科学通报 2020 年 第 65 卷 第 35 期: 4027 ~ 4036
进 展
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

金属有机框架: 用于功能性表面增强拉曼散射

高俊, 田洋, 李中峰, 张琦萌, 李响, 肖絮, 张卓勇, 张欣*

首都师范大学化学系, 北京 100048

* 联系人, E-mail: xinzhang@cnu.edu.cn

2020-06-22 收稿, 2020-07-27 修回, 2020-07-27 接受, 2020-07-28 网络版发表

国家自然科学基金(21705112)、北京市教育委员会科学研究项目(KM201710028009, KM201910028014)、北京市优秀人才培养资助青年骨干个人项目(2017000020124G081)和首都师范大学青年创新团队(009175301300)资助

摘要 表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)光谱具有高灵敏性、高选择性等优点, 能够克服传统拉曼光谱在表面科学和痕量分析中灵敏度低等问题, 被应用到生物、食品、环境等领域, 为结构表征、物质相互作用和化学反应机理的解释提供了不可或缺的信息. 但是SERS基底制备难度大、操作耗时、重复性差等问题制约了表面增强拉曼散射的进一步应用. 金属有机框架(metal-organic frameworks, MOF)是一种新型的多孔材料, 具有超高孔隙率、极大比表面积、结构多样、易功能化等特性, 近年来人们探索将其应用于表面增强拉曼散射中, 以实现对特定领域体系中微量乃至痕量成分检测. 本文从MOF材料用于SERS不同类型基底的制备出发, 讨论了包括MOF单独作为SERS基底、在MOF的外表面固定纳米粒子、在MOF内部嵌入金属粒子、MOF用于核壳结构和MOF用于整合功能单元作为SERS基底等基底制备方法, 总结了MOF用于SERS基底的合成策略及增强效果; 介绍了当前MOF材料在SERS实际应用领域检测中的研究进展, 同时阐明了目前MOF在SERS领域的应用中存在的问题, 并对未来此技术的应用领域和发展前景进行展望.

关键词 金属有机框架, 表面增强拉曼散射, 表面增强拉曼散射基底, 表面增强拉曼散射检测, 复合材料

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)光谱具有超灵敏、检测速度快和无损等优点, 能够通过放大由局部表面等离子体激元激发所产生的电磁场, 而实现对低浓度分析物进行高灵敏度的检测[1,2]. 同时能够提供丰富的结构信息, 产生所谓的分子"指纹", 被广泛应用于各种分子鉴定和物质结构表征[3,4]. 当前公认的SERS增强机理为电磁增强和化学增强[5]. SERS增强因子是表征SERS效应的最重要的参数之一[6]. SERS基底对SERS增强因子有决定性作用, 基底材料的选择、制备的方法以及成品的大小、形状、尺寸均匀度等都会影响SERS检测结果. 贵金属作为SERS基底能达到比较好的增强效果, 但存在性质不稳定易被氧化, 成本相对较高等缺点, 所以为了实现选择性高、特异性强、稳定性好的表面增强拉曼光谱检测, 不同种类的SERS基底制备也是多年来重要的研究方向. 在气体样品分析、某些特定领域的复杂体系的样品分析和反应过程或机理表征中, 表面增强拉曼技术策略的改进仍然有很大的潜力可挖掘. 因此科研工作者们一直致力于研究开发制备快速简便的SERS基底材料, 并实现其功能化, 以适应不同学科方向的需求[7].

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOF)是一类结晶多孔材料, 通过金属离子和有机桥联配体连接, 因此可以通过改变金属离子和配体, 设计并合成所需的框架组成和结构[8,9]. 相比于以往常用的惰性金属及核壳结构材料, MOF能够为SERS检测提供独特的平

引用格式: 高俊, 田洋, 李中峰, 等. 金属有机框架: 用于功能性表面增强拉曼散射. 科学通报, 2020, 65: 4027–4036
Gao J, Tian Y, Li Z F, et al. Metal-organic frameworks: For functional surface enhancement Raman scattering (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 4027–4036, doi: 10.1360/TB-2020-0749

© 2020《中国科学》杂志社

台. MOF材料有超高的孔隙率(高达90%的自由体积)和极大的内部表面积, 面积超过8000 m^2/g[10,11]. 截至2018年6月7日, 剑桥结构数据库显示已报道的MOF材料结构为84185种[12]. 通常在室温到250°C之间的溶液中, 通过配体和金属盐之间的一锅自组装反应能够合成一系列的MOF材料, 由于其制备方法相对简便且成本较低, 同时具有结构可调、功能可控、多活性位点、易功能化等优异性能[13~15], MOF材料被广泛应用于气体吸附与分离、催化、医学、储气等方面[14,16]. 同时, MOF材料所具备的这些性能也为新型功能化SERS基底的开发提供了更多选择.

