

# ZIF-67@ZnO异质复合材料对NO<sub>2</sub>敏感性能的研究

邓翔熠, 陈慧敏, 曹淑研, 李佳怡, 闫世采, 储祥群, 吕利\*

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2026年3月17日; 录用日期: 2026年5月13日; 发布日期: 2026年5月20日

## 摘要

NO<sub>2</sub>是主要的大气污染物之一, 长期暴露于一定浓度NO<sub>2</sub>环境中会导致呼吸系统疾病, 且较高浓度暴露时可能引发急性肺损伤甚至死亡。因此, 开发室温下高灵敏度、低检测限的NO<sub>2</sub>气体传感器用于实时环境污染监测和健康防护具有重要意义。本研究通过原位生长与水热反应成功制备了ZIF-67@ZnO异质结复合材料。该材料因其独特的异质结构与多孔特性显著增强了气体的表面吸附能力, 优化了载流子的输运行为, 所制备的传感器在0.2~50 ppmNO<sub>2</sub>浓度范围内展现出优异的响应性能, 实现室温下ppb级NO<sub>2</sub>的高效检测, 最低检测限低至200 ppb, 响应值达1.2。在环境监测、医疗卫生、食品安全领域具有广泛应用, 为人类健康和环境保护迈出实践性的一步。

## 关键词

MOF, NO<sub>2</sub>, 异质结构材料, 气体传感器

# ZIF-67@ZnO Heterocomposite for NO<sub>2</sub> Gas-Sensing Properties

Xiangyi Deng, Huimin Chen, Shuyan Cao, Jiayi Li, Shicai Yan, Xiangqun Chu, Li Lv\*

School of Physics and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: March 17, 2026; accepted: May 13, 2026; published: May 20, 2026

## Abstract

NO<sub>2</sub> is one of the major air pollutants, and prolonged exposure to NO<sub>2</sub> at certain concentrations can cause respiratory diseases, while exposure to high concentrations may even result in acute lung

\*通讯作者。

文章引用: 邓翔熠, 陈慧敏, 曹淑研, 李佳怡, 闫世采, 储祥群, 吕利. ZIF-67@ZnO 异质复合材料对 NO<sub>2</sub> 敏感性能的研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2026, 15(2): 21-26. DOI: 10.12677/cmp.2026.152003

injury or death. Therefore, the development of highly sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors with low detection limits at room temperature is of great significance for real-time environmental monitoring and human health protection. In this work, a ZIF-67@ZnO heterojunction composite was successfully synthesized via *in situ* growth combined with a hydrothermal method. Benefiting from its unique heterostructure and porous features, the composite exhibited enhanced gas adsorption capability and improved carrier transport behavior. The as-fabricated sensor showed excellent sensing performance toward NO<sub>2</sub> in the concentration range of 0.2~50 ppm, enabling efficient ppb-level detection at room temperature. In particular, the sensor achieved a low detection limit of 200 ppb with a response value of 1.2. These results indicate that the ZIF-67@ZnO-based sensor holds great promise for applications in environmental monitoring, healthcare, and food safety, and offers a practical approach for protecting human health and the environment.

## Keywords

MOF, NO<sub>2</sub>, Heterogeneous Structural Materials, Gas Sensor

Copyright © 2026 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

二氧化氮(NO<sub>2</sub>)是一种具有刺激性气味的棕红色气体,可腐蚀呼吸道和皮肤,导致上皮细胞与粘膜损伤,并可通过体液循环危害多个人体器官,严重威胁健康[1]。此外,NO<sub>2</sub>广泛应用于硝酸制造、金属酸洗等工业过程,其立即威胁生命浓度(IDLH)仅为 20 ppm,对工人安全构成潜在风险[2]。因此,开发高性能 NO<sub>2</sub> 气体传感器对于环境监测、健康防护及工业安全具有重要的现实意义。

