

Preparation and Gas Sensing Properties of Bimetallic Zn-Fe Metal Organic Framework for Acetone Detection*

XUE Yan¹, CHEN Jingyan², WANG Wenda¹, ZHOU Yingjie¹, ZHANG Qi¹, HU Jie^{1*}

(1. Micro and Nano System Research Center, College of Information and Computer, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Institute of Electronic Science and Technology, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: A bimetallic Zn-Fe metal organic framework (Zn-Fe MOF) was synthesized by solvent thermal method. The morphology and crystal structure were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-Ray diffractometer (XRD). The measured results showed that the diameter of as-prepared bimetallic Zn-Fe MOF nanoparticle is about 150 nm. Meanwhile, the gas sensor based on bimetallic Zn-Fe MOF was fabricated and the gas sensing performance was studied toward acetone detection. The measured results reveal that the optimum operating temperature is about 210 °C for Zn-Fe MOF sensor toward acetone detection. The measured response of Zn-Fe MOF sensor can reach to 2 toward 1×10^{-6} acetone and the response/recovery time is only about 6 s/13 s, respectively. The as-fabricated Zn-Fe MOF sensor also exhibits excellent reversibility and long-term stability. Finally, the gas sensing mechanism of Zn-Fe MOF gas sensor was also discussed.

Key words: solvent thermal method; metal organic framework (MOF); gas sensors; gas sensitivity; acetone

EEACC: 7230

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2018.010.011

双金属 Zn-Fe 金属有机框架的制备及其丙酮气敏特性研究*

薛炎¹, 陈静妍², 王文达¹, 周迎杰¹, 张琦¹, 胡杰^{1*}

(1. 太原理工大学信息与计算机学院微纳系统研究中心, 太原 030024;
2. 厦门大学电子科学与技术学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶剂热法制备了双金属 Zn-Fe 金属有机框架结构 (Zn-Fe MOF), 利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对其微观形貌和晶相进行表征分析。结果表明: 制备的双金属 Zn-Fe MOF 为纳米球结构, 其直径约为 150 nm。同时, 制备了基于双金属 Zn-Fe MOF 材料的气体传感器件, 研究了其对丙酮的气敏特性。测试结果表明: 基于双金属 Zn-Fe MOF 的气体传感器对丙酮的最佳工作温度为 210 °C。在最佳工作温度下, 对浓度为 1×10^{-6} 的丙酮气体响应可达到 2, 响应/恢复时间分别为 6 s/13 s, 且具有较好的重复性和长期稳定性。最后, 对基于双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器的气敏机理进行了讨论。

关键词: 溶剂热法; 金属有机框架; 气体传感器; 气敏特性; 丙酮

中图分类号: TP393

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2018)010-1516-05

挥发性有机化合物 (VOCs) 是大气污染物重要组成部分, 由于其具有高蒸气压、易蒸发的特性, 在常温常压下极易以蒸汽的形式存在于环境中。挥发性有机化合物的来源主要为石油化工、造纸、印刷、交通运

输和纺织等行业排放的废气, 这些 VOCs 不仅污染环境而且严重危害着人类健康。当挥发性有机化合物浓度过高时, 容易引起急性中毒。长期生活在 VOCs 的室内环境会导致慢性中毒, 损害肝脏和神经系统,

项目来源: 国家自然科学基金项目 (51205274); 山西省人才专项项目 (2016[36]); 山西省自然科学基金项目 (2016[39]); 山西省高校科技创新研究项目 (2016[37]); 山西省归国留学择优项目 ([2014]95); 山西省归国留学基金项目 (2013-035); 山西省科技重大专项项目 (20121101004); 山西省高等学校特色重点学科建设项目 (晋教财[2012]45号)

收稿日期: 2018-03-29 修改日期: 2018-08-20

导致身体虚弱、嗜睡和皮肤瘙痒^[1-3]。丙酮是一种有毒的且极易挥发的 VOC 气体, 在工业上主要用于炸药、塑料、橡胶、纤维、制革等行业中, 是重要的有机合成原料, 亦是良好溶剂。其蒸气与空气结合可形成爆炸性混合物, 遇明火、高热极易燃烧爆炸, 长期吸入该气体对中枢神经系统的麻醉作用, 出现乏力、恶心、头痛、头晕等症状, 对眼、鼻、喉有刺激性^[4-5]。因此, 为了让人们能够有效规避气体泄漏及污染事件, 迫切需要可靠、极灵敏、快速、准确的气体传感器来监测各种易燃易爆、有毒有害气体。

