

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0418

基于 MOFs/COFs 的质量型气体传感器 在二氧化碳检测中的应用

张 彤, 王旭坤

(吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 二氧化碳 (CO_2) 检测对监测气候变化和空气质量、管理工业过程以及保障人类健康不可或缺, 但 CO_2 的化学惰性和稳定性对实际检测提出了重大挑战。质量型气体传感器是一种高性能传感器, 该传感器的特性量变化不依赖敏感材料的电学性质, 只与敏感材料的吸附能力有关。金属有机框架 (MOFs) 孔隙率高且具有表面可调性, 而共价有机框架 (COFs) 则以其优良的化学和热稳定性著称, 在气体检测、重金属传感和薄膜测量等方面均有应用。为此, 综述探讨了将 MOFs 和 COFs 整合到质量型气体传感器中以提升其性能。针对气体传感器的灵敏度、选择性、响应速度和稳定性 (“4S” 特性), 提出了改进策略, 可为未来基于 MOFs/COFs 的质量型 CO_2 气体传感器的改进提供参考。

关键词: 金属有机框架/共价有机框架; 气体传感器; 石英晶体微天平; 质量敏感型; 二氧化碳
中图分类号: TP212.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-5132 (2025) 06-0009-13

工业和人类活动产生的温室效应导致全球变暖, 进而改变了气候模式, 影响海洋生物、农业活动等。二氧化碳 (CO_2) 是大气中最主要的温室气体, 由于工业化时期森林砍伐和化石燃料的燃烧, 其浓度逐渐增加^[1]。过量的 CO_2 影响了地球的能量平衡, 从地球反射到太空的短波长电磁波被 CO_2 吸收导致地球温度上升。气候模式的变化, 造成了干旱、洪水和极地冰层融化^[2]。近几十年来, 大气中温室气体浓度的上升使得地球温度升高, 全球变暖和气候变化是人类亟须解决的重要问题。有关减少人类活动引起气候变化的策略和政策已经或正在制定和规划, 目前研发实时检测 CO_2 仪器对减少全球温室气体排放至关重要。

自 2014 年以来, 有关 CO_2 气体传感器的研究成果数量稳步增长 (图 1)。 CO_2 是一种化学性质稳定, 不易与外界发生反应的气体, 这限制了大多数常规气体传感器对 CO_2 的检测^[3]。目前, 检测 CO_2 的气体传感器主要有红外光谱型、固体电解质型和电化学型等^[4-6]。光学传感器利用非分散红外

(NDIR) 原理检测空气中 CO_2 , 通常无需加热, 利用 CO_2 对波长 $4.26\text{ }\mu\text{m}$ 处红外辐射的特征吸收实现气体检测, 通过朗伯-比尔定律计算吸收强度与气体浓度的关系, 实现对 CO_2 浓度的检测^[7]。固体电解质和电化学传感器需要保持一定的工作温度, 外部电源向传感器内部的加热器提供加热电压, 使传感器达到工作温度。当传感器置于 CO_2 中, 其内部的正负极发生电极反应, 传感器的敏感电极和参比电极之间产生电势, 输出信号电压。 CO_2 浓度变化可以通过检测信号电压的变化得到。这三类气体传感器各有优缺点, 能够在不同场景下检测 CO_2 浓度, 但是不能同时满足功耗低、灵敏度高、选择性强、抗干扰能力强的检测需求。

目前存在一类质量型气体传感器, 其检测原理是基于传感器表面质量的微小变化导致振荡频率的相应变化。传感器的特征量变化仅与吸附的气体质量有关, 不依赖敏感材料的电学性能。如声表面波 (Surface Acoustic Wave, SAW) 传感器、微悬臂梁 (Micro-Cantilever, MC) 传感器以及石英晶

收稿日期: 2025-04-25

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (62371206); 国家重点研发计划 (2021YFB3200402)

第一作者: 张 彤, 教授, 主要研究方向为微纳传感材料与器件。E-mail: zhangtong@jlu.edu.cn

体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)传感器等。

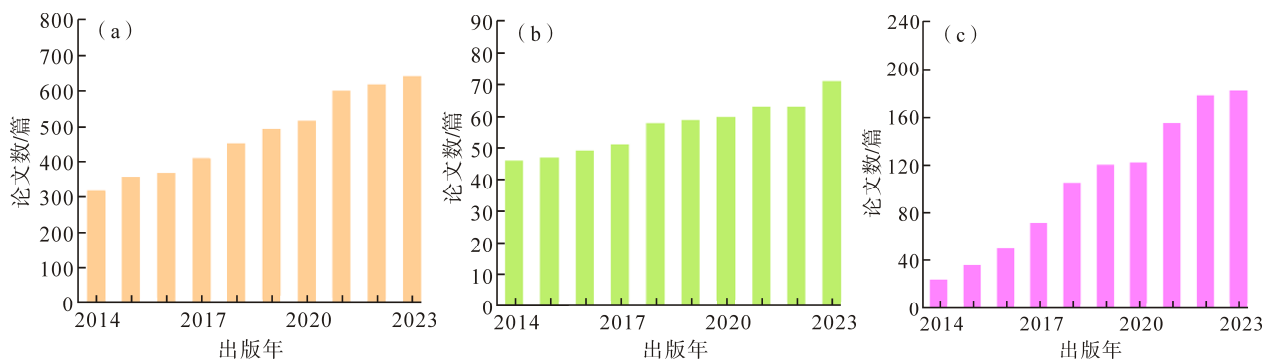
图2总结了CO₂气体传感器的分类及其工作原理,其中QCM传感器最为常见,因其精度高、元件尺寸小而广受关注^[8]。有关QCM传感器的研究成果颇丰(图1(b))。

基于传感器的工作原理,如果能够设计合成一类材料,可以有效吸附CO₂,就能利用质量型气体传感器实现对CO₂的检测。

金属有机框架(MOFs)/共价有机框架(COFs)是近年来新兴的一类功能材料,与介孔材料和多孔

材料相比,这类材料具有比表面积大、孔隙率高、孔径和带隙可调、晶体结构明确、活性中心丰富、易于改性等优势^[9]。因此,利用MOFs/COFs材料的结构特点,可捕获和富集气体。

2020年吉林大学刘云凌等合成了一种有高连通性的双壁锆基MOF材料($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DCPB})_6] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, JLU-Liu45),由于多重弱C—H...O相互作用且孔隙尺寸合适, JLU-Liu45在常温常压下具有优异的CO₂吸附和分离能力,在酸碱溶液浸泡后仍能够保持完整的骨架结构,其优势超过当时报道的最先进的Zr-MOFs^[10]。



检索时间2023年10月7日;数据库Scopus; (a)关键词为气体传感器CO₂; (b)关键词为QCM气体传感器CO₂; (c)关键词为MOFs/COFs CO₂。

图1 2014—2023年CO₂气体传感器论文发表量

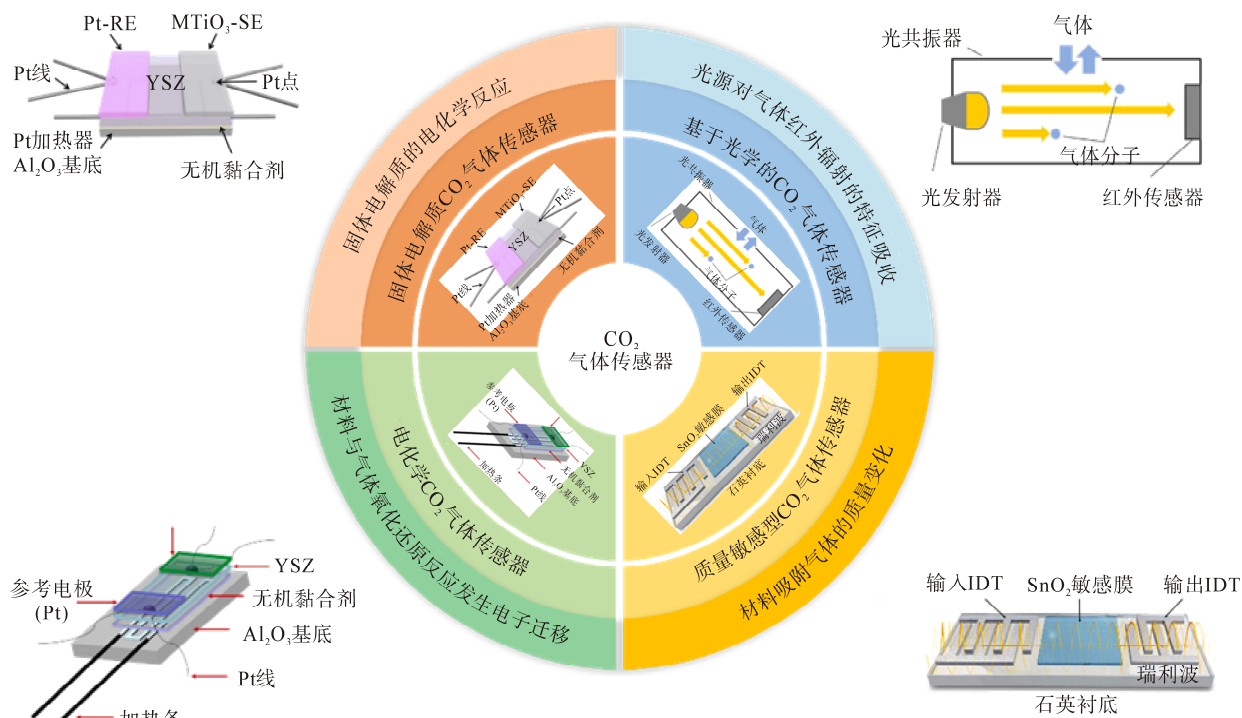


图2 CO₂气体传感器的种类及其传感机制^[11-13]