直至 2010 年,NO<sub>2</sub> 气体传感器的核心材料仍主要依赖传统金属氧化物。其中,ZnO 因其优异的选择性而成为早期主流材料。但这类材料普遍存在工作温度高(200℃~400℃)、灵敏度不足(检测限>1 ppm)以及易受湿度和交叉气体干扰等局限[3]。因此,寻求具有高比表面积、可调控孔道结构和表面化学性质的新型材料成为研究热点[4]。ZIF-67 作为金属有机骨架材料(MOFs),凭借其高度发达的多孔结构和精确定义的晶体结构,为优化气体吸附、扩散和表面反应提供了独特平台,在气体传感领域展现出巨大潜力,成为改善 ZnO 传感性能的理想材料[5][6]。

本研究创新性地以 ZIF-67 作为基底,通过原位沉淀法将 Zn<sup>2+</sup>引入 ZIF-67 骨架表面,经水热处理构建 ZIF-67@ZnO 异质结前驱体。随后将所得的前驱体在 200℃空气氛围中进行热处理,通过调控热处理时间实现对材料界面结构与结晶度的优化,成功制备了 ZIF-67@ZnO 异质结复合材料,实现了室温下对 ppb 级 NO<sub>2</sub> 的高灵敏度检测。

## 2. 实验方法

### 2.1. ZIF-67 的制备

首先,称取 0.546 g 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.616 g 的 2-甲基咪唑(2-Methylimidazole),分别将它们溶解于 15 mL 甲醇中。将 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液缓慢注入 2-甲基咪唑溶液中,室温下超声处理并搅拌 10 分钟。随后,将混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 120℃恒温反应 4 小时。反应结束后,用离心法收集沉淀,用乙醇洗涤数次,最后在 60℃真空干燥箱中干燥过夜,得到 ZIF-67 颗粒。

## 2.2. 构建 ZIF-67@ZnO 复合物

实验采用原位沉淀法(实验流程如图 1), 称取 0.05 g 的 ZIF-67 颗粒, 将其超声分散于 20 mL 乙醇中, 按照比例依次加入一定浓度的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液和 KOH 溶液, 室温搅拌使  $\text{Zn}^{2+}$  原位生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  并负载于 ZIF-67 表面。将混合液转移至高压反应釜中, 于  $120^\circ\text{C}$  水热反应 4 小时, 得到 ZIF-67@ZnO 前驱体。将前驱体在  $200^\circ\text{C}$  空气氛围中热处理 2 小时, 最终获得 ZIF-67@ZnO 异质结复合材料。