金属氧化物半导体气体传感器具有成本低、体积小、响应快等特点, 已经成为气体检测与监测的重要工具, 其性能主要受材料比表面积、表面缺陷、形貌和吸附能力的影响。而金属有机框架结构 (MOF) 作为一种新型的有机-无机杂化材料 (也称为配位聚合物), 具有三维孔隙结构, 有机配体可以很容易地通过高温煅烧分解成水和二氧化碳, 不仅保留了原有的结构, 而且还能更好地形成多孔和空心结构。与其他材料相比, 金属有机框架材料具有更丰富的通道、更高的比表面积、可调节的孔隙结构和高孔隙度, 以及良好的稳定性等^[6-7]。由于其特殊的结构及优异的性能, 受到了广泛的关注, 成为研究新功能材料的热门课题^[8-10], 也为气敏材料的研究提供了新方向。因此, 研制以 MOFs 为先导的气体传感器已经得到越来越多的关注。Xu 课题组^[11]通过层层喷射液相外延法制备出结晶性和取向性良好的导电 MOF 薄膜结构, 在室温条件下实现了对 NH₃ 的高灵敏检测; Kuang 等^[12]以有机金属框架 ZIF-67 为前驱物, 合成出 Co/Zn 均匀混合的双金属 MOF, 有效提高了对乙醇气体的气敏响应。

本文采用溶剂热法合成了双金属 Zn-Fe 金属有机框架材料 (Zn-Fe MOF), 并对其形貌结构、物相进行了表征。然后制备了基于双金属 Zn-Fe MOF 的气体传感器, 测试了其对丙酮的气敏特性。最后对气体传感器的气敏机理进行了讨论。

1 实验

1.1 Zn-Fe MOF 的制备

双金属 Zn-Fe 金属有机框架结构采用溶剂热法制备, 其合成步骤如下: 首先称取 70 mg 六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯, 西格玛试剂)、33.6 mg 对苯二甲酸 (C₈H₆O₄, 分析纯, 阿拉丁试剂) 和 84 mg 乙酰丙酮铁 (Fe(acac)₃, 分析纯, 西格玛试剂) 溶于 51.2 mL 的无水乙醇 (C₂H₆O, 分析纯, 国药试剂) 与二甲基乙酰胺 (C₄H₉NO, 分析纯, 国药试剂) 混合溶液。

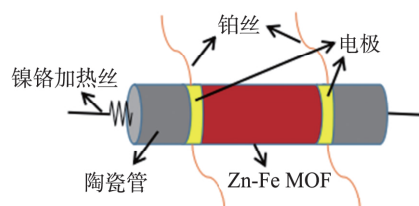
其次, 在室温条件下把上述溶液磁力搅拌 20 min 后, 将混合溶液转入聚四氟乙烯反应釜中, 在 150 °C 的烘干箱内连续反应 3 h。然后, 待冷却至室温离心分离取出反应产物, 并用乙醇和二甲基乙酰胺交叉清洗多次以去除杂质。最后, 将洗涤完的产物在 80 °C 烘干, 在退火炉中高温煅烧 (700 °C, 2 h), 得到最终产物。

1.2 Zn-Fe MOF 的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7001F) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F) 对双金属 Zn-Fe MOF 纳米结构的微观形貌进行表征, 利用 X 射线衍射仪 (XRD, 浩元仪器-2700, Cu-Kα1, 波长 λ=0.154 06 nm) 对制备的双金属 Zn-Fe MOF 晶相进行测试。

