

MIL-125(Ti)及其氨基功能化材料修饰石英晶体微天平的湿敏性能

武月桃¹ 樊 煜² 刘艳丽^{*,1} 徐甲强^{*,2}

(¹ 湖南大学,材料科学与工程学院,长沙 410082)

(² 上海大学,理学院化学系 NEST 实验室,上海 200444)

摘要: 采用简单的溶剂热法制备金属有机框架化合物 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)材料,并通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、傅氏转换红外线光谱分析仪和比表面积测试仪对所得样品进行表征。将 2 种材料修饰构建为石英晶体微天平传感器,测试其在 11%~97%RH 相对湿度范围内的湿度感测性能。实验结果表明,基于 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)构建的传感器对湿度具有灵敏度高、重复性好、响应/恢复快等特点。相对于没有氨基修饰的 MIL-125(Ti),NH₂-MIL-125(Ti)材料修饰的传感器对湿度表现出更高的响应性能。在环境湿度约 52%时,NH₂-MIL-125(Ti)传感器对 11%RH 湿度响应值比 MIL-125(Ti)湿度传感器的大 57 Hz,说明氨基功能化对 MIL-125(Ti)的湿敏性能有显著的增强作用。此外,通过 Materials Studio 模拟计算获得了水分子与 MIL-125(Ti)及 NH₂-MIL-125(Ti)作用的吸附焓,也证明氨基功能化对 MIL-125(Ti)的湿度敏感性能具有增强作用。

关键词: 金属有机框架; 石英晶体微天平; 相对湿度; 氨基功能化; 湿度传感器

中图分类号: O614.41; TP212

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0635-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.079

Amino-Functionalization and Enhanced Humidity Sensing Properties of MIL-125 Based on Quartz Crystal Microbalance Sensor

WU Yue-Tao¹ FAN Yu² LIU Yan-Li^{*,1} XU Jia-Qiang^{*,2}

(¹College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(²NEST Lab, Department of Physics, Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The metal organic framework compounds MIL-125(Ti) and NH₂-MIL-125(Ti) were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and specific surface area (BET). The humidity sensing performances of the two materials based QCM sensors were studied by exposed to humidity range of 11%~97%RH (relative humidity). The experimental results show that the MIL-125(Ti) and NH₂-MIL-125(Ti) sensors have some advantages, such as high sensitivity, good repeatability, fast response/recovery and etc. Compared with MIL-125(Ti), the sensor modified by NH₂-MIL-125(Ti) exhibited higher response to humidity. When the indoor humidity was about 52%, the frequency shift of the NH₂-MIL-125(Ti) sensor to a 11% relative humidity was 57 Hz higher than MIL-125(Ti), indicating that the amino-functionalized material had a certain enhancement to the response of the humidity sensor. Furthermore, the adsorption enthalpies between water molecules and MIL-125(Ti) or NH₂-MIL-125(Ti) was obtained by Materials Studio, which proved that the amino functionalization could enhance the humidity sensitivity of MIL-125(Ti).

Keywords: metal-organic framework; quartz crystal microbalance; relative humidity; amino-functionalization; humidity sensor

收稿日期: 2018-11-08。收修改稿日期: 2019-02-14。

国家自然科学基金重大仪器专项项目(No.61527818)、上海市科委重大专项项目(No.17010500500)资助。

*通信联系人。E-mail: yanliliu@hnu.edu.cn, xujiaqiang@shu.edu.cn

0 引言

相对湿度(RH)的测量和控制在许多领域发挥着重要作用,如气象、农业、汽车工业、食品加工等行业,与人类的生存环境也息息相关。例如一旦环境湿度过低,空气变得干燥,人类的皮肤状态会变差,还会引起咽喉炎症;湿度过高也会导致呼吸道受阻甚至窒息^[1-2]。为了满足生产生活中不断增长的需求,科研工作者已经进行了大量的研究来开发高性能湿度传感器。湿度传感器实际应用的要求可归纳如下:在很宽的湿度和温度范围内具有良好的灵敏度,响应迅速,重复性好,精度高,成本低廉,在腐蚀性环境中的化学和物理性能稳定等^[3]。最近几十年,已经应用各种原理,包括电容^[4]、电阻^[5]、压电^[6]和重量^[7]等用来开发湿度传感器。其中石英晶体微天平(QCM)就是基于石英晶体的压电效应及对其电极表面质量变化进行测量的器件。1880年 Curie 兄弟发现石英晶体具有压电效应,之后 King 于 1964 年首次报道了压电石英湿度计,随后采用 QCM 技术的湿度传感器因具有灵敏度高和数字频率输出等优点而备受关注。QCM 湿度传感器的核心结构是石英晶振,把可以吸附气体或者水分子的敏感膜涂覆于晶片表面,当外界条件发生变化时,晶体表面的质量会随之变化(晶体表面吸附气体或者水分子),晶振的频率也会随之发生改变,这样就可以有效的将质量变化转变为频率变化^[8-9]。QCM 可以检测到纳

