 3mL rGO-ZnO NFs 典型的扫描电子显微镜图像分别由图 2(a)、(b)展示。所有的图像都展现出一维纳米纤维的随机均匀分布, 表明添加 rGO 并不影响一维纳米纤维的连接与整体结构。而且, 在一维 ZnO NCs 和 3mL rGO-ZnO NFs 中都能清晰地观察到大量的孔。与纯的 ZnO NCs 相比, rGO-ZnO NFs 通过添加 rGO 产生出更多的介孔。

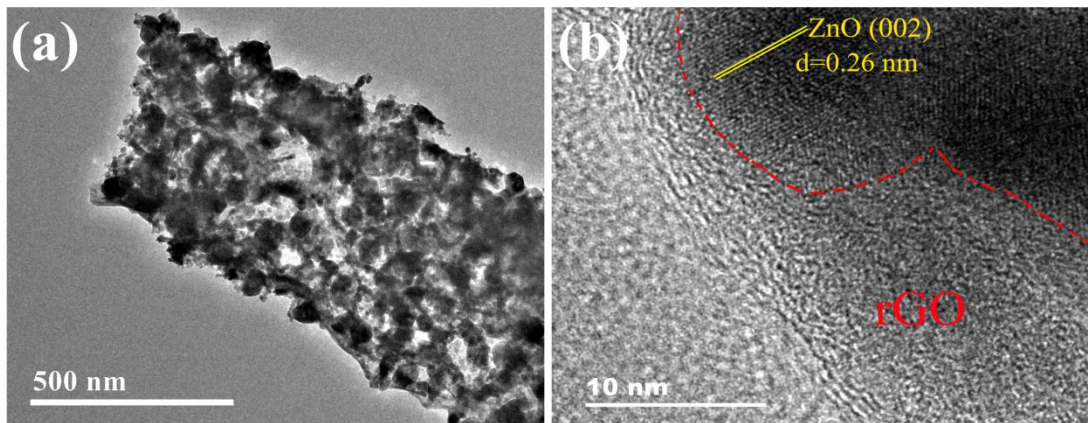


图 3 3mL rGO-ZnO NFs 的(a)TEM 图以及(b)HRTEM 图。

Fig. 3. (a) Typical TEM image and (b) HRTEM image of the 3 mL rGO-ZnO NFs.

3mL rGO-ZnO NFs 的微观结构能用透射电子显微镜(TEM)作出进一步更加细致的研究。如图 3(a)所示, TEM 图像中的白色区域清楚地显示出其介孔结构。在图 3(b)中, 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像清晰展示出 ZnO 纳米晶体和 rGO 的结构。六方纤锌矿 ZnO 的(002)面与 0.26nm 的晶格条纹间距匹配良好。除此之外, 在 rGO-ZnO NFs 表面也暴露出 rGO 纳米片。



