

文章编号:1671-6833(2019)06-0053-04

# MOFs 薄膜的可控制备及在光波导气体传感器中的应用

帕提曼·尼扎木丁, 玛日耶姆·图尔贡, 阿布力孜·伊米提

(新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:**以硝酸锌、对苯二甲酸(bdc)和 N,N'-二(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺(dpNDI)为原料,将锡掺杂玻璃光波导作为衬底,利用原位生长法在衬底表面生长 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜并一步研制出 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件;用红外光谱(IR)、高倍扫描电镜(SEM)、紫外-可见分光光度计和自组装光波导传感系统等对其结构、孔径、表面形貌、光学性质和气体吸附等特性进行研究.研究表明,薄膜衬底生长时间为20 h、介质温度为25℃时,薄膜才能生长出完整的蜂窝式网状结构,其孔径大小平均为0.38 μm.室温下,相同浓度的苯、甲苯、二甲苯、甲胺等挥发性有机气体中, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光波导对二甲苯气体的吸附响应较大,其对二甲苯气体的响应约为其他气体响应的6倍.

**关键词:**MOFs 薄膜; $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ ;光波导敏感元件;吸附响应

**中图分类号:**O657.3

**文献标志码:**A

**doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.009

## 0 引言

金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一类由有机配体与中心金属离子经过自组装形成的多孔型材料<sup>[1]</sup>,具有结晶性强、比表面积大、孔隙率高、孔道结构规律性以及组成结构可修饰性等特点.由于有机配体与中心金属组合形式多样,在不同的配位环境中(溶剂种类、反应时间、反应温度等)会出现不同的配位模式,因此可以构成不同的框架结构.这使得MOFs材料在气体吸附与分离<sup>[2]</sup>、荧光<sup>[3]</sup>、药物传输<sup>[4]</sup>以及多相催化<sup>[5]</sup>等领域得到了广泛的研究.特别是MOFs材料的孔径可调节性、性质可修饰性、大的比表面积使MOFs材料对多种气体分子具有选择性吸附,因此,MOFs已成为一种极具有潜力的气敏材料.近几年来,关于MOFs薄膜的研究逐渐增多,从制备方法、控制配位环境到性能测试、机理解释都取得了一定的进展<sup>[6]</sup>,但适合用于气体分离与检测的MOFs薄膜只限于MOF-5、HKUST-1、ZIF-8等.MOFs薄膜的可控制备仍存在挑战,在气体检测及定量吸附方面有很大的研究空间.据文献调查,有关MOFs薄膜光波导气体传

感器的研究未见报道.笔者为了优化 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜制备条件,提高 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜敏感元件的灵敏度,将原位生长法作为制备MOFs薄膜的方法,研究薄膜生长时间对 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光学及气体吸附性能的影响.

## 1 试验方案

### 1.1 试验原材料

硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ;对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{bdc}$ );N,N'-二(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺(dpNDI);N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为国产分析纯试剂.

### 1.2 试验内容

(1) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})$ 前驱体的合成:以硝酸锌、对苯二甲酸、N,N'-双(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘四甲酰基二酰亚胺为原料,按摩尔比2:2:1准确称量并溶于N,N'-二甲基甲酰胺(50 ml)中,置于水浴中95℃下磁力搅拌48 h,得到 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})$ 前驱体溶液<sup>[3]</sup>.

(2) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜的制备:将锡掺杂玻璃光波导作为衬底,利用原位生长法制备

收稿日期:2018-10-11;修订日期:2019-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21765021);新疆大学博士启动基金资助项目(209-61371)

作者简介:帕提曼·尼扎木丁(1982—),女,新疆乌鲁木齐人,新疆大学讲师,博士,主要从事光波导化学传感器及纳米薄膜材料研究,E-mail: patima207@aliyun.com.

$[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜.首先,为了在衬底表面更好地生长  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜,对衬底进行修饰,在其表面形成 OH 单分子层,具体修饰过程如下:先将载玻片浸泡于质量分数 2% 的氢氧化钠溶液并清洗干净;高温下将载玻片浸泡于 piranha 溶液(硫酸和过氧化氢的混合),然后用蒸馏水冲洗,用高纯氮气吹干,放在真空干燥器中备用<sup>[7]</sup>.

为了考察  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜生长时间对其光学特性及气敏性能的影响,将已修饰好的载玻片垂直放置于  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})$  前驱体溶液,介质温度设定为 25 ℃,薄膜生长时间分别设定为 5、10、15、17、19、20、21、23、25 h,最后,用氮气吹干备用.