近年来研究人员开展大量工作进行新型MOF材料的开发, 并且将一些MOF材料应用于SERS检测的基底合成. 如图1所示, 本文分别归纳了MOF用于合成不同类型的SERS基底材料、SERS检测两个方向, 并在文献[17]的基础上转变视角, 以期为读者提供SERS领域中MOF材料选择、合成和应用的新思路.

1 MOF制备SERS基底

传统表面增强拉曼基底为具有纳米尺度的粗糙度金属表面, 吸附在这种表面上的分子将会产生SERS效应, 最常用的金属是金、银等惰性贵重金属, 其表面的制备可以通过电化学粗糙、纳米结构衬底的金属包覆或者金属纳米粒子的沉积等方法完成[18].

MOF材料可以定制孔径(从微孔到中孔)、孔几何形状[19], 拥有超高孔隙率和大表面积, 还可以在此基础上进一步进行结构设计、功能调节、并控制更多的活性位点. 与传统SERS基底相比, 还具有合成方法简便、实验试剂廉价等优点, 而MOF材料作为SERS基底使用时的功能性结构也可根据待测物特征和材料特点进行定制. 因此选择特定的MOF材料作为SERS基底, 不仅可以扩展MOF材料的应用, 还能够为SERS基底的制备提供新的思路.

根据MOF作为SERS基底制备的思路不同, 可以将其归纳为MOF单独作为SERS基底; 在MOF外表面固定纳米粒子; 在MOF内部嵌入金属粒子; MOF用于核壳结构和MOF用于整合功能单元作为SERS基底.

1.1 MOF单独作为SERS基底

MOF代替以往用于SERS基底的贵金属, 如Ag、Au、Cu等, 有望进一步降低SERS基底制备的成本问题. 例如银, 作为最常用的常规金属之一, 却因容易被

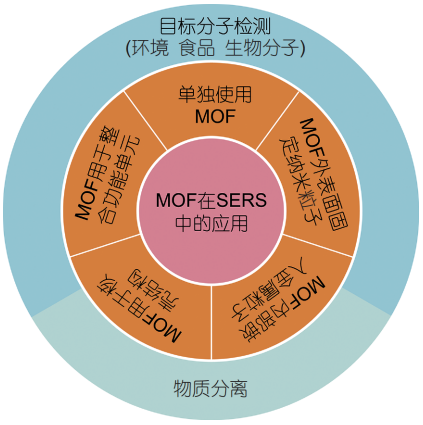


图 1 (网络版彩色)论文内容结构框架图
Figure 1 (Color online) The framework of the paper content

氧化导致增强效果降低[18]. 金比银的稳定性更好, 但成本远高于银, 且通常没有银的增强效果好. 为满足信号增强和特定成分测定的需求, 研究人员曾将大量工作集中在研究惰性金属颗粒大小、形状等特性的作用上, 经济和时间成本均未显著降低, 所以新的SERS基底材料应该具备廉价、制备简单、增强效果明显、可以直接使用、化学惰性和生物相容性等特性. 因此有研究人员将目光放在MOF材料上, 并单独使用MOF材料开发新的SERS基底.

早在2013年, Yu等人[20]就报告了使用单一介孔的MOF作为SERS基底, 在不添加金属溶胶或者增强剂的情况下, 以甲基橙为探针分子. 结果显示MIL-100(Al)的增强因子(enhancement factor, EF)值约为60, MIL-101(Cr)的EF值估计为120, 同时证明了吸附在MIL-100、MIL-101中的甲基橙的SERS效应和取向有关. 从结果发现直接用MOF作为SERS基底效果尚不理想.

Sun等人[21]扩展了传统SERS基底的范围, 证明了MOF(ZIF-67, Co-TCPP MOFs, Co-MOF-74)材料可以作为具有分子选择性的SERS基底, 以罗丹明6G(Rhodamine 6G, R6G)为探针分子测定增强因子可提高10^6, 检测限为10^{-8} mol/L. 通过改变基于MOF的SERS基底的金属中心、有机配体以及骨架拓扑, 来实现MOF与目标分析物相匹配, 进而实现SERS检测.

1.2 MOF外表面固定纳米粒子作为SERS基底

MOF的独特结构可提供3D结构和超高的表面积, 并且可以附着大量SERS活性金属纳米粒子, 将金属纳米粒子固定在MOF的外表面, 则可能形成大量稳定且均匀的SERS热点, 能够有助于提高SERS信号和检测

灵敏度[22]. Jiang等人[22]首次利用原位合成方法对银纳米粒子的表面改性，即通过在典型的MOF，MIL-101(Fe)的外表面原位合成银纳米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)的方法，开发了一种新型高效的SERS基底. 以R6G分子作为拉曼探针，在1650 cm^{-1}峰处的EF计算值为1.8×10^5. 以孔雀绿作为探针分子的特征峰来估算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)，实验中15个不同批次的孔雀绿的SERS光谱(2.0×10^{-6} mol/L)均能实现拉曼信号的再现，证明该SERS基底具有良好的重复性.