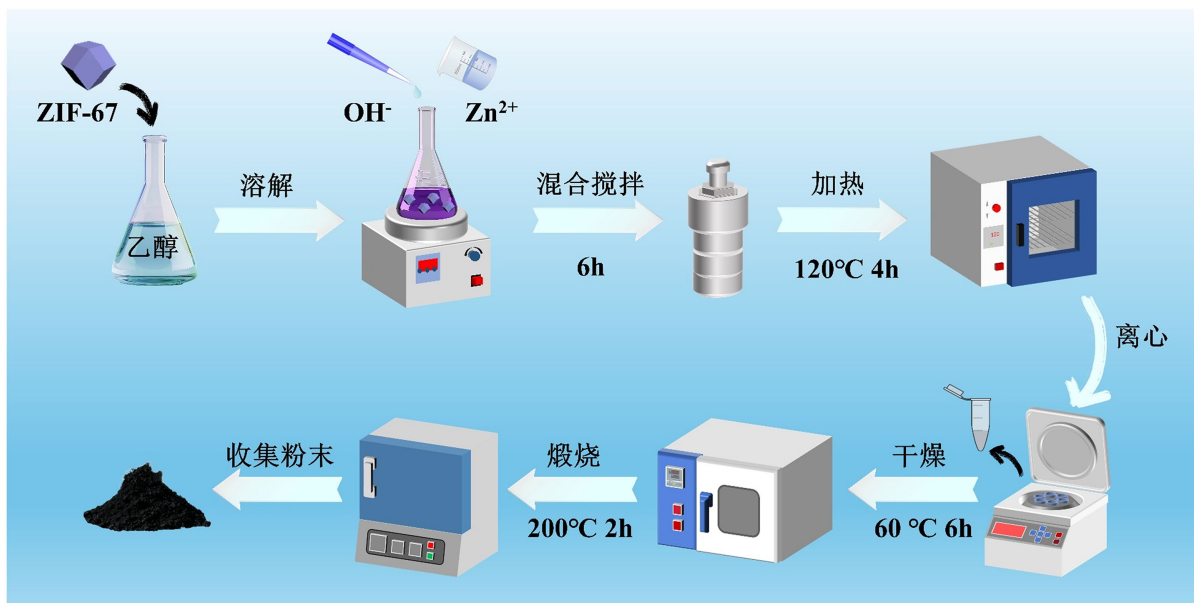


Figure 1. Preparation flowchart of ZIF-67@ZnO heterojunction structural material

图 1. ZIF-67@ZnO 异质结复合材料制备流程图

## 2.3. 传感器制备及 $\text{NO}_2$ 气敏测试

首先, 将所制备的复合材料置于  $20\ \mu\text{L}$  去离子水中超声分散, 形成均匀浆液。采用滴涂法将浆液均匀涂覆于带有银电极的叉指电极表面, 室温干燥后, 完成传感器器件组装。

在完成传感器制备后, 气敏测试在专业的静态配气系统中进行, 测试环境严格控制在室温( $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ )和 45%相对湿度。使用 Keithley 2400 源表施加  $0.5\ \text{V}$  偏压, 实时监测传感器在空气和目标气体中的电流变化。传感器的响应值定义为暴露于目标气体时的电流( $I_g$ )与空气中基线电流( $I_a$ )的比值( $R = I_g/I_a$ )。

## 3. 结果与讨论

本实验通过水热法成功制备了 ZIF-67 晶体。由图 2(a)的扫描电子显微镜(SEM)图像可见, 所合成的 ZIF-67 呈现出典型的菱形十二面体形貌, 表面光滑, 晶粒尺寸分布较为均匀, 平均粒径约为  $300\ \text{nm}$ 。图 2(b)展示了纯 ZnO 的形貌。可以看出, ZnO 呈现为不规则的纳米颗粒团聚体, 颗粒尺寸约为  $20\sim 50\ \text{nm}$ , 与 ZIF-67 的光滑十二面体结构形成鲜明对比。图 2(c)为所制备的 ZIF-67@ZnO 复合材料的 SEM 图像。可以发现, 在经过原位沉淀和水热反应后, ZIF-67 的菱形十二面体骨架结构得到了良好保持, 但其表面明显变得粗糙, 表明 ZnO 纳米颗粒成功负载于 ZIF-67 表面。这种由内核 ZIF-67 和外层 ZnO 纳米颗粒构成的复合结构, 有助于形成异质结界面, 进而提升材料的气敏性能。

图 3(a)给出了三种传感器的电流 - 电压(I-V)曲线, 其中 ZIF-67@ZnO 传感器的非线性 I-V 曲线表明 ZIF-67 与 ZnO 形成了异质结, 其电导率明显高于纯 ZnO 与纯 ZIF-67 所制成的传感器, 原因在于 ZIF-67

