

金属有机框架在气体预富集、预分离及检测中的应用

闫续^{a,b} 屈贺霖^{a,b} 常烨^{a,b} 段学欣^{*,a,b}

(^a 天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072)

(^b 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室 天津 300072)

摘要 气体分离和检测技术与人们日常的生产生活密切相关, 随着各种检测设备的出现, 该领域在近几年来得以快速发展. 敏感材料在气体的分离和检测过程中发挥着至关重要的作用. 相比于传统气敏材料, 金属有机框架作为一类新型多孔材料, 具有超大的比表面积和极高的孔隙率, 并且孔道结构规整、孔径大小可调控. 这些独有的优势使它们特别适合作为候选材料应用于气体的预富集、分离和检测中, 从而实现低浓度目标气体的收集浓缩、复杂气体混合物的高效分离, 以及痕量被测气体的可靠检测, 最终实现检测能力和分离效率的大幅度提升. 因此, 金属有机框架被认为有望超越传统的气体吸附材料, 而它们在气体分离与检测中的应用值得引起学术界和工业界的重点关注.

关键词 气体检测; 金属有机框架; 气体预富集器; 气相色谱柱; 气体传感器

Application of Metal-Organic Frameworks in Gas Pre-concentration, Pre-separation and Detection

Yan, Xu^{a,b} Qu, Hemi^{a,b} Chang, Ye^{a,b} Duan, Xuexin^{*,a,b}

(^a College of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(^b State Key Laboratory of Precision Measuring Technology & Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Gas separation and detection technology is closely related to people's daily production and life. With the emergence of various detection equipment, it has made remarkable progress in recent decades. Gas sensing materials play an important role in the process of gas separation and detection. Compared with traditional gas sensing materials, metal-organic frameworks (MOFs), as a new type of porous materials, has ultra-large surface area, extremely high porosity, regular pore structure and adjustable pore size. These unique advantages make MOFs particularly suitable as promising candidates for the gas pre-concentration, pre-separation and detection, so as to realize the collection and enhancement of low concentration gas, the separation of complex gas mixtures, and the reliable detection of trace target gases. The detection ability and separation efficiency are greatly improved eventually. Therefore, MOFs are expected to surpass the traditional materials, and their application in gas separation and detection deserves the attention of both academia and industry.

Keywords gas detection; metal-organic frameworks; gas preconcentrator; gas chromatographic column; gas sensor

1 引言

人类对大自然中气味的探索由来已久, 最新的研究结果显示人的嗅觉系统可以分辨出超过一万亿种不同的气味组合^[1]. 而随着科学研究的快速发展以及检测技术的不断进步, 出现了大量可用于气体分析的新型装置, 使人们实现了从仅能对气味进行简单的定性区分到可以定量地检测出复杂气体混合物中各种组分含量的突破. 基于这些检测装置, 在过去的几十年里, 气体检测技术已经成为了与工业制造、农业生产、环境监测、医学诊断、食品安全以及法医鉴定等许多研究领域息息相关的重要研究方向^[2-5].

目前, 常见的气体分析系统中的核心部件包括气体预富集器、气相色谱柱和气体传感器^[4]. 其中, 气体预富集器内填充了具有很强的气体吸附能力的富集材料, 可

以在一段时间内吸附大量的被测气体, 随后通过热脱附的方式在短时间内释放出这些气体分子, 从而将低浓度的目标气体浓缩至可被后续传感器检测到的浓度^[6-8]. 而气相色谱柱针对的是复杂的气体混合物, 利用混合气体中不同组分与色谱柱固定相之间相互作用力的差异, 实现各种气体的逐一分离^[9-12]. 气体传感器通过检测涂覆在其表面的敏感膜与气体分子发生相互作用后产生的光学、电学或其他材料固有性质的变化, 并将这些变化转换为可测量的电信号, 从而实现被测气体种类和浓度的检测^[13-15]. 近些年来, 随着微加工技术的突破, 出现了灵敏度高、体积小、功耗低的微型气体预富集器 (micro preconcentrator, μ PC)^[16-18]、微型气相色谱柱 (micro gas chromatography, μ GC)^[19-21]和微型气体传感器^[22-23], 以及由它们构成的便携式气体检测系统^[24-28]. 这些小型化装置的出现, 使得气体检测过程不仅限于实

* E-mail: xduan@tju.edu.cn

Received March 29, 2022; published May 25, 2022.

验室内,方便了人们的使用,也使目标气体的在线监测成为了可能。

由上述的分析可知,选择合适的功能材料(富集材料、固定相、敏感膜)用于各种气体分析模块,对提升气体的分离和检测能力至关重要。目前商品化的气体敏感材料主要包括有机聚合物和不同类型的碳材料^[29-31]。前者的合成成本较低,并且吸附被测气体后在室温下就会发生材料自身性质的变化,因此以它们作为敏感膜的气体传感器无需加热,具有较低的功耗;然而聚合物的比表面积普遍很低(例如常见的商品化的 Tenax TA 的比表面积仅为 $35 \text{ m}^2/\text{g}$)^[29],这就导致了这类材料的气体吸附容量有限。此外,聚合物类的固定相在水分和氧气环境中不稳定^[23],易降解,可能会造成气相色谱柱中固定相的流失。相较而言,碳材料的比表面积很大(常见的商品化的碳材料的比表面积可达几百 m^2/g)^[29],有利于吸附大量的气体分子,但是由于它们用于气体吸附的孔多为无序结构,造成了这类材料对被测气体的选择性往往较差^[32]。因此仍然需要不断开发新型气敏材料以满足不断出现的被测气体浓度更低、组成成分更加复杂的实际应用的需求。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)作为一类新型多孔材料,自诞生之日起就引发了广泛的关注^[33-38]。它们由金属离子和有机配体配位而成(图 1a)^[39],相比于多孔有机聚合物和不同类型的多孔碳材料,MOFs 具有超大的比表面积(大部分的 MOFs 的比表面积超过 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$,目前报道的最高值为 $7839 \text{ m}^2/\text{g}$) (图 1b),高度发达有序的孔结构,以及结构组成上的多样性、可设计性和可调节性^[40-41]。这些独有的优势,使它

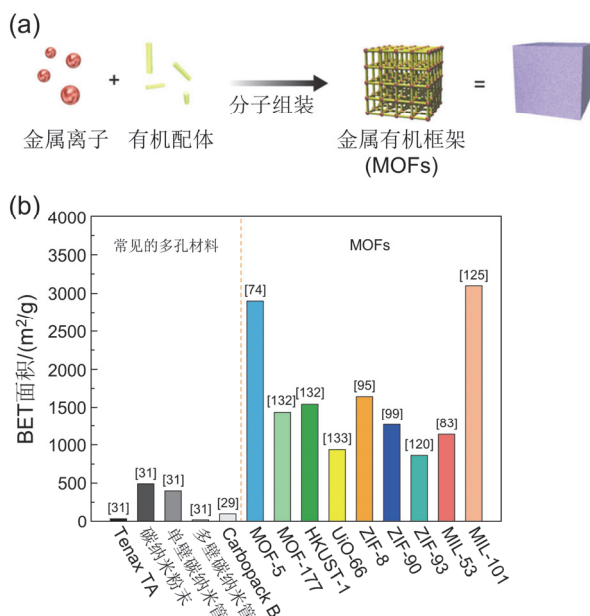


图 1 (a) MOFs 形成过程的示意图, 改编自文献[39]。 (b) 本文中部分 MOFs 与常见的多孔材料的 BET 面积的比较

Figure 1 (a) Schematic of MOFs formation process, adapted from the literature [39]. (b) Comparison of BET surface areas of a part of MOFs in this paper and common porous materials

们非常适合作为气敏材料用于气体的分离和检测。

被测气体在气体预富集器内完成收集和浓缩,再由气相色谱柱进行分离,最终被气体传感器检测到(图 2a)。以上三个步骤共同构成了气体的分离和检测过程。本文主要围绕 MOFs 在气体分离和检测中的应用展开,系统地综述了将它们用于气体预富集器、气相色谱柱和气体传感器中的相关研究进展,这里介绍的使用 MOFs 作为气敏材料的气体分析模块不仅限于常规类型,还包括了近年来快速发展的微型化 μPC 和 μGC , 以及各种基于不同工作原理的微纳气体传感器(图 2b)。

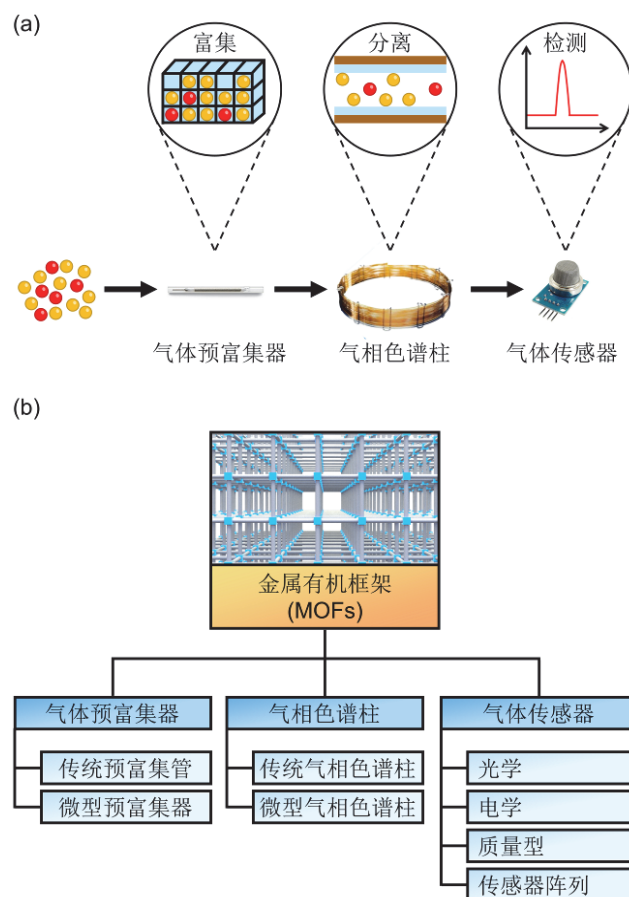


图 2 (a) 被测气体在气体预富集器、气相色谱柱和气体传感器上的富集、分离和检测过程的示意图。 (b) 本文综述内容的结构示意图

Figure 2 (a) Schematic of preconcentration, separation and detection process of targeted gas on gas preconcentrator, gas chromatographic column and gas sensor. (b) Schematic overview of this review

2 MOFs 的气体吸附

2.1 多孔材料的气体吸附

气体吸附是一种发生在固气界面处的现象,吸附剂表面积的大小对这一过程起到了决定性的作用。而材料的比表面积往往与其孔隙率相关,因此具有分子尺寸孔径的多孔材料特别适用于气体吸附。根据孔径尺寸的不同,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将多孔材料具体分为:大孔材料(孔径大于 50 nm)、介孔材料(孔径

为 2~50 nm)和微孔材料(孔径小于 2 nm). 它们与气体分子的吸附机理主要有物理吸附和化学吸附^[42].

物理吸附基于多孔材料和气体分子之间的相互作用力, 包括范德华力和色散力. 由于这一过程中的吸附热很低, 吸附剂和吸附质之间的相互作用较弱, 没有化学键的断裂和生成, 因此多孔材料很容易再生并且可以保持原有的结构不受破坏. 如图 3 所示, 气体分子在多孔材料上的吸附过程可分为以下三个阶段: (1)外扩散阶段; (2)内扩散阶段; (3)表面吸附阶段^[43]. 其中, 在第(1)阶段, 气体分子通过对流、轴向扩散和颗粒扩散, 从气相传递到吸附剂外表面, 这一阶段的速率由多孔材料的比表面积决定. 在第(2)阶段, 气体分子通过孔隙扩散进入吸附材料的内表面, 在这一阶段中孔的结构和体积占主导作用. 在第(3)阶段, 气体分子吸附在多孔材料的内表面上, 材料中微孔、介孔和大孔结构所占的体积比是关键因素. 从宏观上看, 多孔材料的物理吸附能力受到它们的比表面积、孔结构、表面性质等多种材料自身特性的影响; 而从微观的角度讲, 这一过程主要由范德华力、微孔填充和毛细管冷凝作用决定. 总体而言, 大的比表面积和发达的孔结构(特别是微孔结构)有利于增强材料对气体分子的物理吸附^[44].

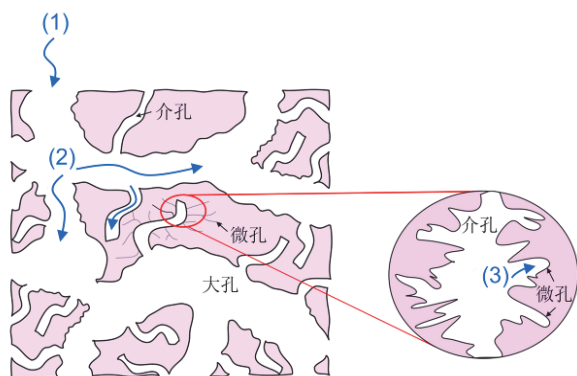


图 3 气体分子在多孔材料上进行物理吸附的示意图(1 为外扩散阶段, 2 为内扩散阶段, 3 为表面吸附阶段), 改编自文献^[43]

Figure 3 Schematic of physical adsorption of gas molecules on porous materials (1: external diffusion stage, 2: internal diffusion stage, 3: surface adsorption stage), adapted from the literature ^[43]

与物理吸附不同, 多孔材料对气体分子的化学吸附依赖于吸附剂表面的官能团与吸附质之间的化学反应, 二者的主要区别有: (1)化学吸附通常只包括吸附在材料表面的一层气体分子, 而物理吸附则包含了多层气体分子, 特别是在高压的情况下; (2)相比于物理吸附, 化学吸附具有更高的选择性, 因为化学反应只发生在官能团和特定的气体分子之间; (3)化学吸附过程中的吸附热更大, 这是由于化学反应中原有化学键的断裂和新的化学键的形成需要足够大的活化能; (4)化学吸附比较稳定, 当吸附质与吸附剂之间存在着较强的化学键时, 吸附反应不可逆的. 由此可见, 多孔材料表面的官能团对化学吸附过程发挥着决定性的作用, 而含氧和含氮的基团则

是其中最具代表性的两类官能团. 在实际的气体吸附过程中, 物理吸附和化学吸附往往同时存在.

2.2 气体分子在 MOFs 上的吸附和扩散

在分子尺度上理解气体在 MOFs 中的扩散和吸附行为, 及其与材料结构特性之间的关系, 可以为选择合适的 MOFs 作为吸附剂以及开发新型 MOFs 用于气体分离和检测提供依据.

经典的 Langmuir 模型可以用来研究气体分子在 MOFs 上的吸附过程, 它的表达式如下:

$$q = \frac{q_m b p}{1 + b p} \quad (1)$$

其中, q 为气体吸附量, q_m 为单层气体吸附容量, b 为 Langmuir 吸附平衡常数, p 为气体分压. 在 Langmuir 理论中, 气体分子的吸附以单层的形式发生在微孔吸附剂的均匀表面活性位点上, 该理论通过使用吸附/解吸附速率之间的动态平衡来分析目标气体在固相和气相之间的分配^[45]. 2009 年, Chowdhury 等^[46]发现不同温度下 (295.25 K 和 318.15 K) 丙烷和六氟化硫气体在 HKUST-1 上的吸附均遵循 Langmuir 模型. 此后, 2010 年, 在关于二氧化碳、甲烷、一氧化二氮等气体在 MOF-5 和 MOF-177 上的吸附研究中, Saha 等^[47]发现室温下这 3 种气体在两种 MOFs 上的吸附曲线都可以使用 Langmuir 方程进行很好地拟合. 2018 年, 李欣昕课题组^[48]在使用修饰了 MOF-5 的微型悬臂梁传感器检测苯胺的研究工作中发现, 传感器的响应值与被测气体的浓度符合 Langmuir 方程. 由于该传感器的响应来源于修饰在其表面的 MOFs 材料吸附气体分子后引发的质量变化, 因此实验结果说明了 MOF-5 对苯胺的吸附符合 Langmuir 模型.

经典的微孔扩散模型可以用来研究气体分子在 MOFs 晶体内扩散的动力学过程, 它的表达式如下:

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (2)$$

其中, m_t 为时间 t 时吸附的气体质量, m_∞ 为最大气体吸附质量, D_c 为晶体内的扩散率, r_c 为吸附剂晶体的等效球半径. 需要注意的是吸附量分数 (m_t/m_∞) 要大于 70% 才能应用上述公式. Saha 等^[47]使用该模型研究了二氧化碳、甲烷、一氧化二氮在 MOF-5 和 MOF-177 上的吸附过程. 他们发现对 3 种被测气体而言, 两种 MOFs 可以在 5~10 s 的短时间内达到吸附饱和状态, 而气体分子在 MOFs 中的扩散速率比在 5 Å 分子筛中高出两个数量级, 这是由于 MOFs 的开孔率更高. 随后, 2010 年, 同一课题组^[49]的研究人员使用该模型分析了氨气在 MOF-5 和 MOF-177 中的吸附动力学过程. 分析结果显示, 氨气在 MOFs 内的扩散时间常数均随气体压力的增加而减小. 作者推测造成这样结果的原因是由于氨气分子在

MOF-5 和 MOF-177 的框架内积聚,造成了孔隙空间的堵塞.