2021 年中国科学院福建物质结构研究所曹荣和黄远标团队采用离子交换法将微孔阳离子型 MOF (Deim-UiO-66) 中的卤素离子替换为聚乙二醇尾磺酸根离子 (PEGS), 制备了一种稳定的多孔液态 MOF 材料 (Im-UiO-PL), 该材料具有良好的 CO₂ 存储性^[14]。

2022 年南昌大学王珺等利用阴离子柱中 M-F 距离的微小差异 (Si-F: 1.69 Å, Ge-F: 1.75 Å, Nb-F: 1.81 Å), 实现了亚纳米尺度下对 MOFs 层内及层间孔道尺寸的精准调控, 提高了 C₂H₂/CO₂ 的选择性^[15]。

有关 MOFs/COFs 传感器检测 CO₂ 的研究报道众多 (图 1 (c))。如果能将 MOFs/COFs 材料与质量型传感器结合, 可进一步提高检测 CO₂ 的能力。尽管许多研究者已将 MOFs/COFs 作为捕获 CO₂ 的材料, 但相关研究仍需要梳理和探究。

目前关于 MOFs/COFs 基传感器检测 CO₂ 主题的评析主要集中在两方面: (1) MOFs/COFs 作为传感材料应用于 QCM 传感器检测不同气体^[16-20]; (2) MOFs/COFs 作为检测 CO₂ 传感材料的研究进展^[21-25], 包括 2019 年发表的有关纳米多孔材料 QCM 气体传感器^[26], 2023 年发表的基于金属有机骨架在生物分析领域的研究, 2024 年发表的基于金属有机和共价有机框架的 QCM 传感器在环境污染检测中的研究^[27-28]。然而, 这些文献均未提供 QCM CO₂ 气体传感器详尽且完整的相关资料, 尤其是基于 MOFs/COFs 的 QCM CO₂ 传感器的材料改性、结构和性能的系统评价较为鲜见。因此, 有必要对 QCM 传感器在检测 CO₂ 气体中的优势及其重要性进行深入分析。

本文梳理了近年来 CO₂ 气体传感器的研究现状以及 MOFs/COFs 材料的不同改性策略, 揭示了 QCM 传感器检测 CO₂ 的潜在影响因素^[11-13]。根据当前 CO₂ 气体传感器的研究现状, 阐述了质量谐振式气体传感器的优势、QCM 气体传感器的设计思路、MOFs/COFs 作为敏感材料的设计思想等, 旨在为 CO₂ 气体传感器的进一步研发提供参考。

1 质量谐振式 CO₂ 气体传感器的优势

质量型 CO₂ 气体传感器是一种信号大小与吸附在传感器表面 CO₂ 气体质量成比例的装置。当蒸汽-气体混合物在该表面附近时会发生吸附, 传感

器的信号变化可能是由其特性的静态弯曲或其声学特性的变化引起。在前一种情况下, 该装置被称为 MC 传感器, 后一种情况对应 QCM 传感器和 SAW 传感器, 这两类传感器的特点是当敏感材料吸附 CO₂ 气体时, 传感器特性量的变化只与吸附 CO₂ 气体的质量有关, 与敏感材料电学性能的差异无关, 因此通常能在室温环境下工作。

1.1 SAW CO₂ 气体传感器

SAW CO₂ 气体传感器可以无源、无线操作, 因此在实时现场气体检测中优势明显。SAW CO₂ 气体传感器的基本工作原理如图 3 所示。

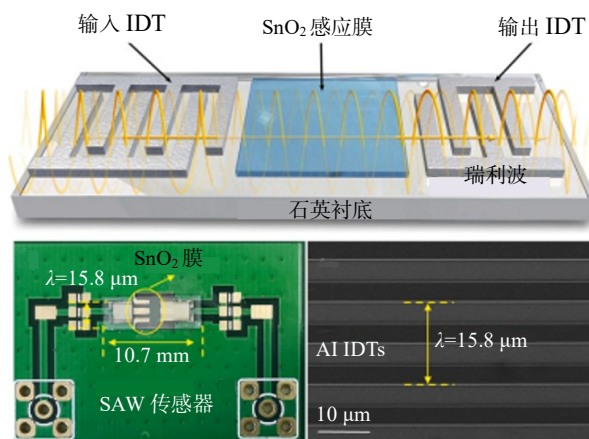


图 3 SAW CO₂ 气体传感器的工作原理^[13]

敏感膜吸附 CO₂ 气体, 由于压电晶体的压电效应, 使 SAW 传播速度发生变化引起谐振, 进而使得 SAW 传感器输出的相位和振荡频率发生变化, 实现对 CO₂ 气体的检测^[29]。如 Wang 等^[30]研究发现一种二氧化钛/聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT) 传感层的 SAW 传感器, 可以用于检测 CO₂ 气体。Tiwary 等^[31]使用基于聚异丁烯和碳纳米管 (CNT) 复合材料的 CO₂ 传感层, 虽然 SAW 传感器灵敏度较高, 但其对检测电路的设计要求也很高, 且受环境温度影响, 通常稳定性较差。

1.2 MC CO₂ 气体传感器

MC CO₂ 气体传感器的工作原理如图 4 所示, 敏感物质在 MC 上吸附 CO₂ 气体后, 其质量变化会导致共振频率发生变化, 根据共振频率与质量的关系可以计算出被吸附物质的量^[32]。Yim 等^[33]制备了基于微机电系统 (MEMS) 的谐振悬臂梁和涂有氨基功能化传感膜的交叉电容器作为 CO₂ 气体传感器, 评估了该传感器在室温环境下对 CO₂ 的灵

敏度及其对温度和湿度的交叉灵敏度。结果表明,该传感器具有响应时间短、重复性良好的优势(尤其在 CO_2 浓度较低时)。然而,材料在微悬臂表面的直接生长会产生界面应力和悬臂的不必要弯曲,降低传感器的性能,并且在薄而柔性的悬臂上实现材料的均匀和无应力生长极为困难^[34]。

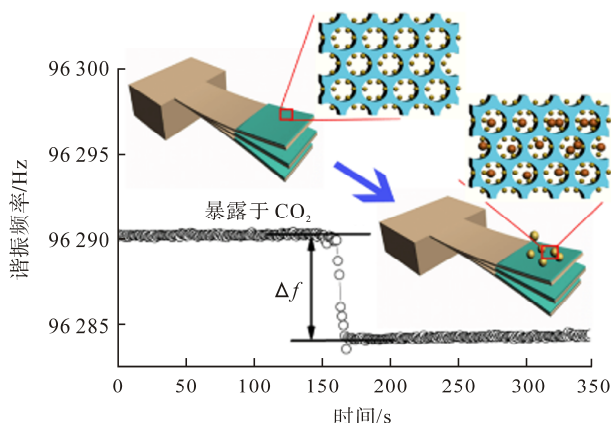


图4 MC CO_2 气体传感器的工作原理^[35]

1.3 QCM CO_2 气体传感器

QCM 传感器基于质量变化效应工作,其中共振频率因目标分析物吸附在传感器表面的额外质量而发生变化^[36]。QCM 器件上的质量变化与其相应的频移可以用如下方程表示^[37]:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad (1)$$

式中: Δf 为谐振频移; f_0 为初始谐振频率; Δm 为质量变化量; A 为电极表面积; ρ_q 为石英晶体密度; μ_q 为剪切模量。

式(1)成立条件:(1)频移远小于初始频率($\Delta f \ll f_0$);(2)增加的质量是刚性的;(3)沉积的物质质量均匀分布在晶体活性区域上^[38]。