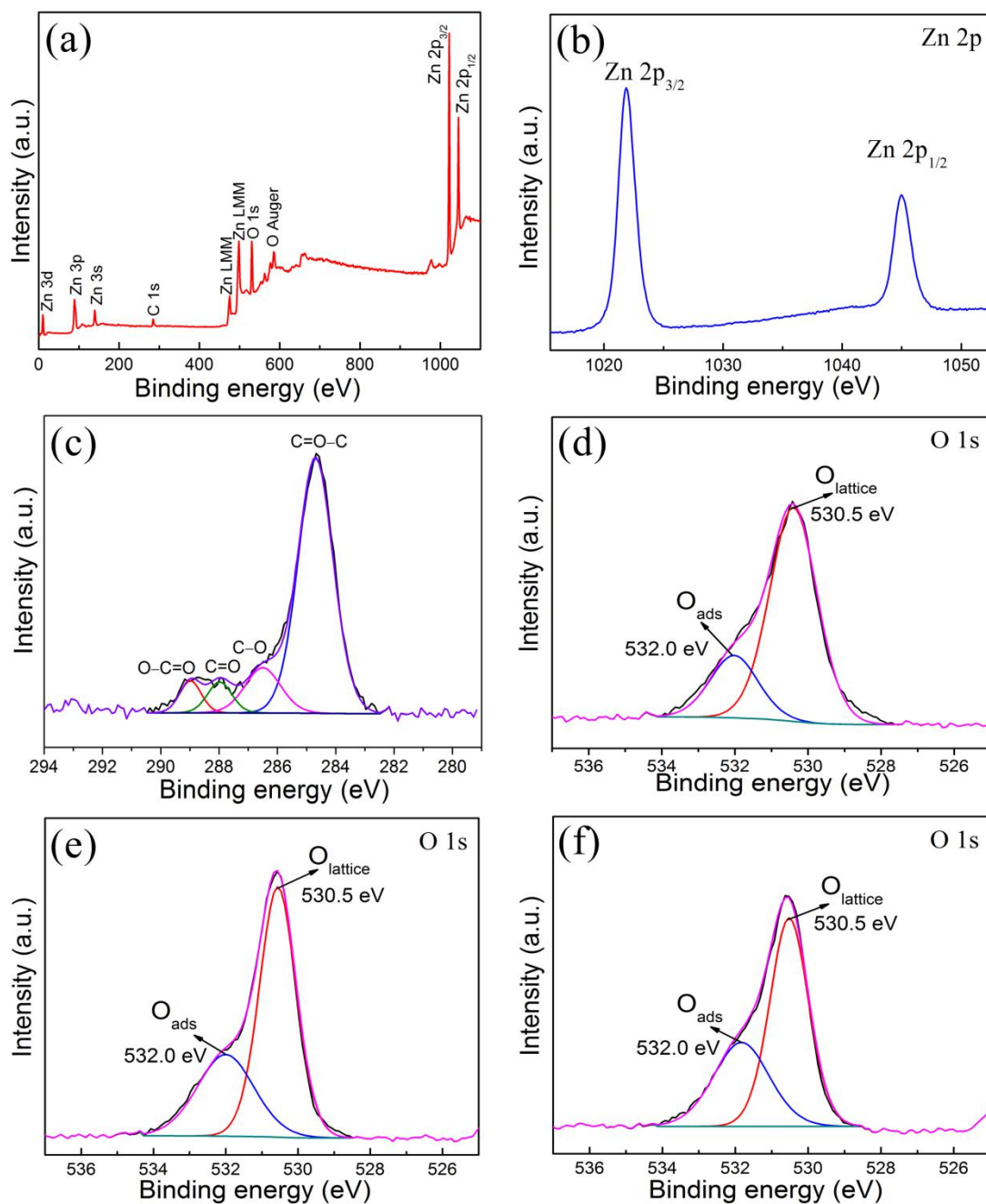


图 4 (a)关于 3mL rGO-ZnO NFs 的测量光谱；高分辨率光谱(b)Zn 2p(c)C 1s；O 1s 高分辨率光谱(d)纯 ZnO NCs，(e)ZnO NFs 以及(f)3mL rGO-ZnO。

Fig. 4. (a) Survey spectrum, high resolution spectra for (b) Zn 2p and (c) C 1s of 3 mL rGO-ZnO NFs; high resolution spectra for O 1s of (d) pure ZnO NCs, (e) ZnO NFs and (f) 3 mL rGO-ZnO.