克级别的质量变化,同时又具有灵敏度高、选择性好、成本低、设备简单、便于现场实施与连续监测等特点^[10-11]。

到目前为止,已经有许多新颖的湿度传感材料用来提高 QCM 湿度传感器的传感性能,包括改性硝化聚苯乙烯^[12]、聚吡咯等。纳米结构材料也被应用于传感薄膜,如纳米沸石、ZnO 纳米颗粒^[13]和聚吡咯/Ag/TiO₂ 纳米颗粒等^[14]。在过去的 20 年中,金属有机骨架(MOFs)由于其结构和功能可调性而备受关注,它们是一类新型的结晶纳米多孔材料,主要是由金属离子通过刚性有机基团桥接的簇构成^[15-16]。由于它们在有序的多孔结构中具有高表面积和后合成功能化性能,在气体储存分离、多相催化、对映选择性分离和协调化学等应用领域引起了广泛关注^[17]。

利用 Ti 基 MOF 材料 MIL-125 以及氨基功能化的 MIL-125(Ti)作为 QCM 湿度传感器的湿度传感材料。NH₂-MIL-125(Ti)与 MIL-125(Ti)同构,NH₂-MIL-125(Ti)是通过把 2-氨基对苯二甲酸与 12 个共聚物相连形成共享钛八面体的环状共聚物^[18]。其中,在 NH₂-MIL-125(Ti)结构的内部,氨基处于游离状态,氨基还具有良好的亲水性。2 种材料的结构图如图 1 所示。我们成功制备了 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)基的新型湿度传感器,并研究了其湿度响应性能,其中 NH₂-MIL-125(Ti)显示出较强的湿敏性能,具有显著的应用潜力。

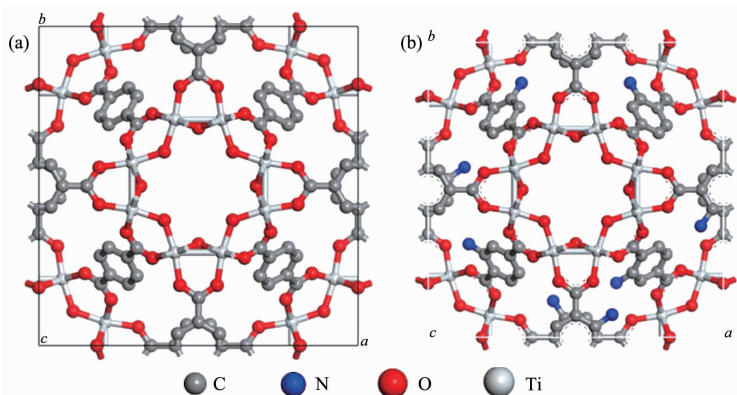


图 1 (a) MIL-125(Ti)和(b) NH₂-MIL-125(Ti)的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of (a) MIL-125(Ti) and (b) NH₂-MIL-125(Ti)

1 实验部分

1.1 MIL-125(Ti)的制备

MIL-125(Ti)通过溶剂热法合成^[19]。首先,将 9 mmol 异丙醇钛(TiIP)和 15 mmol 对苯二甲酸(H₂BDC)

溶解在 45 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 5 mL 甲醇(9:1, V/V)的混合物中,剧烈搅拌 30 min。然后,将混合物倒入 200 mL 含特氟龙内衬的不锈钢高压釜中,在 423 K 下保持 16 h。冷却至室温后,通过离心回收得到白色样品,用甲醇和 DMF 洗涤数次,并在

423 K 下真空干燥 12 h, 即可得到白色粉末样品 MIL-125(Ti)。

1.2 NH₂-MIL-125(Ti)的制备

根据文献^[20]的方法合成 NH₂-MIL-125(Ti)。首先把 1.5 mmol 钛酸四丁酯(TBT)、3 mmol 2-氨基对苯二甲酸(NH₂-H₂BDC)、12.5 mL DMF 和 12.5 mL 甲醇混合在一起,然后将混合溶液小心地转移到含聚四氟乙烯衬的高压釜中,并在 150 °C 下保持 20 h。冷却至室温后,过滤得到黄色粉末产物,用 DMF 和甲醇洗涤 3 次。最后,将产物在真空中在 60 °C 下活化 6 h,得到最终的 NH₂-MIL-125(Ti)材料。

1.3 样品的表征

使用 Rigaku 衍射仪(型号,D/MAX2500V+)收集 5°~50°粉末 X 射线衍射(XRD)数据,其中以 Cu K α 为辐射源,波长为 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。在场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F)上进行形态学和微观结构观察,其中扫描电压为 20 kV。通过 Bruker Vertex 70v FT-IR 光谱仪测试得到傅里叶变换红外光谱(FT-IR),其中扫描范围为 $400\sim4\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,样品用 KBr 压片制成。使用 Micromeritics ASAP 2020 系统在 77 K 下测量氮气吸附-解吸等温线,将约 0.1 g 的样品在 473 K 下脱气 12 h,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型分别获得材料的比表面积和孔径。