此外,一些研究人员还利用分子模拟的方法对纯气体在 MOFs 材料中的扩散行为进行了研究^[50-52]. 分子模拟在研究气体在多孔材料的扩散方面具有十分重要的作用. 这些研究结果以及相关机理的深入探讨为 MOFs 在气体收集、分离和检测等多个方面的应用提供了理论基础.

2.3 MOFs 的选择性气体吸附

大部分的 MOFs 为微孔材料,吸附在孔内的气体分子靠近孔的多个侧壁,因此它们之间的相互作用更强. MOFs 超大的比表面积和极高的孔隙率,可以提供大量的气体分子结合位点,从而使其拥有良好的气体吸附容量. 由于组成 MOFs 的金属离子与有机配体之间的配位键强度足够,因此 MOFs 具有良好的框架结构,并且在大多数情况下,这样的结构十分坚固,可以在去除客体分子后,形成永久性的孔隙. 使用 X 射线衍射的方法能够对 MOFs 的晶体结构进行精确的表征,这样有助于得到材料结构与功能的关系,从而为 MOFs 分子的合理设计提供依据. 通过合理的选择金属离子和有机配体,就可以得到结构和性质满足需求的 MOFs 材料. 这种显著的可设计性和可调性与传统的多孔材料(如沸石)大不相同,后者的孔由于刚性四面体氧化物骨架的限制,通常很难进行改变,而 MOFs 则可以针对特定的应用场景方便地对包括孔结构、表面官能团在内的多种吸附相关的性能进行定制和优化.

MOFs 孔径可调、表面性质可控等优点,使得它们可以实现气体的选择性吸附,而这种选择性可以通过:(1)“分子筛”效应和(2)吸附质-吸附剂表面的相互作用等方式实现(图 4)^[53]. 对(1)而言,当吸附剂的表面是微孔时,由于部分气体分子的动力学直径过大,使得它们无法进入孔隙内,进而影响气体的吸附量;而体积较小的分子则可以轻松地到达微孔的内部并完成吸附过程,因此 MOFs 中孔的尺寸和形状,以及它们与气体分子之间的匹配程度决定了吸附选择性的强弱. Pan 等设计合成了一种新型的 MOFs, $\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}$ (H_2hfipbb : 4,4'-(六氟异丙基)双苯甲酸)^[54]. 它的孔道由交替的椭圆形大腔室和连接这些腔室的窄窗口组成,具有疏水性,因此与烷烃分子有着较强的相互作用. 由于可吸附气体分子的大腔室的长度为 0.73 nm,稍大于正丁烷的分子长度 0.69 nm,而小于正戊烷的分子长度 0.81 nm;另一方面,腔室入口处的宽度为 0.32 nm,足够使直链烷烃通过,但无法容纳支链烷烃,因此这种 MOFs 可以实现对含碳数小于或等于 4 的直链烷烃的选择性吸附. 分子模拟和实验结果都证实了这种基于“分子筛”效应的气体选择性. 此外,气体分子与 MOFs 表面的相互作用也会对吸附的选择性产生重要的影响,这种选择性可以来源于气体分子与 MOFs 中开放金属位

点之间的可逆键或静电相互作用,以及被测物与 MOFs 中官能团的化学特异性相互作用. Bac 等^[55]的研究结果显示,具有不饱和金属位点的 $[\text{Zn}_3(\text{OH})(p\text{-CDC})_{2.5}(\text{DEF})_4]_n$ ($p\text{-CDC}^{2-}$: 1,12-二羟基二羧基-1,1-二碳杂十二硼烷的脱去质子形式; DEF: 二乙基甲酰胺)可以通过四极/电荷相互作用与二氧化碳结合. 而根据 Lin 等^[56]的报道,他们合成的 $\text{Zn}_2(\text{bptc})$ (bptc : 4,4'-联吡啶-2,2',6,6'-四甲酸)可以通过氢键相互作用选择性地吸附甲醇和三氯甲烷等极性分子,而这类材料与苯和甲苯之间的结合则是通过有机配体与苯环之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用实现的.

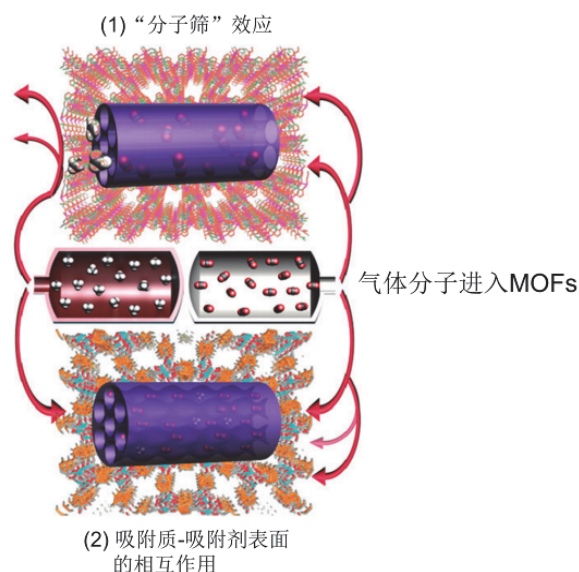


图 4 MOFs 气体吸附选择性的示意图. 选择性来源于(1)材料的分子筛效应,以及(2)吸附质-吸附剂表面的相互作用;改编自文献[53]

Figure 4 Schematic of selective gas adsorption by MOFs. Selectivity comes from (1) molecular sieving effect of MOFs materials, and (2) interactions between adsorbate and adsorbent surface; adapted from the literature [53]

由于可以用来构筑 MOFs 的金属离子和有机配体的种类极为丰富,并且它们之间的连接方式也不尽相同,这就使得可供选择的 MOFs 的范围十分广泛,根据目前已知的报道,已有超过十万种不同结构的 MOFs 收录在了剑桥晶体数据库(CCDC)中. 此外,MOFs 还具备了良好的兼容性,可以与其他气敏材料结合使用,极大地提升原有材料的灵敏度及选择性,所形成的复合材料兼具不同组分优势,往往可以发挥出“1+1>2”的协同效果^[57-58]. 这些特点,使 MOFs 在气体分离和检测领域具有良好的应用前景^[59-64].

3 MOFs 应用于气体预富集器

通常情况下,大多数有毒有害气体对人体产生危害的浓度限值都很低,在 cm^3/m^3 甚至 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的范围内,商品化传感器的灵敏度不足以完成对这些微量气体的实时监测^[23]. 因此,需要使用气体预富集器对低浓度

的有害气体进行检测前的预富集处理. 多孔有机聚合物(如 Tenax TA 等)以及具有活性的多孔碳材料常常被用于气体富集^[65-68]. 将它们填充在预富集器内, 使被测气体流经吸附材料, 经过一段时间的收集, 再通过热脱附的方式使气体分子解吸附下来, 并最终到达下游的检测器. 在富集过程中, 吸附材料对气体分子的吸附容量至关重要, 它关系到能够被检测出的被测气体的浓度范围, 而气体吸附容量的大小往往由吸附材料的比表面积决定. 相比于传统的多孔材料, MOFs 在保持了良好稳定性的同时, 具有更大的比表面积, 这使得它们在气体预富集领域展现出巨大的应用潜力^[69-70].

传统的气体预富集器是管状结构, 通常由一根不锈钢管或玻璃管以及填充在其中的一种或多种粒状吸附材料组成(图 5a)^[29,65]. 它们利用缠绕在外围的金属丝或直接通过不锈钢外壳进行加热, 从而实现被测气体的热脱附. 传统预富集器的长度在 10 cm 左右, 热容较大、加热效率有限、升温速率慢, 这就导致了热脱附后的被测气体在下游检测器上产生很宽的信号峰, 影响后续的分选和检测效率. 近年来, 随着微纳加工技术的快速发展, 出现了多种类型的微型气体预富集器(图 5b)^[66,71-73]. 它们的尺寸很小, 平面或三维结构的设计带来了较低的热容, 能够被沉积在器件背面的电阻快速加热, 在 1 s 内完成热脱附, 因此使用它们获得的被测气体瞬态浓度远高于使用传统的管式预富集器, 这就使得下游检测器上可以产生峰型更加尖锐, 峰高更为突出的信号峰(图 5c)^[6]. 此外, 微型预富集器还可以方便的集成在微型化的气体检测系统中, 从而提高整个系统的灵敏度和选择性.

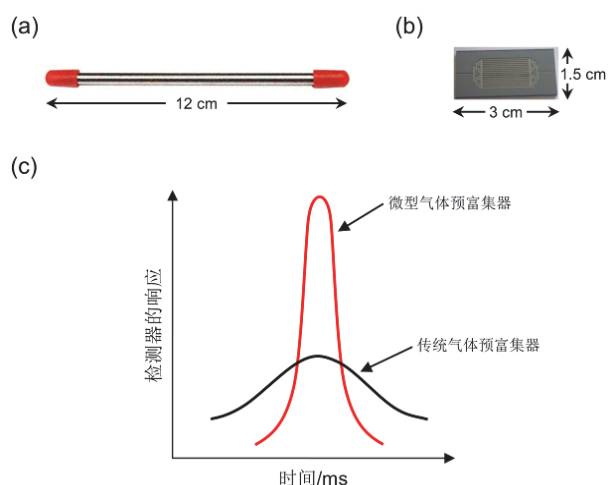


图 5 (a)传统预富集器的照片. (b)微型气体预富集器的照片; 改编自文献[66]. (c)被测气体经过传统气体预富集器和微型气体预富集器富集后产生的信号的对比; 改编自文献[6]

Figure 5 (a) Photograph of conventional gas preconcentrator. (b) Photograph of micro gas preconcentrator; adapted from the literature [66]. (c) Comparison of signal peaks generated after the preconcentration of targeted gas by conventional gas preconcentrator and micro gas preconcentrator; adapted from the literature [6]

3.1 MOFs 在传统气体预富集器中的应用

最早将 MOFs 作为吸附材料用于气体预富集的是来自美国伊利诺大学香槟分校的 Ni 等. 2007 年, 他们^[74]将 IRMOF1(MOF-5)填充进了 Valcon E 转子的凹槽内, 并将其作为预富集模块用于化学战剂沙林模拟物甲基磷酸二甲酯(DMMP)的富集和检测. 实验结果显示, 相比于 Tenax TA 和商品化的碳材料 Carbotrap, IRMOF1 对 DMMP 的吸附容量更大. 将浓度为 $642 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的 DMMP 气体, 通入装有 $5 \mu\text{g}$ IRMOF1 的预富集模块中, 4 s 的吸附时间即可得到超过 5000 的富集因子(图 6), 而相同实验条件下 Tenax TA 对 DMMP 的富集因子仅为 2.

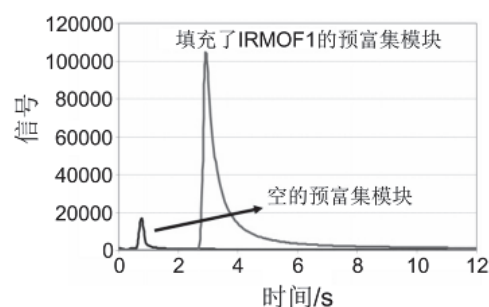


图 6 浓度为 $642 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的 DMMP 经过填充了 IRMOF1 的预富集模块的富集和热脱附后的 GC 谱图和浓度为 $651 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的 DMMP 经过空的预富集模块的富集和热脱附后的 GC 谱图的对比; 改编自文献[74]

Figure 6 Comparison of GC chromatograms of thermal desorption after concentration of $642 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ DMMP with preconcentration module filled with IRMOF1 and $651 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ DMMP with empty preconcentration module; adapted from the literature [74]

2010 年, 严秀平课题组^[75]将 MOF-5 填充在石英管中作为气体预富集器, 研究了它们对甲醛的吸附效果(图 7a). 实验结果显示, MOF-5 对甲醛的富集效率分别是商品化吸附剂 Tenax TA 和石墨化炭黑的 53 和 73 倍. 随后, 研究人员将该富集管与热脱附-气相色谱质谱联用, 完成了甲醛的现场采样和测试, 检测限可达 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 而将该方法用于对含有甲醛的空气样品(甲醛浓度为 $12 \sim 48 \mu\text{g}/\text{m}^3$)进行采样, 可以得到 93%~107% 的目标气体回收率. 此外, MOF-5 还展现出了良好的稳定性, 在 200 次的循环测试后, 材料并没有出现明显的甲

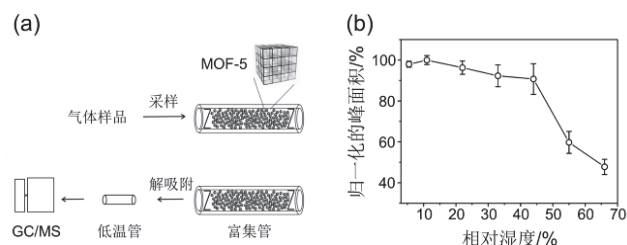


图 7 (a)填充了 MOF-5 的富集管的采样和解吸附过程的示意图. (b)相对湿度对该富集管吸附甲醛的影响; 改编自文献[75]

Figure 7 (a) Schematic of sampling and desorption process on MOF-5 packed preconcentration tube. (b) Effect of relative humidity on the adsorption of formaldehyde by this preconcentration tube; Adapted from the literature [75]

醛富集效率的降低. 同时, 当相对湿度低于 45% 时, 甲醛在 MOF-5 上的吸附受湿度的影响较小(图 7b); 而将 MOF-5 暴露在相对湿度为 100% 的环境中 4 h, 在除去吸附的水分子后, 材料依然可以保持原有的富集效果.

随后, 2017 年, Kim 等^[76]进一步将 MOF-5 富集甲醛的研究推向了实用化. 他们将填充了 MOF-5 的石英管作为预富集器(图 8a), 采用热脱附-气相色谱质谱联用的方法测试了 MOF-5 作为甲醛吸附剂的性能, 并结合可靠的分析程序实现了环境空气中甲醛的定量检测. 整个方法仅需收集 20 mL 的空气样本就可以检测出 0.25 ng 的微量甲醛. 使用优化后的实验条件, 研究人员对 3 种不同体积的样品进行了分析, 确定出了样品中甲醛的平均浓度为 $9.67 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ (图 8b), 证明了该方法具有很好的重现性和极低的检测极限.

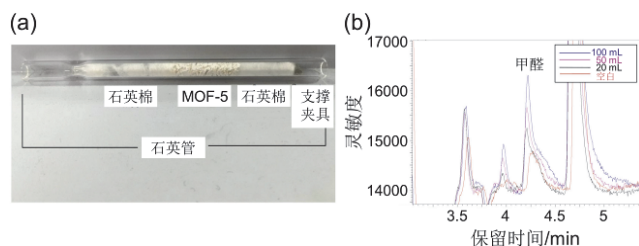


图 8 (a) 填充了 MOF-5 的富集管的照片. (b) 对不同采样体积的环境空气中的甲醛进行测试的 GC 谱图; 改编自文献^[76]

Figure 8 (a) Photograph of the preconcentration tube packed with MOF-5. (b) GC chromatograms of formaldehyde obtained for ambient air with different sampling volumes; adapted from the literature^[76]

基于 MOFs 的气体预富集器的应用范围不仅限于环境检测领域, 2019 年, 吕运开课题组^[77]使用填充了 UiO-66 的玻璃管对可做为糖尿病生物标志物的丙酮和异丙醇进行了采样和富集. 将该富集管与热脱附-气相色谱联用创建出的检测方法具有检测限低($0.79 \sim 0.84 \mu\text{g/L}$), 线性范围宽($5 \sim 2000 \mu\text{g/L}$)等优点, 加标回收率可达 $89.1\% \sim 107.6\%$, 并且在经历 120 个循环测试后, 收集效率也不会出现显著降低(图 9a). 此外, 吸附在 UiO-66 上的丙酮和异丙醇还可以在室温下长时间保存, 实验结

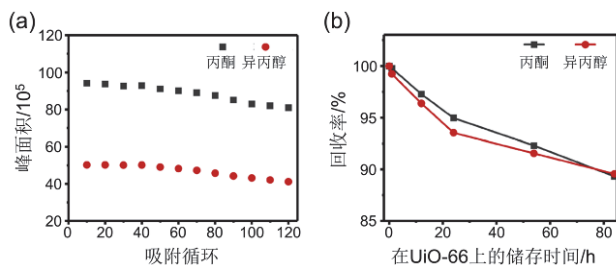


图 9 (a) UiO-66 填充的富集管对丙酮和异丙醇富集效果的重复性测试结果. (b) 室温下, 丙酮和异丙醇在该富集管内的储存时间与被测气体回收率的关系; 改编自文献^[77]

Figure 9 (a) The repeatability of preconcentration effect of UiO-66 packed preconcentration tube on acetone and isopropanol. (b) The relationship between storage time of acetone and isopropanol in this tube and recovery of these targeted gas at room temperature; Adapted from the literature^[77]

果显示, 采样后 84 h 仍然可以得到超过 90% 的回收率(图 9b).