与 ZnO 之间形成的异质结界面促进了载流子的有效分离与输运,降低了界面电阻,且 ZIF-67 的多孔骨架结构为 ZnO 纳米颗粒提供了良好的分散基底,避免了 ZnO 的过度团聚,从而增加了导电通路。图 3(b)展示了三种传感器在 10 ppm NO<sub>2</sub> 下的动态响应曲线。可以看出,当暴露于 NO<sub>2</sub> 气体时,所有传感器的电流均发生变化,呈现出典型的 n 型半导体响应特性。其中, ZIF-67@ZnO 复合传感器的响应值最高,远高于纯 ZnO 和纯 ZIF-67,且响应和恢复速度较快。纯 ZnO 传感器表现出中等响应值,而纯 ZIF-67 传感器的响应最弱。ZIF-67@ZnO 复合材料气敏性能的显著提升主要归因于异质结的协同效应。ZIF-67 与 ZnO 之间形成的异质结界面有效促进了载流子的分离与输运,当 NO<sub>2</sub> 分子吸附于材料表面时,这种界面结构能够更有效地调制电荷转移过程,从而产生更强的电信号响应。此外, ZIF-67 的多孔骨架为 NO<sub>2</sub> 提供了丰富的吸附位点,进一步增强了气体分子与敏感材料的相互作用。因此, ZIF-67@ZnO 复合材料在室温下对 NO<sub>2</sub> 展现出优异的气敏性能,具有潜在的应用价值。

