

# VOCs 传感器敏感膜材料及 敏感机理研究进展

Research progress in sensitive membrane  
materials and adsorption mechanism  
of VOCs sensors

沈小群<sup>1,2</sup>, 陈 李<sup>1,3</sup>, 李顺波<sup>1,3</sup>, 徐 溢<sup>1,3</sup>

(1 新型微纳器件与系统技术重点学科实验室, 重庆 400044;

2 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044;

3 重庆大学 光电工程学院, 重庆 400044)

SHEN Xiao-qun<sup>1,2</sup>, CHEN Li<sup>1,3</sup>, LI Shun-bo<sup>1,3</sup>, XU Yi<sup>1,3</sup>

(1 Key Disciplines Laboratory of Novel Micro-nano Devices and System  
Technology, Chongqing 400044, China; 2 School of Chemistry and Chemical  
Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;  
3 School of Optoelectronic Engineering, Chongqing  
University, Chongqing 400044, China)

**摘要:** 在有机挥发性气体(volatile organic compounds, VOCs)传感器中,对 VOCs 产生选择性吸附作用的敏感膜是至关重要的部分,传感器的响应效能取决于敏感膜的材料和制备方法。本文总结了用于 VOCs 传感器的有机聚合物材料、无机纳米材料、超分子材料和复合材料等不同结构类型的敏感膜材料,通过分析其化学组成、制备方法及结构特征,探讨并比较 VOCs 在各种敏感膜材料上的吸附性能及相互作用机制,特别介绍了近年发展起来的金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料在 VOCs 传感器中的应用及敏感机理。最后对敏感膜材料在 VOCs 传感器研发中面临的挑战及发展趋势进行了讨论和展望,包括传感器的灵敏度、交叉响应、寿命等性能问题,研发孔隙率高、比表面积大的敏感材料将有望解决这些挑战。

**关键词:** 敏感材料; VOCs; 气体传感器; 敏感机理

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001136

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)11-0064-07

**Abstract:** Sensitive membranes that selectively adsorb VOCs (volatile organic compounds) are the key components of VOCs sensors, and sensors' response performance depends on membranes materials and preparation methods. The chemical composition, preparation methods and structural characteristics of sensing membranes materials of VOCs sensors were reviewed, including polymers, inorganics, supermolecules and composite materials, adsorption properties and mechanism of sensitive membrane materials for VOCs were compared and analyzed, especially the recent development of new material-metal-organic frameworks (MOFs) used in VOCs sensors. Finally, challenges and perspectives of sensitive membrane materials in VOCs sensors were also discussed and forecasted, including performance issues of sensors such as sensitivity, cross-response, lifetime, and research of sensitive materials with high porosity and large specific surface area is expected to solve these challenges.

**Key words:** sensitive material; VOCs; gas sensor; sensing mechanism

有机挥发性气体(volatile organic compounds, VOCs)是指易挥发并参与大气光化学反应而产生危害物质的有机物。它是臭氧和二次有机颗粒物(如

PM<sub>2.5</sub>)的重要前体物,也是导致光化学烟雾和雾霾等环境污染的潜在原因之一。VOCs 来源众多,如企业排放、室内家装挥发、天然气泄漏和医疗上癌症患者呼

气中的 VOCs 等。因此,对不同环境中 VOCs 的监测和预警成为人们关注和研发的热点。

VOCs 的检测有多种方法,传统的 VOCs 检测方法包括:色谱-质谱技术<sup>[1]</sup>以及差分吸收激光雷达<sup>[2]</sup>等。基于传感器和物联网的 VOCs 实时监测技术和系统,因其具有实时、灵敏、远程监测预警和智能化等优势,目前备受人们关注。而该系统核心的感知器件就是 VOCs 传感器,其主要由传感元件、敏感膜、数据采集装置组成。常用的 VOCs 传感器包括:光学类传感器<sup>[3]</sup>、半导体传感器<sup>[4]</sup>、压电传感器<sup>[5]</sup>、电化学传感器<sup>[6]</sup>和接触燃烧式传感器等,传感元件代表不同的换能方式,这对传感器的稳定性、重复性、寿命等有一定的影响。常用于 VOCs 传感器的敏感膜材料主要包括:有机聚合物材料<sup>[7]</sup>、无机纳米材料<sup>[8]</sup>、超分子材料<sup>[9]</sup>或复合材料等。研究显示,采用可控方式制备比表面积大和孔隙率高的微结构,能有效增加材料与 VOCs 的结合位点,对提升传感器的灵敏度十分重要。同时,敏感膜的稳定与否影响传感器的稳定性,敏感膜对 VOCs 吸附过程的可重复性和作用时间决定了传感器的使用寿命,这使得敏感材料及敏感机理的研究成为人们关注和研发的热点。