1.3 气体传感器的制作与测试

图 1 (a) 为基于双金属 Zn-Fe MOF 的气敏原件结构示意图, 传感器具体制备过程如下: 首先把高温煅烧后的固体粉末与一定量的松油醇和乙基纤维素进行均匀混合呈粘稠状, 然后将其均匀涂覆在陶瓷管表面 (陶瓷管芯长 4 mm, 外径 1.2 mm, 内径 0.8 mm), 在空气中自然风干后放入马弗炉, 在 700 °C 煅烧 2 h, 冷却后取出。最后将镍铬合金加热丝插入烧结后的陶瓷管内部, 并将其焊接在六角基座上制成气体传感器, 如图 1 (b) 所示, 进行老化。在气敏测试实验中, 利用 CGS-1TP 型 (北京艾利特科技有限公司) 智能气敏分析系统对传感器的气敏性能进行测试, 将传感器的气敏响应定义为 R_a/R_g , 其中 R_a 与 R_g 分别表示传感器在空气和目标气体中的电阻。由于电阻趋于平稳需要一定时间, 把气敏响应变化达到 90% 所需时间定义为响应/恢复时间。



(a) 基于 Zn-Fe MOF 的气敏原件结构示意图



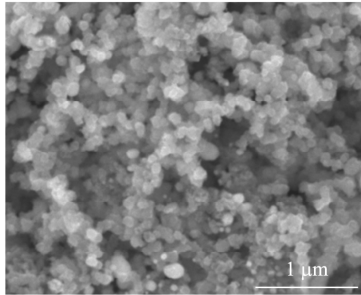
(b) 气体传感器实物图

图 1 传感器结构示意图及实物图

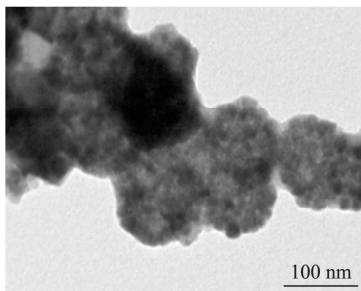
2 结果与分析

2.1 表面形貌表征

图 2(a) 为制备的双金属 Zn-Fe MOF 样品的扫描电子显微镜图,从图中可以看出合成的 Zn-Fe MOF 为均匀的纳米球,其平均直径在 150 nm 左右。从图 2(b) 中的透射电子显微镜图可以看出,纳米球是由有许多更小纳米颗粒(15 nm 左右) 组装而成。



(a) Zn-Fe MOF 的 SEM 图



(b) Zn-Fe MOF 的 TEM 图

图 2 Zn-Fe MOF 的 SEM 图与 TEM 图

2.2 物相结构分析

用 X 射线衍射仪对双金属 Zn-Fe MOF 样品的晶体结构进行分析,得到的 XRD 图谱如图 3 所示,图中横轴的 θ 为 X 射线入射角,纵轴为对应的晶面衍射强度。测试结果表明,图中各衍射峰的峰位和峰强度与标准图谱(JCPDS NO. 22-1012) 相同,并且没有其他杂峰存在,这表明合成的样品为八方晶系锌铁尖晶石结构的 $ZnFe_2O_4$ 纳米材料,空间点群为 $Fd-3m(227)$,晶胞在三个晶轴方向的单位平移

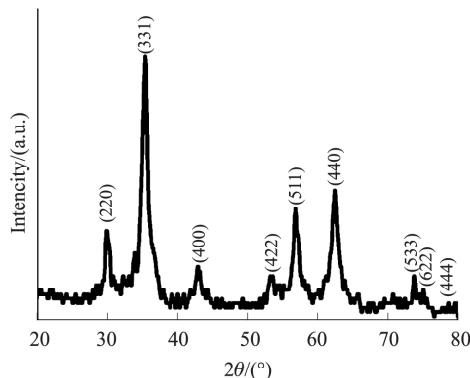


图 3 Zn-Fe MOF 的 XRD 图谱

向量长度为 $a=b=c=0.844$ nm。

2.3 气敏性能测试

气体传感器的性能很大程度上取决于其工作温度,因此最佳工作温度是衡量传感器性能的一个重要指标。为了研究基于双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器的工作温度(t_{em}) 与气敏响应之间的关系,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,测试了传感器在不同温度下对 2×10^{-4} 丙酮的气敏响应。测试结果表明:气体传感器的气敏响应随着温度的升高呈现出先增加后降低的趋势,且从图 4 中可以看出,气敏响应在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值,响应值为 28。这是因为,在较低的工作温度下敏感材料的表面活性比较低,产生的化学吸附氧较少,随着温度的升高,表面活性加大,吸附作用增强,气敏响应随之变大,当温度升高到一定值的时候,化学吸附与脱附达到平衡状态,此时气敏响应最高,对应的温度为最佳工作温度。当温度继续变大,脱附能力大于吸附能力,所以出现气敏响应下降的情况^[13-16]。因此,基于双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器的最佳工作温度为 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$,在此温度下进行了进一步的测试。

