



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

指导教师：卢红兵

成员：刘金凤41706265 秦江南41706236

王异凡41706239 王宜静41706233

李启博41606268 郑小彤41706245



陕西师范大学

SHAANXI NORMAL UNIVERSITY

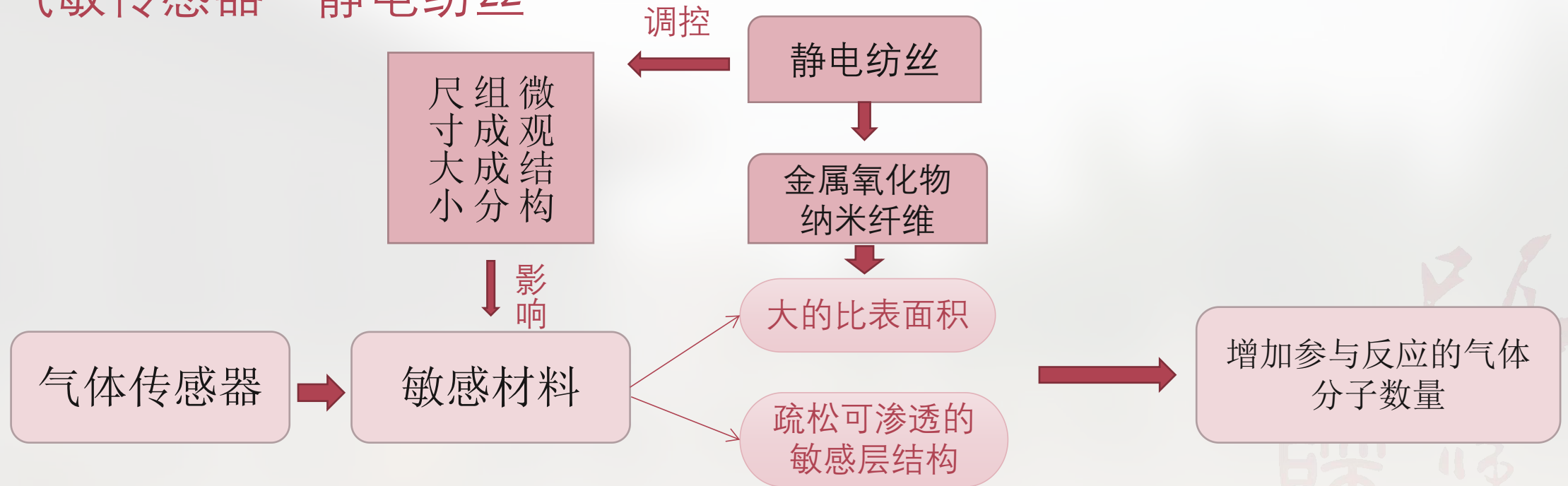
设计：李楠

陕西师范大学2017届毕业生

- 1 | 实验背景
- 2 | 实验细节
- 3 | 结果与讨论
- 4 | 结论



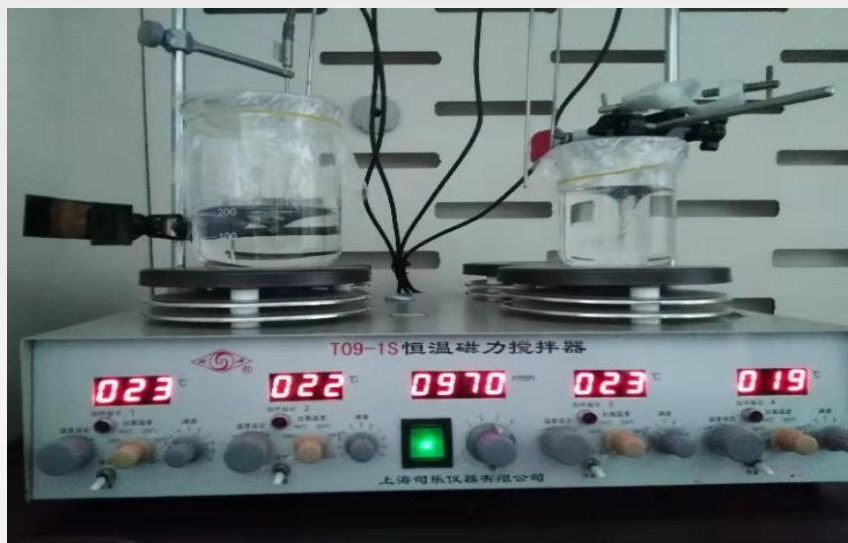
气敏传感器 静电纺丝



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。

2.1. 材料

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、2-甲基咪唑 (2-MeIM)、醋酸锌、甲醇、石墨烯GO、rGO