QCM CO_2 气体传感器的工作原理如图5所示。 CO_2 吸附到石英晶片的敏感材料上会改变石英晶片在特定切向上的固有振荡频率,振荡频率的变化与吸附 CO_2 的质量成正比。理论上 QCM 传感器可以检测到几纳克的质量变化。

从图5可见,频率随质量变化的灵敏度与基础共振频率呈现正相关,理论上基础共振频率越高,质量灵敏度越高,但在实践中基础共振频率越高意味着晶体越薄,这给石英晶体的制备带来了较大困难。同时,随着基础共振频率的增加,石英晶体的

振荡变得不稳定,从而限制了测量精度。因此,通常选择 MHz 级的 AT 切割石英晶体(石英晶体与 z 轴的夹角为 $35^\circ 25'$,沿与晶轴的方向切割晶体毛坯,然后将毛坯加工,再精加工成所需的尺寸)作为谐振器,以实现振荡稳定、灵敏度足够高。

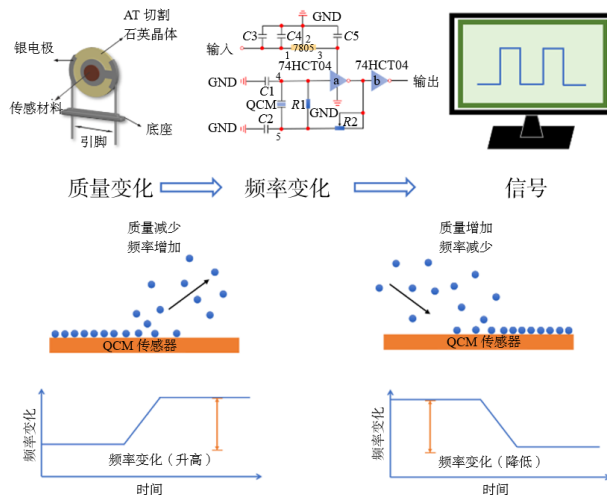


图5 QCM CO_2 气体传感器的工作原理^[39]

Srivastava 等^[38]研究了一种与石英晶体微天平装置集成的沸石咪唑酸框架-8(ZIF-8),用于监测 CO_2 。采用浸涂法制备不同循环次数和厚度的 ZIF-8 薄膜(图6)。

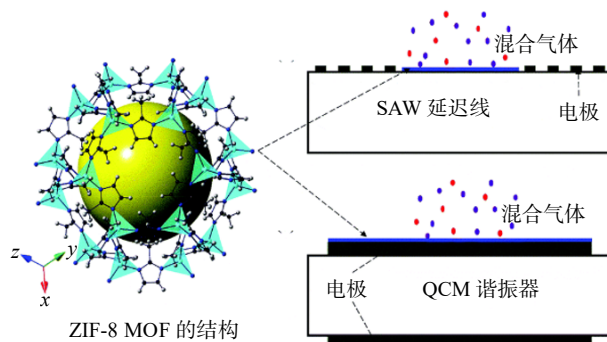
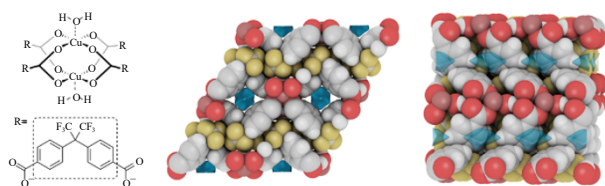
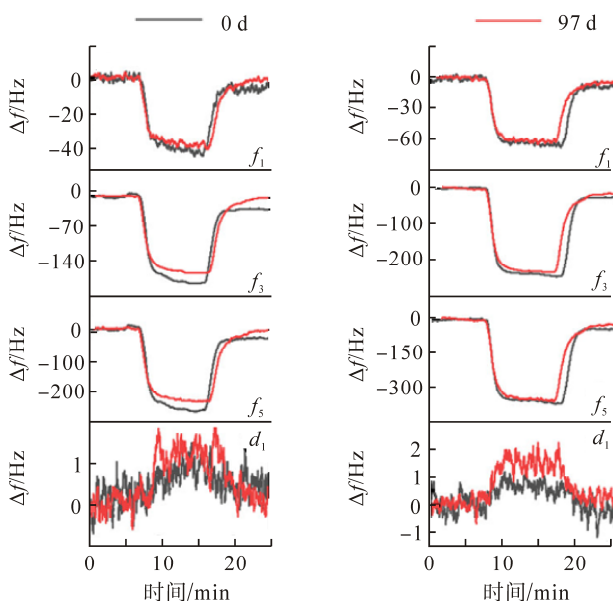


图6 ZIF-8 晶体及其薄膜在 SAW 和 QCM 传感器应用示意图^[40]

传感器的灵敏度随薄膜厚度的增大而提高,室温纯 CO_2 气体的频率响应约为 217 Hz。因 MOF 中气体的物理吸附和器件稳定性高,该传感器可逆性和可重复性较好。Malhotra 等^[41]制备了一种微孔 Cu-MOF 功能化石英晶体谐振器,用于重力感应 CO_2 ,该传感器在室温环境下对纯 CO_2 气体的响应为 453,可检测体积分数 2%~100% 的 CO_2 。评估 N_2 中 CO_2 和 O_2 的交叉敏感性如图7和图8所示。

图7 Cu-MOF 构建单元和有机连接分子化学示意图^[41]

f_1 为基频, f_3 和 f_5 为倍频; d_1 为耗散。

图8 相隔 97 d 的 QCM 传感器对 CO_2 传感响应和基频变化^[41]

QCM 气体传感器对 CO_2 有响应,但对 O_2 不敏感,尤其是在室温环境和非控制条件下存储长达 3 个月后性能无明显损失。QCM 传感器具有硬件成本低、操作简单、理论上灵敏度高优势,表明开发该气体传感器用于检测 CO_2 应用前景良好。使用 QCM CO_2 气体传感器生产成本低、结构紧凑,构建只需要石英谐振器一台、振荡器电路和计算电路各一块、显示器一台即可。

上述三种质量型 CO_2 气体传感器虽在结构和机理上存在差异,但有一个共同特点,即设备的谐振频率会随着敏感材料吸附 CO_2 的质量而变化。传感器特性量的差异不取决于暴露材料电化学性能的变化,只与敏感材料的吸附能力有关。因此,如果将一种能有效吸附 CO_2 的材料与质量型气体传感器相结合,可以实现对室温环境下 CO_2 的检测。

2 MOFs/COFs 敏感材料的设计思路

传感层的性能及其与目标分析物和压电衬底

的耦合是开发高性能传感器需要考虑的重要因素。一种好的传感材料应具备可选择、快速与目标气体相互作用,且保持一定稳定性等特性。由于传感材料可以与多种气体相互作用(许多传感材料可以与同一气体相互作用),因此气体的选择性检测具有挑战性。然而,通过为特定分析物和目标选择适当的材料或其衍生物,可以调整传感器的响应。此外,理想的覆盖层必须与分析物具有可逆和可重复的相互作用、与压电衬底具有机械附着力强的特性,并能适应测量环境。以往改善耦合的主要工作包括:(1)选择吸附能力和附着力强的材料;(2)控制敏感层的物理参数(厚度、均匀性、粗糙度等);(3)使用最佳的涂层技术^[42]。

据报道^[43-44],MOFs/COFs 材料在 CO_2 捕获或分离气体混合物方面潜力巨大。但是 MOFs/COFs 作为气敏材料,只有对气体的高效捕获能力还不够(捕获以及富集气体只是敏感材料吸附能力的一种表现),还应具备解吸附能力^[45]。气体传感器最核心的“4S”特性,即灵敏度(Sensitivity)、选择性(Selectivity)、响应速度(Speed)和稳定性(Stability),在材料设计上需要同时考虑且兼顾彼此。有几种方法可以有效提高 MOFs/COFs 材料的 CO_2 传感性能^[46]。首先 MOFs/COFs 材料除了比表面积大,有利于气体吸附外,其结构中丰富的开放金属位点和路易斯碱性位点为其功能化设计提供了可能,能够调控其与 CO_2 分子产生相互作用,提升气体传感器的灵敏度。其次可控的有序孔道结构是 MOFs/COFs 材料最引人关注的特征之一,提高 CO_2 气体传感器选择性的一种可行方法是控制孔径,同时通过改变材料的吸附焓提高响应、减少恢复时间以及提升光激发和磁场等辅助。最后 CO_2 气体传感器作为一种环境气体传感器,环境湿度/水气对其性能的影响不可忽视,因此需要有一种提高 MOFs/COFs 材料在潮湿环境下稳定性的策略,以消除环境湿度对传感器性能的影响。