1.4 QCM 湿敏传感器的制备及湿敏性能的测试

被覆银电极的石英晶体和微天平($f_0=10^7\ \text{Hz}$)购自中国成都威斯特传感技术有限公司。根据方程(1)中的 Sauerbrey 方程可知,石英晶体的共振频率变化与谐振器质量的增加成正比,因此可以通过频率的变化来判断敏感材料吸附水分子的量。其中 f_0 是 QCM 的基本共振频率,一般为 $10^6\ \text{Hz}$, $\Delta m(\text{g})$ 是电极上的质量变化, $A(\text{cm}^2)$ 是有效区域, $\Delta f(\text{Hz})$ 是 QCM 的频移。对于特定的石英晶体, A 和 f_0 是恒定的。在敏感材料涂覆在石英晶体表面之前,通常清洁石英晶体,确保敏感材料能够更紧密地结合在石英晶体上。QCM 基片分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 30 min,然后在 40 °C 下干燥。清洗完毕后,将 2 μL 悬浊液(1 mg 材料加入 1 mL 去离子中)滴加到 QCM 石英晶体表面上,在 40 °C 干燥,形成敏感膜。湿度测试系统的示意图如图 2 所示。所有测量均在室温(25.0 ± 1.0) °C 下进行。

$$\Delta f = -2.3 \times 10^{-6} f_0^2 \Delta m / A \quad (1)$$

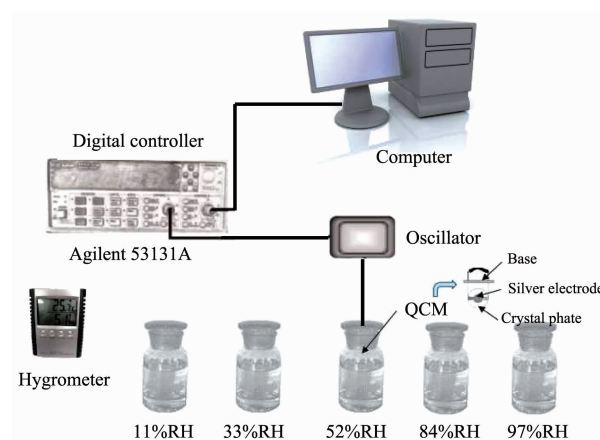


图2 湿度测试系统的示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup

2 结果与讨论

2.1 所得样品的物相分析

图 3 为合成的 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的 XRD 图。由图可知,MIL-125(Ti)的衍射峰型比较尖锐,与文献报道的 XRD 衍射峰一一对应^[21],且没有杂峰,衍射峰尖锐表明样品具有较好的晶体结构及纯度。NH₂-MIL-125(Ti)的 XRD 衍射峰的位置与 MIL-125(Ti)的衍射峰的位置相吻合,说明两者具有相同的晶体结构,表明合成的氨基功能化 MIL-125(Ti)并没有改变其晶体结构,但氨基修饰后,其相对峰强度减弱,说明结晶度有所下降。

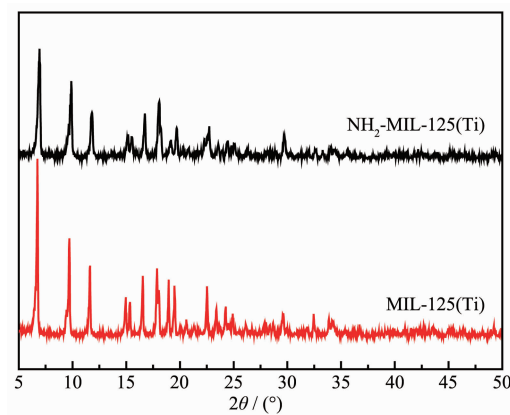
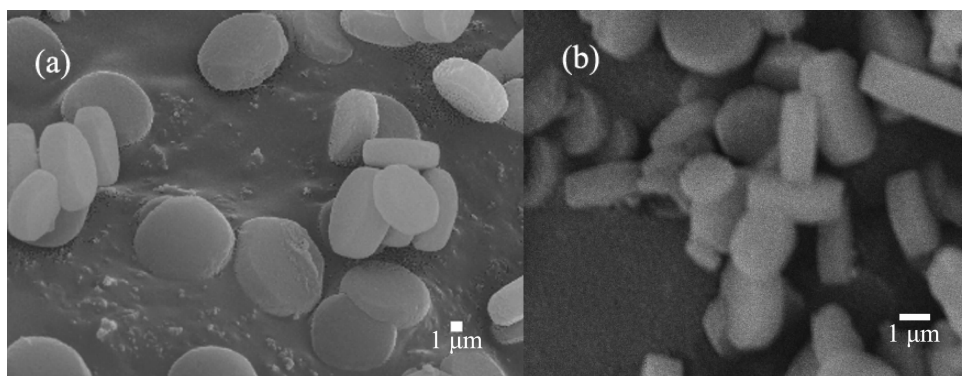