3.2 MOFs 在微型气体预富集器中的应用

由于微型气体预富集器内部空间有限, 可以容纳的吸附材料的量很少^[78-79], 这就需要使用吸附性能更强的材料. 而将具有超大比表面积和极高孔隙率的 MOFs 填充在微型预富集器内, 可以显著地提升它们的性能^[70].

2015 年, Stassen 等^[80]以锆箔为金属源, 采用电化学的方法直接在微型气体预富集器的流道内生长出了 UiO-66 薄膜(图 10a), 并将其用于甲苯的在线采样和富集. 他们使用浓度为 $200 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的甲苯作为被测气体, 对该 μPC 的性能进行了测试. 实验结果显示, 当使用快速加热的对流烘箱进行热脱附时, 甲苯在出口处的浓度为 $740 \text{ cm}^3/\text{m}^3$, 是富集前的 3.7 倍. 为了进一步提升解吸附效率, 研究人员将加热装置换为了可以贴在 μPC 背面的集成加热片, 在这种情况下甲苯经过富集后的浓度可以达到 $2470 \text{ cm}^3/\text{m}^3$, 是初始浓度的 13.7 倍(图 10b). 可以看到, μPC 的升温速率对器件最终的气体富集效率有着很大的影响.

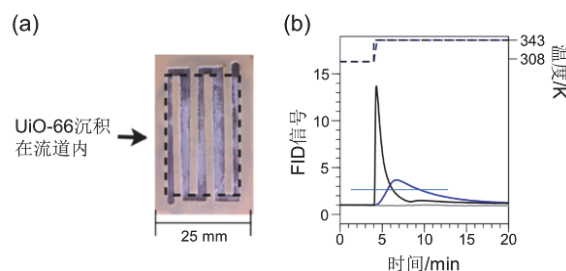


图 10 (a) 流道内沉积了 UiO-66 的微型气体预富集器的照片. (b) 该预富集器热脱附出的甲苯在检测器上的信号(图中的黑色曲线为使用集成加热片对器件进行加热, 蓝色曲线为使用对流烘箱对器件进行加热, 灰色曲线为使用空白预富集器的对照组); 改编自文献^[80]

Figure 10 (a) Photograph of μPC with UiO-66 deposited in the flow channel. (b) Detector signal during thermal desorption of toluene from the μPC (Black curves, heating supplied by integrated heater; blue curves, heating supplied by convection oven; gray, reference measurement by μPC without UiO-66); adapted from the literature^[80]

2016 年, Leidinger 等^[81-82]研究了两种经典的 MOFs: HKUST-1 和 MIL-53^[83]在微型气体预富集器内对苯和甲苯的富集效果. 他们使用的 μPC 是基于微机电系统 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 技术加工的微热板. 实验中, 研究人员将沉积了 MOFs 材料的微热板与商品化的微型气体传感器联用, 组成了一个集成的气体传感微系统(图 11a). 测试过程中使用的苯的浓度范围为 $(10 \sim 1000) \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$. 通过分析动态吸附和解吸附过程, 可以分别得到这两种 MOFs 对苯的富集因子. 实验结果显示, 这两种 MOFs 的富集效果都好于 Tenax TA. 尽管 MOFs 对苯和甲苯具有相似的亲和力, 但作者发现它们对苯的富集因子比甲苯高 50% 以上. 研究人员还发现富集因子的大小取决于苯的吸附时间和初始浓度, 当通入 $10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的苯时, 60 min 的吸附时间可以得

到 700% 的富集因子, 而将吸附时间缩短为 30 min, 富集因子也降低至 550% (图 11b). 而在将苯的初始浓度减小为 $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 后, 60 min 的吸附时间得到的富集因子为 460%.

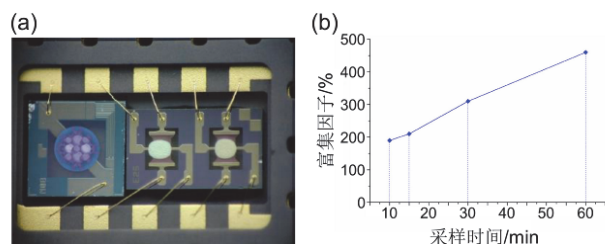


图 11 (a) 包含一个 MOFs 填充的 μPC (左) 和两个商品化的微型气体传感器 (右) 的集成的气体传感微系统的照片; 改编自文献 [81]. (b) 该 μPC 对苯的富集因子与采样时间的关系; 改编自文献 [82]

Figure 11 (a) Photograph of an integrated gas sensing microsystem contains a MOFs packed μPC (left) and two commercialized micro gas sensors (right); adapted from the literature [81]. (b) The relationship between preconcentration factor of μPC for benzene and sampling time; adapted from the literature [82]

被测气体在经过充满吸附材料的预富集器后, 会产生一定程度的压降, 而通过优化吸附材料的排布及改变它们的形状来尽量减小气体的压降, 是 μPC 设计中需要重点考虑的. 2020 年, Lee 等^[84]将负载有 MOF-5 的泡沫镍 (MOFM) 作为吸附材料填充进 μPC (图 12a), 用于低浓度苯系物 (BTEX) 的富集. MOF-5 具有超过 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 可以增加 μPC 的吸附容量, 而泡沫镍则具有很高的表体比, 可以作为负载 MOFs 的基底 (图 12b), 并且由于自身的骨架结构, 被测气体可以轻松地通过泡沫镍, 而不会产生很大的压降, 将二者结合使用能够发挥它们各自的优势, 使 μPC 的性能得到全面的提升. 实验结果显示, 填充了 MOFM 的 μPC 的富集因子分别是使用商品化富集材料 RAD145 和 Carbotrap B 的器件的 2.6 和 4 倍, 而压降则仅为它们的 $1/4$ 和 $1/2$ (图 12c 和 12d).

综上所述, 相比于常见的气体吸附容量较小的商品化富集材料, MOFs 超大的比表面积和极高的孔隙率使得它们可以与更多的气体分子结合, 因此非常适合作为吸附材料用于气体预富集器, 特别是内部填充量有限的

表 1 MOFs 在气体预富集器中的应用

Table 1 Application of MOFs in gas preconcentrators

MOFs 种类	预富集器类型	被测气体	富集效果	参考文献
IRMOF1 (MOF-5)	自制气体预富集装置	甲基磷酸二甲酯	富集因子超过 5000, 相同条件下 Tenax TA 的富集因子仅为 2	[74]
MOF-5	传统气体预富集器	甲醛	富集效率分别是 Tenax TA 和石墨化炭黑的 53 和 73 倍; 目标气体回收率为 93%~107%	[75]
MOF-5	传统气体预富集器	甲醛	—	[76]
UiO-66	传统气体预富集器	丙酮、异丙醇	加标回收率可达 89.1%~107.6%	[77]
UiO-66	微型气体预富集器	甲苯	最大富集因子可达 13.7	[80]
HKUST-1	微型气体预富集器	苯	富集效果好于 Tenax TA, 最大富集因子为 7	[83]
MIL-53	微型气体预富集器	苯	富集效果好于 Tenax TA	[83]
负载了 MOF-5 的泡沫镍	微型气体预富集器	苯系物	富集效果好于商品化富集材料 RAD145 和 Carbotrap B, 富集因子为 144	[84]

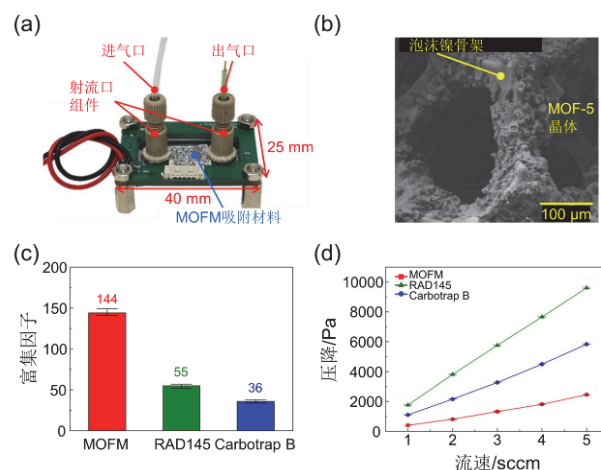


图 12 (a) 填充了 MOFM 的微型气体预富集器的照片. (b) 负载了 MOF-5 的泡沫镍 (MOFM) 的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 图片. (c) 以 MOFM、RAD145 和 Carbotrap B 作为吸附材料的预富集器对苯系物 (BTEX) 的富集因子的比较. (d) 被测气体经过上述 3 种预富集器产生的压降与气体流速之间的关系; 改编自文献 [84]

Figure 12 (a) Photograph of μPC packed with MOFM. (b) FE-SEM image of the synthesized MOFM. (c) Comparison of preconcentration factor of BTEX in μPC with MOFM, RAD145 and Carbotrap B as adsorption materials. (d) The relationship between the pressure drop generated by the targeted vapor passing through these three μPC s and the gas flow rate; adapted from the literature [84]

μPC (表 1). 对于气体预富集器而言, 最为关键的参数为富集效率, 它可以定义为预富集前后分析物浓度的比值^[73], 即:

$$k = \frac{C_2}{C_1} \quad (3)$$

其中, k 为富集效率, C_1 为预富集处理前被测气体的浓度, C_2 为富集后被测气体的浓度. 这里假设吸附在预富集器内的被测气体经过热脱附可以全部解吸附下来, 则有:

$$m = C_2 f_2 t_2 \quad (4)$$

其中, m 为富集材料吸附的被测气体的量, f_2 为热脱附时的气体流速, t_2 为热脱附时间. 将公式 (4) 带入 (3) 中, 得

到:

$$k = \frac{m}{C_1 f_2 t_2} \quad (5)$$

由于 MOFs 的气体吸附容量更大, 因此使用它们作为富集材料的预富集器可以吸附更多的被测气体(m 更大), 这就使得在实验条件相同的情况下(C_1 、 f_2 和 t_2 相等), 预富集器拥有更高的富集效率. 另一方面, MOFs 良好的兼容性, 也有助于将它们与其他功能材料结合, 形成兼具二者特性的复合材料, 进而通过另一种功能材料的性质有效地改善预富集器的另一个重要参数: 气体压降, 从而使器件性能得到全方位的提升. 此外, MOFs 良好的稳定性也确保了将这些预富集器用于实际气体采样时测试结果的可靠性和重复性.

4 MOFs 应用于气相色谱柱

在实际检测过程中, 气体样品中往往含有多种成分, 干扰物的存在会影响到传感器对目标气体的测试结果. 这就需要在检测前使用气相色谱柱对这些成分进行分离处理. 使用 MOFs 作为气相色谱柱的固定相, 用于混合气体的分离主要是基于它们对不同气体分子的吸附能力的差异^[85-87]. 这种选择性主要来源于 MOFs 结构中特有的孔的尺寸、形状对不同大小的气体分子的“分子筛”效应, 以及 MOFs 中的金属离子或有机配体与极性不同的分析物之间相互作用力的差异. 与常用的聚硅氧烷、聚乙二醇、沸石、碳材料等商用化固定相材料相比, MOFs 的优势在于结构中的孔径大小和孔内的化学环境具有多样性和可控性, 这就为气体混合物的分离提供了更多的选择^[88-89]. 此外, 大部分 MOFs 具有良好的化学稳定性和热稳定性, 使用它们代替有机聚合物类的固定相, 可以解决后者存在的活性位点在含水、氧气的环境中不稳定, 容易造成固定相降解流失的问题.

传统的气相色谱柱长度为几十至上百米(图 13a), 包括填充柱和开管柱, 二者的区别在于固定相的装载方式不同. MEMS 技术的发展使色谱柱的微型化成为了可能. 基于 MEMS 的微型气相色谱柱具有平面二维结构, 可以将数米长的微流道结构(色谱柱)缩小至几个平方厘米的空间(图 13b). 相比于传统的气相色谱柱, 微型气相色谱柱具有体积小、功耗低、分离速度快、可批量生产、制造成本低等优点(图 13c), 可以作为核心部件集成到微型气相色谱仪中, 符合目前色谱装置微型化的发展趋势. 因此它们在近些年来受到了广泛的关注^[90-92].

4.1 MOFs 在传统气相色谱柱中的应用

MOFs 中特定的微孔结构会对不同尺寸的烷烃分子产生不同大小的范德华作用力, 利用这种相互作用力的差别可以实现不同链长的烷烃及其同分异构体的分离. 因此, 使用 MOFs 作为固定相的气相色谱柱在以烷烃混合物为基础的石油工业中具有极大的应用潜力. 2006

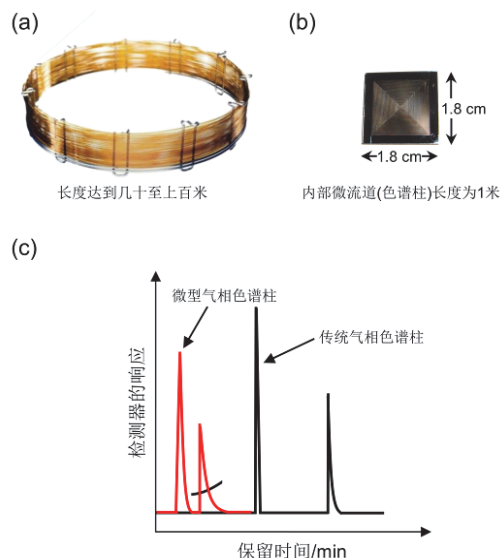


图 13 (a) 传统气相色谱柱的照片. (b) 微型气相色谱柱的照片; 改编自文献[19]. (c) 气体混合物经过传统气相色谱柱和微型气相色谱柱分离后产生的信号峰的对比.

Figure 13 (a) Photograph of conventional gas chromatographic column. (b) Photograph of micro gas chromatographic column; Adapted from the literature [19]. (c) Comparison of signal peaks of gas mixture separated by conventional gas chromatography column and micro gas chromatography column

年, 陈邦林等^[93]首次报道了以微孔 MOF-508(图 14a)作为固定相的气相色谱柱对烷烃混合物的分离. 实验结果显示, 这款色谱柱可以对天然气混合物中的各种成分进行有效的分离, 并且能够成功地分离出长链的戊烷、己烷, 以及它们的支链同分异构体. 这是由于 MOF-508 的孔道尺寸为 $0.4 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$, 足够容纳直链烷烃, 而尺寸较大的支链烷烃则很难进入, 这就造成了结构不同的烷烃分子与 MOFs 之间范德华力的差异, 进而影响分析物在色谱柱上的保留时间. 作者利用不同气体分子与 MOFs 之间精细的尺寸、形状匹配程度的差别, 实现了 2-甲基丁烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷、2-甲基戊烷和正己烷等五种烷烃混合物的成功分离(图 14b). 这里, 以 MOFs 作为固定相的填充色谱柱对烷烃的分离主要依赖于分析物分子尺寸和形状与 MOF-508 的匹配程度,

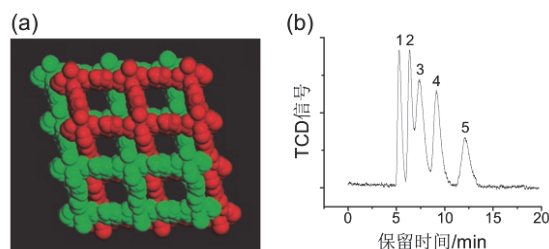


图 14 (a) MOF-508 结构的示意图. (b) 使用基于 MOF-508 的气相色谱柱分离烷烃混合物的结果(1 为 2-甲基丁烷, 2 为正戊烷, 3 为 2,2-二甲基丁烷, 4 为 2-甲基戊烷, 5 为正己烷); 改编自文献[93]

Figure 14 (a) Schematic of MOF-508 structure. (b) Separation of an alkane mixture on a MOF-508 based column (1: 2-methylbutane, 2: *n*-pentane, 3: 2,2-dimethylbutane, 4: 2-methylpentane, 5: *n*-hexane); adapted from the literature [93]

总体而言, 烷烃链越长, 与固定相之间的范德华作用力越大, 在色谱柱上的保留时间也更长。

然而, 上述以块状材料为固定相的填充色谱柱需要 MOFs 的用量很大, 在克级别, 导致了固定相的制备成本很高, 并且这类气相色谱柱的分辨率和分离效率也相对较低。因此, 严秀平课题组^[94]开发了一种动态涂覆的方法, 将 MOFs 以薄膜的形态修饰在石英毛细管的内壁上, 得到了具有 MOFs 涂层的多孔层开口管色谱柱 (PLOT)。此后, 2010 年, 他们^[95]使用这种方法制备出了具有 ZIF-8 薄膜涂层的毛细管柱用于烷烃的高分辨率分离 (图 15a)。ZIF-8 的结构中有两种不同大小的孔, 即较窄的六元环孔窗口 (0.34 nm) 和尺寸较大的孔 (1.14 nm), 因此以它为固定相的色谱柱具有很强的分离直链烷烃和支链烷烃的能力。此外, 直链烷烃与 ZIF-8 微孔的疏水内表面之间存在着范德华力, 这就使得 ZIF-8 在直链烷烃的分离中具有很高的分辨率。研究人员将该色谱柱用于真实的汽油样品的分析, 实验结果显示, 具有支链结构的烷烃或烯烃的保留时间更短, 而直链烷烃或烯烃的峰型更加尖锐。由此可见, ZIF-8 不仅能够完成对直链烷烃、烯烃及其支链异构体的筛选, 也可以实现复杂基质中不同沸点的烷烃、烯烃的高效分离 (图 15b)。