2.2. ZIF-8的制备

1. 将1.10克醋酸锌溶解于400毫升甲醇中，得到溶液1。
2. 将3.25 g 2-甲基咪唑溶解于400 mL甲醇中以获得溶液2。
3. 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。

在25°C的环境下，0.9g的PVP溶解在上述溶液中连续地搅拌一夜。

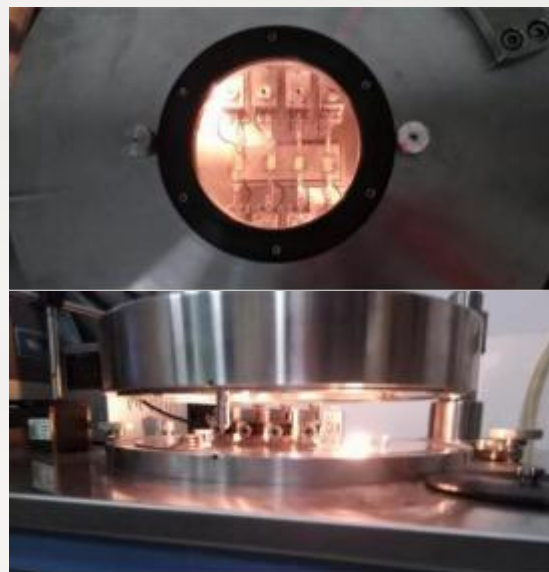
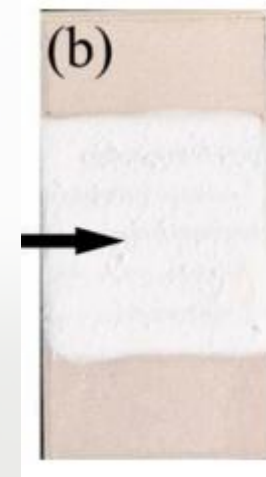
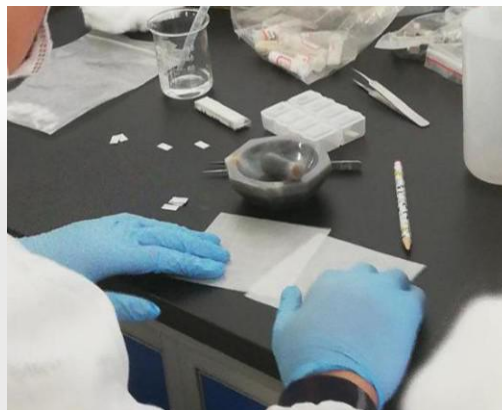
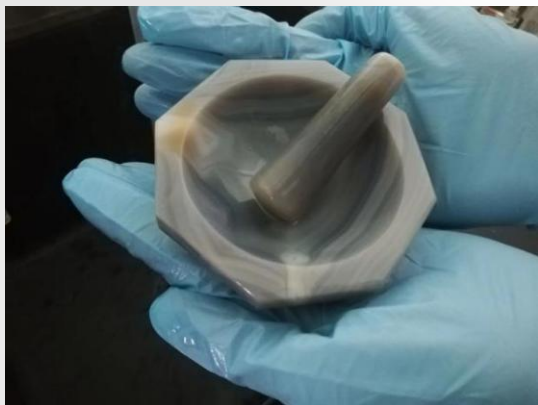
通过静电纺丝从而获得ZnO NFs, 以及rGO-ZnO NFs。。