(3)  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜光学及气体吸附性能测试:用椭圆偏振仪、紫外-可见分光光度计和光波导测试系统测定不同条件下制备的系列 MOFs 薄膜厚度、折射率和吸光度等光学特性. $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件气体吸附性能是利用光波导测试系统测试的.

光波导传感元件测试系统(图 1)由光源、载气、流量计、反射镜、流动池(2 cm×1 cm×1 cm)、 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件、光电倍增管和记录仪(电脑)等部分组成<sup>[8]</sup>.将研制出的  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件固定在检测架上,利用棱镜耦合法激励导波光.为了能使棱镜(折射率为 1.78)紧贴于玻璃光波导,在交界面滴入二碘甲烷( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,折射率为 1.74)液体.将 395 nm 的激光和 650 nm 的半导体激光分别作为激发光源和测试光源.半导体激光( $\lambda = 650 \text{ nm}$ )通过棱镜耦合输入到导波层内.在导波层内传播的光以倏逝波的方式进入敏感层,然后传播到另一个棱镜时输出.在气体吸附过程中,紫外光源( $\lambda = 395 \text{ nm}$ )从正对面照射到敏感元件,当敏感元件与被测气体作用时,会发生光学性能的变化,从而引起输出光强度的变化.由棱镜输出的光信号被光电倍增管转换成电信号,最后被计算机记录光强度随时间的变化数据.纯空气流入流动池的速度控制在  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,整个步骤在室温下进行.

气体吸附性能测试中所用的挥发性有机气体是通过自然蒸发挥发性有机物液体而制备的,即取微量被测挥发性有机物液体(分析纯)注入标准体积的容器中自然蒸发,待完全蒸发后,用对

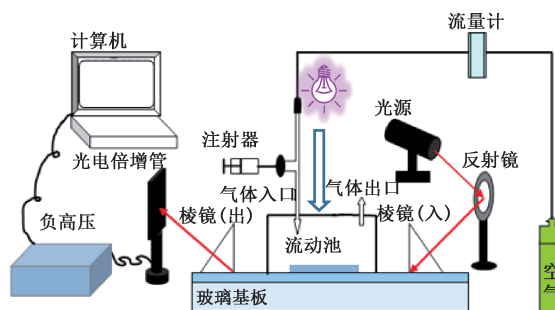


图 1 平面玻璃光波导气敏测试系统总示意图

Fig.1 Schematic view of optical waveguide (OWG) gas sensor system

应的气体检测管确认其浓度.

## 2 分析与讨论

### 2.1 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 的表征

产物  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  的 FT-IR 光谱如图 2 所示. FT-IR 光谱中,  $3191 \text{ cm}^{-1}$  归因于 N—H 伸缩振动峰.  $1579 \text{ cm}^{-1}$  代表主配体 (dpNDI) 的 C=O 伸缩振动峰;  $1383 \text{ cm}^{-1}$  是次配体 (bdc) 中 C=O 伸缩振动峰.  $822 \text{ cm}^{-1}$  和  $748 \text{ cm}^{-1}$  归因于苯环上的 C—H 伸缩振动峰. 各特征峰的位置与文献[9]完全一致, 由此可以确定所合成的产物为  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ .

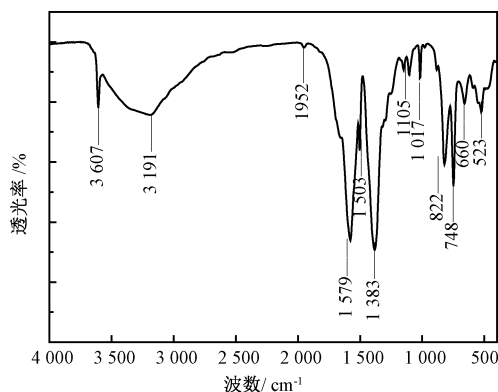
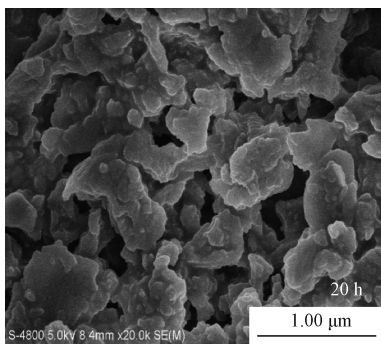


图 2  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  粉末 FT-IR 光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$

利用扫描电镜 (SEM) 对薄膜的表面形貌和孔道尺寸进行表征. 生长时间为 5 ~ 19 h 时,  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜不断地生长; 生长 15 h 后, 薄膜表面可明显地看出不规则的晶体颗粒. 生长 20 h 时, 薄膜才能生长出完整的网状结构; 图 3 表示生长时间为 20 h 的薄膜的 SEM 图. 由图 3 可知, 当  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜生长时间为 20 h 时, 得到了孔道尺寸较大的蜂窝状框架结构, 该结构孔道分布均匀、平均孔道尺寸约为 380 nm.