图3 所得样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the obtained samples

2.2 样品形貌分析

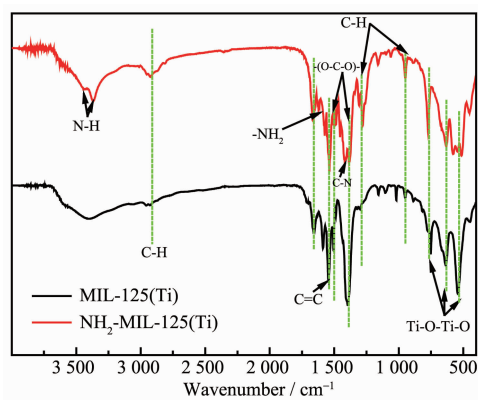
用 SEM 对 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的微观结构进行表征(图 4),发现合成的 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)晶体形貌呈现规则的圆盘状,其中 MIL-125(Ti)晶粒的尺寸大小约为 16 μm ,颗粒表面相对平滑,晶体颗粒相对比较完整,而 NH₂-MIL-125

图 4 (a) MIL-125(Ti)和(b) NH₂-MIL-125 的 SEM 图片Fig.4 SEM images of (a) MIL-125 (Ti) and(b) NH₂-MIL-125

(Ti)晶粒的尺寸大小约为 3 μm。显然, NH₂-MIL-125 (Ti)的粒径远小于 MIL-125(Ti)的粒径,这可能是由于有机配体中氨基的存在促进了成核,并抑制了颗粒的快速生长。

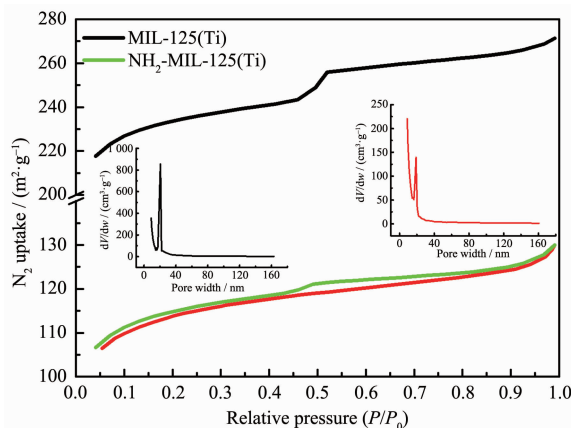
2.3 红外光谱分析

为了证明 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的成功合成,用红外光谱对 2 个样品进行了表征,结果如图 5 所示。3 444 和 3 368 cm⁻¹ 处的双峰对应于苯环上氨基 N-H 键的不对称和对称振动。由于氨基的弯曲振动, NH₂-MIL-125(Ti)的 FT-IR 光谱图在 1 667 cm⁻¹ 处具有峰值^[23]。1 385 cm⁻¹ 位置处的红外吸收峰是由于芳香烃的 C-N 伸缩振动引起。1 455 和 1 486 cm⁻¹ 处的 2 个峰是-(O-C-O)-的伸缩振动所引起的。苯环上 2 925 cm⁻¹ 处 C-H 的伸缩振动峰值和 C-H 变形振动峰值分别是 1 280 和 948 cm⁻¹。Ti 配位的 MOF 结构的羧酸官能团在 1 400~1 700 cm⁻¹ 的区域中显示出典型的振动带^[23]。在 400~800 cm⁻¹ 的区域显示出 O-Ti-O 振动。以上结果表明成功合成了 NH₂-MIL-125 (Ti),并保留了 MIL-125(Ti)的骨架结构^[24]。

图 5 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的 FT-IR 谱图Fig.5 FT-IR spectra of MIL-125(Ti) and NH₂-MIL-125(Ti)

2.4 N₂ 吸附-脱附测试分析

图 6 是样品 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的 N₂ 吸附-脱附等温回线和 BJH 分布曲线(插图)。图 6 表明 MIL-125(Ti)孔径主要分布在 21.29 nm 附近,氨基修饰后 NH₂-MIL-125(Ti)的孔径有所下降,约为 19.59 nm,二者都是介孔材料。NH₂-MIL-125(Ti)孔径比 MIL-125(Ti)小的原因除了氨基占据一定的空间外,也有可能在其与配体对苯二甲酸桥接时减小了空间体积。MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的比表面积分别是 683 和 333 m²·g⁻¹,氨基修饰后比表面积下降也表明氨基修饰会存在对孔道的占据作用。