把所得的均匀粘性溶胶注入塑料注射器。

2.5. 传感器的制造和测试



陕西师范大学
SHAANXI NORMAL UNIVERSITY



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。

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。

3.1. X射线衍射图谱分析

1

图1 (a) 10.25° 处的强峰对应于GO的(001)层。rGO在 24.5° (002)面处产生峰值。

2

图1 (b) 不同rGO含量下ZnO NCs、ZnO NFs和rGO-ZnO NFs的XRD图。所有主峰都与ZnO的结构相关。

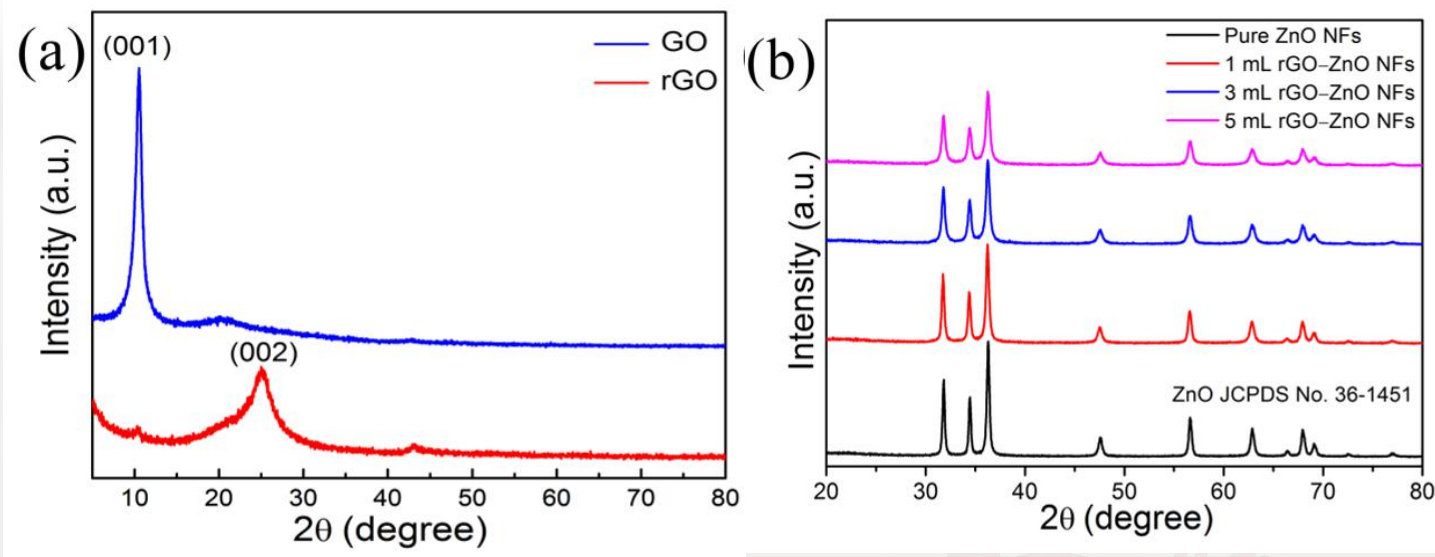


图1 (a)GO和rGO的XRD图谱；(b)不同rGO含量下的ZnO NCs,ZnO NFs和rGO-ZnO NFs的XRD图谱。

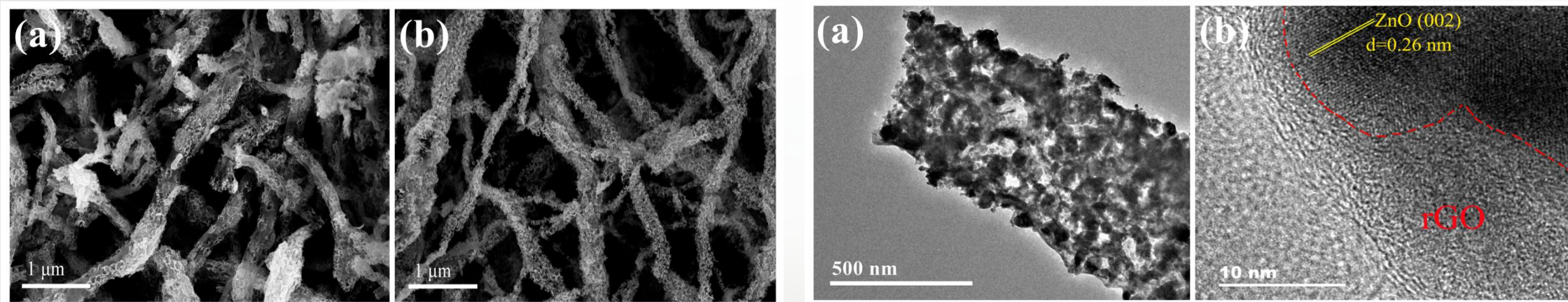


图2 SEM图 (a)纯的ZnO NFs; (b)3mL rGO-ZnO NFs。图3 3mL rGO-ZnO NFs的(a)TEM图以及(b)HRTEM图。