本文总结了常用于 VOCs 传感器的敏感材料,介绍了其制备方法及相关性能指标,简要分析了 VOCs 与敏感材料的相互作用机制,在此基础上对敏感材料的发展趋势及其在 VOCs 传感器应用中面临的挑战进行了讨论和展望。

## 1 有机敏感膜材料

### 1.1 有机聚合物

常用的有机聚合物敏感膜材料包括聚苯胺、聚吡咯<sup>[10]</sup>、聚乙烯亚胺、聚酰胺<sup>[11]</sup>及有机复合材料<sup>[12]</sup>等。有机聚合物与 VOCs 分子间的相互作用主要为物理吸附,部分材料上特定的官能团通过对 VOCs 的化学吸附可提高传感器的选择性。

聚苯胺是常被用作吸附 VOCs 的敏感材料,其表面的胺基可与羰基通过亲核加成形成酰胺键,其对醛类 VOCs 的吸附有一定的选择性。Srinives 等<sup>[13]</sup>采用电化学合成法,在微电极上制备了伯胺官能化的聚苯胺纳米薄膜,制成对甲醛响应的电阻传感器。甲醛与聚苯胺接触后,通过亲核加成产生水和席夫碱,导致敏感膜层的电阻改变,从而可检出对应的甲醛浓度,经赖氨酸官能化的聚苯胺材料对低浓度甲醛显示出良好的吸附效能,最低检测限可达  $0.536\text{mg}/\text{m}^3$ 。由于聚苯胺与羰基的亲核加成反应,该传感器也对含有羰基的

其他 VOCs,如乙醛、丙酮、乙酸等有一定响应。对于不含羰基的 VOCs,聚苯胺的吸附作用取决于物理吸附,Ahad 等<sup>[14]</sup>制备了以聚苯胺为敏感膜的光纤光栅传感器,可选择性响应氯仿,检出限为  $49.1\text{mg}/\text{m}^3$ ,响应时间与恢复时间均在 10s 内,当氯仿与聚苯胺相互作用时,氯仿从基态变为激发态,偶极矩增加,且聚苯胺的紫外-可见吸收光谱的极化峰在吸附氯仿后发生偏移,而聚苯胺链的苯环和醌型结构数量不变,说明氯仿与聚苯胺之间不存在电子转移,这表明聚苯胺和氯仿之间只存在物理相互作用,主要为氯仿中带有部分负电荷的氯原子与聚苯胺中带有部分正电荷的氨基之间的静电力。

Wang 等<sup>[15]</sup>用静电纺丝的方式在石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)上制备了壳聚糖官能化的聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)纳米薄膜,并制成对甲醛响应的 QCM 传感器。壳聚糖官能化的聚乙烯亚胺薄膜黏附力强,这有利于增强传感器的稳定性,且该薄膜的纳米纤维结构具有较高的孔隙率,可增加甲醛气体分子的扩散途径,此外,薄膜中的壳聚糖填充密度大,促进石英的振荡速率,使该传感器能快速响应低浓度的甲醛气体,检测限为  $6.70\text{mg}/\text{m}^3$ 。敏感膜上大量的伯胺基与甲醛分子之间通过亲核加成形成酰胺键,使得该传感器对甲醛的响应有一定的选择性,同时,这种可逆亲核加成反应使得该敏感膜对甲醛的吸附具有重复性,从而提高传感器的使用寿命。

除了敏感材料上的官能团与 VOCs 分子间的可逆反应外,采用分子印迹法制备敏感薄膜也是一种提高传感器选择性的方式,分子印迹法将模板分子与敏感材料通过共价或非共价相互作用形成复合物,再用一定的方法去除模板分子,使敏感薄膜留下与目标物相吻合的结合位点<sup>[16]</sup>。Jha 等<sup>[17]</sup>以己醛、庚醛、壬醛为模板气体分子,以聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)为敏感材料在 QCM 表面制备了分子印迹薄膜,并与未用分子印迹方式制备的 PAA 薄膜进行对比,实验表明以分子印迹方式制备的薄膜对气体的吸附更快速灵敏,选择性更高,这主要是分子印迹材料上留下的腔体与目标气体分子形状相近的缘故,同时,气体分子与膜材料间形成的氢键进一步提高了传感器的选择性和灵敏度。

### 1.2 超分子

常用于 VOCs 检测的超分子材料主要是第三代超分子——杯芳烃,与冠醚和环糊精相比,杯芳烃具有孔穴结构大小可调和易修饰的优点<sup>[18]</sup>,杯芳烃兼具冠醚与环糊精之长,能与离子和中性分子形成主客体包