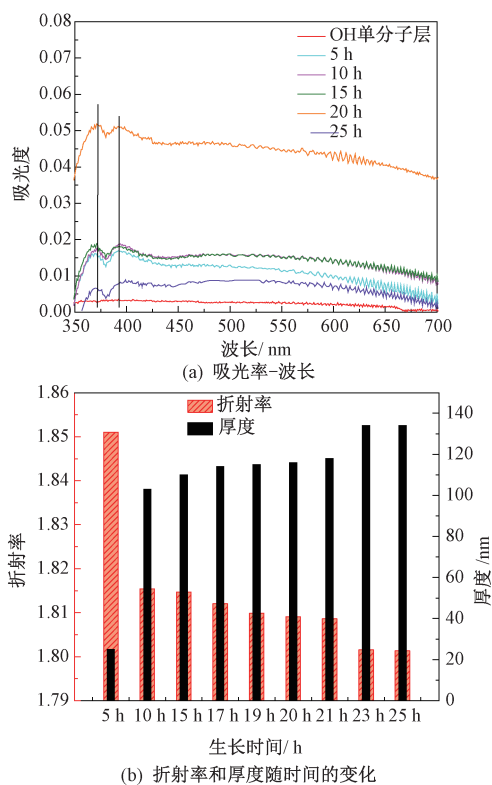
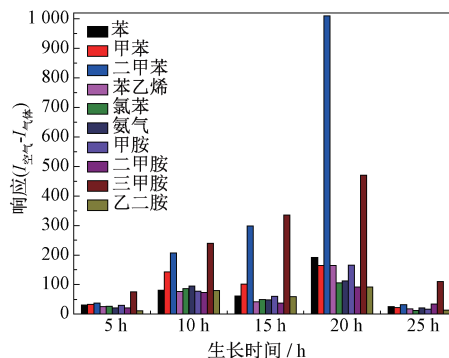
图3  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜的扫描电镜Fig.3 SEM image of  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  films

## 2.2 敏感薄膜生长时间对其光学、气体吸附性能的影响

原位生长法制备的  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜吸光度变化如图4所示.该系列 MOFs 薄膜均在 370 nm 和 392 nm 波长处有较弱的吸收峰,生长时间为 20 h 的薄膜吸光度明显大于其他薄膜的吸光度.生长时间在 5~20 h,随着生长时间的增长,薄膜吸光度增大,这是由于随着生长时间的增长,薄膜厚度不断地增大;厚度的增大引起吸光度的增大.但是生长时间为 25 h 的薄膜吸光度减小,可能是因为生长时间过长(超过20 h)会引起 MOFs 框架的“倒塌”,而在紫外-可见吸收光谱中显现出较低的吸光度.随着生长时间的增长,薄膜折射率不断地变小,这是由于随着薄膜的生长,薄膜孔隙率变大,折射率反而下降.

将生长时间不同的系列  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件固定在光波导测试系统中,紫外光照射下测试系列薄膜元件对相同体积分数 ( $1 \times 10^{-3}$ ) 不同挥发性有机气体的吸附响应,测试结果见图5.由图5可知,在苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、甲胺等9种挥发性有机气体中,各个  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜元件都对二甲苯气体有较大的吸附响应,其次是对三甲胺和甲苯的吸附响应.特别是薄膜生长时间为 20 h 的  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜元件对二甲苯显出较大的吸附响应,其响应和恢复时间分别小于 9 s、25 s.

据文献[10]报道,  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  中有大的共轭平面,在紫外光照射下与供电子体易发生  $\pi-\pi$  共轭作用而引起颜色的变化,且会有选择性地吸附二甲苯.本研究也证实了  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  对二甲苯的吸附性能.  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜元件对二甲苯气体的吸附响应与二甲苯气体的摩尔折射度和薄膜本身光学性质

图4 不同生长时间的  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜吸光度和折射率-厚度变化Fig.4 The change of absorbance and refractive index-thickness of  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin film at different growth times图5 系列  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对相同体积分数 ( $1 \times 10^{-3}$ ) 不同挥发性有机气体的吸附响应Fig.5 Typical response of series  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin film OWG to various VOC

的变化有关.即在这些挥发性有机气体中,二甲苯气体的摩尔折射度最大,因此容易被薄膜吸附;二甲苯吸附到薄膜表面后,使薄膜吸光度变大(图6),进而导致输出光强度的减弱.该薄膜元件对二甲苯气体的响应约为其他苯类气体响应的6倍 ( $\Delta I_{\text{二甲苯}}/\Delta I_{\text{苯类气体}}$ );薄膜元件对其他挥发性有机气体的响应可忽略不计.