1

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。

2

TEM图像中的白色区域清楚地显示出其介孔结构。

3.3. X射线光电子能谱分析

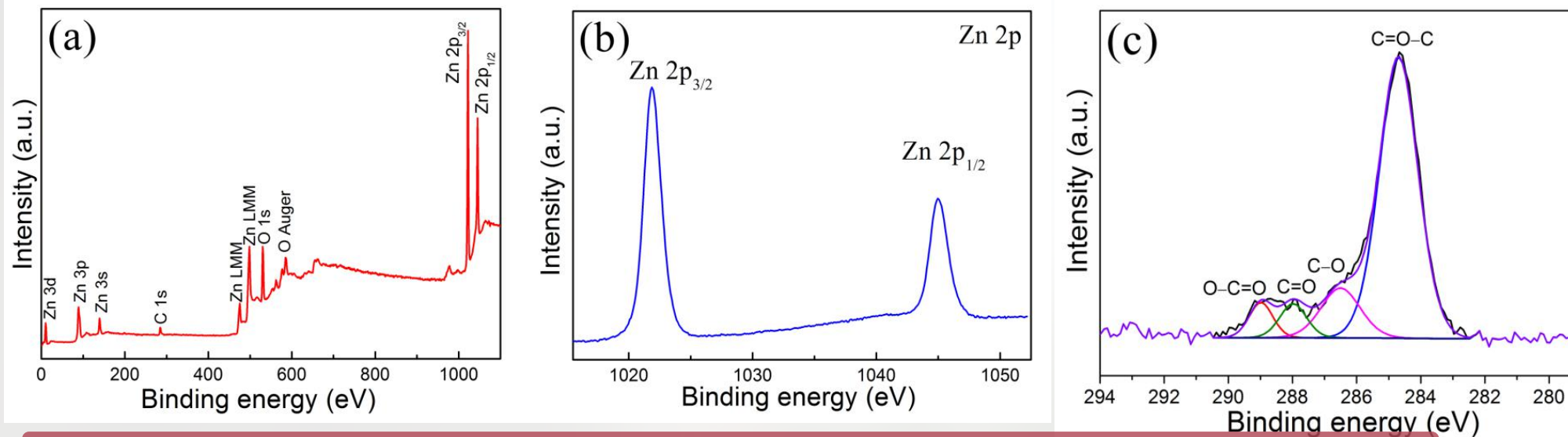


图4 (a)关于3mL rGO-ZnO NFs的测量光谱；高分辨率光谱(b)Zn 2p(c)C 1s；

| 图4 (b) 高分辨率Zn 2p光谱 | | 图4 (c) 高分辨率C 1s光谱 | | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|--------------|-----------|-------------|
| 1045.0eV | 1021.9 eV | 284.7 eV | 286.5 eV | 287.9 eV | 288.9 eV |
| Zn 2p ^{1/2} | Zn 2p ^{3/2} | 芳香族非氧化C环 C=C/C-C | 环氧基 C-O-C | 羰基 C=O | 羧基 O-C=O |