利用 XPS 研究样品的化学组成和成键状态。图 4(a)显示从 3ml rGO-ZnO NFs 中检测到的元素是锌 (Zn 3d、3p、3s 和 2p 等)、碳 (C 1s) 和氧 (O 1s)。3 mL rGO-ZnO NFs 的高分辨率 Zn 2p 光谱[图 4(b)]在 1045.0 和 1021.9 eV 处显示两个峰值，分别对应于 Zn 2p<sup>1/2</sup> 和 Zn 2p<sup>3/2</sup>。如图 4(c)所示，3mL rGO-ZnO NFs 高分

分辨率 C 1s 峰可以很好地拟合。284.7、286.5、287.9 和 288.9 eV 处的四个峰可分别归属于芳香族非氧化 C 环 (C=C/C-C)、环氧基 (C-O-C)、羰基 (C=O) 和羧基 (O-C=O)。在 530.5 和 532.0eV 处的 O 1s 峰与样品中的氧物种非常匹配, 如图 4(d)-(f)所示。530.5eV 处的峰属于晶格氧 ( $O_{\text{lattice}}$ ), 532.0 eV 的峰是化学吸附氧( $O_{\text{ads}}$ )的特征。  $O_{\text{ads}}$  的相对百分比含量分别为 29% (纯 ZnO NCs)、36% (ZnO-NFs) 和 42% (3ml rGO-ZnO)。  $O_{\text{ads}}$  在改善气敏性能方面发挥积极的作用。

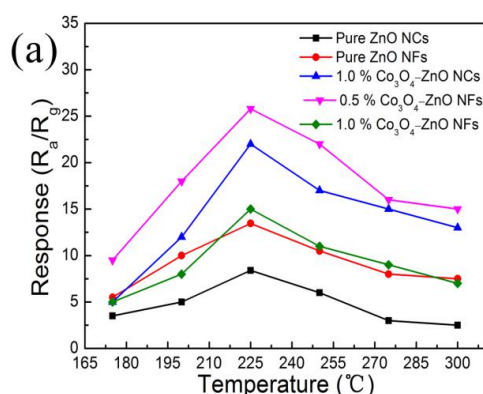


图 5 5 种传感器对 50 ppm IPA 的响应-温度曲线图。

Fig. 5. (a) Response–temperature curves of the five kinds of sensors to 50 ppm IPA;

为了探究响应的温度依赖性, 在 175 - 300 °C 的温度范围内, 用 50 ppm IPA 对每个温度进行了三次传感试验。五个传感器的响应与温度特性如图 5(a)所示。所有传感器响应从 175 °C 增加到 225 °C, 然后在工作温度 >225 °C 时下降。与其他传感器相比, 3 mL rGO-ZnO NCs 传感器在 225 °C 时的响应最高。

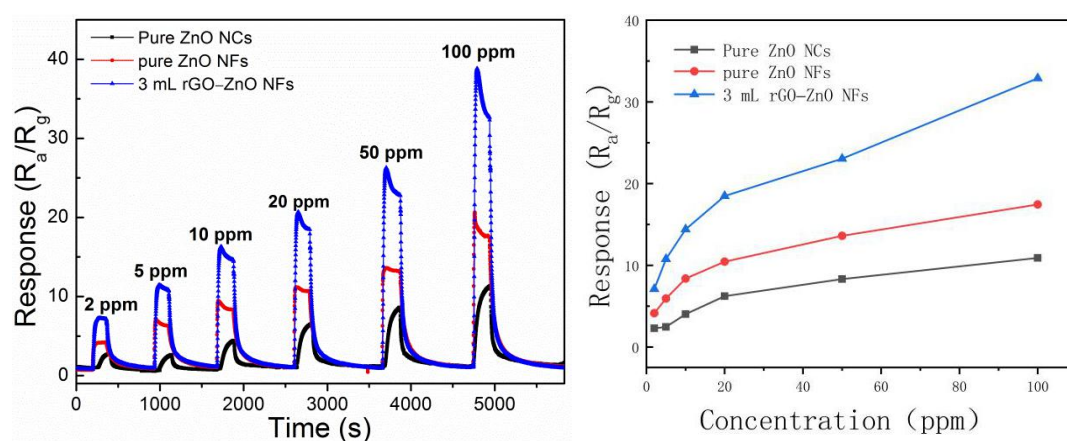


图 6 在 225 °C 时, 不同 IPA 浓度下纯 ZnO NCs, 纯 ZnO NFs 以及 3mL rGO-ZnO NFs 传感器的动态传感特性图。

Fig. 6. Dynamic sensing characteristics of the sensors constructed by pure ZnO NCs, pure ZnO NFs, and 3 mL rGO–ZnO NCs under various IPA concentrations at 225 °C.