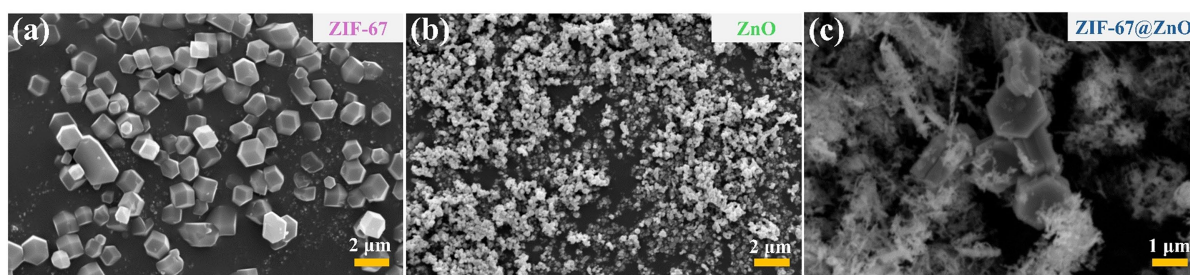


Figure 2. (a) SEM images of ZIF-67; (b) ZnO; (c) ZIF-67@ZnO

图 2. (a) ZIF-67; (b) ZnO; (c) ZIF-67@ZnO 的 SEM 形貌图

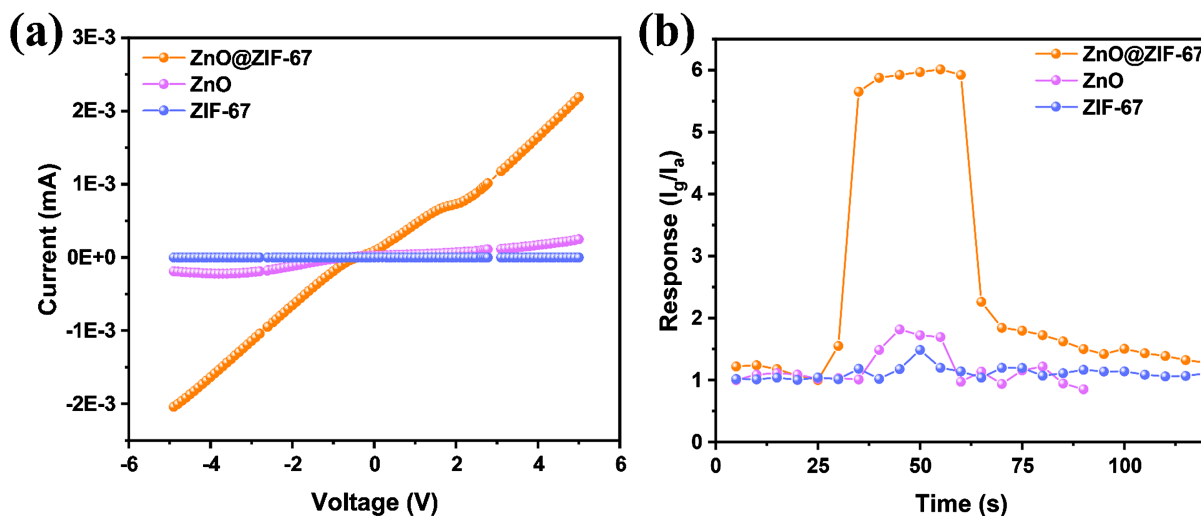
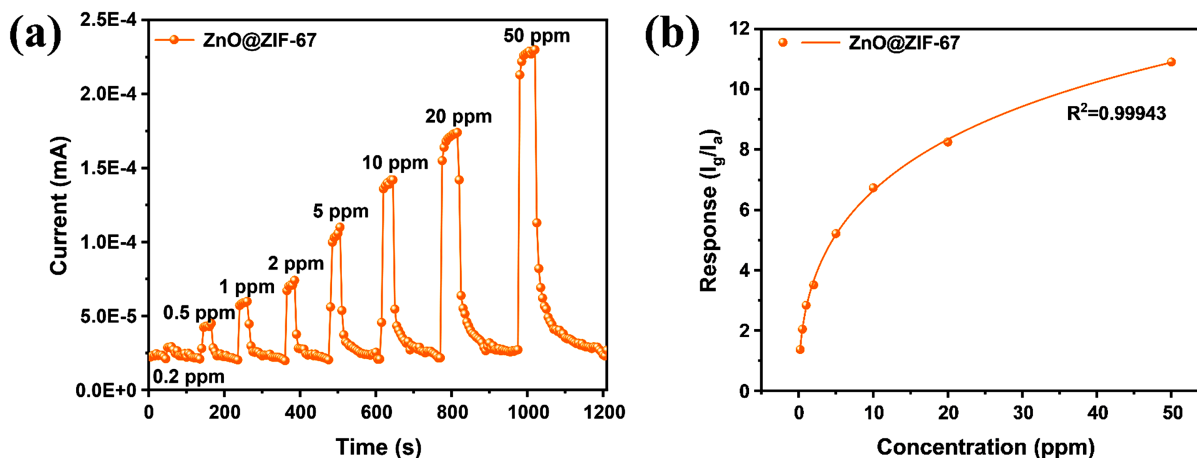


Figure 3. (a) The I-V curve of the ZIF-67@ZnO, ZnO, and ZIF-67 sensor in air; (b) Dynamic response curves of ZIF-67@ZnO, ZnO, and ZIF-67 sensors toward 10 ppm NO<sub>2</sub>

图 3. (a) ZIF-67@ZnO, ZnO 和 ZIF-67 传感器在空气中的 I-V 曲线; (b) ZIF-67@ZnO, ZnO 和 ZIF-67 传感器在 10 ppm NO<sub>2</sub> 下的动态响应曲线

图 4(a)展示了传感器的响应与 NO<sub>2</sub> 浓度的关系。随着 NO<sub>2</sub> 浓度从 0.2 ppm 逐渐增加至 50 ppm, 传感器的响应度呈现出逐渐增大的趋势。当暴露在 NO<sub>2</sub> 中时, 传感器的电阻立即降低, 表现出高灵敏度和快速响应的特性, 检测下限(LOD)为 0.2 ppm。图 4(b)显示了 ZIF-67@ZnO 传感器的响应度与 NO<sub>2</sub> 浓度的关系, 与图 4(a)相对应, 并且在 0.2 ppm 到 50 ppm 的浓度范围内, 传感器响应随 NO<sub>2</sub> 浓度增加而显著增大,

并表现出良好的函数相关性。拟合结果表明, 该响应关系具有较高的相关系数( $R^2 = 0.99943$ ), 说明该材料对  $\text{NO}_2$  检测具有良好的定量分析潜力。