合物<sup>[19]</sup>。杯芳烃有特殊的“杯状”结构,对 VOCs 分子有“腔体效应”等吸附作用,能选择性识别氯仿、二氯甲烷、苯、甲苯等有机小分子。Ozmen 等<sup>[20]</sup>构建了基于对叔丁基杯[4]/[6]/[8]芳烃的 QCM 传感器,并研究杯芳烃的“腔体效应”,该 QCM 传感器能响应氯仿、苯、甲苯和乙醇等 VOCs,并对氯仿有一定选择性,杯芳烃与氯仿间主要的相互作用力是范德华力、偶极-偶极作用与氢键。柔性的杯芳烃被制备成薄膜后转为刚性结构,使得薄膜对有机分子的吸附更加稳定,杯[8]芳烃的腔体较大,更适合包含有机分子,尤其对氯仿有优异的吸附性能<sup>[21]</sup>。

以未修饰的杯芳烃作敏感膜,难以实现传感器的高灵敏度和选择性。Capan 等<sup>[22]</sup>采用 Langmuir-Blodgett 法在 QCM 上制备了未修饰的杯[8]芳烃薄膜,该膜只对高浓度的 VOCs 有吸附作用,且存在交叉响应的问题。通过修饰基团或掺杂可以提升杯芳烃对 VOCs 的灵敏度和选择性,Temel 等<sup>[23]</sup>用滴涂法在 QCM 上分别涂覆不同种类官能团修饰的杯[4]芳烃,实验表明,多种官能团修饰的杯[4]芳烃均对丙酮、乙醇、氯仿、二氯甲烷等 VOCs 有吸附作用,其中,经氨基和咪唑修饰的杯芳烃对二氯甲烷有良好的选择性,检测限为 205mg/m<sup>3</sup>。

对于有机敏感膜而言,环境中的水会影响有机薄膜对 VOCs 的吸附,检测低浓度的 VOCs 时,水的抑制作用较小,但对高浓度的 VOCs 影响明显,于杯芳烃而言,低浓度的 VOCs 优先结合到材料的疏水位点,当 VOCs 浓度增大后,水分子与 VOCs 竞争结合材料的亲水位点,这种竞争行为可以用竞争吸附理论进行预测。

## 2 无机敏感膜材料

### 2.1 金属氧化物及碳纳米材料

氧化锌<sup>[24-25]</sup>、二氧化钛<sup>[26]</sup>、石墨烯、碳纳米管等纳米材料<sup>[27-29]</sup>是常被用作气体传感器的敏感膜材料。这类材料比表面积大,表面原子占比大且易形成原子缺位,因此材料的表面能高,可与气体分子迅速结合并达到稳定的状态,这即是纳米材料的表面效应。Tayebi 等<sup>[30]</sup>利用微加工技术制备了单片式半导体传感器阵列,阵列由 4 种金属氧化物(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO 和 WO<sub>3</sub>)组成,通过计算传感器获得的多维数据可以推测 VOCs 的种类。Yang 等<sup>[31]</sup>用滴涂法在 QCM 上制备了氧化石墨烯(GO)薄膜,如图 1 所示,GO 与甲醛的相互作用力主要为氢键,且 GO 对甲醛的吸附过程是可逆的,使得该传感器有良好的重复性。

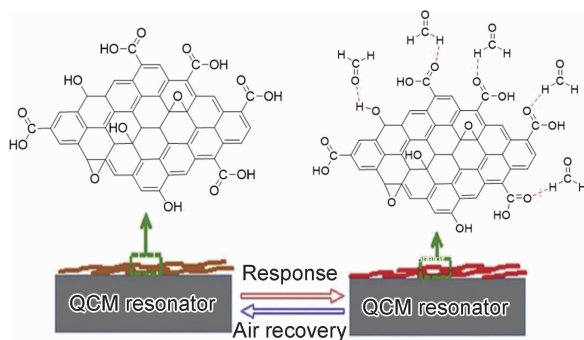


图 1 石墨烯修饰的 QCM 谐振器对甲醛的吸附-解吸过程示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the process of formaldehyde adsorption-desorption on the GO functionalized QCM resonator<sup>[31]</sup>