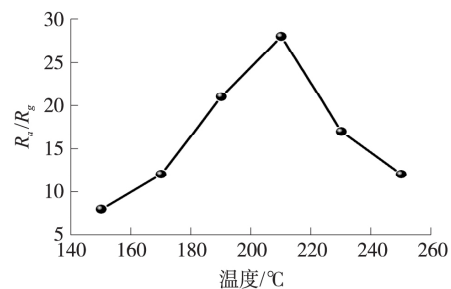


图 4 气体传感器对体积分数为 2×10^{-4} 丙酮的温度-气敏响应曲线

从实用的角度来看,气体传感器的响应和恢复特性也是评价气体传感器的重要参数。较短的响应和恢复时间,可以使气体传感器对目标气体进行快速检测,人们可以很快了解到是否处于危险的气体环境中,并迅速做出反应以减少伤害。因此,在最佳工作温度下测量了双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器对体积分数为 1×10^{-6} 丙酮气体的响应/恢复时间,如图 5 所示,从图中可以看出响应/恢复时间分别为 6 s 和 13 s。把传感器置于待测气体中时,能够快速响应并达到稳定状态,当移除待测气体时,传感器能够很好的恢复到初始状态,显示出较好的响应/恢复特性。

图 6 为基于双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器对不同体积分数丙酮气体($1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$) 的动态响应恢复曲线,从图中可以看出,对不同浓度的气体气敏响应不同,并且随着浓度的增加,响应值升高,这说明制备的 Zn-Fe MOF 气体传感器可以实现对不

同浓度丙酮气体的检测。造成这种现象的原因是随着浓度增大,更多的待测气体分子与敏感材料表面的吸附氧(O^- , O^{2-} , O_2^-)接触,发生氧化还原反应,从而提高了传感器对待测气体的响应。传感器对不同浓度气体检测后都能恢复初始值,其中对体积分数为 1×10^{-6} 丙酮气体的响应能够达到 2 左右,这说明传感器可实现对丙酮的低浓度检测。

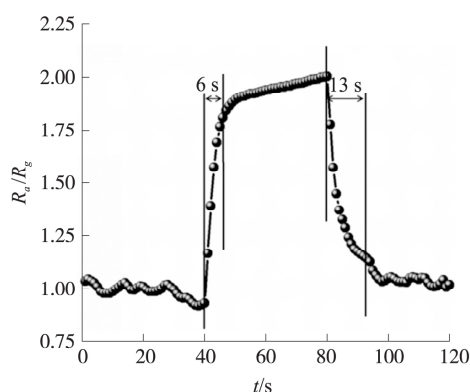


图 5 气体传感器在最佳温度下对体积分数为 1×10^{-6} 丙酮的响应/恢复曲线

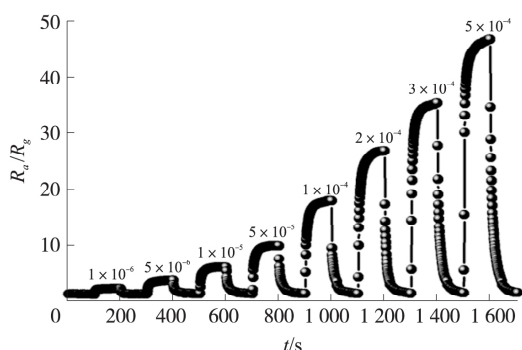
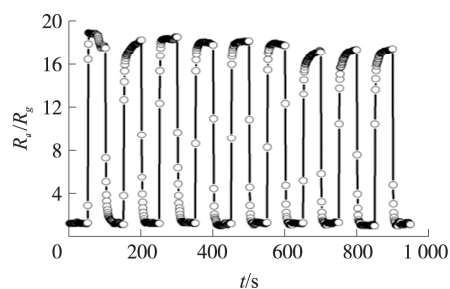