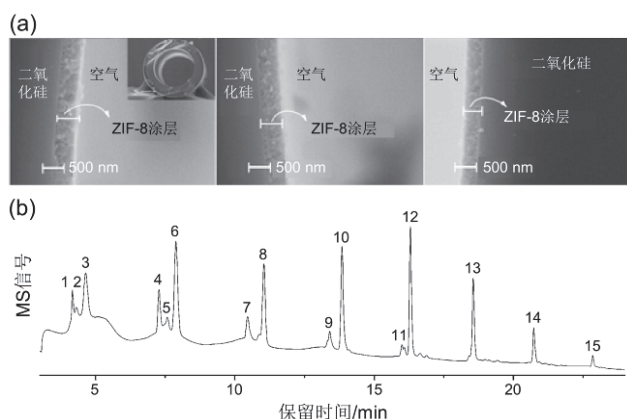


图 15 (a) ZIF-8 涂覆的多孔层开口管 (PLOT) 色谱柱的 SEM 图片。 (b) 使用该色谱柱分离汽油样品的结果 (1 为 1,2-二甲基环丙烷, 2 为戊-2-烯, 3 为戊烷, 4 为十六烷-3-烯, 5 为十六烷-2-烯, 6 为己烷, 7 为庚烷-3-烯, 8 为庚烷, 9 为辛烷-3-烯, 10 为辛烷, 11 为壬烷-3-烯, 12 为壬烷, 13 为癸烷, 14 为十一烷, 15 为十二烷); 改编自文献^[95]

Figure 15 (a) SEM images of ZIF-8 coated PLOT column. (b) Separation of a petrol sample on this column (1: 1,2-dimethylcyclopropane, 2: pent-2-ene, 3: pentane, 4: hex-3-ene, 5: hex-2-ene, 6: hexane, 7: hept-3-ene, 8: heptane, 9: oct-3-ene, 10: octane, 11: non-3-ene, 12: nonane, 13: decane, 14: undecane, 15: dodecane); adapted from the literature^[95]

MOFs 结构和孔径的多样性、超大的比表面积、良好的热稳定性和吸附亲和力使它们成为了 PLOT 色谱柱固定相的重要候选材料。目前, 文献中已经报道了许多基于不同 MOFs 的 PLOT 气相色谱柱^[96-97]。不仅如此, 研究人员还致力于开发使 MOFs 薄膜能够更加稳定的附着在毛细管内壁的涂覆方法, 从而进一步增强以 MOFs 作为固定相的气相色谱柱的稳定性。2015 年, 严秀平课

题组^[98]采用直接生长的方式完成了 ZIF-90^[99]在毛细管内的涂覆, 制备出了一种具有弱极性的新型气相色谱柱。ZIF-90 结构中的锌离子可以与羧基发生配位作用, 进而将材料连接在预先修饰有羧基的毛细管内壁上 (图 16a)。使用 ZIF-90 作为固定相的色谱柱不仅可以很好地分离含有 6~12 碳原子的直链烷烃, 还可以通过进一步改变色谱柱的升温条件, 实现多种苯系物、醛类、醇类和酮类化合物的有效分离 (图 16b~16g)。

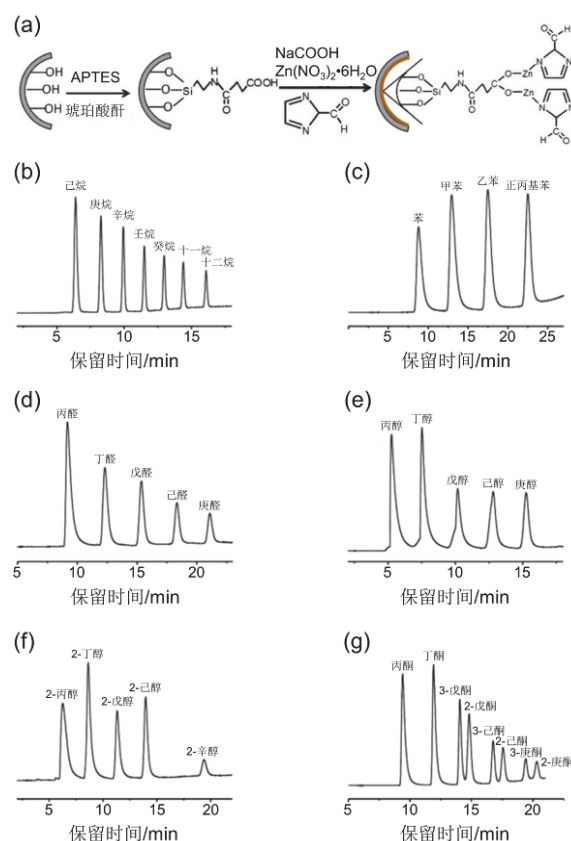


图 16 (a) 在预先修饰有羧基的毛细管内壁上涂覆 ZIF-90 的示意图。使用基于 ZIF-90 的气相毛细管色谱柱在不同条件下分离 (b) 直链烷烃、(c) 苯系物、(d) 醛类化合物、(e) 正醇类化合物、(f) 2 位是羟基的醇类化合物和 (g) 酮类化合物的结果; 改编自文献^[98]

Figure 16 (a) Schematic of ZIF-90 coating on the capillary column modified by carboxyl groups. Separation of (b) linear alkanes, (c) benzene homologues, (d) aldehydes, (e) *n*-alcohols, (f) 2-alkenols, (g) ketones on this column; adapted from the literature^[98]

除了可以完成常见化合物的分离, 使用手性 MOFs 作为固定相的气相色谱柱还可以实现在常规色谱柱上难以分辨的外消旋体的高效分离^[100-101]。2011 年, 袁黎明课题组^[102]首次报道了将具有手性 MOFs 涂层的开管柱用于高分辨率的气相色谱分离。该色谱柱以具有三维手性孔道结构的 [Cu(sala)]_n 作为固定相, 成功地实现了对包含氨基酸衍生物、香茅醛、醇类化合物和樟脑在内的 11 种外消旋体的拆分 (图 17)。通过进一步探究 MOFs 手性分离的机理, 研究人员发现 *L* 型对映体的出峰时间总是晚于 *D* 型对映体, 说明了 MOFs 的手性孔道

与 *L* 型对映体之间的相互作用力更强, 二者的匹配程度也更高。

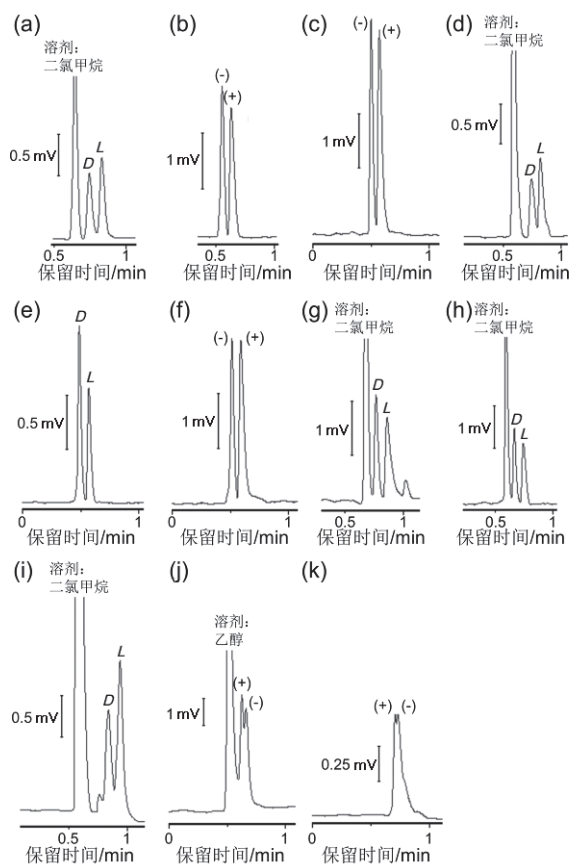


图 17 使用基于手性 MOFs $\{Cu(sala)_n\}$ 的开管柱在不同的条件下分离 (a) 异亮氨酸衍生物、(b) 香茅醛、(c) 1-苯基-1,2-乙二醇、(d) 亮氨酸衍生物、(e) 苯基丁二酸、(f) 1-苯基乙醇、(g) 缬氨酸衍生物、(h) 丙氨酸衍生物、(i) 脯氨酸衍生物、(j) 樟脑和 (k) 2-甲基-1-丁醇衍生物的结果; 改编自文献 [102]

Figure 17 Separation of (a) isoleucine derivative, (b) citronellal, (c) 1-phenyl-1,2-ethanediol, (d) leucine derivative, (e) phenyl-succinic acid, (f) 1-phenyl-ethanol, (g) valine derivative, (h) alanine derivative, (i) proline derivative, (j) camphor and (k) 2-methyl-1-butanol derivative on chiral MOFs ($\{Cu(sala)_n\}$) based open tubular column; adapted from the literature [102]

4.2 MOFs 在微型气相色谱柱中的应用

目前, 已经发表的使用 MOFs 作为微型气相色谱柱固定相的相关研究工作还不多. 2020 年, Read 等^[103]首次报道了基于 MOFs 的二维微型气相色谱 (图 18a). 他们使用层层自组装的方法分别在两个微型气相色谱柱的内部修饰了 ZIF-8 和 HKUST-1 薄膜作为固定相, 并将它们联合使用, 组成了二维色谱, 用于含有 1~4 个碳原子的轻型烷烃的分离. 由于 ZIF-8 和 HKUST-1 的极性不同, 以它们为固定相的微型气相色谱柱的分离结果具有正交性, 这种二维 μ GC 特别适用于复杂气体混合物的分析. 实验结果显示, 该器件可以在 1 min 内完成天然气组分 (包含甲烷、乙烷、丙烷和丁烷) 的完全分离, 并且分辨率足以区分出正丁烷及其同分异构体 (图 18b).

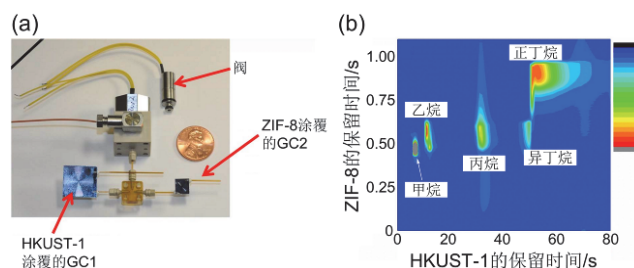


图 18 (a) 由 HKUST-1 涂覆的微型气相色谱柱和 ZIF-8 涂覆的微型气相色谱柱组成的二维 μ GC 的照片. (b) 使用该二维 μ GC 对含有 1~4 个碳原子的轻型烷烃进行分离的三维色谱图; 改编自文献 [103]

Figure 18 (a) Photograph of a μ GC $\times$ μ GC contains a HKUST-1 coated μ GC column and a ZIF-8 coated μ GC column. (b) 3D chromatogram showing the separation of light alkanes with 1~4 carbon on this μ GC $\times$ μ GC; adapted from the literature [103]

考虑到层层自组装法合成 MOFs 需要耗费较长的时间, 操作步骤也相对繁琐, 并且可以使用该方法合成的 MOFs 的种类有限. 2021 年, 郑丹课题组^[104]采用水热法合成了 ZIF-8 并使用静态涂覆的方式将其作为固定相修饰在了微型气相色谱柱的微流道内 (图 19a). 与前面 4.1 节中介绍的应用在传统气相色谱柱时的效果类似, ZIF-8 在小分子的分离过程中可以发挥“分子筛”效应, 因此特别适合于分离在常见的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、氧化铝纳米颗粒或介孔硅等气相色谱固定相中分离度较低的轻型烷烃. 实验结果显示, 这种基于 ZIF-8 的 μ GC 可以在 75 s 的时间内完成对甲烷、乙烷和丙烷的快速分离 (图 19b), 其中甲烷、乙烷之间的分离度达到了 2.23, 相比于该课题组先前报道的以介孔硅为固定相的 μ GC 提高了 99%. 此外, 测试结果的重复性良好, 证明了 ZIF-8 修饰的 μ GC 具备了作为便携式微型气相色谱系统的核心部件用于实际场景中油气分离的能力.

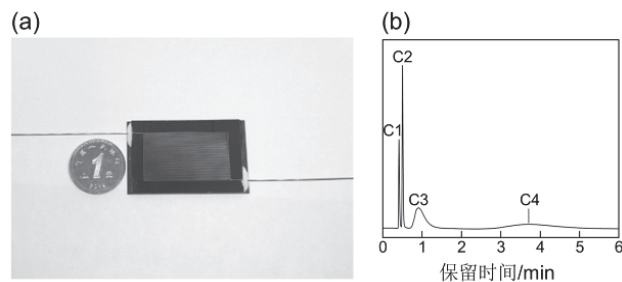


图 19 (a) 涂覆了 ZIF-8 的微型气相色谱柱的照片. (b) 使用该 μ GC 对含有 1~4 个碳原子的轻型烷烃进行分离的结果; 改编自文献 [104]

Figure 19 (a) Photograph of a ZIF-8 coated μ GC column. (b) The separation of light alkane mixtures with 1~4 carbon on this μ GC; adapted from the literature [104]

综上所述, MOFs 作为气相色谱柱的固定相用于气体的分离 (表 2), 主要通过热力学和动力学两种方式影响分离效果^[105]. 其中, 热力学对分离效果的影响主要是基于分析物与固定相之间的相互作用. 由于 MOFs 的结构多样, 并且具有高度的可调节性, 因此可以根据分

表2 MOFs在气相色谱柱中的应用

Table 2 Application of MOFs in gas chromatographic columns

MOFs 种类	预富集器类型	分析物种类	分离效果	参考文献
MOF-508	气相色谱填充柱	烷烃混合物	实现了含有 5 种直链、支链烷烃的混合物的成功分离	[93]
ZIF-8	PLOT 气相色谱柱	烷烃、烯烃混合物	实现了含有 15 种直链、支链烷烃、烯烃的汽油样品的成功分离	[95]
ZIF-90	PLOT 气相色谱柱	烷烃、苯系物、醛类、醇类和酮类化合物	分别实现了多 5 种直链烷烃、苯系物、醛类化合物、正醇类化合物、2 位是羟基的醇类化合物, 以及酮类化合物的成功分离	[99]
[{Cu(sala)} _n]	气相色谱开管柱	外消旋体	分别实现了包含氨基酸衍生物、香茅醛、醇类化合物和樟脑在内的 11 种外消旋体的成功分离	[102]
ZIF-8 和 HKUST-1	二维微型气相色谱柱	烷烃	实现了 5 种直链、支链烷烃混合物的成功分离, 并且可以区分出正丁烷及其同分异构体	[103]
ZIF-8	微型气相色谱柱	烷烃	实现了 4 种直链烷烃混合物的成功分离	[104]

析物分子的形状和尺寸选择或设计与之相匹配的 MOFs 作为固定相, 利用材料的“分子筛”效应提升对目标气体的选择性. 另一方面, 也可以利用分析物与 MOFs 中不饱和金属位点之间的相互作用, 实现对分析物中不同成分的选择性吸附. 相比于大多数多孔有机聚合物和碳材料无序的孔结构, MOFs 独有的规整的孔道结构以及不饱和的金属位点, 可以从热力学的角度优化气相色谱的分离效果, 因此 MOFs 对烷烃同系物、同分异构体等物理化学性质接近、使用常规气相色谱柱难以分离的化合物具有良好的分离效率. 而动力学对分离效果的影响, 主要体现在信号峰的峰型和色谱柱的柱效. 根据范蒂姆特方程可知:

$$H = \frac{2D_g}{\mu} + \left[\frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \times \frac{r^2}{D_g} + \frac{k}{6(1+k)^2} \times \frac{d_f^2}{D_i\beta^2} \right] \times \mu \quad (6)$$

其中, H 为理论塔板高度, D_g 为组分在气相的扩散系数, 和 D_i 为组分在固定相的扩散系数, μ 为线流速, k 为保留因子, r 为毛细管半径, d_f 为固定相厚度, β 为相比率. 由于 MOFs 具有极高的孔隙率, 因此将它们用于气相色谱柱可以有效地增大分析物在固定相中的扩散系数(D_i), 从而减小 H , 提升柱效. 另一方面, 还可以通过自下而上的层层自组装法在色谱柱的内壁上制备出厚度仅为百纳米的 MOFs 薄膜^[106], 这样可以减小固定相的厚度(d_f), 从而得到更小的 H 值及更高的柱效. 此外, 基于 MOFs 的 μ GC 的研究开展的时间较晚, 目前还处于起步阶段, 但由于 μ GC 具有体积小、生产成本不高、功耗低、易于集成、固定相用量少等许多突出优势, 这就使得二者的结合具有十分广阔的应用前景.