图 6 MIL-125(Ti)与 NH₂-MIL-125(Ti)的氮气吸附-脱附等温线和 2 种材料的孔径分布曲线(插图)Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inset) of MIL-125(Ti) and NH₂-MIL-125(Ti)

2.5 材料湿敏性能研究

当 QCM 湿度传感器放入低湿度测试室时, QCM 的谐振频率会随着时间快速上升,然后达到一个稳定值,说明在低于环境湿度情况下,材

料表面吸附的水会解吸。图 7a 和 7b 为 2 个不同材料构建的湿度传感器对 11%RH 湿度响应的重复性测试。由图可知 MIL-125(Ti)的 QCM 传感器对 11% RH 相对湿度的响应值是 339 Hz, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 对 11%RH 相对湿度的响应值是 396 Hz, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 传感器对 11%RH 的响应值比 MIL-125(Ti)湿度传感器的大 57 Hz。当这 2 种材料构建的传感器放入相对湿度为 97%的湿度环境中时, QCM 的谐振频率会随着时间的增加快速下降, 随后达到一个稳定值, 表示传感器吸附水的饱和。在移走 QCM 之后, 其共振频率返回到初始值, 从而显示出来自传感器表面的完全水解吸。如图 7(c, d)所示, 传感器在 97%RH 下反复测试 3 次。图 7 表明涂有 MIL-125(Ti)和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 薄膜的 QCM 传感器在相同的湿度环境下响应值都非常稳定, 表明这 2 种材料的湿度传感器具有良好的重复性, 但 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 湿度传感器响应值更大。

传感器的响应和恢复时间长短是判断传感器好坏的关键性指标。这里的响应时间以及恢复时间定义为传感器接触(脱离)被测气体后, 频率变化达到相应状态下响应的 80%时所对应的时间。图 8a 和 8b 是 MIL-125(Ti)和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 两个 QCM

传感器在 97%RH 相对湿度下的响应和恢复曲线。该图表明 MIL-125(Ti)的 QCM 传感器对 97%RH 相对湿度的响应值是 512 Hz, 响应和恢复时间都是 3 s。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 QCM 传感器对 97%RH 相对湿度的响应值是 546 Hz, 响应时间是 2 s, 恢复时间是 3 s。因此 2 种材料对湿度的响应和恢复都很快。

再现性可以定义为同一传感器的可重复性, 其工作湿度循环为低 $\rightarrow$ 高 $\rightarrow$ 低, 或高 $\rightarrow$ 低 $\rightarrow$ 高。图 8c 和 8d 分别展示了 2 种材料在由低 $\rightarrow$ 高 $\rightarrow$ 低 (11%~97%RH 之间)模式的典型湿度-时间依赖性, 整个检测在环境相对湿度(约 52%)下进行, 20 min 内完成。在空气中, 一些水分子已经被吸附在敏感材料上, 因此, 当传感器放置在比环境湿度低的相对湿度时, 水分子会从传感器表面解吸, 然后质量减小, 导致频率增加, 产生正频移。相反, 当传感器放置在比环境湿度更高的相对湿度时, 更多的水分子被吸附在传感器的表面上, 然后质量增加, 导致频率降低, 产生负频移。QCM 传感器的频率值随着过程前半段湿度的增加而减小 (从 11%RH 增加到 97%RH); 相反, 随着湿度下降(从 97%RH 到 11%RH), 频率值逐渐增大。同时, 图中响应曲线上升和下降曲线几乎是对称的, 这表明 MIL-125(Ti)和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 传