3.3. X射线光电子能谱分析

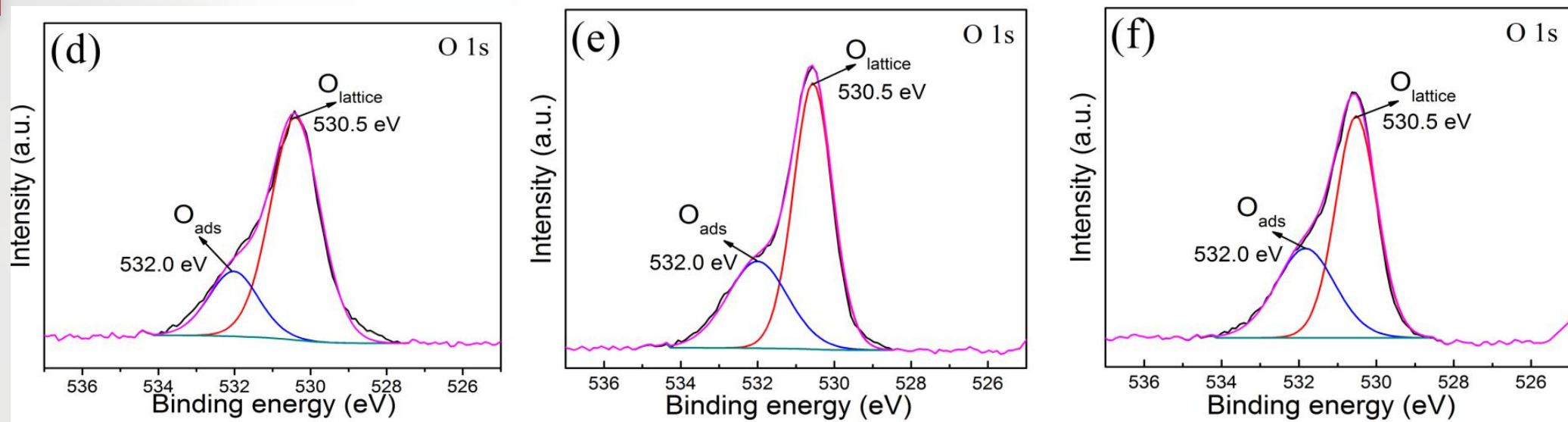


图4 O 1s高分辨率光谱(d)纯ZnO NCs, (e)ZnO NFs 以及(f)3mL rGO-ZnO

| | | O _{ads} 的相对百分比含量 | | |
|---------|-----------------------|---------------------------|---------|-------------|
| 530.5eV | 532.0 eV | 29% | 36% | 42% |
| 晶格氧 | 化学吸附氧O _{ads} | 纯ZnO NCs | ZnO-NFs | 3ml rGO-ZnO |

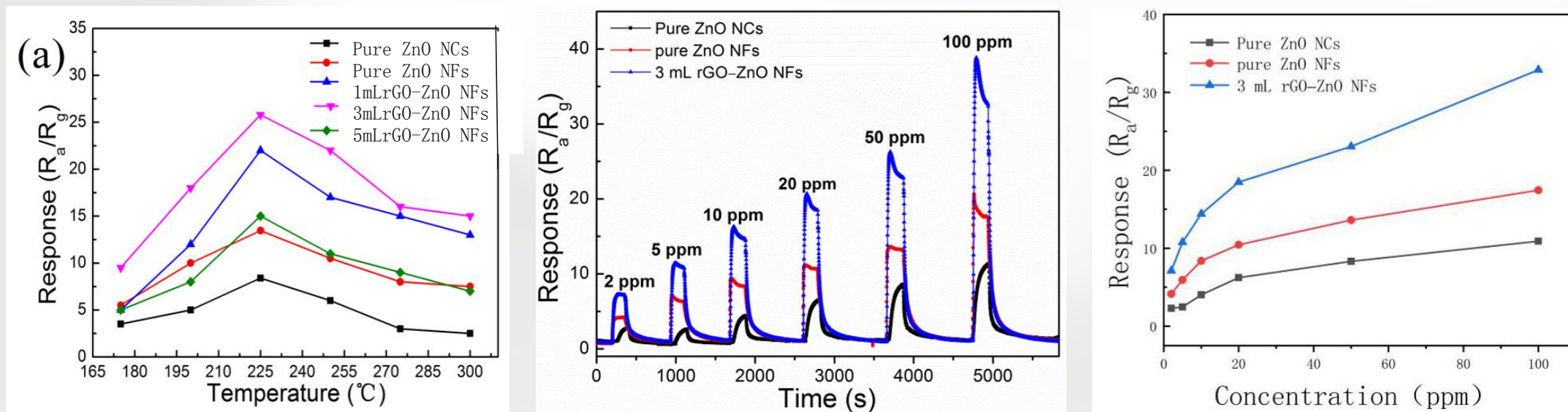
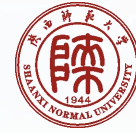


图5 (a)5种传感器对50 ppm IPA的响应-温度曲线图。(b)在225 $^{\circ}\text{C}$ 时, 不同IPA浓度下纯ZnO NCs, 纯ZnO NFs以及3mL rGO-ZnO NFs传感器的动态传感特性。

| 3 mL rGO-ZnO NCs传感器响应浓度值 | | | | | | |
|--------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| 浓度/ppm | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 响应值 | 7.1 | 10.8 | 14.4 | 18.5 | 23.1 | 32.9 |



- 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。



- [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 TiO₂ 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 WO₃ nanofibers for fast and sensitive low-temperature NO₂ sensing." Journal of Alloys and Compounds 853(2020).
- [4] J. K. Choi, I. S. Hwang, S. J. Kim, J. S. Park, S. S. Park, U. Jeong, Y. C. Kang, J. H. Lee, Sens. Actuators B 2010, 150, 191.
- [5]Zhang, Jinniu, Lu, et al. Porous NiO-WO₃ heterojunction nanofibers fabricated by electrospinning with enhanced gas sensing properties[J]. Rsc Advances, 2017.
- [6]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.



请评委老师批评指正

指导教师：卢红兵

成员：刘金凤 秦江南 王异凡
王宜静 李启博 郑小彤

2021年1月6日

淳厚博雅

知行合一