5 MOFs 应用于气体传感器

使用 MOFs 作为气敏材料, 可以增加气体传感器的灵敏度. 这是由于 MOFs 具有超大的比表面积和极高的孔隙率, 可以提供大量气体分子结合位点, 因此 MOFs 的修饰增大了传感器的气体吸附容量, 使其可以完成低浓度目标气体的检测^[107-108]. 另一方面, MOFs 作为气敏材料还可以提高传感器的选择性. 这种选择性的提升是

基于材料自身的三个特点^[109]: (1) MOFs 结构内的孔具有特定的尺寸, 能够选择性地吸附分子大小与之相匹配的气体, 因此可以根据目标气体的动力学半径, 调节或定制适用的 MOFs; (2) 在去除掉与 MOFs 中的金属离子配位结合的溶剂分子后, 会产生开放的金属活性位点, 这些位点可以与具有特殊官能团的气体分子相互作用, 从而实现选择性; (3) 可以通过合成后修饰的方法改变或增加 MOFs 结构中的官能团, 利用这些官能团对不同气体的亲和力的差异, 实现选择性. 此外, 气体分子在 MOFs 上吸附过程的动力学和热力学也会影响传感器的响应时间^[32], 而 MOFs 良好的稳定性则确保了气体传感器拥有较长的使用寿命, 以及测试结果具有可重复性. 近年来诞生了大量基于 MOFs 的气体传感器, 这些传感器可以感知气敏材料吸附气体分子前后光学、电学、质量等重要物理化学性质的变化, 再由相应的换能器将这些变化转换为电信号, 从而实现气体检测^[110-113].

5.1 MOFs 在光学气体传感器中的应用

目前基于 MOFs 的光学气体传感器受到了广泛的关注. 由于 MOFs 具有发达的孔结构, 而这些孔的内部存在大量的空穴, 气体吸附后会聚集在这些空穴中, 导致材料折射率大幅增加. 折射率的变化可以通过监测透射光谱中干涉峰的位移得到. 因此, 使用光干涉法测量气体分子吸附前后 MOFs 折射率的变化是一种可行的方案. 2010 年, Lu 等^[114]开发了以 ZIF-8 作为敏感膜的基于 Fabry-Pérot 干涉仪的气体传感器. 他们在硅衬底上沉积了厚度对应于光学波长的均匀的 ZIF-8 薄膜(图 20(a)), 由于玻璃与 MOFs 之间以及 MOFs 与气体之间的界面处的衍射和干涉, 样品在可视范围内呈现出明显的干涉条纹. 当 ZIF-8 薄膜暴露在乙醇或丙烷气体中时, 它的有效折射率增加, 表现为透射光谱中的干涉条纹发生红移. 在 0~100% 的浓度范围内, 传感器的响应与丙烷的浓度线性相关, 并在丙烷浓度为 100% 时达到最大值, 为 50 nm 的条纹偏移(图 20(b)); 而在相同的浓度范围内, 传感器对乙醇的响应呈非线性, 并在乙醇浓度为 40% 时达到最大值, 为 60 nm 的条纹偏移(图 20(c)). 随后, 各国研究人员相继报道了多种由不同 MOFs 和其他材料交替形成的布拉格层, 并将其用于气体传感. 可以通过监测

它们吸附气体分子前后折射率的变化完成对被测气体的识别和检测^[115-118].

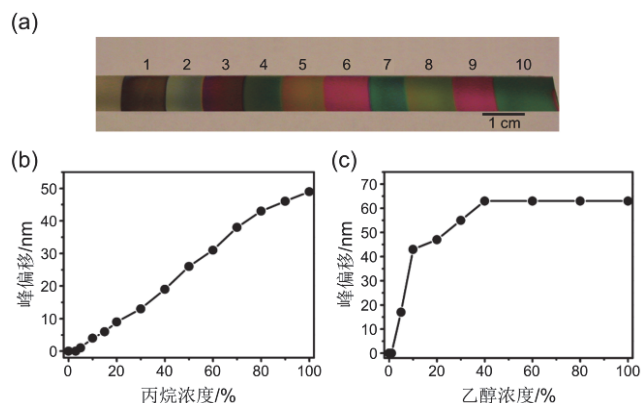


图 20 (a)生长在硅基底上的具有不同厚度的 ZIF-8 薄膜的照片. (b)透射光谱中特征峰的偏移与测试的丙烷气体浓度的关系. (c)透射光谱中特征峰的偏移与测试的乙醇气体浓度的关系; 改编自文献^[114]

Figure 20 (a) Photograph of ZIF-8 films with various thicknesses grown on silicon substrate. (b) The relationship between the shift of characteristic peak in transmission spectrum and the propane concentrations. (c) The relationship between the shift of characteristic peak in transmission spectrum and the ethanol concentrations; adapted from the literature^[114]

基于 MOFs 的表面等离子体共振 (SPR) 气体传感器的工作原理与上述的光干涉法类似, 也是通过测量气体分子吸附前后 MOFs 膜折射率的变化实现被测物的检测. 值得注意的是, MOFs 膜的厚度对 SPR 传感器的性能有着重要的影响, 如果膜过厚, 气体分子在敏感膜内扩散的动力学会限制基于表面敏感传感原理的 SPR 的响应速度. 2017 年, Vandezande 等^[119]分别在光纤表面等离子共振 (FO-SPR) 传感器上修饰了两种不同的 MOFs, ZIF-8 和 ZIF-93^[120] (图 21a), 并将它们用于醇类气体的检测. 该传感器可以成功地检测到浓度为 cm^3/m^3 级别的

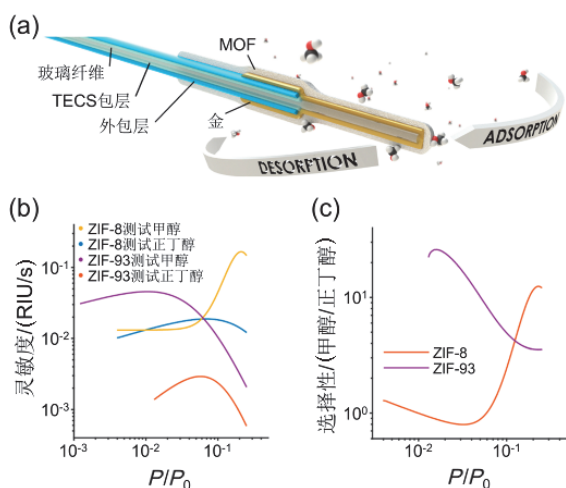


图 21 (a)基于 MOFs 的光纤表面等离子共振 (FO-SPR) 探针的示意图. (b)ZIF-8 和 ZIF-93 修饰的传感器对甲醇和正丁醇的灵敏度曲线. (c)这些传感器对甲醇和正丁醇的选择性; 改编自文献^[119]

Figure 21 (a) Schematic of a MOFs based FO-SPR probe. (b) The sensitivity curves of ZIF-8 and ZIF-93 modified sensors to methanol and *n*-butanol. (c) Selectivity of these sensors for methanol and *n*-butanol; adapted from the literature^[119]

被测物, 其中对甲醇的检测限可达 $2.5 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ (图 21b). 由于 ZIF-8 具有一定的疏水性, 而 ZIF-93 的亲水性更强, 因此修饰了这两种敏感膜的传感器对极性不同的气体分子展现出了差异极大的吸附能力 (图 21c), 这种选择性可以被进一步用于混合气体中相应组分的定性分析.

近年来, 基于光子晶体的光学传感器因体积较小 (尺寸为平方毫米级), 通用性良好, 引发了人们的极大兴趣^[121]. 光子晶体由一种具有周期性微纳结构的介电材料组成, 这种结构只允许特定波长的光在其中传播. 当处于含有被测气体的环境中时, 光子晶体中纳米图案的折射率或周期性会发生变化, 这些变化可以被光学设备检测出来. 2020 年, 马威课题组^[122]研究出了一款由 $\text{NH}_2\text{-MIL-88B}$ 和聚苯乙烯-丙烯酸 [$\text{P}(\text{St-AA})$] 组成的多层光子晶体传感器 (图 22a). 该器件综合了柔性 MOFs 可逆的“呼吸”效应和共聚物优异的刺激响应性能, 可以实现被测气体的识别. 其中, 传感器对苯、甲苯、乙苯和二甲苯的检测限分别为 1062.87 、 211.50 、 88.62 和 $42.60 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ (图 22b). 由于具有多孔结构和超薄的特性, 该传感器暴露在苯系物中 3 s 内即可到达吸附平衡, 并且在除去被测气体后可以立即恢复到初始状态. 此后, 2021 年陈云琳课题组^[123]提出了基于 ZIF-8 和石墨烯量子点的三维光子晶体传感器 (ZIF-8@GQDs). 其中, 具有较大比表面积和多孔结构的 ZIF-8 保证了传感器的响应和恢复性能, 而 GQDs 结构中的六原子环与被测物苯之间会发生 $\pi\text{-}\pi$ 堆积相互作用, 能够提高传感器对苯蒸汽的选择性. 二者的结合使基于 ZIF-8@GQDs 的气体传感器具备了 1 s 和 7 s 的响应、恢复时间, 并且对苯的检测极限可达 $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$. 此外, 该传感器还具有良好的可靠性、优异的热稳定性和长期存储稳定性, 因此在苯蒸汽的实际检测中展现出了巨大的应用潜力.

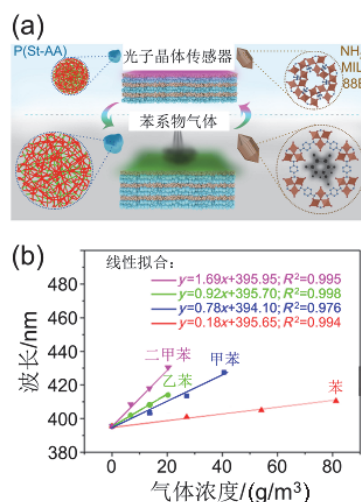


图 22 (a)基于 $\text{NH}_2\text{-MIL-88B/P}(\text{St-AA})$ 的光子晶体传感器对苯系物检测过程的示意图. (b)传感器波长的变化与测试的苯系物浓度的关系; 改编自文献^[122]

Figure 22 (a) Schematic of BTEX vapors detections by a $\text{NH}_2\text{-MIL-88B/P}(\text{St-AA})$ based photonic crystal sensor. (b) The relationship between the wavelength changes of this sensor and the concentrations of BTEX vapors; adapted from the literature^[122]

5.2 MOFs 在电学气体传感器中的应用

基于 MOFs 的电学气体传感器的研究开展的相对较晚,这是由于有机配体的绝缘性质导致了大多数 MOFs 的电学性能很差,传统意义上认为 MOFs 是不良导体.另一方面,常规的 MOFs 的合成过程无法与电子器件的制造工艺兼容,而粉末状的 MOFs 也很难在传感器的表面形成大规模均一稳定的敏感膜,这些因素极大地限制了 MOFs 在电学气体传感器中的应用^[59]. 研究人员另辟蹊径,将 MOFs 与电学性能良好的气敏材料结合使用,将前者修饰在后者的外表面,形成类似预富集的效果,以发挥 MOFs 比表面积大、气体吸附能力强的优势,从而实现原有电学传感器灵敏度和选择性的提升. 2016 年,徐刚课题组^[124]开发出了以外层包裹 ZIF-CoZn 的氧化锌(ZnO)纳米线为敏感材料的电阻式气体传感器,并将其用于丙酮气体的选择性检测(图 23a). 由于自身的疏水性, ZIF-CoZn 膜可以作为水分子的过滤层,使传感器在工作时免于受到环境中湿度的干扰. 而 ZIF-CoZn 中的锌离子和钴离子则可以作为氧分子解离和活化的催化剂,显著提高氧化锌纳米线对丙酮的灵敏度. 修饰 MOFs 后,传感器的响应值增大了约 20 倍,检测限降低了 2 个数量级,响应时间和恢复时间分别加快了 48% 和 470%, 工作温度也下降了约 125 °C, 性能得到了全方位的提升(图 23b 和 23c).

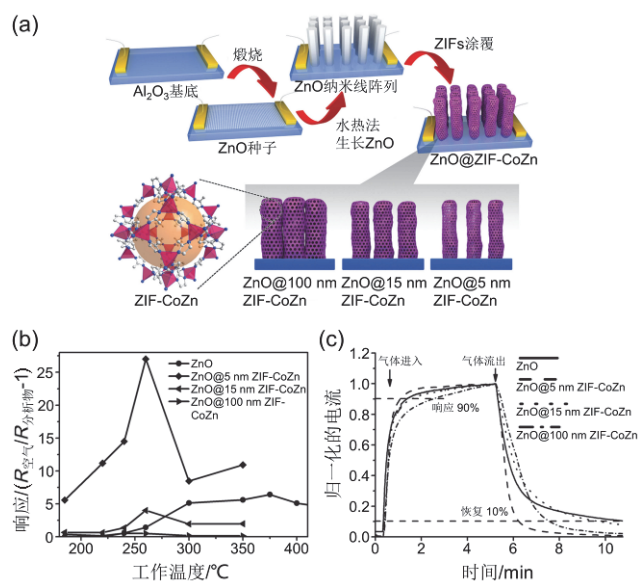


图 23 (a) 以 ZnO@ZIF-CoZn 为敏感材料的电阻式气体传感器制备过程的示意图. (b) 这些传感器对 10 cm³/m³ 的丙酮气体的响应和工作温度的关系. (c) 这些传感器在 260 °C 下对 100 cm³/m³ 的丙酮气体的响应-恢复曲线; 改编自文献^[124]

Figure 23 (a) Schematic of the preparation process of resistance gas sensors with ZnO@ZIF-CoZn as sensitive materials. (b) The relationship between the responses of these sensors to acetone and their operating temperature. (c) The response-recovery curves of these sensors to 100 cm³/m³ acetone at 260 °C; adapted from the literature^[124]

通过在 MOFs 中掺杂其他类型的功能材料从而改善它们的电学性质也是一种行之有效的解决方法. 2016

年, Le Ouay 等^[125]通过在 MIL-101(Cr) 的孔内合成导电聚合物聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT), 制备出了兼具 MOFs 多孔性以及 PEDOT 导电能力的新型复合材料(图 24a). 通过对 MIL-101(Cr) 主体框架中 3,4-乙炔二氧噻吩单体(EDOT) 的量进行进一步的调控, 得到的复合材料的比表面积和导电性分别为 803 m²/g 和 1.1 × 10³ S/cm. 这种高度纳米化的 MOFs/导电聚合物复合材料特别适合于体积较小的气体分子的检测. 因此, 研究人员使用它们作为敏感材料制备了电阻式的二氧化氮气体传感器. 该传感器对低浓度的被测气体的响应时间仅为 30 s (图 24b), 检测极限(LOD)可达 60 × 10⁻³ cm³/m³, 线性检测范围为 0~10 cm³/m³ (图 24c), 这些传感性能已经到达或接近经过 p-n 节调制的 PEDOT 气体传感器.