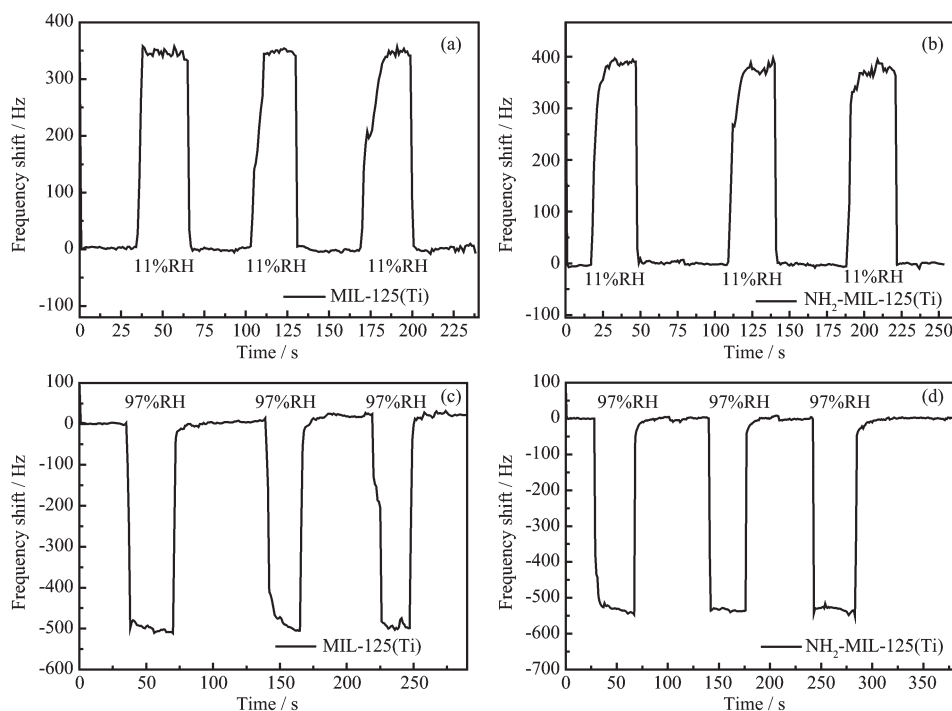


图 7 基于 MIL-125(Ti)和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 QCM 在(a, b) 11%RH 和(c, d) 97%RH 下的可重复测试
Fig.7 Repeatable and reversible sensing response of the QCM of MIL-125(Ti) and $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ under (a, b) 11%RH and (c, d) 97%RH

感器都具有良好的频率再现性。

湿度传感器的测量过程中的滞后意味着吸附和解吸过程中的时间滞后,可用于估计湿度传感器的测量精度。图 9 所示为 MIL-125(Ti)和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ QCM 传感器在 11%RH 到 97%RH 的湿度范围内由低到高和由高到低变化的湿度滞后特性。从图中可以很明显看出,传感器在循环湿度测试区间范围内湿度响应基本一致,表现出极窄的湿滞

回线,表明这 2 种材料的湿度传感器具有良好的精度。

使用寿命是传感器的重要性能之一。为了考察此传感器的工作寿命,对传感器连续使用 4 周,对其在某湿度下(11%RH 和 97%RH)的振动频率进行检测,振动频率的变化如图 10 所示。结果证明 2 种材料的传感器在 4 周内频率没有明显下降,说明这 2 种材料的传感器具有较长的使用寿命。

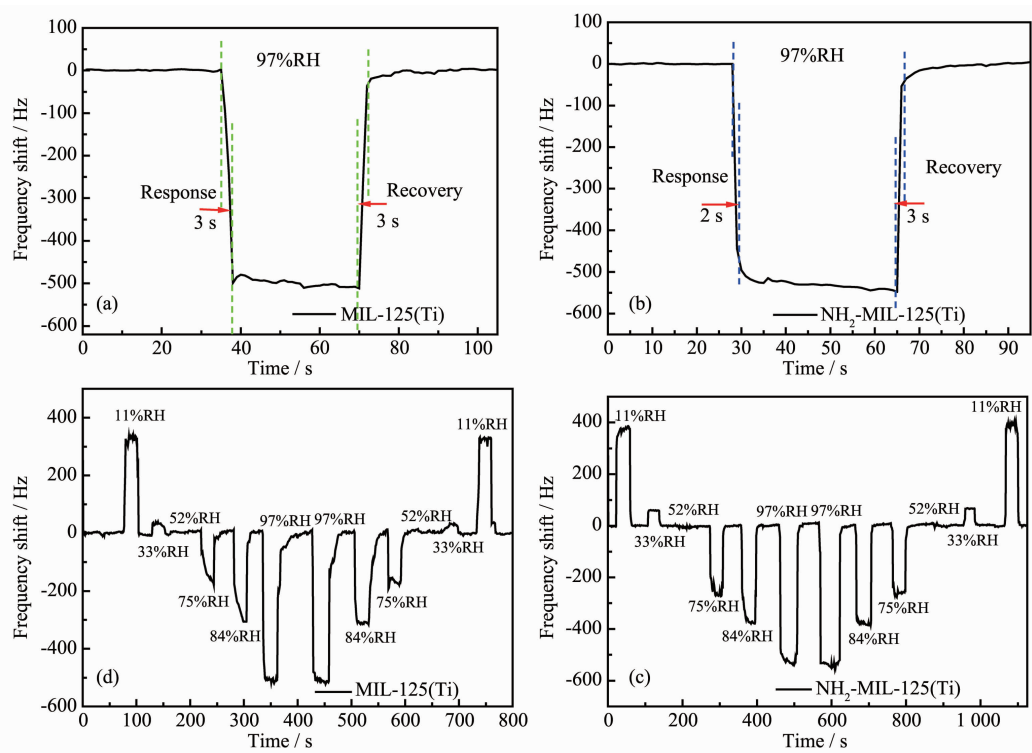


图 8 基于(a) MIL-125(Ti)和(b) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 两个 QCM 传感器在 97%RH 下的响应和恢复曲线;
(c) MIL-125(Ti)和(d) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 QCM 的频率响应曲线从低 RH(11%)到高 RH(97%),
然后从高 RH 到低 RH 的相对湿度测试曲线