经掺杂的纳米材料对气体表现出更好的吸附性能,有催化性的掺杂物可降低纳米材料与有机分子间的活化能,使敏感膜更易化学吸附 VOCs,如重金属钋(Pb)、锰(Mn)等<sup>[32]</sup>,无催化性物质掺杂的纳米材料更易物理吸附 VOCs,在化学吸附中,有机分子仅在材料表面形成单分子层从而达到饱和,在物理吸附中却无此限制。贵金属掺杂的晶体敏感材料与 VOCs 间的相互作用可以用路易斯酸碱理论表示,贵金属给敏感材料提供电子以增加氧空位,从而增强敏感材料的路易斯酸性,VOCs 作为路易斯碱提供电子给氧空位,因此实现彼此的相互作用<sup>[33-34]</sup>。Öztürk 等<sup>[35]</sup>在 QCM 表面电化学沉积了 Pb 掺杂的氧化锌(ZnO)纳米薄膜,经掺杂的 ZnO 对醇类、酯类及芳香族 VOCs 表现出优异的吸附性能,VOCs 作用于敏感膜时释放或捕获电子,导致敏感膜的电导率增加或减小<sup>[36]</sup>,因此该敏感膜对 VOCs 主要是化学吸附,而未经 Pb 掺杂的 ZnO 纳米膜对氯仿和丙酮表现出更好的吸附性能,主要为物理吸附作用,氯仿、丙酮的易挥发性对物理吸附有着重要作用。

### 2.2 离子液体

离子液体(Ionic liquid, IL)是一类全部由离子构成的液体,常用于 VOCs 的分离与回收<sup>[37]</sup>,近年来逐渐被应用于 VOCs 传感器。Yan 等<sup>[38]</sup>在 QCM 上制备了氯化(1-丁基-3-甲基咪唑)敏感膜,并将其用于有机酸性气体的吸附。Zhang 等<sup>[39]</sup>将 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐等 IL 渗入多孔硅芯片的孔通道,形成光传感器,根据 VOCs 对 IL 的膨胀效应与材料的纳米限制效应,该传感器能识别多种 VOCs,对乙醇的检测限达 2.67mg/m<sup>3</sup>,响应时间 30s,恢复时间 1min,但 IL 容易吸收空气中的水分,因此,用离子液体制备传感器的敏感膜时,如何避免湿度干扰也是一个挑战。

无机敏感膜的微观形貌对 VOCs 的吸附效能影响大,纳米多孔结构的膜层能为 VOCs 提供大量的吸附位点,因此这类 VOCs 传感器具备较高灵敏度,无机材料对 VOCs 的吸附主要是物理相互作用,因此 VOCs 能快速脱附,这是影响传感器重复性的关键,但物理吸附使无机敏感膜对 VOCs 存在交叉响应,这也是制备这类传感器面临的问题与挑战。

### 3 复合敏感膜材料

#### 3.1 有机-有机复合材料

Noreña-Caro 等<sup>[40]</sup>通过静电纺丝法制备了介孔结构的  $\beta$ -环糊精/聚丙烯腈敏感膜,该敏感膜可选择性响应甲醛,检测限低至  $4.02\text{mg}/\text{m}^3$ 。Huang 等<sup>[41]</sup>通过静电纺丝法在 QCM 表面制备了聚乙烯亚胺/聚丙烯腈纳米纤维薄膜,比表面积为  $25.0\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙容量为  $0.094\text{cm}^3/\text{g}$ ,薄膜有分层结构,为 VOCs 提供了丰富的作用位点,对甲醛的检测限可达  $0.670\text{mg}/\text{m}^3$ 。Nomura 等<sup>[42]</sup>用杯[4]芳烃衍生物和聚苯乙烯组成的 Langmuir-Blodgett 复合膜吸附氯苯,该敏感膜有独特的蜂窝状结构,膜层的孔隙率高,对氯苯的检测限达  $50.3\text{mg}/\text{m}^3$ ,对 VOCs 的吸附性能比单一的杯芳烃或聚苯乙烯薄膜更佳。

#### 3.2 有机-无机复合材料

##### 3.2.1 有机-无机纳米材料

在有机-无机的复合材料中,有机材料的官能团有利于提升传感器的选择性,纳米结构的无机材料有大量的活性位点,这有利于提高传感器的灵敏度<sup>[43-44]</sup>。He 等<sup>[45]</sup>用喷涂法在 QCM 表面制备了聚乙烯亚胺与多壁碳纳米管的复合敏感膜,可选择性吸附  $0\sim 13.4\text{mg}/\text{m}^3$  的甲醛,多壁碳纳米管的比表面积大,为甲醛提供了丰富的结合位点,聚乙烯亚胺的胺基与甲醛通过亲核加成反应相互作用,使该传感器可以对甲醛进行选择响应。Wang 等<sup>[46]</sup>先采用溶胶-凝胶法和静电纺丝技术在 QCM 表面制备了多孔的  $\text{TiO}_2$  纳米纤维,比表面积为  $68.72\text{m}^2/\text{g}$ ,再将聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 滴涂至  $\text{TiO}_2$  纳米纤维上,得到  $\text{TiO}_2$ -PEI 复合材料。如图 2 所示,甲醛与 PEI 分子的伯胺基团之间能进行高效的亲核加成反应,且  $\text{TiO}_2$  纳米纤维刚性强、堆积密度大,使 QCM 能更稳定的振荡,从而提升传感器的响应速率,该 QCM 传感器对甲醛响应的检测限为  $1.34\text{mg}/\text{m}^3$ ,并在  $1.34\sim 134\text{mg}/\text{m}^3$  的范围内响应呈良好的线性关系。