在图 6 中进一步研究传感器的响应特性，基于纯 ZnO NCs，纯 ZnO NFs 以及 3mL rGO-ZnO NFs 传感器，在 225°C 时，将 IPA 浓度从 2 ppm 逐渐增加至 100ppm。很明显，与纯 ZnO NCs，纯 ZnO NFs 相比，3mL rGO-ZnO NFs 的传感响应远高于前二者。从图 6 可以看出，3 mL rGO-ZnO NCs 传感器在 2，5，10，20，50 以及 100ppm 时的响应值分别为 7.1，10.8，14.4，18.5，23.1，32.9。

#### 4. 结论

总而言之，通过制备 ZIF-8 结构，并将 0、1、3、5mL 的 rGO 与 ZIF-8 溶液结合，并进行静电纺丝的操作，获得 ZnO NFs 以及 rGO-ZnO NFs。合成的纳米纤维材料具有大的比表面积以及高的孔隙率，且与纯的 ZnO NCs 相比，rGO-ZnO NFs 通过添加 rGO 产生出更多的介孔。通过丝网印刷法制作异丙醇（IPA）气体传感器，并且利用传感器测试系统对不同温度以及不同浓度下的气体响应值  $S$  ( $S=R_a/R_g$ ) 进行检测。在 50ppm IPA 环境下，将温度从 175 °C 增加到 225 °C，可以发现 3 mL rGO-ZnO NCs 传感器在 225 °C 时的响应最高。在 225°C 时，将 IPA 浓度从 2ppm 逐渐增加至 100ppm，与纯 ZnO NCs，纯 ZnO NFs 相比，3mL rGO-ZnO NFs 的传感响应远高于前二者。因此，我们的工作可以应用于 IPA 的气敏传感器制作中，具有非常广泛的应用前景。

#### 参考文献

- [1]曹静. 金属氧化物半导体共轴纤维及其气体传感性能的研究[D]. 吉林大学.
- [2] Zhang J , Chen C , Lu H , et al. Construction of anatase@rutile core@shell TiO<sub>2</sub> nanosheets with controllable shell layer thicknesses for enhanced ethanol sensing[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 325:128815.
- [3]A, Jinniu Zhang , et al. "Porosity and oxygen vacancy engineering of mesoporous WO<sub>3</sub> nanofibers for fast and sensitive low-temperature NO<sub>2</sub> sensing." Journal of Alloys and Compounds 853(2020).

- [4]Zhang, Jinniu, Lu, et al. Porous NiO-WO<sub>3</sub> heterojunction nanofibers fabricated by electrospinning with enhanced gas sensing properties[J]. Rsc Advances, 2017.
- [5]Li X , Zhou X , Guo H , et al. Design of Au@ZnO yolk-shell nanospheres with enhanced gas sensing properties.[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 6(21):18661-7.
- [6]Deng J , Yu B , Lou Z , et al. Facile synthesis and enhanced ethanol sensing properties of the brush-like ZnO-TiO<sub>2</sub> heterojunctions nanofibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 184(2):21-26.
- [7]Liu, Zhuwen, Bin, et al. Enhanced selective acetone sensing characteristics based on Co-doped WO<sub>3</sub> hierarchical flower-like nanostructures assembled with nanoplates.[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2016.