2.1 灵敏度

从式(1)可知,决定 QCM 气体传感器灵敏度的主要因素是气体吸附前后的质量变化以及石英电极的表面积。因此,QCM 表面吸收的 CO_2 气体越多,气体吸附前后的质量变化越大,传感器的灵敏度越高。开放金属位点和有机配体被认为是提

高灵敏度的有效方法。

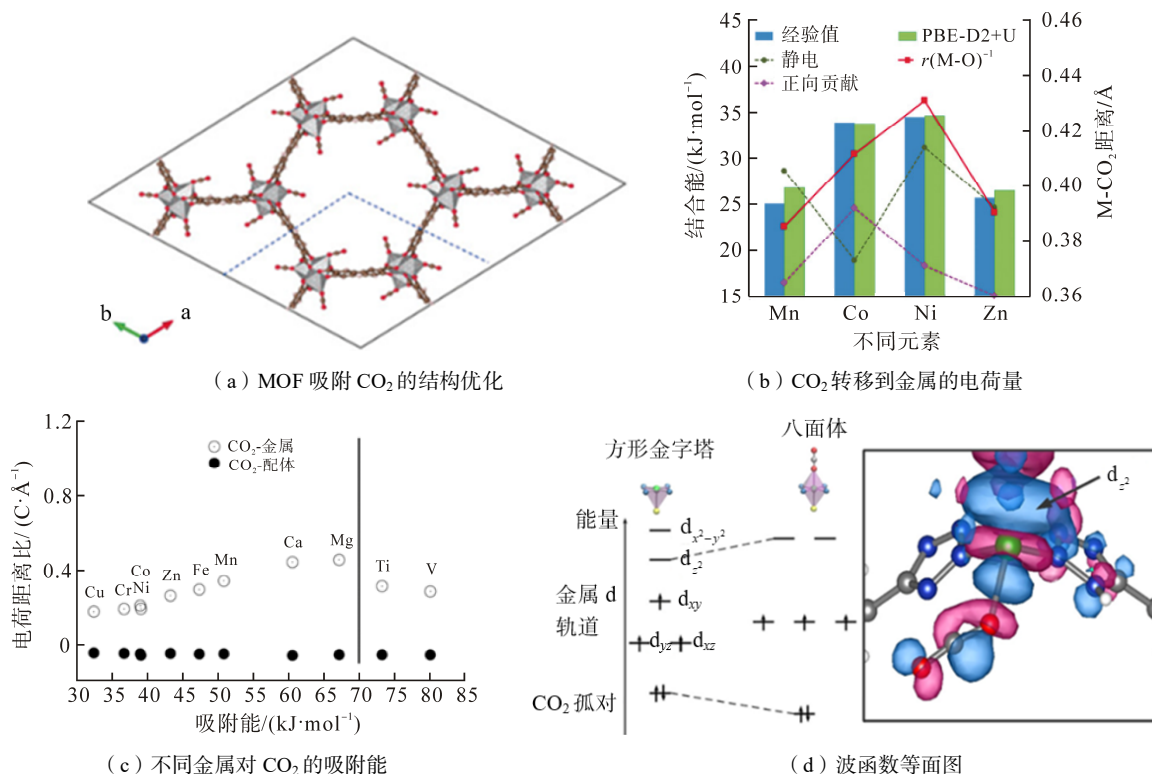
2.1.1 开放金属位点

开放金属位点通常带部分正电荷,这些位点对更突出的四极矩和更显著极化率的 CO_2 气体具有亲和力。此外,开放的金属位点有助于提高对 CO_2 的吸附焓变。 CO_2 与其他气体分子强度的差异是 CO_2 捕获的驱动力。文献^[47-48]系统评价了 M-MOF-74 (M=Mn, Co, Zn, Ni) 金属均匀性对表面积和 CO_2 吸收的影响(图 9(a)和(b))。M-MOF-74 的 CO_2 结合亲和力高,原因是从 CO_2 (氧孤对作为路易斯碱)到开放金属位点(路易斯酸)有利于电荷转移,而静电效应也发挥了作用。Poloni 等^[49]为了了解 CO_2 在开放金属位点 MOF 上的吸附趋势,采用 van der Waals 校正密度泛函理论和局部化学键进行了分析,研究并解释了一系列 MOF 中二价过渡金属阳离子与开放金属配体位点的结合趋势。当 CO_2 孤电子对金属 d 轨道之间的 σ^* 键轨道为空时, CO_2 对开放金属位点的亲和力较强,这可用

以用来预测和理解 CO_2 -MOF 在不同开放金属配体位置上的结合能趋势,为开放金属位点 MOF 的设计提供一种新方法(图 9(c)和(d))。

2.1.2 胺基功能化

MOFs/COFs 材料孔壁上的非配位 N 原子因极化 CO_2 分子与 N 位点之间的碱-酸和偶极-四极的相互作用,使得 CO_2 的吸附能力和选择性增强^[50]。含有芳香胺或烷基胺的胺官能化属于富 N MOFs/COFs 材料。这里仅讨论富 N MOFs/COFs 材料,因为胺基与 CO_2 分子的相互作用比 N 杂环更强,导致 CO_2 的选择性吸附能力显著增强^[51]。将 N,N-二甲基乙二胺引入 CuBTTri 的开放位点,可得 mmen-CuBTTri (mmen=N,N-二甲基乙二胺)。在 CuBTTri 中添加 mmen 可增强材料对 CO_2 的吸附性能,且在 $0\sim 1.1\times 10^5$ Pa 压力下,mmen-CuBTTri 吸附 CO_2 能力比未添加的框架明显增强^[52]。MOF 表面的烷基胺官能团对 CO_2 有强烈的选择性吸附作用,从而大大提高了金属有机骨架对 CO_2 的吸附特性。



(a) $\text{Ni}_2(\text{dobpdc})$ 与 CO_2 的结构优化,其中每个 CO_2 分子占据 Ni 的不饱和配位;(b) V (d^3) 在 CO_2 结合时晶体场分裂从方锥体到八面体的变化,金属离子与 CO_2 之间的互反距离(红线),按 0.4 比例缩放的点电荷模型估计的静电效应(深绿色虚线),从 CO_2 转移到金属中心的电荷量(紫色虚线);(c) 用电荷距离比计算金属- CO_2 氧距离和氮- CO_2 碳距离的 CO_2 吸附能;(d) 为金属- CO_2 反键轨道对应的波函数的等值面,对应于 $0.025 \text{ \AA}^{-3/2}$;蓝色和紫色等值面分别代表正、负值,灰色、蓝色、红色、白色和绿色原子分别为 C、N、O、H 和 V。

图 9 MOFs 中的开放金属位点对吸附 CO_2 的影响^[48-49]

图 10 (a) 为胺官能化金属有机框架 *mmen*-CuBTTri 的部分结构, 其中红色、绿色、蓝色和灰色球分别代表铜、氯、氮和碳原子。将二胺 *N,N'*-二甲基乙二胺按化学计量比引入孔隙内的开放金属位点, 生成一种在低压下具有较好 CO_2 捕获容量和选择性的框架^[52]。通过亚胺基团连接 COFs 主链, 然后进行合成后的二次修饰制备 COF-609^[53]。在温度 (293 K) 和压力 (40 Pa) 条件下, COF-609 的 CO_2 吸附量为 $6.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 比未功能化材料 ($0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$) 增加了 1360 倍, 这为 CO_2 吸收量的显著增加提供了强有力的证据, 表明通过将胺基结合到 COFs 中引入固体化学吸附, 这种吸附剂具有捕获 CO_2 的巨大潜力。图 10 (b) 为 COF-609- ^{15}N 的合成原理及其对 $^{13}\text{CO}_2$ 的化学吸附以及 COF-609- ^{15}N 在干燥和潮湿条件下 $^{13}\text{CO}_2$ 吸附实验的 ^{13}C 和 ^{15}N

固体核磁共振谱^[53]。

2.2 选择性

选择性是气体传感器的基本属性之一。从式 (1) 可知, 对于 QCM 传感器, 传感材料吸附的气体越多, 传感器的灵敏度越高。QCM 传感器的选择性完全取决于传感层的材料特性。由于传感材料可与多种气体相互作用 (许多传感材料也可与同一气体相互作用), 因此气体的选择性检测具有挑战性。当 QCM 传感器暴露在各种气体中吸收或发生不同反应时, 传感器的响应不同。QCM 传感器需要提高对具有相似结构或性质的气体小分子的选择性。通过为特定分析物类型和目标应用选择合适的材料或其衍生物, 可以调整传感器响应。因此, QCM 传感器选择性的关键是气体吸附选择。通过调整 MOFs/COFs 材料孔径捕获 CO_2 是提高 QCM