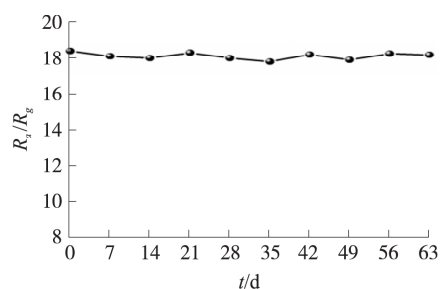
图 6 气体传感器在最佳温度下对不同浓度丙酮的动态响应曲线

长期稳定性是气体传感器的另一个重要参数,因此测量了传感器的长期稳定性。图 7(a) 描述了 Zn-Fe MOF 气体传感器在最佳工作温度下对 1×10^{-4} 丙酮气体 9 个周期的重复性测试,可以清楚地看到响应值可以保持在 18 左右,并且能够恢复初始值。这表明,当传感器交替暴露于空气和丙酮气体时表现出良好的稳定性和可逆性。图 7(b) 的测量结果表明,即使经过两个多月的间断测量,响应的偏差也很小,这证实了制作的传感器具有良好的长期稳定性。

众所周知,选择性对气体传感器来说很重要,为此,测试了其对具有相同气体体积分数 (1×10^{-4}) 的 5 种不同气体的响应,包括丙酮、二氯甲烷、甲烷、酒精、正丁醇。测试结果如图 8 所示,对 1×10^{-4} 的 5 种气体的响应依次为 18.3、1.55、1.58、2.22 和 3,对丙酮气体的响应明显优于相同气体体积分数的其他气体,表现出较好的选择性。



(a) 气体传感器重复性检测



(b) 气体传感器长期稳定性测试

图 7 气体传感器在最佳温度下对 1×10^{-4} 丙酮气体重复性检测与稳定性测试

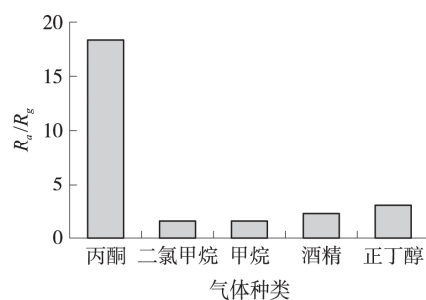
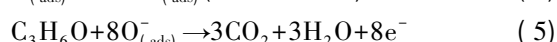
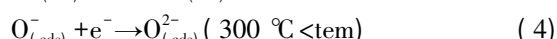
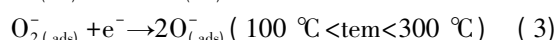
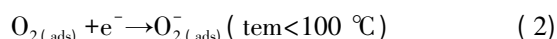


图 8 气体传感器在最佳温度下对具有相同浓度的 5 种不同气体的选择性测试

2.3 Zn-Fe MOF 气体传感器机理分析

由于气体分子在敏感材料表面的吸附脱附作用,使得传感器的电阻发生改变,这是半导体气体传感器能够实现对气体检测的根本原因^[17-19]。当传感器暴露在空气中时,空气中的氧气分子吸附在敏感材料表面,并从导带中获取电子形成氧负离子 (O^- , O^{2-} , O_2^-),其中 O^- 占主导地位,使得传感器电阻变大,当传感器置于丙酮气体中时,丙酮气体分子将与敏感材料表面的氧离子迅速发生氧化还原反应,具体反应方程式如下^[20-21]:



从式中可以看出,由于氧吸附获得的电子会再次释放回敏感材料中,使自由电子浓度变大,传感器

电阻减小,从而实现对丙酮气体的检测。

3 结论

本文采用溶剂热法制备了双金属 Zn-Fe 金属有机框架材料,并对其形貌、物相做了表征分析。为了研究基于双金属 Zn-Fe MOF 气体传感器的传感性能,测试了其对于丙酮的气敏特性。实验结果表明:传感器的最佳工作温度是 210 °C,在此温度下,可以实现对体积分数为 1×10^{-6} 丙酮的低浓度检测,气敏响应达到 2,响应/恢复时间分别为 6 s/13 s,并且具有良好的重复性和长期稳定性。因此,制备的基于双金属 Zn-Fe MOF 传感器对丙酮检测表现出良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Mitsubayashi K, Yokoyama K, Takeuchi T, et al. Gas-Phase Biosensor for Ethanol [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(20): 3297-3302.
- [2] Jia C, Batterman S, Godwin C. VOCs in Industrial, Urban and Suburban Neighborhoods, Part 1: Indoor and Outdoor Concentrations, Variation and Risk Drivers [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2083-2100.
- [3] Finol M F, Rooke J, Su B L, et al. Additional Effects of Pt and Nb on Hierarchically Porous Titania in the Catalytic Removal of *n*-Butanol [J]. *Catalysis Today*, 2012, 192(1): 154-159.
- [4] Zhang D, Liu A, Chang H, et al. Room-Temperature High-Performance Acetone Gas Sensor Based on Hydrothermal Synthesized SnO₂-Reduced Graphene Oxide Hybrid Composite [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 3016-3022.
- [5] Kao K W, Hsu M C, Chang Y H, et al. A Sub-ppm Acetone Gas Sensor for Diabetes Detection Using 10 nm Thick Ultrathin InN FETs [J]. *Sensors*, 2012, 12(6): 7157-7168.
- [6] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276.
- [7] Yaghi O M, Li H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(41): 10401-10402.
- [8] Farha O K, Yazaydin A Ö, Eryazici I, et al. De Novo Synthesis of a Metal-Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(11): 944.

- [9] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging [J]. *Nature materials*, 2010, 9(2): 172.
- [10] Xia W, Mahmood A, Zou R, et al. Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 1837-1866.
- [11] Yao M S, Lü X J, Fu Z H, et al. Innentitelbild: Layer-by-Layer Assembled Conductive Metal-Organic Framework Nanofilms for Room-Temperature Chemiresistive Sensing [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(52): 16638-16638.
- [12] Lü Y, Zhan W, He Y, et al. MOF-Templated Synthesis of Porous Co₃O₄ Concave Nanocubes with High Specific Surface Area and Their Gas Sensing Properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4186-4195.
- [13] Sun Y, Zhao Z, Li P, et al. Er-Doped ZnO Nanofibers for High Sensibility Detection of Ethanol [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 73-80.
- [14] Hu J, Wang X, Zhang M, et al. Synthesis and Characterization of Flower-Like MoO₃/In₂O₃ Microstructures for Highly Sensitive Ethanol Detection [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(38): 23478-23485.
- [15] Wang Y, Zhao Z, Sun Y, et al. Fabrication and Gas Sensing Properties of Au-Loaded SnO₂ Composite Nanoparticles for Highly Sensitive Hydrogen Detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 664-673.
- [16] Hu J, Yang J, Wang W, et al. Synthesis and Gas Sensing Properties of NiO/SnO₂ Hierarchical Structures Toward ppb-Level Acetone Detection [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018.
- [17] 房家骅, 谭秋林, 方明, 等. 掺杂 CNT 的 Fe₂O₃ 气体传感器对乙醇气敏特性的研究 [J]. *传感技术学报*, 2015, 28(8): 1115-1119.
- [18] 洪长翔, 周渠, 张清妍, 等. 氧化锌气体传感器的制备及甲烷检测特性研究 [J]. *传感技术学报*, 2017, 30(5): 645-649.
- [19] 王莹, 杨洁, 王秀, 等. PdO 修饰的 SnO₂ 纳米球的制备及其气敏特性研究 [J]. *传感技术学报*, 2017, 30(5): 697-702.
- [20] Uddin A S M I, Phan D T, Chung G S. Low Temperature Acetylene Gas Sensor Based on Ag Nanoparticles-Loaded ZnO-Reduced Graphene Oxide Hybrid [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 362-369.
- [21] Liu C, Zhao L, Wang B, et al. Acetone Gas Sensor Based on NiO/ZnO Hollow Spheres: Fast Response and Recovery and Low (ppb) Detection Limit [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 495: 207-215.



薛炎 (1993-) 男, 太原理工大学信息与通信工程学院在读硕士研究生, 湖北襄阳人, 主要从事半导体金属氧化物材料的气敏特性研究;



胡杰 (1979-) 男, 博士, 教授, 毕业于法国巴黎高等师范学院, 主要从事微纳器件加工、气体和电化学传感器等方面的研究, hujie@tyut.edu.cn