Fig.8 Response and recovery curves of two QCM sensors based on (a) MIL-125(Ti) and (b) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ under 97% H;
Frequency response curves of two QCM sensors based on (c) MIL-125(Ti) and (d) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ QCM from low
RH (11%) to high RH (97%), and then from high RH to low RH

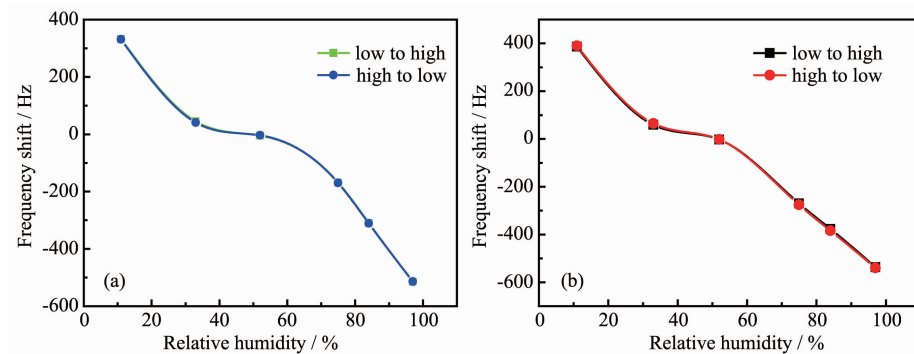


图 9 基于(a) MIL-125(Ti)和(b) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 湿度传感器的动态湿滞回路曲线

Fig.9 Dynamic humidity hysteresis curves of the QCM based on (a) MIL-125(Ti) and (b) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$

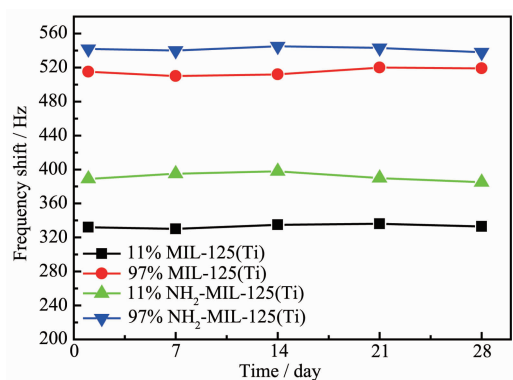


图10 两个传感器在11%RH和97%RH下的长期频率稳定性测试

Fig.10 Long-time frequency stability under 11%RH and 97%RH for two sensors

2.6 湿敏机理讨论

为了更深入探究基于 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)的 QCM 湿度传感机理,利用 Material Studio 7.0 软件的 CASTEP 模块来进行模拟材料与水分子之间的吸附焓。在分子结构的优化中,交换-关联能采用的是局部密度近似修正 (GGA-PBE), 截断能 (cutoff energy) 为 300 eV, 当原子所受力小于 0.5 eV·nm⁻¹ 时达到收敛标准。由于 MOF-125 的完整框架结构包含的原子数太多,无法用常规的计算方法来进行计算,所以采用简化的模型来进行吸附位点对 H₂O 分子的吸附。从完整的 MOF-125 结构中剪取了部分的片段,该片段包含了对 H₂O 的强吸附位点,即-NH₂,以及 1 个半完整的框架结构,来最大限度的保证计算的真实性。根据该片段建立尺寸为 3 nm×3 nm×3 nm 的晶胞,来进行结构的优化。H₂O 分子则是放在 1 nm×1 nm×1 nm 的晶胞中进行优化。2 种计算步骤的 K 点均为 γ 点,自洽收敛精度为 2.0×10⁻⁶ eV·atom⁻¹。

根据经典物理-化学吸附理论可知,当吸附焓 ΔH 大于 -40 kJ·mol⁻¹ 小于 0 kJ·mol⁻¹ 时,材料与分子(气体或者水分子)之间存在物理吸附作用;当 ΔH 在 -40~-80 kJ·mol⁻¹ 之间时,材料与分子之间是可逆的化学吸附作用。材料与水分子吸附模拟作用如图 11 所示,在模拟过程中将其温度设置为 298 K,得出 H₂O-MIL-125(Ti)之间的 ΔH 是 -37.87 kJ·mol⁻¹,而 H₂O-NH₂-MIL-125(Ti)之间 ΔH 是 -63.74 kJ·mol⁻¹,说明 NH₂-MIL-125(Ti)与 H₂O 分子之间存在的是可逆的化学吸附作用,这是由于 NH₂-MIL-125(Ti)内部存在大量游离的氨基功能团使其对水分子的吸附

作用增强,这也是 MIL-125(Ti)比表面积虽比 NH₂-MIL-125(Ti)大,但对同样湿度的响应值却比 NH₂-MIL-125(Ti)小的原因。因此氨基功能化对 MIL-125(Ti)的湿敏性能具有增强作用,NH₂-MIL-125(Ti)可以成为湿度检测的理想材料。