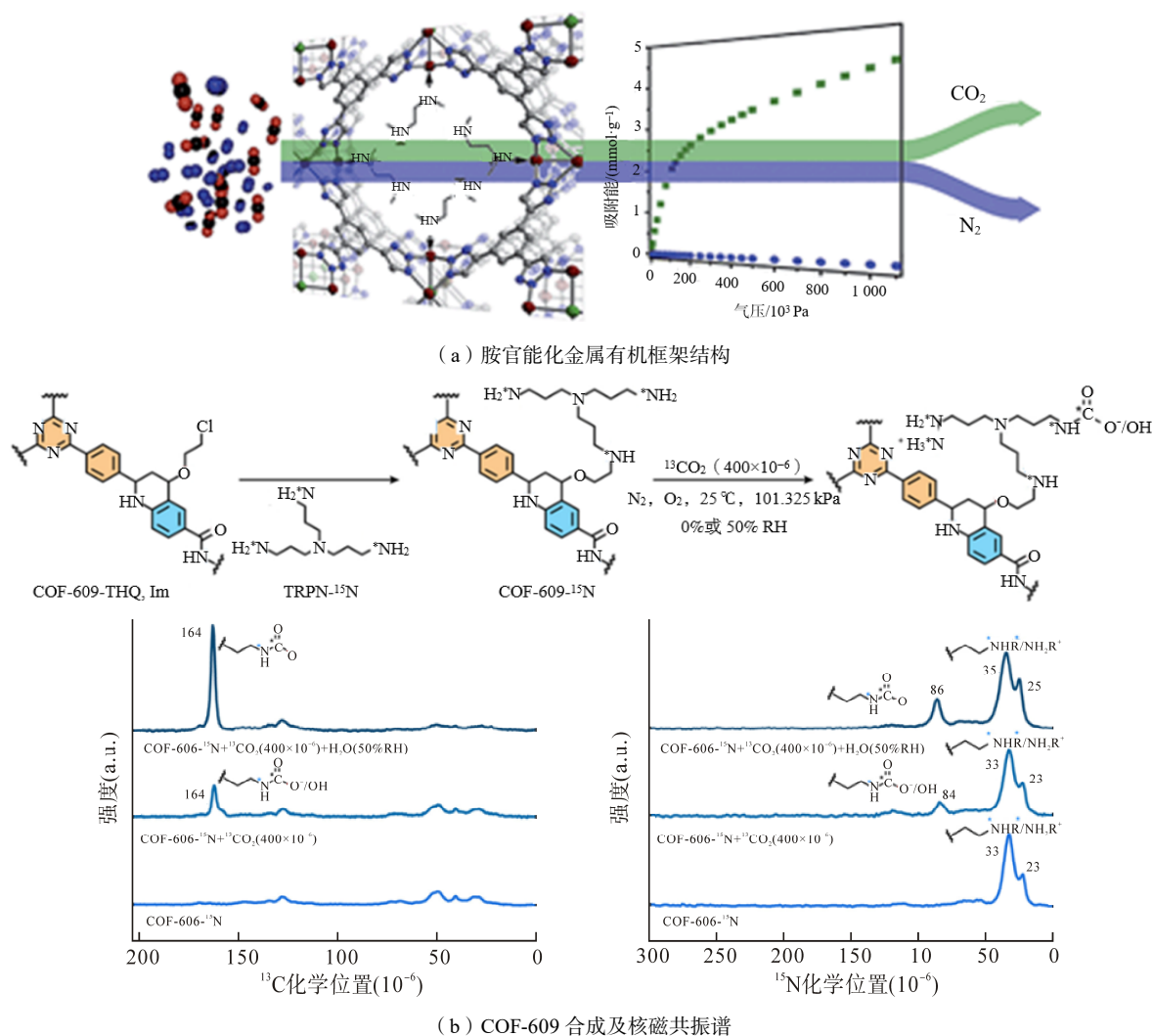
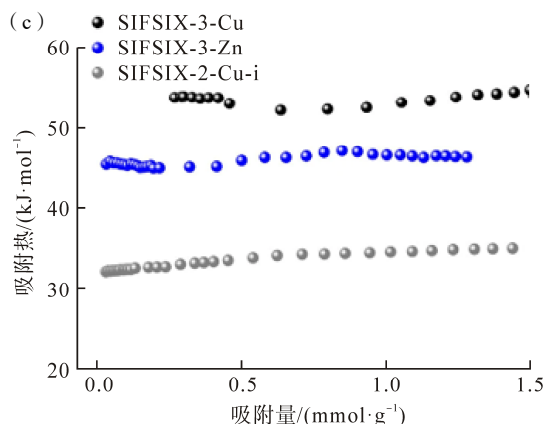
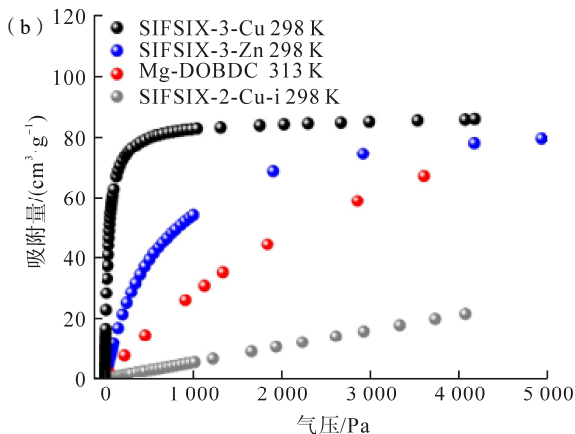
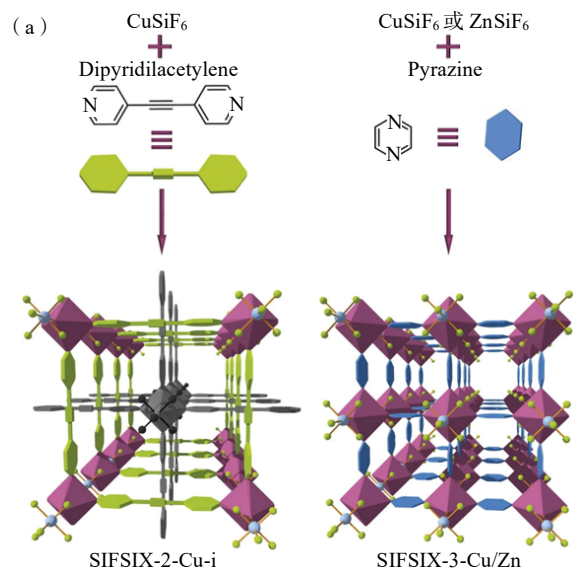


图 10 胺基官能化不同金属有机框架的策略与材料表征^[52-53]

传感器选择性的有效途径。与 CO ($3.76 \text{ \AA}$)、 H_2S ($3.62 \text{ \AA}$)、 NO_2 ($3.492\sim 3.828 \text{ \AA}$)、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($4.60 \text{ \AA}$)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($4.53 \text{ \AA}$) 等气体相比, CO_2 的分子动力学直径仅为 $3.3 \text{ \AA}$ ^[54]。因此,可以根据不同气体动力学直径,设计和构建不同孔径的 MOFs/COFs 材料,实现 QCM 传感器对 CO_2 的选择性吸附和筛分^[55]。以吡嗪配体构成的超微孔 SIFSIX-3-M ($M=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$, 连接剂为吡嗪) 系列是该类 MOF 的典型代表。Shekhah 等^[56]制备了三种不同 SIFSIX-1-Cu MOF, 通过控制孔径调节其对 CO_2 气体的选择性。合成的 SIFSIX-2-Cu-i、SIFSIX-3-Zn 和 SIFSIX-3-Cu 孔径分别为 5.15 、 3.84 、 $3.50 \text{ \AA}$ 。SIFSIX-3-Cu 的孔径最接近 CO_2 气体的分子尺寸(图 11)。

当含有 CO_2 的混合物遇到 SIFSIX-3-Cu 时,对 CO_2 的吸附比 N_2 更快、更有效, O_2 、 CH_4 和 H_2 也同样,占据了大部分的可用空间和吸附位点,从而排除了其他气体,增强了 CO_2 气体吸附的选择性。