**Figure 4.** (a) Continuous dynamic response curves of the ZIF-67@ZnO sensor to 0.2~50 ppm  $\text{NO}_2$ ; (b) Fitting relationship between the response of the ZnO@ZIF-67 sensor and  $\text{NO}_2$  concentration

**图 4.** (a) ZIF-67@ZnO 传感器对 0.2~50 ppm  $\text{NO}_2$  的连续动态响应曲线; (b) ZnO@ZIF-67 传感器响应值与  $\text{NO}_2$  浓度之间的拟合关系

## 4. 结论

本研究以 ZIF-67 作为基底, 通过原位沉淀与水热反应成功制备了 ZIF-67@ZnO 异质结复合材料, 并开发了一种室温下高灵敏检测  $\text{NO}_2$  气体传感器。实验结果表明, 传感器对 0.2~50 ppm 的  $\text{NO}_2$  表现出优异的检测性能。在 200 ppb 浓度下响应值达 1.2, 随浓度升高至 50 ppm 时响应值显著提升, 能够满足环境空气质量监测的常规需求。此外, 传感器在 0.2~50 ppm 范围内对  $\text{NO}_2$  表现出良好的浓度响应关系, 拟合相关系数高达  $R^2 = 0.99943$ , 为其定量检测提供了可靠基础。该传感器在环境空气质量监测和工业安全领域具有重要应用潜力, 未来工作将围绕材料形貌调控、长期稳定性优化以及复杂环境下的抗干扰性能展开, 进一步推动其实际应用进程。

## 基金项目

(1) 山东省大学生创新创业训练计划项目“MOF 衍生的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ZnO 的制备及  $\text{NO}_2$  气敏性能的研究” (项目编号: S202510452066)。 (2) 山东省自然科学基金面上项目“ $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  异质结构的原位组装及生物  $\text{H}_2\text{S}$  传感性能研究” (项目编号: ZR2025MS1056)。

## 参考文献

- [1] Yin, L., Chu, X., Chen, H., Liu, B., Zhang, P., Du, L., *et al.* (2025) Room Temperature  $\text{NO}_2$  Sensing with a Zif-67/rGo Nanocomposite: A Highly Sensitive Approach. *Journal of Alloys and Compounds*, **1021**, Article 179621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179621>
- [2] Šetka, M., Claros, M., Chmela, O. and Vallejos, S. (2021) Photoactivated Materials and Sensors for  $\text{NO}_2$  Monitoring. *Journal of Materials Chemistry C*, **9**, 16804-16827. <https://doi.org/10.1039/d1tc04247e>
- [3] Chu, X., Lv, L., Liu, B., Chen, H., Yan, S., Du, L., *et al.* (2026) Bimetallic Mof-Derived 3D  $\text{CuO}$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ /rGO Ternary Heterostructures for Synergistically Enhanced  $\text{NO}_2$  Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **458**, Article 139762. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2026.139762>
- [4] G. Moscoso, F., Almeida, J., Sousaraei, A., Lopes-Costa, T., Silva, A.M.G., Cabanillas-Gonzalez, J., *et al.* (2020) Luminescent MOF Crystals Embedded in PMMA/PDMS Transparent Films as Effective  $\text{NO}_2$  Gas Sensors. *Molecular*

*Systems Design & Engineering*, **5**, 1048-1056. <https://doi.org/10.1039/c9me00164f>

- [5] Chu, X., Lv, L., Yin, L., Liu, B., Ren, W., Chen, H., *et al.* (2025) Ultrasensitive Room Temperature Sensor for Exhaled Ammonia Based on Bimetallic MOF Derived ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, **515**, Article 163488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163488>
- [6] Ren, W., Luan, J., Yin, L., Chen, H., Wang, C., Zhang, P., *et al.* (2025) Ultrasensitive Room-Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on MXene-Cu<sub>2</sub>O Composites. *ACS Sensors*, **10**, 3579-3588. <https://doi.org/10.1021/acssensors.5c00215>