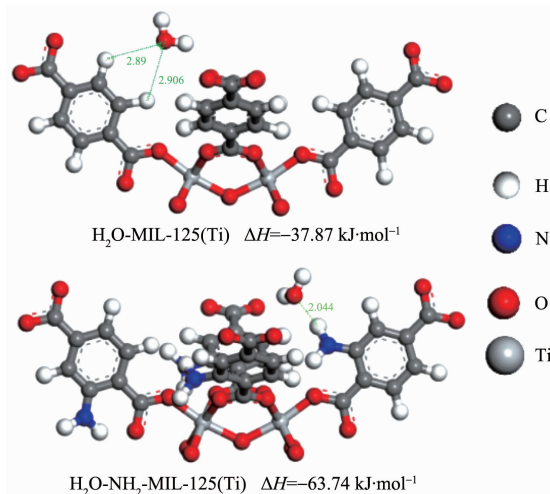


图11 Material Studio 模拟材料的几何形状及 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)与水分子间的 ΔH 值

Fig.11 Optimized geometries and ΔH between H₂O molecule and MIL-125(Ti) or NH₂-MIL-125(Ti)

3 结论

采用简单的溶剂热法成功制备了金属有机框架化合物 MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti),并用作 QCM 基敏感膜湿度材料。因这些 MOFs 材料具有大的比表面积、高孔隙率、良好互连性和不饱和活性金属位点,可以提供较多的水吸附位点。这些特征使其在湿敏测试中表现出异常高的灵敏度和快速响应能力,游离氨基的亲水性使 NH₂-MIL-125(Ti)表现更高的湿敏响应性能。此外,MIL-125(Ti)和 NH₂-MIL-125(Ti)基湿度传感器表现出优异的重复性和长期稳定性,且成本低,在湿度传感器具有广阔的发展潜力。

致谢: 感谢国家自然科学基金重大仪器专项项目(No. 61527818)、上海市科委重大专项项目(No.17010500500)和上海市教委高峰学科对本工作的支持;也感谢上海大学分析测试中心对材料表征给予的帮助。

参考文献:

- [1] Qi P J, Zhao C, Wang R, et al. *IEEE Sens. J.*, **2018**,**18**:5278-5283

- [2] Zhang D, Wang D, Li P, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**,**255**: 1869-1877
- [3] Zhu Y, Cheng Z X, Xiang Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**, **248**:785-792
- [4] Schubert P J, Nevin J H. *IEEE Trans. Electron Devices*, **1985**,**32**:1220-1223
- [5] Kuang Q, Lao C S, Wang Z L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:6070-6071
- [6] Su P G, Lin L G, Tzou W H. *Sens. Actuators B*, **2013**,**181**: 795-801
- [7] Gerlach G, Sager K. *Sens. Actuators A*, **1994**,**43**(1):181-184
- [8] Yao Y, Ma W Y. *IEEE Sens. J.*, **2014**,**14**(11):4078-4084
- [9] Wang L Y, Yu Y P, Xiang Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **255**:2704-2712
- [10] Wang L Y, Wang Z X, Xiang Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**,**248**:820-828
- [11] Wang L Y, Zhu Y, Xiang Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**, **251**:590-600
- [12] Sun L X, Okada T. *Anal. Chim. Acta*, **2000**,**421**(1):83-92
- [13] Erol A, Okur S, Yağmurcukardes N, et al. *Sens. Actuators B*, **2011**,**152**(1):115-120
- [14] Su P G, Chang Y P. *Sens. Actuators B*, **2008**,**129**(2):915-920
- [15] WANG Ping-Ping (王萍萍), CHEN Dan-Ping (陈旦平), WANG Shu-Hua (汪淑华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2017**,**33**(5):817-822
- [16] SUN Fei-Fei (张 飞 飞), SHANG Hua (尚 华), YANG Jiang-Feng (杨江峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2017**,**33**(9):1611-1617
- [17] Zhang Y, Li G, Kong L H, et al. *Fuel*, **2018**,**219**:103-110
- [18] Hu S, Liu M, Guo X W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2018**, **262**:237-243
- [19] Anjum M W, Bueken B, De Vos D, et al. *J. Membr. Sci.*, **2016**,**502**:21-28
- [20] Hu S, Liu M, Li K Y, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(41): 9645-9650
- [21] Kim S N, Kim J, Kim H Y, et al. *Catal. Today*, **2013**,**204**: 85-93
- [22] Nasalevich M A, Becker R, Ramos-Fernandez E V, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**(1):364-375
- [23] Su Z B, Chen J H, Sun X, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(120): 99008-99017
- [24] Wen G, Guo Z G. *Colloids Surf. A*, **2018**,**541**:58-67