(a) SIFSIX-2-Cu-i 和 SIFSIX-3-Cu/Zn 的通道结构和孔径分布;
(b) 与 SIFSIX-3-Zn、SIFSIX-2-Cu-i 和 Mg-MOF-74 相比,
SIFSIX-3-Cu 在 298 K 下的 CO_2 吸收量; (c) SIFSIX-3-Cu、
SIFSIX-3-Zn 和 SIFSIX-2-Cu-i 在低覆盖下的等压吸附热。

图 11 MOF 孔道结构的改变对 CO_2 吸附量以及
吸附热的影响^[56]

2.3 响应/恢复速度

2.3.1 吸附焓

在实际应用中,响应/恢复速度是评价传感器传感能力的重要参数。无论是响应还是恢复,都须克服能量势垒才能完成可逆反应。温度一定时气体传感器的响应/恢复时间 ($t_{\text{res/rec}}$) 与吸附焓呈现正相关,具体公式为^[57]

$$t_{\text{res/rec}} = \frac{1}{v_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (2)$$

式中: v_0 为平均解吸尝试频率; $-\Delta H$ 为吸附焓; T 为传感器测试时的温度; k 为玻尔兹曼常数。

对于 MOFs/COFs 材料,在捕获 CO_2 后吸附剂须为下一个捕获周期再生。许多 MOFs/COFs 材料经过一系列修饰,具有良好的气体吸附能力,提高了 QCM 传感器的灵敏度。然而,良好的气体吸附能力对应较高的气体吸附焓,使得传感器的响应/恢复时间更长。Andrés 等^[58]制备了超薄 MIL-96(Al) 薄膜,利用 QCM 研究 CO_2 吸附/解吸过程。MOF 有与 CO_2 分子强烈相互作用的 Al^{3+} Lewis 中心和羟基,因而对 CO_2 捕获极强。用制备的 MIL-96(Al) 样品研究其多次 CO_2 吸附/解吸循环的稳定性,以评估 MIL-96(Al) 薄膜的实际应用(可重复使用的 CO_2 气体传感器)。实验结果表明,样品的吸附/脱附可逆性和重现性良好(图 12(a) 和 (b)),说明在开发基于 MOF 的气体分离装置时,吸附材料的适度吸附焓是一个应考虑的重要参数。

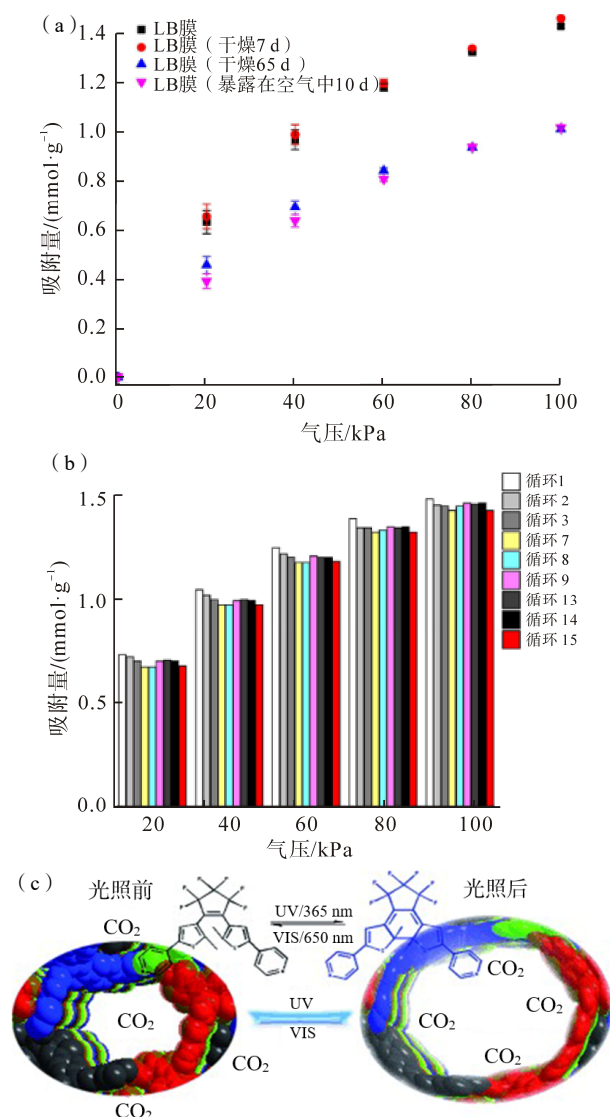


图 12 吸附焓及光照对传感器响应/恢复时间的影响^[58-59]
(a) 使用基于 QCM 装置测定不同条件下样品的 CO₂ 吸附等温线; (b) 不同 CO₂ 分压下, MIL-96(Al) LB 膜在 15 次吸附/解吸循环中 CO₂ 的吸附量; (c) 由光照二乙烯配体结构改变引起的局部框架灵活性在较低能量下对 CO₂ 的捕获和释放。

图 12 吸附焓及光照对传感器响应/恢复时间的影响^[58-59]

2.3.2 光/磁响应型 CO₂ 吸附

近年来,开发了一些具有良好光响应 CO₂ 解吸行为的 MOFs/COFs 材料,为 CO₂ 分子的光控吸附/解吸提供了新的吸附剂,使得 CO₂ 捕获和释放周期的缩短成为可能。Luo 等^[59]利用光敏二乙酸乙烷配体构建了一种光致变色金属有机框架(DMOF)。实验结果表明,二芳基乙烯配体的光致变色性能保持良好,由光致变色二芳基乙烯配体引发的局部框架运动能够使 CO₂ 以低能耗捕获和释放。源自框架运动的局部光致变色反应是由光开关二芳基乙烯

单元诱导产生,在静态照射下 CO₂ 解吸容量能够达到 75%,在动态照射下达到 76%。因此,由于光致变色二乙烯配体产生的局部框架运动,使得 DMOF 的 CO₂ 捕获和释放速度有可能进一步提高(图 12(c))。

2.4 稳定性

CO₂ 气体传感器作为一种在环境中应用的气体传感器,不能忽视环境湿度/水分对其性能的影响^[60]。然而,这类气体传感器容易受到湿度影响(由于湿度变化,频率会发生漂移)。随着湿度的增加,更多的水分子被吸附到传感层表面,导致传感器的基线频率较低。

目前有关 QCM 气体传感器湿度补偿的研究成果^[61-62]较多,包括使用几个响应特性不同的 QCM 气体传感器,利用短时傅里叶变换(STFT)选择频率分量进行识别,并将其作为模式向量,利用学习向量量化(LVQ)神经网络进行气味识别的方法,以及一种抑制水分子在敏感有机-无机杂化膜中扩散的方法,能够在宽湿度范围内使传感器的响应变得稳定。使用 LVQ 神经网络方法可以非常精确地区分气味,但是检测气体的成本很高。使用混合薄膜方法,传感器的响应水平在湿度方面虽然稳定,但是由于湿度的影响,其基线共振频率的变化仍然存在。有研究^[63]表明,湿度可能导致检测灵敏度的增强或减弱,这取决于材料的性质。除了在更高温度下工作外,使用疏水材料作为传感层可以有效避免湿度的影响。对于 MOF 材料,无机节点主要决定其化学稳定性。金属-配体的成键强度与金属阳离子的电荷数呈现正相关,与离子半径呈现负相关。因此,利用高价金属阳离子与有机配体进行配位,可以增加金属与配体的结合强度,是提高 MOF 在不同环境湿度下稳定性的有效途径(图 13(a)和(b))。

对于 COFs 材料,结构单体均通过强共价键连接,通过可逆共价键的形成和延伸以及键的不断重组来调节骨架结构,实现 COFs 的高化学稳定性。此外,可以通过引入疏水官能团(如疏水含氟化合物和烷基(长链)取代基化合物)对 MOF 表面进行修饰,抑制其对水的吸附,从而提高 MOF 材料的稳定性,消除环境湿度对传感器性能的影响(图 13(c))^[64]。