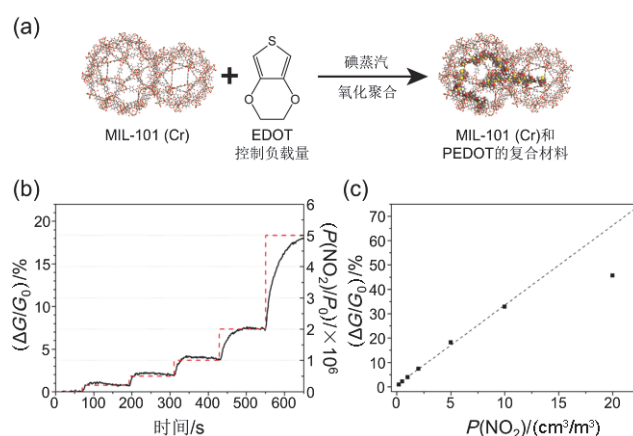


图 24 (a) MIL-101(Cr) 和 PEDOT 复合材料制备过程的示意图. (b) 基于该材料的电阻式气体传感器对二氧化氮气体的实时响应. (c) 该传感器的响应与二氧化氮气体浓度的关系; 改编自文献^[125]

Figure 24 (a) Schematic of preparation process of MIL-101(Cr) and PEDOT composites. (b) The real-time response of resistance gas sensor based on this composite material to nitrogen dioxide. (c) The relationship between the response of this sensor and nitrogen dioxide concentrations; adapted from the literature^[125]

还有一些课题组致力于导电 MOFs 的开发, 研究人员陆续报道了一些具有良好导电性或电荷迁移率的多孔 MOFs 并成功地将其与功能器件集成到了一起^[126-128]. 2015 年, Campbell 等^[129]合成了一种新型的二维导电 MOFs, Cu₃(HITP)₂ (HITP: 2,3,6,7,10,11-六氨基苯并菲), 导电率可达 0.2 S/cm (图 25a). 他们采用简单的滴涂的方法将 Cu₃(HITP)₂ 修饰在了叉指电极的表面, 完成了电阻式气体传感器的制备(图 25b). 该传感器对氨气有着很好的灵敏度, 实验中可以检测到浓度为 0.5 cm³/m³ 的氨气(图 25c), 线性检测范围为 0.5~10 cm³/m³ (图 25d), 并且测试结果几乎不会受到湿度的干扰. 进一步的研究发现, MOFs 中的铜离子位点在氨气的传感过程中起到了至关重要的作用, 这一结论为后续针对不同类型的目标气体设计适合的新型导电 MOFs 敏感材料奠定了基础. 在此基础上, 2021 年, 徐刚课题组^[130]提出了一种新型的双配体设计策略, 通过使用两种具有不同基团的氧化还原活性配体 HITP 和 HHTP (HHTP: 2,3,6,7,10,11-六

羟基苯并菲)来调节以导电 MOFs 作为敏感膜的电阻式传感器的性能. 他们发现, 通过优化 HITP 的掺杂量, 可以很好地控制传感器对苯和氨气的灵敏度和选择性. 这是由于 HITP 的掺杂会引入结构缺陷, 进而影响到传感器对苯和氨气的相对选择性. 此外, 适当的掺杂还可以增强传感器的响应和恢复性能.

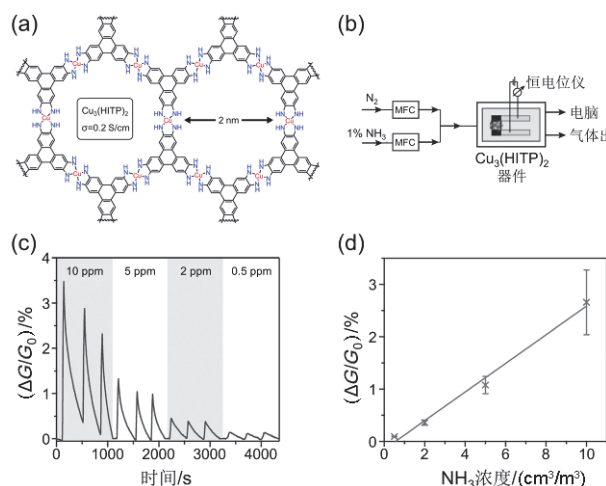


图 25 (a) $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 结构的示意图. (b) 以 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 为敏感材料的电阻式气体传感器以及实验中使用的测试系统的示意图. (c) 该传感器对氨气的实时响应. (d) 该传感器的响应与氨气浓度的关系; 改编自文献[129]

Figure 25 (a) Schematic of $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ structure. (b) Schematic of resistance gas sensor with $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ as sensitive materials and the experimental setup used in this work. (c) The real-time response of this sensor to ammonia. (d) The relationship between the sensor response and ammonia concentrations; adapted from the literature [129]

5.3 MOFs 在质量型气体传感器中的应用

质量型气体传感器可以检测到涂覆在器件表面的敏感膜吸附气体后产生的微小的质量变化, 因此它们对被测气体响应的大小取决于传感区域积聚的气体分子的量^[131]. 将多孔的 MOFs 作为敏感材料修饰在质量型传感器的表面, 可以显著地增加器件的表体比, 有助于更多气体分子的吸附, 进而增大传感器的响应. 另一方面, 由于 MOFs 在结构和功能上具有高度的可设计性和可调节性, 可以通过选择不同类型的金属离子和有机配体对材料的孔径大小及孔内化学环境进行调控, 从而使传感器具备对特殊气体的选择性. 2016 年, 李欣欣课题组^[132]报道了涂覆有 MOFs 的微型悬臂梁气体传感器对邻二甲苯的检测结果(图 26a). 通过比较表面沉积了 4 种不同 MOFs (ZIF-8、HKUST-1、MOF-5 和 MOF-177) 的传感器对同一浓度被测气体的响应, 研究人员发现 HKUST-1 对邻二甲苯的吸附效果最好, 他们把这归因于 HKUST-1 结构中铜离子适中的路易斯酸性, 以及有机配体结构中苯环与邻二甲苯的“相似相溶”效应, 并且使用原位漫反射红外傅里叶变换光谱验证了 HKUST-1 与邻二甲苯的吸附机理. 实验结果显示, HKUST-1 修饰后的传感器对邻二甲苯的检测极限可达 400×10^{-3}

cm^3/m^3 (图 26b), 低于人类的嗅觉阈值 $470 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$, 并且传感器的稳定性良好, 放置两个月后测试结果基本没有变化. 此外, 由于敏感材料的存在, 微型悬臂梁对苯系物的响应明显高于其他类型的挥发性有机化合物(VOCs), 其中对邻二甲苯的响应值最大, 展现出了一定的气体选择性(图 26c). 随后, 在 2019 年同一课题组^[133]的研究人员采用溶剂热法在微型悬臂梁的表面直接生长了 UiO-66, 并将其用于有机磷毒性气体的检测. 修饰后的传感器对甲基磷酸二甲酯(DMMP)气体具有很好的特异性和灵敏度, 检测限低至 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$. 由此可见, 针对特定的目标气体, 选择合适的 MOFs 作为敏感材料, 可以有效地提升传感器的检测能力, 而 MOFs 种类的多样性则为研究人员提供了丰富的选择空间.

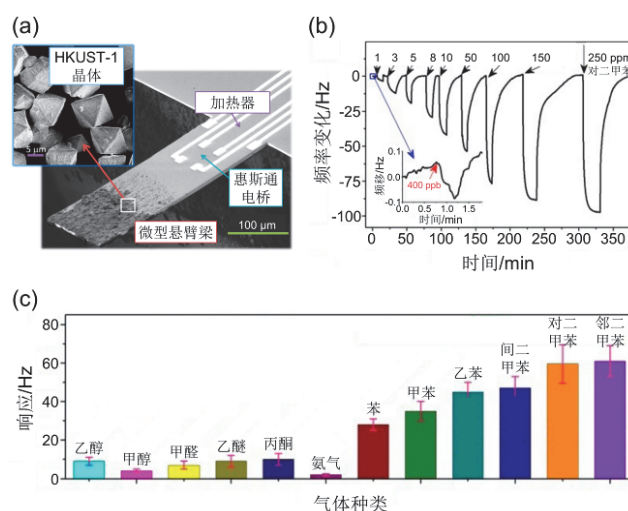


图 26 (a) 修饰了 HKUST-1 的微型悬臂梁传感器的 SEM 图片. (b) 该传感器对邻二甲苯的实时响应. (c) 该传感器对浓度为 $50 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的 12 种气体的选择性; 改编自文献[132]

Figure 26 (a) SEM image of the HKUST-1 modified microcantilever gas sensor. (b) The real-time response of this sensor to *p*-xylene. (c) The selectivity of this sensor for 12 vapors with a concentration of $50 \text{ cm}^3/\text{m}^3$; adapted from the literature [132]

声表面波(SAW)器件是目前研究的最多的质量型气体传感器, 它可以在室温下工作、灵敏度高, 被广泛应用于多种不同类型的气体检测中^[134-135]. 在 2018 年, Devkota 等^[136]测试了表面修饰了 ZIF-8 的 SAW (图 27a) 在环境条件下对二氧化碳和甲烷的响应. 实验结果显示, ZIF-8 对二氧化碳的吸附能力更强(图 27b), 这是由于二氧化碳分子具有较高的吸附电势和相对更大的分子量. 相比于修饰了相同厚度 ZIF-8 薄膜的石英晶体微天平(QCM), SAW 传感器对两种被测气体均展现出了更好的灵敏度, 并且随着敏感膜厚度的增加, 可以用于吸附气体分子的孔隙数量变多, 传感器的响应也随之增大. 最后, 研究人员还测试了 ZIF-8 修饰的 SAW 器件在无线工作模式下对二氧化碳的检测能力, 证明了该传感器具备了对目标气体进行远程监测的潜力.

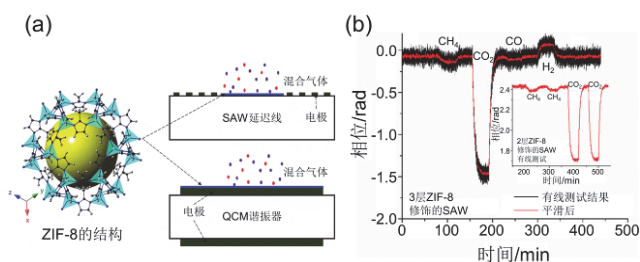


图 27 (a) ZIF-8 的结构以及它作为气敏材料应用在 SAW 和 QCM 上的示意图. (b) 3 层 ZIF-8 修饰 SAW 传感器在有线工作模式下对 4 种气体的实时响应; 改编自文献[136]

Figure 27 (a) Schematic of ZIF-8 structure and it applied as sensitive materials to surface acoustic wave (SAW) and quartz crystal microbalance (QCM) transducers. (b) The real-time phase of a 3-cycle ZIF-8 film coated SAW sensor measured in wired mode upon exposure to 4 kinds of gases; adapted from the literature [136]

随着 MEMS 技术的不断发展, 出现了体积更小、灵敏度更高、可以与传统的互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺兼容的薄膜体声波谐振器 (FBAR) (图 28a)^[137]. 作为一种新兴的质量型气体传感器, FBAR 有着比 SAW 更高的固有谐振频率^[138], 可以检测到更加微小的质量变化. 因此, 近些年来, 出现了许多将 FBAR 成功应用于气体传感领域的研究工作^[139-142]. 2020 年, 段学欣课题组^[143]基于层层自组装的方法在谐振频率为 2.4 GHz 的 FBAR 气体传感器的表面修饰了 HKUST-1 薄膜, 并且针对 HKUST-1 存在的对水敏感、易发生潮解的问题, 采用气相沉积 PDMS 和自组装单分子膜 (SAM) 的方式对修饰在器件上的 HKUST-1 薄膜进行了原位的表面改性. 经过表面改性处理后的 HKUST-1 在保留了自身气体吸附能力的同时, 对水的稳定性大大提升. 实验结果显示, 修饰了这些敏感膜的 FBAR 气体传感器对水蒸气和包括甲醇、乙醇、正丙醇、环己烷、正己烷和正庚烷在内的 6 种常见的 VOCs 的检测极限可达几个 cm^3/m^3 , 线性检测范围为 $(20 \sim 100) \text{ cm}^3/\text{m}^3$ (图 28b、28c 和 28d). 相比于有机聚合物或超分子修饰的同类型传感器, MOFs 的修饰使得器件的灵敏度得到了大幅度的提升. 此外, 该传感器的稳定性良好, 即使在空气中放置 3 周的时间也可以保持气体检测能力不变, 表面改性解决了 HKUST-1 薄膜由于自身稳定性较差很难在实际环境中应用的问题. 通过对被测气体在这些基于 MOFs 的敏感膜上的吸附过程进行进一步分析, 研究人员发现内部的 HKUST-1 薄膜及外层的 PDMS、SAM 都会对气体分子在敏感膜上的吸附动力学过程产生影响, 其中 HKUST-1 发挥着主要作用.

5.4 MOFs 在电子鼻(气体传感器阵列)中的应用

面对实际应用中复杂的气体成分, 单一的气体传感器往往无法满足需求. 除了继续提升单个器件的灵敏度和选择性外, 将它们组成传感器阵列也是一种值得考虑的方案. 这些具有交叉敏感性的传感器与后续的模式识别算法结合, 共同构成了电子鼻(e-nose)的概念^[5,144]. 将

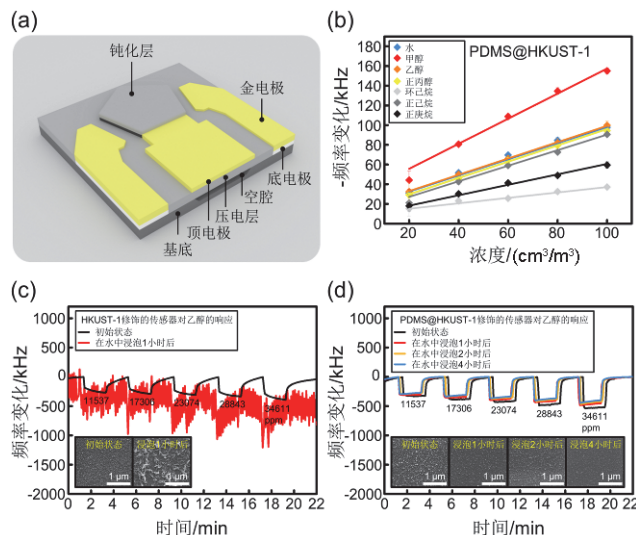


图 28 (a) 薄膜体声波谐振器 (FBAR) 的示意图. (b) 修饰了 PDMS@HKUST-1 的 FBAR 传感器对 6 种 VOCs 和水蒸气的响应与气体浓度的关系. (c) 修饰了 HKUST-1 的传感器和 (d) 修饰了 PDMS@HKUST-1 的传感器在水中浸泡前后对乙醇气体响应的变化; 改编自文献[143]

Figure 28 (a) Schematic of the film bulk acoustic resonator (FBAR). (b) The relationship between the responses of PDMS@HKUST-1 modified FBAR sensor and the concentrations of 6 VOCs and water vapor. The responses of (c) HKUST-1 modified sensor and (d) PDMS@HKUST-1 modified sensor to ethanol before and after water treatment; adapted from the literature [143]

修饰了不同 MOFs 的气体传感器组成阵列, 利用电子鼻的工作原理, 可以实现多种气体的识别和区分. 2015 年, Campbell 等^[145]在他们之前研究的二维导电 MOFs 的基础上开发了基于 3 种导电的二维 MOFs, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 、 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的电阻式气体传感器阵列(图 29a). 这些 MOFs 的结构相似, 但是由于构成它们的金属离子和有机配体的差异导致了这些材料具有不同的气体吸附性能, 因此以它们为敏感材料的传感器对具有不同官能团的被测气体会产生不同的响应. 将该传感器阵列与主成分分析(PCA)算法结合, 可以成功地将 16 种 VOCs 按官能团归为醇类、酮/醚类、胺类、芳香烃类和脂肪族类等五类(图 29b); 而使用线性判别分析(LDA)对

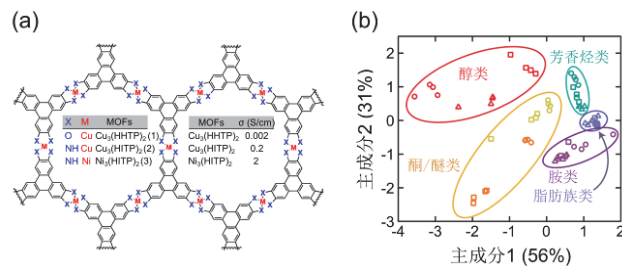


图 29 (a) $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 、 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 和 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 结构的示意图. (b) 将这 3 种 MOFs 修饰的传感器阵列与主成分分析(PCA)算法结合, 对 5 类不同 VOCs 进行区分的结果; 改编自文献[145]

Figure 29 (a) Schematic of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$, $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ and $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ structures. (b) Distinguishing result of 5 types of VOCs by the three MOFs modified sensor array combined with principal component analysis (PCA) algorithm; Adapted from the literature [145]

响应结果进行处理,可以发现,传感器阵列的分类准确率高达 92%。研究人员对二维 MOFs 的气体传感机理进行了进一步的研究,他们发现气体分子与 MOFs 中金属离子位点之间发生的电荷转移是导致材料与气体接触后电学性质发生变化的主要因素,而 MOFs 中有机配体与气体分子之间的氢键作用也会产生一定的贡献。

灵敏度高、适用范围广,并且能够在表面进行多种气敏材料涂覆的 QCM 也被证明是可用于组成电子鼻的理想候选传感器之一^[146]。2021 年,Okur 等^[147]报道了 1 种由 6 个 QCM 传感器组成的具有对映异构体选择性的电子鼻(图 30a),这些 QCM 的表面分别涂覆了 3 种手性 MOFs 和另外 3 种非手性 MOFs 膜。实验结果显示,修饰了手性 MOFs 膜的传感器对手性气味分子的两个对映异构体显示出不同的响应,而非手性 MOFs 膜修饰的传感器对这两个异构体的响应值基本相同。将该传感器阵列与机器学习算法(kNN)结合,可以实现对 5 对手性气味分子的选择性检测和鉴别。实验结果显示,10 个化合物全部被成功的识别和区分,平均准确率高达 96% (图 30b)。