##### 3.2.2 金属有机骨架材料

金属有机骨架 (metal-organic frameworks,

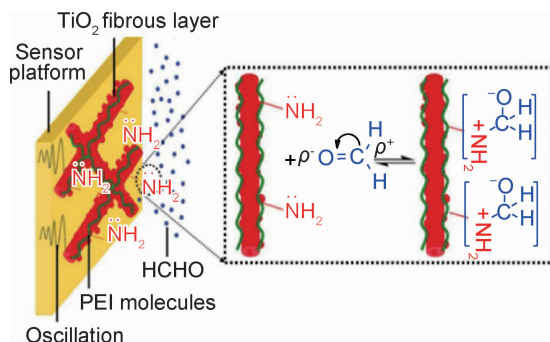


图 2 PEI- $\text{TiO}_2$  复合材料敏感膜吸附甲醛机理示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of formaldehyde adsorption mechanism on the PEI- $\text{TiO}_2$  composite sensitive membrane<sup>[46]</sup>

MOFs) 材料是由无机金属中心 (金属离子或金属簇) 与有机配体相互连接形成的有机-无机超分子材料,这是一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料<sup>[47]</sup>。MOFs 材料兼具无机材料的刚性和有机材料的柔性特征,材料中的金属离子提供了可形成三角形、正方形或锥形八面体等几何形状的配位环境,且在形成配位键的过程中,MOFs 材料的结构可以进行重排,这也是构成 MOFs 材料高度有序结构的原因<sup>[48]</sup>。Furukawa 等<sup>[49]</sup>合成的 MOF-210,其 Langmuir 比表面积高达  $10400\text{m}^2/\text{g}$ ,这个值已经接近固体材料比表面积的极值,这种孔隙率高和比表面积大的特点,使得 MOFs 材料被广泛用于气体的分离、储存、催化、传感等诸多研究领域<sup>[50]</sup>,在 VOCs 的检测方面亦具有良好的前景<sup>[51]</sup>。

Leidinger 等<sup>[52]</sup>将 MOFs 材料 MIL-53 和 HKUST-1 沉积在氧化铝基底上,连接温控装置构成可吸附 VOCs 的预浓缩装置,与三氧化钨 (tungsten trioxide,  $\text{WO}_3$ ) 传感器一起构成检测苯的传感系统,低温时, MIL-53 和 HKUST-1 可选择性吸附苯,升温后,苯从 MOFs 材料中逐渐脱附并挥发至  $\text{WO}_3$  传感器,该传感系统能选择性检测低浓度的苯。Xu<sup>[53]</sup>在 QCM 上制备了纳米级的 MOFs 敏感膜,即  $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-NDC})$ ,该敏感膜可选择性吸附范围在  $1.06\sim 88.3\text{mg}/\text{m}^3$  内的吡啶蒸汽。该传感器也对水蒸气有响应,但通过范德华校正密度泛函理论计算得知,该材料对水和吡啶的吸附主要取决于氢键,水分子的氢元素与  $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-NDC})$  材料中的氧元素形成  $\text{OH}\cdots\text{O}$  氢键,键能为  $-0.46\text{eV}$ ,而对吡啶的吸附过程是吡啶夹在两个有机配体中间,吡啶分子中的氮原子与两个相邻  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$  八面体中的羟基形成  $\text{OH}\cdots\text{N}$  氢键,键能为  $-1.01\text{eV}$  (图 3),在一个 MOFs 晶胞中,吡啶与 MOFs 材料间的氢键键能是水与 MOFs 材料间氢键键能的两倍,因此,该材料对吡啶的吸附性能明显优于水分子,说明水蒸气的存在不干扰该传感器对吡啶的响应。