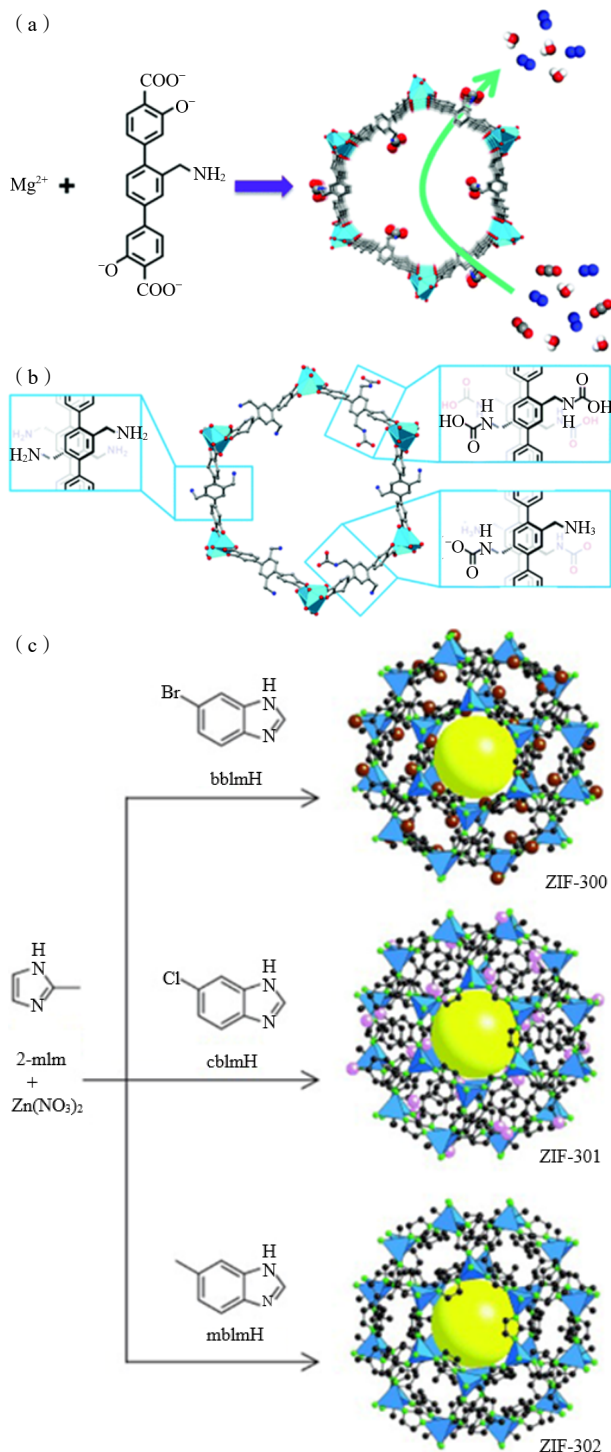


图 13 通过胺基功能化和修饰疏水官能团两种策略提升 MOFs/COFs 材料的稳定性^[63-64]

3 总结与展望

目前,环境中 CO_2 浓度的升高已逐渐影响人类健康和植物生长发育,使得监测大气中 CO_2 的重要性突显。 CO_2 气体具有化学稳定性和惰性,限制了其检测手段。当前领先的 CO_2 传感技术有其自身的优势和局限性,只能用于特定的测试环境。基于质量的 CO_2 气体传感器可以在室温环境下工作,其中传感器特征量的变化不取决于敏感材料的电学性能变化,仅与暴露材料的吸附能力有关。因此,基于 MOFs/COFs 材料的 QCM 传感器有望同时满足低功耗、高灵敏度、高选择性和高抗干扰性的大气环境中 CO_2 的检测。

本文综述了近年来质量型 CO_2 气体传感器的研究现状和 MOFs/COFs 材料的不同改性策略,展示了这些策略对 QCM 传感器检测 CO_2 气体的潜在影响。气体传感器的核心“4S”特性,即灵敏度、选择性、响应速度和稳定性,在设计时必须考虑。事实上,一些具有胺官能团的微孔 MOF 或具有开放金属位点的富 N MOF 在保持水分稳定性的同时具有极强的 CO_2 吸附能力。利用 MOFs/COFs 材料结构可调性,结合 QCM 传感器的高检测精度及其小尺寸和易使用的设计,将成为未来 CO_2 检测 and 应对全球气候变化的重要手段。

参考文献:

- [1] DU Y L, LIU N W, WU X, et al. Frequency division multiplexing and wavelength stabilized $2f/1f$ wavelength modulation spectroscopy for simultaneous trace CH_4 and CO_2 detection[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2024, 305:123453.
- [2] MOLINA A, ESCOBAR-BARRIOS V, OLIVA J. A review on hybrid and flexible CO_2 gas sensors[J]. Synthetic metals, 2020, 270:116602.
- [3] WANG X K, XU X Y, ZHOU T T, et al. Nanoscale MOF-74-based QCM gas sensor for CO_2 detection at room temperature[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2024, 413:135874.
- [4] JIANG L, DONG C J, ZHANG Y Y, et al. Mixed potential type methanol gas sensor based on $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid state electrolyte and ZnSb_2O_6 sensing electrode[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2023, 397:134630.
- [5] FARQUHAR A K, HENSHAW G S, WILLIAMS D E. Errors in ambient gas concentration measurement caused

- by acoustic response of electrochemical gas sensors[J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2023, 354:114254.
- [6] SAKTHIVEL M, WEPPNER W. A portable limiting current solid-state electrochemical diffusion hole type hydrogen sensor device for biomass fuel reactors: engineering aspect[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33(2):905-911.
- [7] TAN Q L, TANG L C, YANG M L, et al. Three-gas detection system with IR optical sensor based on NDIR technology[J]. *Optics and lasers in engineering*, 2015, 74: 103-108.
- [8] XU X Y, ZHOU T T, BING Y, et al. Visual and gravimetric CO₂ sensing at high humidity levels enabled by MOF-804 cofunctionalized with ionic liquid and m-cresol purple[J]. *Advanced functional materials*, 2025, 35(4):2414141.
- [9] 云日娜, 罗明检. CO₂ 吸附分离材料的研究进展[J]. *化工科技*, 2023, 31(5):85-92.
- [10] SUN X D, LI X, YAO S, et al. A multifunctional double walled zirconium metal-organic framework: high performance for CO₂ adsorption and separation and detecting explosives in the aqueous phase[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2020, 8(33):17106-17112.
- [11] ZHU L C, RONG Q, TONG Y, et al. Effect of calcination temperature on sensing performance of YSZ based electrochemical H₂S gas sensor with a NiFe₂O₄ electrode [J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2023, 353:114204.
- [12] WANG J, LIU A, WANG C L, et al. Solid state electrolyte type gas sensor using stabilized zirconia and MTiO₃ (M: Zn, Co and Ni)-SE for detection of low concentration of SO₂[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2019, 296:126644.
- [13] ZHOU L C, HU Z X, WANG P, et al. Enhanced NO₂ sensitivity of SnO₂ SAW gas sensors by facet engineering [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2022, 361:131735.
- [14] ZOU Y H, HUANG P Y, SI D D, et al. Porous metal-organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2021, 60(38):20915-20920.
- [15] WANG J, ZHANG Y, SU Y, et al. Fine pore engineering in a series of isorecticular metal-organic frameworks for efficient C₂H₂/CO₂ separation[J]. *Nature communications*, 2022, 13(1):200.
- [16] WANG L Y. Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: a review[J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2020, 307:111984.
- [17] MAJHI S M, ALI A, RAI P, et al. Metal-organic frameworks for advanced transducer based gas sensors: review and perspectives[J]. *Nanoscale advances*, 2021, 4(3):697-732.
- [18] PENG X Y, WU X H, ZHANG M M, et al. Metal-organic framework coated devices for gas sensing[J]. *ACS sensors*, 2023, 8(7):2471-2492.
- [19] WU K, FEI T, ZHANG T. Humidity sensors based on metal-organic frameworks[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23):4208.
- [20] WANG L Y, SONG J. Research progress of aniline vapor sensor: a review[J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2023, 362:114676.
- [21] GHEORGHE A, LUGIER O, YE B H, et al. Metal-organic framework based systems for CO₂ sensing[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2021, 9(45):16132-16142.
- [22] GANGLU K K, MADDILA S, JONNALAGADDA S B. The pioneering role of metal-organic framework-5 in ever-growing contemporary applications: a review[J]. *RSC advances*, 2022, 12(22):14282-14298.
- [23] GUO F, ZHANG X L. Metal-organic frameworks for the energy-related conversion of CO₂ into cyclic carbonates [J]. *Dalton transactions*, 2020, 49(29):9935-9947.
- [24] SHASHIKUMAR U, JOSHI S, SRIVASTAVA A, et al. Trajectory in biological metal-organic frameworks: biosensing and sustainable strategies-perspectives and challenges[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2023, 253:127120.
- [25] RAPTOPOULOU C P. Metal-organic frameworks: synthetic methods and potential applications[J]. *Materials*, 2021, 14(2):310.
- [26] TORAD N L, ZHANG S H, AMER W A, et al. Advanced nanoporous material-based QCM devices: a new horizon of interfacial mass sensing technology[J]. *Advanced materials interfaces*, 2019, 6(20):1900849.
- [27] GOLSHADI Z, DINARI M, KNEBEL A, et al. Metal organic and covalent organic framework-based QCM sensors for environmental pollutant detection and beyond [J]. *Coordination chemistry reviews*, 2024, 521:216163.
- [28] ZULIANI A, KHIAR N, CARRILLO-CARRIÓN C. Recent progress of metal-organic frameworks as sensors in (bio)analytical fields: towards real-world applications [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2023, 415(11): 2005-2023.
- [29] HAUDEN D. Miniaturized bulk and surface acoustic wave quartz oscillators used as sensors[J]. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 1987, 34(2):253-258.