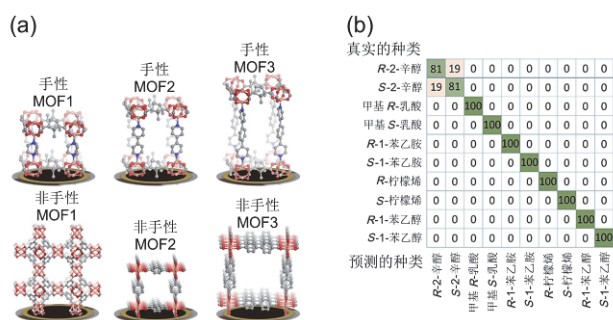


图 30 (a)由 3 种手性 MOFs 和 3 种非手性 MOFs 膜修饰的 6 个 QCM 传感器组成的电子鼻的示意图。(b)使用该电子鼻结合 kNN 算法对 5 对手性气味分子的识别结果;改编自文献^[147]
Figure 30 (a) Schematic of an e-nose composed of 6 QCM sensors modified by 3 chiral MOFs and 3 achiral MOFs membranes. (b) Recognition results of 5 pairs of chiral odor molecules by this e-nose combined with k-nearest-neighbor (kNN) algorithm; adapted from the literature^[147]

综上所述,MOFs 独有的多孔结构,使其具有超大的比表面积以及数量众多的可供气体分子吸附的活性位点,因此它们特别适合作为气体传感器中的气敏材料(表 3)。对气体传感器而言,值得关注的关键参数包括:灵敏度、选择性、响应时间以及测试结果的稳定性和重复性。其中,MOFs 的修饰可以显著提升传感器的灵敏度,这主要依赖于被测气体与 MOFs 之间良好的结合能力,以及材料极强的气体吸附容量。另一方面,MOFs 结构中的孔与气体分子大小、形状之间的匹配程度,结构中不饱和金属位点以及官能团与气体分子之间的相互作用导致了 MOFs 可以选择性地吸附特定的气体,因此,可以根据目标气体选择合适的 MOFs,从而提升气体传感器的选择性。此外,基于 MOFs 的气体传感器的响应时间和测试结果的稳定性、重复性也取决于 MOFs 中的

吸附位点与气体分子之间的相互作用。一般认为,MOFs 超大的表面积比有助于缩短传感器的响应时间,而大部分 MOFs 良好的稳定性则确保了传感器的可靠性。值得注意的是,柔性 MOFs 在近年来受到了广泛的关注,这是由于它们具备了常见的刚性 MOFs 没有的独特性质^[53]。例如,当被测气体在柔性 MOFs 中累积吸附到特殊压力点后,会出现“开门”(gate opening)现象,此时 MOFs 中的骨架结构被撑开,气体吸附量急剧增加^[148-149]。ZIFs 是一类典型的具有“开门”效应的 MOFs 材料^[150]。研究人员发现产生“开门”现象的阈值压力往往与气体分子的种类相关^[151],每种气体都有特定的阈值压力,低于这个压力时,气体分子几乎不能被吸附。当使用柔性 MOFs 作为气敏材料时,由于材料对不同气体的阈值压力不同,造成了特有的气体选择性,这就使得它们特别适合作为气敏材料用于气体传感器。此外,温度和材料晶体的尺寸也会对柔性 MOFs 的“开门”效应产生影响^[152],因此也可以通过改变温度来调节柔性 MOFs 的气体选择性。然而,通过“开门”效应准确地控制气体分子在柔性 MOFs 上的吸附行为还面临着挑战,并且柔性 MOFs 在不同类型的气体传感器上的修饰方法也有待进一步的探索。

6 总结与展望

本文总结了将 MOFs 用于气体分离和检测的最新研究成果。相比于可作为气体富集材料、气相色谱柱固定相以及气敏材料的传统多孔材料,MOFs 具有结构比表面积大、孔隙率高、孔径大小可调、结构组成丰富灵活、可以进行前期设计和合成后修饰等突出优势,这些特点使 MOFs 在气体分离和检测领域展现出巨大的应用潜力,可以很好地完成低浓度目标气体的有效富集、复杂气体混合物的成功分离,以及痕量被测气体的可靠检测,从而提升整个分析系统的分离和检测能力。特别是在现阶段,由于设备便携性的需求,气体预富集模块、分离模块和传感模块的尺寸逐渐微型化,这就使得这些器件自身的表体比严重不足,无法与目标气体分子进行充分的接触。而将能够提供大量气体分子结合位点的 MOFs 修饰在这些微型固态器件的表面可以很好地解决这一问题,通过增大器件的比表面积,实现固气界面处单位面积气体吸附容量的提升,从而为气体检测模块的微型化以及整体检测系统的小型化奠定了良好的基础。目前,相较于活性炭、沸石等成熟的商品化吸附材料,MOFs 在气体分离和检测中的应用仍然具有很大的发展空间,值得进一步的探索。尽管使用 MOFs 作为气体吸附材料、固定相和气敏材料的研究已经取得了诸多进展,并且仍然处于快速发展阶段,但该研究方向还面临着一些挑战:(1)迄今为止,大量 MOFs 被研究人员合成并报道,而只有 HKUST-1、ZIF-8、UiO-66 等少数经典 MOFs 被用作富集材料,仅占了已知 MOFs 结构中很小的一

表3 MOFs 在气体传感器中的应用

Table 3 Application of MOFs in gas sensors

MOFs 种类	传感器类型	被测气体	测试结果	参考文献
ZIF-8	Fabry-Pérot 干涉仪(光学)	乙醇、丙烷	乙醇和丙烷浓度分别为 40% 和 100% 时传感器的响应最大	[114]
ZIF-8、ZIF-93	FO-SPR 传感器(光学)	甲醇、正丁醇	成功检测到浓度为 cm^3/m^3 的被测气体, 其中 ZIF-8、ZIF-93 修饰的传感器分别适用于极性小和极性大的气体	[120]
NH ₂ -MIL-88B 和 P(St-AA) 复合材料	多层光子晶体传感器(光学)	苯系物	对苯、甲苯、乙苯和二甲苯的检测限分别为 1062.87、211.50、88.62 和 $42.60 \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[122]
ZIF-8 和 GQDs 复合材料	三维光子晶体传感器(光学)	苯	对苯的检测限为 $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[123]
ZIF-CoZn 和 ZnO 复合材料	电阻式传感器(电学)	丙酮	ZIF-CoZn 修饰后的传感器的响应值增大了约 20 倍, 检测限降低了 2 个数量级	[124]
MIL-101(Cr) 和 PEDOT 复合材料	电阻式传感器(电学)	二氧化氮	对二氧化氮的检测限为 $60 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$, 线性检测范围为 $0 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[125]
Cu ₃ (HITP) ₂	电阻式传感器(电学)	氨气	对氨气的检测限为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{m}^3$, 线性检测范围为 $0.5 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[129]
HKUST-1	微型悬臂梁传感器(质量型)	邻二甲苯	对邻二甲苯的检测限为 $400 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[132]
UiO-66	微型悬臂梁传感器(质量型)	甲基磷酸二甲酯	对甲基磷酸二甲酯的检测限为 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[133]
ZIF-8	SAW 传感器(质量型)	二氧化碳	相比于甲烷、一氧化碳和氢气, ZIF-8 修饰后的传感器对二氧化碳的响应更大, 并且该传感器可以在无线工作模式下实现对二氧化碳的检测	[136]
HKUST-1 和 PDMS 复合材料	FBAR 传感器(质量型)	水蒸气和 6 种常见的 VOCs	对水蒸气和甲醇、乙醇、正丙醇、环己烷、正己烷和正庚烷等 6 种 VOCs 的检测限为几个 cm^3/m^3 , 线性检测范围为 $(20 \sim 100) \text{ cm}^3/\text{m}^3$	[143]
3 种导电的二维 MOFs	电阻式传感器阵列(e-nose)	16 种 VOCs	与主 PCA 算法结合, 可以成功地将 16 种 VOCs 归为醇类、酮/醚类、胺类、芳香烃类和脂肪族类等 5 类; 与 LDA 算法结合可以实现 92% 的分类准确率	[145]
3 种非手性 MOFs 和 3 种手性 MOFs	QCM 传感器阵列(e-nose)	5 对手性气味分子	成功地实现对 5 对手性气味分子的选择性检测和鉴别, 平均准确率为 96%	[147]

部分, 因此, 大量具有优良结构和气体吸附性能的 MOFs 在气体富集中的应用仍然有待深入的研究. (2) MOFs 作为气相色谱柱的固定相对手性化合物分离机理的研究还不够充分. 目前已有的研究表明, MOFs 对外消旋体的分离效果受到包括分析物与 MOFs 中手性位点之间的相互作用在内的多种因素的影响. 在后续的研究中需要找到与实验结果匹配的理论模型, 从而为针对特殊的气体混合物开发新型 MOFs 固定相提供指导方向. (3) 大多数文献中报道的合成出的 MOFs 为固体粉末, 而这些粉末状的材料很难在气体传感器的表面形成均一稳定的敏感膜, 进而影响传感器的性能. 这就需要开发出简单有效的方法将它们修饰在传感器的表面, 其中, 关于 MOFs 在具有高灵敏度的微型气体传感器上的修饰方法的研究值得特别关注. (4) 一些 MOFs 虽然具有很强的气体吸附能力, 但是由于组成它们的金属离子和有机配体之间的化学键较弱, 导致了这类材料在空气或溶剂中的稳定性较差, 很难被用于实际的检测工作中, 这就需要通过 MOFs 进行改性、修饰处理, 以提升材料的稳定性和实用性, 使其可以走出实验室, 更好地应用在实际环境中. (5) 目前 MOFs 较高的合成成本和相对较低的产率是将它们推向实际应用过程中亟待解决的问题, 这就需要通过筛选出更加廉价的金属盐和有机配体, 以降低原料的成本, 并通过优化反应条件提高 MOFs

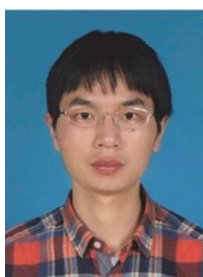
的产率. 此外, 将 MOFs 与微型化的气体检测模块结合也可以减少材料的用量, 在一定程度上降低成本.

MOFs 在气体富集、分离和检测过程中发挥的作用不尽相同, 因此在未来的发展中, 研究人员需要针对材料在气体预富集器、气相色谱柱和气体传感器中的应用需求开发具有相应性能的 MOFs. 对于气体预富集器而言, 需要设计出比表面积更大、吸附能力更强的 MOFs 材料, 这样可以确保在短时间内收集到足够多的被测气体, 从而得到理想的富集效率. 对气相色谱柱而言, 由于 MOFs 中大量存在的孔结构是实现混合物分离的基础, 这就需要针对分析物各种成分的差异, 开发孔径大小合适的 MOFs 作为固定相, 同时还要考虑气体分子在材料中的扩散和传质速率, 以保证整体柱效. 对气体传感器而言, 要兼顾 MOFs 的气体吸附能力和选择性, 通过金属离子和有机配体的选择以及在材料中引入多样化的官能团, 设计出对目标气体亲和力强、选择性良好的 MOFs 材料. 总体来说, 经过 20 年的发展, 已经出现了大量可供气体分离和检测领域的研究人员选择的 MOFs 材料, 它们中的一些也已经展现出了极佳的气体吸附能力和选择性, 并且仍然存在着广阔的发展空间. 未来应该针对目标气体理性设计新型 MOFs 材料, 并深入研究相关的吸附理论, 从而推动这一研究方向不断向前发展.

作者简介



闫续, 博士在读, 2013 年本科毕业于南开大学, 2016 年硕士毕业于南开大学, 目前在天津大学精仪学院微机电系统(MEMS)实验室开展研究工作, 研究方向是微型气体传感器的开发以及金属有机框架材料在气体检测中的应用。



屈贺, 博士, 2004 年本科毕业于湖南大学, 2007 年硕士毕业于湖南大学, 2011 年博士毕业于新加坡国立大学. 2014 年加入天津大学 MEMS 实验室开展研究工作, 研究方向是用于气体传感器的敏感材料的开发以及气体检测设备的小型化。



常辉, 博士, 2013 年本科毕业于天津大学, 2018 年博士毕业于天津大学. 2018 年加入天津大学 MEMS 实验室开展研究工作, 研究方向是薄膜体声波谐振器(FBAR)化学传感器和微纳器件的化学功能化修饰。



段学欣, 天津大学教授, 博士生导师, 2001 年本科毕业于南开大学, 2004 年硕士毕业于南开大学, 2010 年博士毕业于荷兰特温特大学. 2013 年加入天津大学 MEMS 实验室开展研究工作, 研究方向是 MEMS/NEMS 器件的开发、微系统和微流体以及它们在化学、生物学、医学和环境科学中的应用。

References

- [1] Bushdid, C.; Magnasco, M. O.; Vosshall, L. B.; Keller, A. *Science* **2014**, *343*, 1370.
- [2] Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. *Sensors* **2012**, *12*, 9635.
- [3] Spinelle, L.; Gerboles, M.; Kok, G.; Persijn, S.; Sauerwald, T. *Sensors* **2017**, *17*, 1520.
- [4] Regmi, B. P.; Agah, M. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 13133.
- [5] Hu, W.; Wan, L.; Jian, Y.; Ren, C.; Jin, K.; Su, X.; Bai, X.; Haick, H.; Yao, M.; Wu, W. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1800488.
- [6] Voiculescu, I.; Zaghloul, M.; Narasimhan, N. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 327.
- [7] Lahlou, H.; Vilanova, X.; Correig, X. *Sens. Actuators, B* **2013**, *176*, 198.
- [8] Gillanders, R. N.; Glackin, J. M. E.; Filipi, J.; Kezic, N.; Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. *Sci. Total Environ.* **2019**, *658*, 650.
- [9] Radadia, A. D.; Masel, R. I.; Shannon, M. A.; Jerrell, J. P. Cadwalader, K. R. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4087.
- [10] Zareian-Jahromi, M. A.; Agah, M. *J. Microelectromech. Syst.* **2010**, *19*, 294.
- [11] Serrano, G.; Paul, D.; Kim, S.-J.; Kurabayashi, K.; Zellers, E. T. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 6973.
- [12] Whiting, J. J.; Myers, E.; Manginell, R. P.; Moorman, M. W.; Anderson, J.; Fix, C. S.; Washburn, C.; Staton, A.; Porter, D.; Graf, D.; Wheeler, D. R.; Howell, S.; Richards, J.; Monteith, H.; Achyuthan, K. E.; Roukes, M.; Simonson, R. *J. Lab Chip* **2019**, *19*, 1633.
- [13] Rydosz, A. *Sensors* **2018**, *18*, 2298.
- [14] Alrammouz, R.; Podlecki, J.; Abboud, P.; Sorli, B.; Habchi, R. *Sens. Actuators, A* **2018**, *284*, 209.
- [15] Hunter, G. W.; Akbar, S.; Bhansali, S.; Daniele, M.; Erb, P. D.; Johnson, K.; Liu, C.-C.; Miller, D.; Oralkan, O.; Hesketh, P. J.; Manickam, P.; Vander Wal, R. L. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 037570.
- [16] Wei-Cheng, T.; Pang, S. W.; Chia-Jung, L.; Zellers, E. T. *J. Microelectromech. Syst.* **2003**, *12*, 264.
- [17] Alfeeli, B.; Cho, D.; Ashraf-Khorassani, M.; Taylor, L. T.; Agah, M. *Sens. Actuators, B* **2008**, *133*, 24.
- [18] Manginell, R. P.; Adkins, D. R.; Moorman, M. W.; Hadizadeh, R.; Copic, D.; Porter, D. A.; Anderson, J. M.; Hietala, V. M.; Bryan, J. R.; Wheeler, D. R.; Pfeifer, K. B.; Rumpf, A. *J. Microelectromech. Syst.* **2008**, *17*, 1396.
- [19] Ali, S.; Ashraf-Khorassani, M.; Taylor, L.; T. Agah, M. *Sens. Actuators, B* **2009**, *141*, 309.
- [20] Collin, W. R.; Bondy, A.; Paul, D.; Kurabayashi, K.; Zellers, E. T. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 1630.
- [21] Collin, W. R.; Nuñovero, N.; Paul, D.; Kurabayashi, K.; Zellers, E. T. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1444*, 114.
- [22] Qu, H.; Duan, X. *Sci. China Mater.* **2019**, *62*, 611.
- [23] Ollé, E. P.; Farré-Lladós, J.; Casals-Terré, J. *Sensors* **2020**, *20*, 5478.
- [24] Lu, C.-J.; Steinecker, W. H.; Tian, W.-C.; Oborny, M. C.; Nichols, J. M.; Agah, M.; Potkay, J. A.; Chan, H. K. L.; Driscoll, J.; Sacks, R. D.; Wise, K. D.; Pang, S. W.; Zellers, E. T. *Lab Chip* **2005**, *5*, 1123.
- [25] Akbar, M.; Restaino, M.; Agah, M. *Microsyst. Nanoeng.* **2015**, *1*, 15039.
- [26] Garg, A.; Akbar, M.; Vejerano, E.; Narayanan, S.; Nazhandali, L.; Marr, L. C.; Agah, M. *Sens. Actuators, B* **2015**, *212*, 145.
- [27] Wang, J.; Bryant-Genevier, J.; Nuñovero, N.; Zhang, C.; Kraay, B.; Zhan, C.; Scholten, K.; Nidetz, R.; Buggaveeti, S.; Zellers, E. T. *Microsyst. Nanoeng.* **2018**, *4*, 17101.
- [28] Wang, J.; Nuñovero, N.; Nidetz, R.; Peterson, S. J.; Brookover, B. M.; Steinecker, W. H.; Zellers, E. T. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 4747.
- [29] Groves, W. A.; Zellers, E. T.; Frye, G. C. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *371*, 131.
- [30] Alfeeli, B.; Taylor, L. T.; Agah, M. *Microchem. J.* **2010**, *95*, 259.
- [31] Camara, E. H. M.; Breuil, P.; Briand, D.; de Rooij, N. F.; Pijolat, C. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *688*, 175.
- [32] Chidambaram, A.; Stylianou, K. C. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 979.
- [33] Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [34] Huang, G.; Chen, Y. Z.; Jiang, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113 (in Chinese). (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [35] Zhang, H.; Li, G. L.; Zhang, K. G.; Liao, C. Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 841 (in Chinese). (张贺, 李国良, 张可刚, 廖春阳, 化学