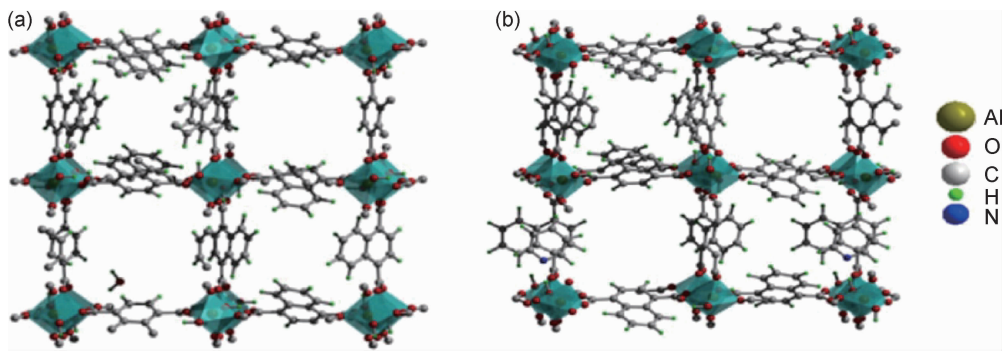


图 3 Al(OH)(1,4-NDC)晶胞中吸附小分子的几何结构<sup>[53]</sup>  
(a)吸附水分子;(b)吸附吡啶分子

Fig. 3 Adsorption geometries for small molecules in a unit cell of Al(OH)(1,4-NDC)<sup>[53]</sup>  
(a)adsorption of hydrone;(b)adsorption of pyridine

对于 VOCs 的吸附而言,复合膜通常比单一的敏感膜有更好的性能,复合膜的结合方式与制备方法影响敏感膜层的厚度、比表面积大小、吸附位点数量等,这对 VOCs 传感器高选择性、高灵敏度、重复性等性能的实现具有重要影响。

4 结束语

VOCs 的实时监测在环境保护和家居健康等领域有巨大的需求,具有便携、灵敏、智能化等优势传感器和传感分析系统是 VOCs 检测的研究和发展方向。本文总结并评述了目前敏感膜材料的分类、制备方法及敏感机理的研究现状。在 VOCs 传感器的研发中,敏感膜是至关重要的组成部分,敏感膜的种类、形貌、吸附机制是 VOCs 传感器拥有良好性能的关键影响因素。因此,敏感膜的可控制备及敏感膜与 VOCs 之间的相互作用机制研究,依然是人们关注的重点。研究显示,敏感膜对 VOCs 实现吸附往往是多个作用力共同作用的结果,MOFs 材料作为一种比表面积大和孔隙率高的新型材料,有望提高 VOCs 传感器的响应特性。但是,VOCs 传感器通常存在交叉响应、湿度干扰、寿命短等问题,这将会是很长一段时间内人们关注的焦点。总之,研发吸附性能优良的敏感膜材料是 VOCs 传感器的基石,通过对材料的选择与优化,结合不同的传感元件、测试系统,可以将传感器应用于各种生活场景,如监测天然气开采时甲烷是否泄漏,制药工厂中易燃易爆 VOCs 的预警,室内甲醛的浓度监测等。随着对敏感材料、电子器件等研究的深入,VOCs 传感器面临的诸多挑战也有望解决,在生活中各场景的应用会越来越广泛。

参考文献

[1] CURRAN K, UNDERHILL M, GIBSON L T, et al. The development of a SPME-GC/MS method for the analysis of VOC emissions from historic plastic and rubber materials [J]. Microchemical Journal, 2016, 124: 909-918.

[2] SINGH K D, DABADE T, VAID H, et al. Computational fluid dynamics modeling of industrial flares operated in stand-by mode [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (39): 12611-12620.

[3] GUO H, GUO A, YANG G, et al. Optimization of a VOC sensor with a bilayered diaphragm using FBAR as strain sensing elements[J]. Sensors, 2017, 17(8): 1764.

[4] SCHÜTZE A, BAUR T, LEIDINGER M, et al. Highly sensitive and selective VOC sensor systems based on semiconductor gas sensors: how to? [J]. Environments, 2017, 4 (1): 20.

[5] BEARZOTTI A, MACAGNANO A, PAPA P, et al. A study of a QCM sensor based on pentacene for the detection of BTX vapors in air[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 240: 1160-1164.

[6] FLOREA A, GUO Z, CRISTEA C, et al. Anticancer drug detection using a highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor based on an electropolymerized microporous metal organic framework[J]. Talanta, 2015, 138: 71-76.

[7] KHALIL R, HOMAEIGO HAR S, HÄUBLER D, et al. A shape tailored gold-conductive polymer nanocomposite as a transparent electrode with extraordinary insensitivity to volatile organic compounds (VOCs)[J]. Sci Rep, 2016, 6(33895): 1-10.

[8] ZHOU Y, ZHOU L, ZHANG X, et al. Preparation of zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 225: 488-493.

[9] CELEBIOGLU A, UYAR T. Cyclodextrin short-nanofibers using sacrificial electrospun polymeric matrix for VOC removal [J]. Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry, 2018, 90: 135-141.