- [30] WANG C C, DING Y H, LI M J, et al. Surface acoustic wave sensor based on Au/TiO₂/PEDOT with dual response to carbon dioxide and humidity[J]. *Analytica chimica acta*, 2022, 1190:339264.
- [31] TIWARY A, ROUT S S, BEHERA B. Design and analysis of various characteristics of a MEMS-based PIB/CNT/LiNbO₃ multilayered SAW sensor for CO₂ gas detection[J]. *Transactions on electrical and electronic materials*, 2022, 23(6):609-617.
- [32] BETTS T A, TIPPLE C A, SEPANIAK M J, et al. Selectivity of chemical sensors based on microcantilevers coated with thin polymer films[J]. *Analytica chimica acta*, 2000, 422(1):89-99.
- [33] YIM C, LEE M, YUN M, et al. CO₂-selective nanoporous metal-organic framework microcantilevers[J]. *Scientific reports*, 2015, 5:10674.
- [34] JOHNSON B N, MUTHARASAN R. Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: a review[J]. *Biosensors and bioelectronics*, 2012, 32(1):1-18.
- [35] XU P C, LI X X, YU H T, et al. Advanced nanoporous materials for micro-gravimetric sensing to trace-level bio/chemical molecules[J]. *Sensors*, 2014, 14(10):19023-19056.
- [36] DIRRI F, PALOMBA E, LONGOBARDO A, et al. A review of quartz crystal microbalances for space applications [J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2019, 287:48-75.
- [37] RIANJANU A, FAUZI F, TRIYANA K, et al. Electrospun nanofibers for quartz crystal microbalance gas sensors: a review[J]. *ACS applied nano materials*, 2021, 4(10): 9957-9975.
- [38] SRIVASTAVA A K, SAKTHIVEL P. Quartz-crystal microbalance study for characterizing atomic oxygen in plasma ash tools[J]. *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces, and films*, 2001, 19(1):97-100.
- [39] WANG X K, ZHANG T. An overview: a design strategy for dioxide carbon QCM gas sensor based on MOFs or COFs[J]. *Advanced sensor research*, 2025, 4(4):2400170.
- [40] DEVKOTA J, KIM K J, OHODNICKI P R, et al. Zeolitic imidazolate framework-coated acoustic sensors for room temperature detection of carbon dioxide and methane[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(17):8075-8087.
- [41] MALHOTRA J S, KUBUS M, PEDERSEN K S, et al. Room-temperature monitoring of CH₄ and CO₂ using a metal-organic framework-based QCM sensor showing inherent analyte discrimination[J]. *ACS sensors*, 2023, 8(9):3478-3486.
- [42] RAJ V B, SINGH H, NIMAL A T, et al. Effect of metal oxide sensing layers on the distinct detection of ammonia using surface acoustic wave (SAW) sensors[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2013, 187:563-573.
- [43] 褚明娜. UiO-66-NH₂ 基光催化材料制备及还原 CO₂ 性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024.
- [44] 蔡国忠, 张峰, 冯庭有, 等. 金属-有机框架材料的制备与碳捕获进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(增刊 2): 190-193, 198.
- [45] 许汐龙, 方嘉, 衣程程, 等. 金属有机骨架材料吸附 CO₂ 的研究进展[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(2):39-49.
- [46] 肖翩翩, 卓越, 钟瑾荣, 等. 用于 CO₂ 捕获的金属有机框架材料改性研究进展[J]. *化工进展*, 2024, 43(12): 6944-6956.
- [47] CASKEY S R, WONG-FOY A G, MATZGER A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. *Journal of the american chemical society*, 2008, 130(33):10870-10871.
- [48] YOO G Y, LEE D W R, JO H, et al. Adsorption of carbon dioxide on unsaturated metal sites in M₂(dobpdc) frameworks with exceptional structural stability and relation between lewis acidity and adsorption enthalpy[J]. *Chemistry: a European journal*, 2016, 22(22):7444-7451.
- [49] POLONI R, LEE K, BERGER R F, et al. Understanding trends in CO₂ adsorption in metal-organic frameworks with open-metal sites[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(5):861-865.
- [50] 徐迎节, 张婧, 王冬冬, 等. 富氮官能团活性炭的制备及其吸附 CO₂ 性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(5):1405-1412.
- [51] LU D W, SCULLEY J P, YUAN P D, et al. Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2012, 51(30):7480-7484.
- [52] MCDONALD T M, D'ALESSANDRO D M, KRISHNA R, et al. Enhanced carbon dioxide capture upon incorporation of N,N'-dimethylethylenediamine in the metal-organic framework CuBTTri[J]. *Chemical science*, 2011, 2(10):2022-2028.
- [53] LYU H, LI H Z, HANIKEL N, et al. Covalent organic frameworks for carbon dioxide capture from air[J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(28): 12989-12995.
- [54] NANDI S, DE LUNA P, DAFF T D, et al. A single-ligand ultra-microporous MOF for precombustion CO₂ capture and hydrogen purification[J]. *Science advances*, 2015,

- 1(11):e1500421.
- [55] 汪瑞宇, 周勇, 曾颖敏, 等. 拥有双金属位点的金属有机框架的合成及应用进展[J]. 功能材料, 2023, 54(11): 11030-11037.
- [56] SHEKHAH O, BELMABKHOUT Y, CHEN Z J, et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture[J]. Nature communications, 2014, 5:4228.
- [57] MENG X N, BI M S, XIAO Q P, et al. Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO₂ nanoparticles[J]. International journal of hydrogen energy, 2022, 47(5):3157-3169.
- [58] ANDRÉS M A, BENZAQUI M, SERRE C, et al. Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO₂ adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalance[J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 519:88-96.
- [59] LUO P F, BIN F P C, LUO M B, et al. Photoswitching CO₂ capture and release in a photochromic diarylethene metal-organic framework[J]. Angewandte chemie international edition, 2014, 53(35):9298-9301.
- [60] 赵洁, 邓帅, 赵力, 等. 湿气源吸附碳捕集: CO₂/H₂O 共吸附机制及应用[J]. 化学进展, 2022, 34(3):643-664.
- [61] NIMSUK N, NAKAMOTO T. Study on the odor classification in dynamical concentration robust against humidity and temperature changes[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2008, 134(1):252-257.
- [62] MUMYAKMAZ B, ÖZMEN A, EBEOĞLU M A, et al. A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2010, 147(1):277-282.
- [63] DING M L, FLAIG R W, JIANG H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. Chemical society reviews, 2019, 48(10):2783-2828.
- [64] NGUYEN N T T, FURUKAWA D H, GÁNDARA D F, et al. Selective capture of carbon dioxide under humid conditions by hydrophobic chabazite-type zeolitic imidazolate frameworks[J]. Angewandte chemie international edition, 2014, 53(40):10645-10648.

Metal organic and covalent organic framework-based mass-sensitive gas sensors for carbon dioxide detection application

ZHANG Tong, WANG Xukun

(College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) detection is indispensable for monitoring climate change, ensuring air quality, managing industrial processes, and safeguarding human health. Nevertheless, the chemical inertness and stability of CO₂ pose significant challenges in advancing detection technologies in practical applications. The mass-sensitive gas sensor is a high-performance sensor device in which the change in the characteristic quantity of the sensor does not depend on the difference in the electrical amount of the sensitive material but is related only to the adsorption capacity of the exposed material. Metal-organic frameworks (MOFs), with their high porosity and surface tunability, and Covalent organic frameworks (COFs), known for their exceptional chemical and thermal stability, are examined for applications such as gas detection, heavy metal sensing, and thin film measurements. This review explores the integration of MOFs and COFs into mass-sensitive sensors to boost their performance, with improvement strategies proposed for gas sensors' core "4S" characteristics, i.e., sensitivity, selectivity, response speed, and stability. It provides some ideas and suggestions for the future development of MOFs/COFs-based mass-sensitive carbon dioxide gas sensors.

Keywords: metal-organic frameworks/covalent organic frameworks; gas sensor; quartz crystal microbalance; mass sensitivity; dioxide carbon

(责任编辑 史小丽)