- 学报, **2017**, 75, 841.)
- [36] Zeng, J. Y.; Wang, X. S.; Zhang, Z. X.; Zhuo, R. X. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 1156 (in Chinese). (曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, 化学学报, **2019**, 77, 1156.)
- [37] Zhang, J. W.; Li, P.; Zhang, X. N.; Ma, X. J.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 597 (in Chinese). (张晋维, 李平, 张馨凝, 马小杰, 王博, 化学学报, **2020**, 78, 597.)
- [38] Lv, L. Q.; Zhao, Y. L.; Wei, Y. Y.; Wang, H. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, 79, 869.)
- [39] Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5700.
- [40] Furukawa, H.; Cordova Kyle, E.; O'Keeffe, M.; Yaghi Omar, M. *Science* **2013**, 341, 1230444.
- [41] Wales, D. J.; Grand, J.; Ting, V. P.; Burke, R. D.; Edler, K. J.; Bowen, C. R.; Mintova, S.; Burrows, A. D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4290.
- [42] Harper, M. J. *Chromatogr. A* **2000**, 885, 129.
- [43] Yang, X.; Yi, H.; Tang, X.; Zhao, S.; Yang, Z.; Ma, Y.; Feng, T.; Cui, X. *J. Environ. Sci.* **2018**, 67, 104.
- [44] Zhu, L.; Shen, D.; Luo, K. H. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 389, 122102.
- [45] Vikrant, K.; Cho, M.; Khan, A.; Kim, K.-H.; Ahn, W.-S.; Kwon, E. E. *Environ. Res.* **2019**, 178, 108672.
- [46] Chowdhury, P.; Bikina, C.; Meister, D.; Dreisbach, F.; Gumma, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 406.
- [47] Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1820.
- [48] Lv, Y.; Yu, H.; Xu, P.; Xu, J.; Li, X. *Sens. Actuators, B* **2018**, 256, 639.
- [49] Saha, D.; Deng, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 348, 615.
- [50] Skoulidas, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1356.
- [51] Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15760.
- [52] Daglar, H.; Erucar, I.; Keskin, S. *Mater. Adv.* **2021**, 2, 5300.
- [53] Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.
- [54] Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemmolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 616.
- [55] Bae, Y.-S.; Farha, O. M.; Spokoyne, A. M.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Chem. Commun.* **2008**, 35, 4135.
- [56] Lin, X.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Sun, X. Z.; Champness, N. R.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Mokaya, R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10745.
- [57] Zhou, T.; Sang, Y.; Wang, X.; Wu, C.; Zeng, D.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2018**, 258, 1099.
- [58] Ellis, J. E.; Crawford, S. E.; Kim, K.-J. *Mater. Adv.* **2021**, 2, 6169.
- [59] Stassen, I.; Burtch, N.; Talin, A.; Falcato, P.; Allendorf, M.; Ameloot, R. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3185.
- [60] Li, Y.; Zou, B.; Xiao, A.; Zhang, H. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 1501.
- [61] Pang, C.; Luo, S.; Hao, Z.; Gao, J.; Huang, Z.; Yu, J.; Yu, S.; Wang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 2606 (in Chinese). (庞楚明, 罗时荷, 郝志峰, 高健, 黄召昊, 余家海, 余思敏, 汪朝阳, 有机化学, **2018**, 38, 2606.)
- [62] Koo, W.-T.; Jang, J.-S.; Kim, I.-D. *Chem* **2019**, 5, 1938.
- [63] Li, C.; Li, N.; Chang, L.; Gu, Z.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 340 (in Chinese). (李崇, 李娜, 常立美, 谷志刚, 张健, 化学学报, **2022**, 80, 340.)
- [64] Wang, Q.; Sun, J.; Wei, D. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 1359.
- [65] Lu, C.-J.; Zellers, E. T. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3449.
- [66] Camara, E. H. M.; Breuil, P.; Briand, D.; Guillot, L.; Pijolat, C.; de Rooij, N. F. *Sens. Actuators, B* **2010**, 148, 610.
- [67] Alfeeli, B.; Jain, V.; Johnson, R. K.; Beyer, F. L.; Heflin, J. R.; Agah, M. *Microchem. J.* **2011**, 98, 240.
- [68] Akbar, M.; Wang, D.; Goodman, R.; Hoover, A.; Rice, G.; Heflin, J. R.; Agah, M. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1322, 1.
- [69] Gu, Z.-Y.; Yang, C.-X.; Chang, N.; Yan, X.-P. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 734.
- [70] Woellner, M.; Hausdorf, S.; Klein, N.; Mueller, P.; Smith, M. W.; Kaskel, S. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704679.
- [71] Yeom, J.; Field, C. R.; Bae, B.; Masel, R. I.; Shannon, M. A. *J. Microchem. Microeng.* **2008**, 18, 125001.
- [72] Alfeeli, B.; Agah, M. *IEEE Sens. J.* **2009**, 9, 1068.
- [73] Camara, M.; Breuil, P.; Briand, D.; Viricelle, J.-P.; Pijolat, C.; de Rooij, N. F. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 4455.
- [74] Ni, Z.; Jerrell, J. P.; Cadwallader, K. R.; Masel, R. I. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1290.
- [75] Gu, Z.-Y.; Wang, G.; Yan, X.-P. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 1365.
- [76] Kim, Y.-H.; Kumar, P.; Kwon, E. E.; Kim, K.-H. *Microchem. J.* **2017**, 132, 219.
- [77] Yu, L.-Q.; Su, F.-H.; Ma, M.-Y.; Lv, Y.-K. *Microchim. Acta* **2019**, 186, 588.
- [78] Wong, M.-Y.; Cheng, W.-R.; Liu, M.-H.; Tian, W.-C.; Lu, C.-J. *Talanta* **2012**, 101, 307.
- [79] Han, B.; Wang, H.; Huang, H.; Liu, T.; Wu, G.; Wang, J. *J. Chromatogr. A* **2018**, 1572, 27.
- [80] Stassen, I.; Styles, M.; Van Assche, T.; Campagnol, N.; Franssaer, J.; Denayer, J.; Tan, J.-C.; Falcato, P.; De Vos, D.; Ameloot, R. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1801.
- [81] Leidinger, M.; Sauerwald, T.; Alépée, C.; Schütze, A. *Procedia Eng.* **2016**, 168, 293.
- [82] Leidinger, M.; Rieger, M.; Sauerwald, T.; Alépée, C.; Schütze, A. *Sens. Actuators, B* **2016**, 236, 988.
- [83] Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373.
- [84] Lee, J.; Lee, J.; Lim, S.-H. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 392, 122145.
- [85] Yusuf, K.; Aqel, A.; Allothman, Z. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1348, 1.
- [86] Li, X. X.; Shu, L.; Chen, S. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 979 (in Chinese). (李晓新, 束伦, 陈莎, 化学学报, **2016**, 74, 979.)
- [87] Zhang, J.; Chen, Z. *J. Chromatogr. A* **2017**, 1530, 1.
- [88] Guo, Z.; Zhang, Y.; Feng, X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 397 (in Chinese). (郭振彬, 张媛媛, 冯霄, 化学学报, **2020**, 78, 397.)
- [89] Meng, S.-S.; Xu, M.; Han, T.; Gu, Y.-H.; Gu, Z.-Y. *Anal. Methods* **2021**, 13, 1318.
- [90] Liu, J.; Seo, J. H.; Li, Y.; Chen, D.; Kurabayashi, K.; Fan, X. *Lab Chip* **2013**, 13, 818.
- [91] Haghighi, F.; Talebpour, Z.; Sanati-Nezhad, A. *Lab Chip* **2015**, 15, 2559.
- [92] Lee, J.; Zhou, M.; Zhu, H.; Nidetz, R.; Kurabayashi, K.; Fan, X. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 10266.
- [93] Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1390.
- [94] Gu, Z.-Y.; Yan, X.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1477.
- [95] Chang, N.; Gu, Z.-Y.; Yan, X.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13645.
- [96] Gu, Z.-Y.; Jiang, J.-Q.; Yan, X.-P. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 5093.
- [97] Chang, N.; Yan, X.-P. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1257, 116.
- [98] Wu, Y.-Y.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. *Analyst* **2015**, 140, 3107.
- [99] Morris, W.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Banerjee, R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12626.
- [100] Scriba, G. K. E. *J. Chromatogr. A* **2016**, 1467, 56.
- [101] Kapnissi-Christodoulou, C. P.; Nicolaou, A. G.; Stavrou, I. J. *J. Chromatogr. A* **2016**, 1467, 145.
- [102] Xie, S.-M.; Zhang, Z.-J.; Wang, Z.-Y.; Yuan, L.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11892.
- [103] Read, D. H.; Sillerud, C. H.; Whiting, J. J.; Achyuthan, K. E. *J. Chromatogr. Sci.* **2020**, 58, 389.
- [104] Zhao, Y. Y.; Liu, Q. Y.; Chen, B. X.; Zhao, B.; Zhou, H. M.; Li, X. X.; Zheng, D.; Feng, F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, 42, 1736 (in Chinese). (赵洋洋, 刘启勇, 陈泊鑫, 赵斌, 周海梅, 李昕欣, 郑丹, 冯飞, 高等学校化学学报, **2021**, 42, 1736.)
- [105] Tang, W.; Meng, S.; Xu, M.; Gu, Z. *Chin. J. Chromatogr.* **2021**, 39, 57 (in Chinese). (汤雯琪, 孟莎莎, 徐铭, 古志远, 色谱, **2021**, 39, 57.)
- [106] Gu, Z.-G.; Zhang, J. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 378, 513.
- [107] Pal, S.; Yu, S.-S.; Kung, C.-W. *Chemosensors* **2021**, 9, 306.
- [108] Zhang, R.; Lu, L.; Chang, Y.; Liu, M. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 429, 128321.
- [109] Li, H.-Y.; Zhao, S.-N.; Zang, S.-Q.; Li, J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6364.
- [110] Zhai, Z.; Zhang, X.; Hao, X.; Niu, B.; Li, C. *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 6, 2100127.
- [111] Zhang, L.-T.; Zhou, Y.; Han, S.-T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 15192.
- [112] Yuan, H.; Li, N.; Fan, W.; Cai, H.; Zhao, D. *Adv. Sci.* **2022**, 9, 2104374.
- [113] Majhi, S. M.; Ali, A.; Rai, P.; Greish, Y. E.; Alzamy, A.; Surya, S. G.; Qamhieh, N.; Mahmoud, S. T. *Nanoscale Adv.* **2022**, 4, 697.
- [114] Lu, G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7832.
- [115] Lu, G.; Farha, O. K.; Zhang, W.; Huo, F.; Hupp, J. T. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3970.
- [116] Hu, Z.; Tao, C.-a.; Wang, F.; Zou, X.; Wang, J. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 211.

- [117] Ranft, A.; Nickiel, F.; Pavlichenko, I.; Stock, N.; Lotsch, B. V. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1961.
- [118] Liu, J.; Redel, E.; Walheim, S.; Wang, Z.; Oberst, V.; Liu, J.; Heissler, S.; Welle, A.; Moosmann, M.; Scherer, T.; Bruns, M.; Gliemann, H.; Wöll, C. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1991.
- [119] Vandezande, W.; Janssen, K. P. F.; Delport, F.; Ameloot, R.; De Vos, D. E.; Lammertyn, J.; Roeffaers, M. B. J. *Anal. Chem.* **2017**, 89, 4480.
- [120] Morris, W.; Leung, B.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; He, N.; Hayashi, H.; Houndonougbo, Y.; Asta, M.; Laird, B. B.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11006.
- [121] Zhang, Y.-n.; Zhao, Y.; Lv, R.-q. *Sens. Actuators, A* **2015**, 233, 374.
- [122] Kou, D.; Ma, W.; Zhang, S.; Li, R.; Zhang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 11955.
- [123] Wang, Z.; Zhan, K.; Zhu, Y.; Yan, J.; Liu, B.; Chen, Y. *Analyst* **2021**, 146, 7240.
- [124] Yao, M.-S.; Tang, W.-X.; Wang, G.-E.; Nath, B.; Xu, G. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 5229.
- [125] Le Ouay, B.; Boudot, M.; Kitao, T.; Yanagida, T.; Kitagawa, S.; Uemura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10088.
- [126] Sun, L.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8185.
- [127] Sun, L.; Campbell, M. G.; Dincă, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3566.
- [128] Sun, L.; Park, S. S.; Sheberla, D.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14772.
- [129] Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 4349.
- [130] Wu, A.-Q.; Wang, W.-Q.; Zhan, H.-B.; Cao, L.-A.; Ye, X.-L.; Zheng, J.-J.; Kumar, P. N.; Chiranjeevulu, K.; Deng, W.-H.; Wang, G.-E.; Yao, M.-S.; Xu, G. *Nano Res.* **2021**, 14, 438.
- [131] McGinn, C. K.; Lampion, Z. A.; Kymissis, I. *ACS Sens.* **2020**, 5, 1514.
- [132] Xu, T.; Xu, P.; Zheng, D.; Yu, H.; Li, X. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 12234.
- [133] Cai, S.; Li, W.; Xu, P.; Xia, X.; Yu, H.; Zhang, S.; Li, X. *Analyst* **2019**, 144, 3729.
- [134] Panneerselvam, G.; Thirumal, V.; Pandya, H. M. *Arch. Acoust.* **2018**, 43, 357.
- [135] Palla-Papavlu, A.; Voicu, S. I.; Dinescu, M. *Chemosensors* **2021**, 9, 105.
- [136] Devkota, J.; Kim, K.-J.; Ohodnicki, P. R.; Culp, J. T.; Greve, D. W.; Lekse, J. W. *Nanoscale* **2018**, 10, 8075.
- [137] Pang, W.; Zhao, H.; Kim, E. S.; Zhang, H.; Yu, H.; Hu, X. *Lab Chip* **2012**, 12, 29.
- [138] Fu, Y. Q.; Luo, J. K.; Nguyen, N. T.; Walton, A. J.; Flewitt, A. J.; Zu, X. T.; Li, Y.; McHale, G.; Matthews, A.; Iborra, E.; Du, H.; Milne, W. I. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, 89, 31.
- [139] Lu, Y.; Chang, Y.; Tang, N.; Qu, H.; Liu, J.; Pang, W.; Zhang, H.; Zhang, D.; Duan, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17893.
- [140] Chang, Y.; Tang, N.; Qu, H.; Liu, J.; Zhang, D.; Zhang, H.; Pang, W.; Duan, X. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 23970.
- [141] Hu, J.; Qu, H.; Chang, Y.; Pang, W.; Zhang, Q.; Liu, J.; Duan, X. *Sens. Actuators, B* **2018**, 274, 419.
- [142] Chen, D.; Yang, L.; Yu, W.; Wu, M.; Wang, W.; Wang, H. *Micromachines* **2018**, 9, 62.
- [143] Yan, X.; Qu, H.; Chang, Y.; Pang, W.; Wang, Y.; Duan, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 10009.
- [144] Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. *Sens. Actuators, B* **1994**, 18, 210.
- [145] Campbell, M. G.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13780.
- [146] Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Di Natale, C. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2517.
- [147] Okur, S.; Qin, P.; Chandresh, A.; Li, C.; Zhang, Z.; Lemmer, U.; Heinke, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 3566.
- [148] Jin, H.; Li, Y. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2018**, 20, 107.
- [149] Lee, J. H.; Jeoung, S.; Chung, Y. G.; Moon, H. R. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 389, 161.
- [150] Gucuyener, C.; van den Bergh, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17704.
- [151] Ania, C. O.; García-Pérez, E.; Haro, M.; Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Valdés-Solís, T.; Parra, J. B.; Calero, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1159.
- [152] Zhao, P.; Lampronti, G. I.; Lloyd, G. O.; Suard, E.; Redfern, S. A. T. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 620.

(Cheng, F.)