- [10] DRBOHLAVOVÁ J, HUBÁLEK J. Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors[J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 562.
- [11] SALLEM-IDRISSI N, VANDERGHEM C, PACARY T, et al. Lignin degradation and stability: volatile organic compounds (VOCs) analysis throughout processing [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 130: 30-37.
- [12] YAMAMOTO C F, PEREIRA E I, MATTOSO L H C, et al. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 390-397.
- [13] SRINIVES S, SARKAR T, MULCHANDANI A. Primary amine-functionalized polyaniline nanothin film sensor for detecting formaldehyde[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 194(4): 255-259.
- [14] AHAD I Z M, HARUN S W, GAN S N, et al. Polyaniline (PANI) optical sensor in chloroform detection[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 261: 97-105.
- [15] WANG N, WANG X, JIA Y, et al. Electrospun nanofibrous chitosan membranes modified with polyethyleneimine for formaldehyde detection[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108(1): 192-199.
- [16] SELVOLINI G, MARRAZZA G. MIP-based sensors: promising new tools for cancer biomarker determination[J]. *Sensors*, 2017, 17(4): 718.
- [17] JHA S K, HAYASHI K. Polyacrylic acid polymer and aldehydes template molecule based MIPs coated QCM sensors for detection of pattern aldehydes in body odor [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 206: 471-487.
- [18] STRUCK O, DUYNHOVEN J P M V, VERBOOM W, et al. Cavity effect of calix [4] arenes in electrophilic aromatic substitution reactions [J]. *Chemical Communications*, 1996, 1996(13): 1517-1518.
- [19] KUMAR S, CHAWLA S, ZOU M C. Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review[J]. *Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry*, 2017, 88(1): 1-30.
- [20] OZMEN M, OZBEK Z, BAYRAKCI M, et al. Preparation and gas sensing properties of Langmuir-Blodgett thin films of calix [n] arenes: investigation of cavity effect [J]. *Sensors & Actuators: B*, 2014, 195: 156-164.
- [21] OSHIMA T, GOTO M, FURUSAKI S. Complex formation of cytochrome C with a calixarene carboxylic acid derivative: a novel solubilization method for biomolecules in organic media [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(3): 438-444.
- [22] ÇAPAN R, ÖZBEK Z, GÖKTAŞ H, et al. Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix [8] arene and sensing properties towards volatile organic vapors [J]. *Sensors & Actuators: B*, 2010, 148(2): 358-365.
- [23] TEMEL F, TABAKCI M. Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: methylene chloride sensing studies[J]. *Talanta*, 2016, 153: 221-227.
- [24] NANDI A, NAG P, SAHA H, et al. Precursor dependent morphologies of microwave assisted ZnO nanostructures and their VOC detection properties [J]. *Materials Today Proceedings*, 2018, 5(3): 9831-9838.
- [25] 杨丰,王飞,贾若飞,等. 零维、一维和二维 ZnO 纳米材料的应用研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(10):20-29.  
YANG F, WANG F, JIA R F, et al. Application research and progress of 0D, 1D and 2D ZnO nanomaterials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10): 20-29.
- [26] ROALES J, PEDROSA J, CANO M, et al. Anchoring effect on (tetra)carboxyphenyl porphyrin/TiO<sub>2</sub> composite films for VOC optical detection[J]. *RSC Advances*, 2013, 4(4): 1974-1981.
- [27] THAMRI A, BACCAR H, STRUZZI C, et al. MHDA-functionalized multiwall carbon nanotubes for detecting non-aromatic VOCs[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35130.
- [28] 郑玉婴,曹宁宁. 氧化石墨烯纳米带杂化粒子和石墨烯纳米带的研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6):118-128.  
ZHEN Y Y, CAO N N. Research progress on graphene oxide nanoribbons nanohybrids and graphene nanoribbons[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 118-128.
- [29] 李元伟,张猛,王小健,等. 纳米多孔金属的制备方法及其力学性能的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(5):10-23.  
LI Y W, ZHANG M, WANG X J, et al. Research progress in preparation and mechanical properties of nanoporous metals[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(5): 10-23.
- [30] TAYEBI N, SU X. Sensitive and selective gas/VOC detection using MOS sensor array for wearable and mobile applications[C] //Isocs/IEEE International Symposium on Olfaction & Electronic Nose. Canada: IEEE, 2017.
- [31] YANG M, HE J. Graphene oxide as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of formaldehyde [J]. *Sensors & Actuators: B*, 2016, 228: 486-490.
- [32] ENNIK E, ALEV O, ÖZTÜRK Z Z. The effect of Pd on the H<sub>2</sub> and VOC sensing properties of TiO<sub>2</sub> nanorods[J]. *Sensors & Actuators: B*, 2016, 229: 692-700.
- [33] HORZUM N, TAŞÇIOĞLU D, OKUR S, et al. Humidity sensing properties of ZnO-based fibers by electrospinning[J]. *Talanta*, 2011, 85(2): 1105-1111.
- [34] OKUR S, CEYLAN C, CULCULAR E. Humidity adsorption kinetics of a trypsin gel film[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 368(1): 470-473.
- [35] ÖZTÜRK S, KÖSEMEN A, KÖSEMEN Z A, et al. Electrochemically growth of Pd doped ZnO nanorods on QCM for room temperature VOC sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 222: 280-289.
- [36] ZHU B L, XIE C S, WANG W Y, et al. Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO<sub>2</sub> [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(5): 624-629.
- [37] SALAR-GARCÍA M J, ORTIZ-MARTÍNEZ V M, HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ F J, et al. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs): a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 484-499.
- [38] YAN Y, JIANG X, ZHOU H, et al. Environmental monitoring