## 附录

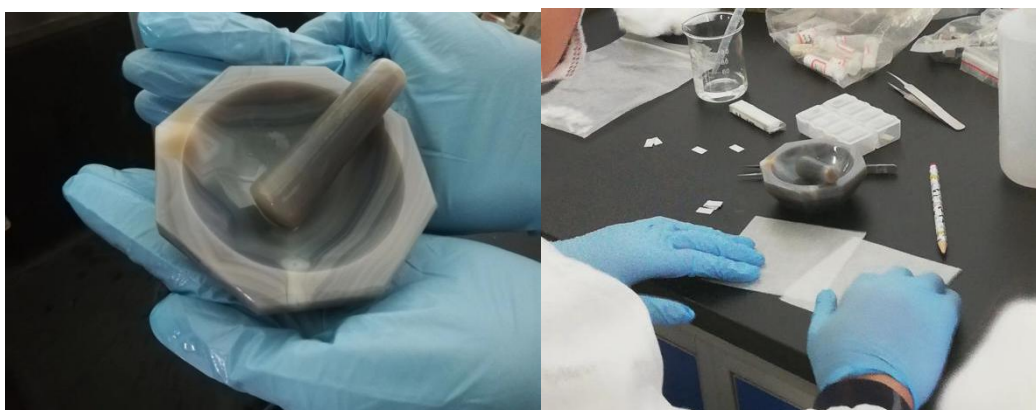


图 1 玛瑙研钵以及电极片的涂抹

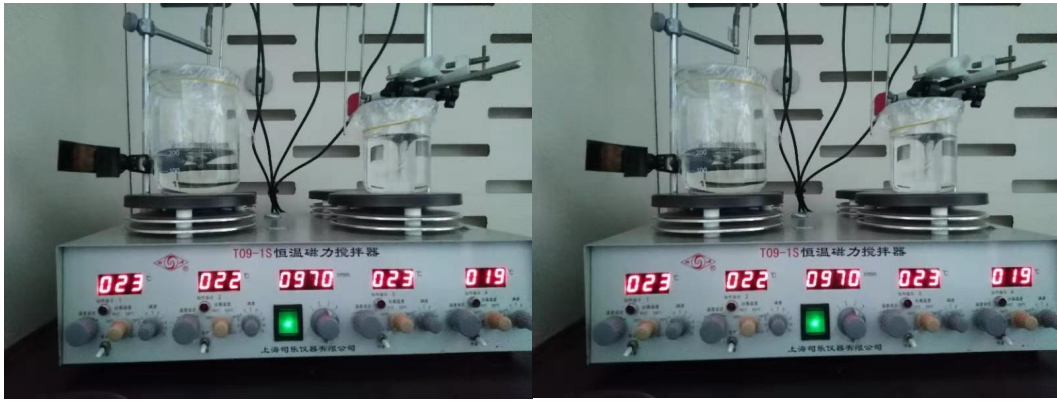


图 2 磁力搅拌

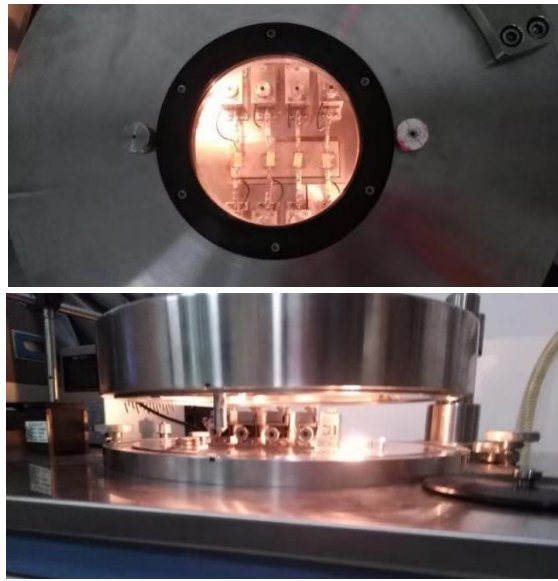


图 3 气敏测试系统