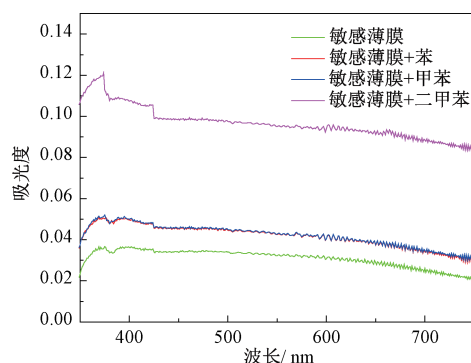


图6  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜与苯、甲苯、二甲苯等气体作用前后的吸光度变化

Fig.6 The Absorbance change of  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin film before and after exposure to benzene, toluene, xylene

### 3 结论

(1) 利用原位生长法在锡掺杂玻璃光波导表面生长出  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜, 并进一步研制出  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件。

(2) 实验筛选出薄膜最佳生长时间为 20 h。在最佳生长时间下研制出的  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  薄膜光波导敏感元件对二甲苯气体有较大的响应。该光波导敏感元件对二甲苯气体的响应约为其他苯类气体响应的 6 倍。

### 参考文献:

[1] QIU S L, XUE M, ZHU G S. Metal-organic framework

membranes: from synthesis to separation application [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16):6116-6140.

[2] 范杰, 陈德利, 许春慧, 等. M-MOF-74 在气体吸附分离中的应用[J]. 广东化工, 2017, 44(10):81-82.

[3] TAKASHIMA Y, FURUKAWA S, KONDO M, et al. Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework [J]. Nature communications, 2011, 2(1):168-176.

[4] 黄芳. 金属有机骨架作为化学传感器以及多西他赛药物载体的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014:5-15.

[5] 周玉晓. 金属有机骨架材料及其衍生物在多相催化中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016:7-9.

[6] PENTYALA V, DAVYDOVSKAYA P, ADE M. Metal-organic frameworks for alcohol gas sensor [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 222:904-909.

[7] FU W Q, LIU M, GU Z G, et al. Liquid phase epitaxial growth and optical properties of photochromic guest-encapsulated MOF thin film [J]. Crystal growth & design, 2016, 16(9):5487-5492.

[8] 帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提. 聚乙烯醇分散对  $\text{LiFePO}_4$  薄膜气敏性的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(1):92-96.

[9] PFEIFFER C R, BIGGINS N, LEWIS W. Nickel (II) metal-organic frameworks with N,N'-di(4-pyridyl)-naphthalenediimide ligands: influence of secondary building unit geometry on dimensionality and framework dimensions[J]. Crystengcomm, 2017, 19:5558-5564.

[10] MYERS M, PODOLSKA A, HEATH C. Pore size dynamics in interpenetrated metal organic frameworks for selective sensing of aromatic compounds[J]. Analytica chimica acta, 2014, 819:78-81.

## Controllable Fabrication of MOFs Film and Application in Optical Waveguide Gas Sensor

PATIMA Nizamidin, MARYAMGUL Turgun, ABLIZ Yimit

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** In this paper,  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin films were fabricated by In-situ growth method. The zinc nitrate, terephthalic acid (bdc) and N-N'-dianiline 4-pyridyl 1,4,5,8-naphthalenediimide (dpNDI) were used as precursors, the tin-diffused glass waveguide was used as substrate, and it was immersed in  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  precursor solution for 5, 10, 15, 20 and 25 h, at room temperature. The infrared spectroscopy (IR), high power scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy and self-assembled optical waveguide sensing system were employed to investigate the structure, pore size, surface morphology, optical properties and gas adsorbility of  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin films. The experimental results indicated that, while immersion for 20 h at the room temperature, the  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$  thin film optical waveguides exhibited greater adsorption response to xylene gas, and the response of xylene gas was 6 times than that of other gases.

**Key words:** MOFs film;  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ ; optical waveguide sensing element; adsorption response