- of organic acids gas by ionic liquid coated QCM sensor[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2014, 23(5): 1198-1202.
- [39] ZHANG H, LIN L, DONG L, et al. Optical nose based on porous silicon photonic crystal infiltrated with ionic liquids[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 953: 71-78.
- [40] NOREÑA-CARO D, ÁLVAREZ-LÁINEZ M. Functionalization of polyacrylonitrile nanofibers with  $\beta$ -cyclodextrin for the capture of formaldehyde[J]. Materials & Design, 2016, 95: 632-640.
- [41] HUANG W, WANG X, JIA Y, et al. Highly sensitive formaldehyde sensors based on polyvinylamine modified polyacrylonitrile nanofibers[J]. RSC Advances, 2013, 3(45): 22994-23000.
- [42] NOMURA E, HOSODA A, TAKAGAKI M, et al. Self-organized honeycomb-patterned microporous polystyrene thin films fabricated by calix[4]arene derivatives[J]. Langmuir, 2010, 26(12): 10266-10270.
- [43] LIU J, WANG T, WANG B, et al. Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas sensor based on hollow ZnO/SnO<sub>2</sub> spheres composite material[J]. Sensors & Actuators: B, 2017, 245: 551-559.
- [44] JISUN I, STERNER E S, SWAGER T M. Integrated gas sensing system of SWCNT and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes[J]. Sensors, 2016, 16(2): 183.
- [45] HE Y F, JIANG Y D, TAI H L, et al. The investigation of quartz crystal microbalance (QCM) formaldehyde sensors based on PEI-MWCNTs composites [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1030/1032: 217-222.
- [46] WANG X, CUI F, LIN J, et al. Functionalized nanoporous TiO<sub>2</sub> fibers on quartz crystal microbalance platform for formaldehyde sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 171/172(8): 658-665.
- [47] LI W, WU X, HAN N, et al. MOF-derived hierarchical hollow ZnO nanocages with enhanced low-concentration VOCs gas-sensing performance[J]. Sensors & Actuators: B, 2016, 225: 158-166.
- [48] BURNETT B J, BARRON P M, CHOE W. Recent advances in porphyrinic metal-organic frameworks: materials design, synthetic strategies, and emerging applications [J]. Crystengcomm, 2012, 14(11): 3839-3846.
- [49] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 329(5990): 424-428.
- [50] DHAKSHINAMOORTHY A, ASIRI A M, GARCÍA H. Metal-organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(18): 5414-5445.
- [51] KIM Y H, KUMAR P, KWON E E, et al. Metal-organic frameworks as superior media for thermal desorption-gas chromatography application: a critical assessment of MOF-5 for the quantitation of airborne formaldehyde[J]. Microchemical Journal, 2017, 132: 219-226.
- [52] LEIDINGER M, RIEGER M, WEISHAUP T, et al. Trace gas VOC detection using metal-organic frameworks as pre-concentrators and semiconductor gas sensors [J]. Procedia Engineering, 2015, 120: 1042-1045.
- [53] XU F, SUN L, HUANG P, et al. A pyridine vapor sensor based on metal-organic framework-modified quartz crystal microbalance[J]. Sensors & Actuators: B, 2018, 254: 872-877.
- 
- 基金项目:**重庆市人工智能技术创新重大主题专项项目(cstc2017rgzn-zdyfX0019);重庆市技术创新与应用示范重大主题专项项目(cstc2018jszx-cyztzx0216)
- 收稿日期:**2018-09-27;**修订日期:**2019-04-15
- 通讯作者:**徐溢(1966—),女,教授,博士,主要从事微纳生化分析、传感器及传感分析和微流控芯片分析等研究,联系地址:重庆市沙坪坝区重庆大学 A 区(400044),E-mail: xuyibbd@cqu.edu.cn

(本文责编:杨 雪)