Xuan等人[23]通过溶剂热法用肌醇六磷酸酯(IP6)来修饰Mil-101(Fe)，然后在MOF表面原始位置上获得Ag-Au-IP6-Mil-101(Fe)的SERS基底，并将其应用于检测噻苯达唑.

1.3 MOF中嵌入金属作为SERS基底

MOF材料种类繁多并且可定制各种尺寸、形状和功能的纳米孔，可利用其结构多样性将适当的粒子嵌入到纳米孔中，得到构建三维分布的SERS热点，为待测物与热点之间的相互作用创造新的机制. 同时还可以充分利用贵金属作为传统的SERS基底所具备的特性，达到将MOF的高吸附能力与贵金属的增强性能相结合的目的，进一步能提高SERS基底的增强效果.

Cao等人[3]采用水浴法能够方便、大规模地制备MOFs，首次通过溶液浸渍法合成了3种性能良好的金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNRs)/MOF，包括MOF-199、UiO-66、UiO-67用于SERS检测的复合材料. 张彬彬等人[24]改进了薄层色谱与表面增强拉曼光谱联用技术(thin layer chromatography-surface-enhanced Raman spectroscopy, TLC-SERS)，提出了表面增强薄层色谱-拉曼光谱(surface-enhanced thin layer chromatography-Raman spectroscopy, SETL-RS)联用技术，即将金属纳米粒子嵌入到MOF中，再与传统硅胶进行混合得到一种被称为表面增强薄层板，与传统TLC-SERS技术相比，所制得的新型SETLC在SERS增强中，灵敏度与稳定性等方面的性能更为优异. Sugikawa等人[25]在11-巯基癸酸封顶的金纳米棒(gold nanorods, AuNRs)的条件下直接在金纳米棒上生长具有SERS活性的MOF[$Zn_4O(bpdc)_3$]. 通过对嵌入的AuNRs进行观察发现，AuNRs发生部分聚合并不会干扰或破坏原有的开放框架. Worrall等人[26]采用模板化电沉积方法将金纳米成功封装在HKUST-1内，以4-氟硫代苯酚作为探针分子来证明其作为SERS基底，可以检测到的浓度为10^{-6} mol/L.

1.4 MOF制备核壳结构的SERS基底

核壳结构SERS基底材料是一类性能优异的基底材料，该结构SERS基底应用于SERS检测以来，因其具有通用性、可调性、稳定性等优点一直备受关注. 按照SERS信号的起源和增强机制，SERS基底中的核壳纳米粒子分类依据可以认为包括：SERS活性核强电磁场效应的超薄粒子，和增强壳表面上或者壳附近的分子的拉曼信号厚壳粒子，其中后者功能更为多样，能够扩大SERS的应用范围[27]. MOF材料结构可调节、种类较多，一部分还具有高热稳定性，而贵金属材料有显著的增强效应，因此，将MOF和贵金属两者材料的优异特性结合起来，并用于核壳材料的制备会成为SERS增强中一个强有力的工具.

ZIF-8作为MOF家族的一员，因其具有永久孔隙度、高热稳定性，并且对沸腾的碱性水和有机溶剂具有化学耐性，而受到广泛的关注[28]. ZIF-8还具备捕获气体的能力，将其与SERS结合极大扩展了SERS技术分析对象的物态范围. Li等人[29]通过简单的两步法，自组装合成了项链状的Ag@ZIF-8核壳结构纳米线用于SERS基底. Qiao等人[30]使金纳米粒子自组装成球形的金超粒子(gold superparticles, GSPs)，再将ZIF-8涂覆在GSPs表面，合成GSP@ZIF-8核壳结构的SERS基底，实现了对挥发性有机化合物的检测. 另外，Men等人[31]在具有有序结构的二维AuNP阵列外表面合成生长ZIF-8壳，形成Au@ZIF-8纳米粒子阵列，实现有毒气挥发性有机分子检测. Zheng等人[32]将金纳米棒、Au@Ag核壳纳米棒、金纳米星和金纳米球封装在咪唑基沸石基ZIF-8中，制备了具有核壳结构的SERS基底. Yang等人[33]将ZIF-8、Au@Ag纳米立方体，与用作气体捕获剂的半胱胺组成一种复合纳米粒子的SERS探针，应用于微流控芯片中达到检测醛类的目的.

为了提高SERS基底选择性、特异性、稳定性和SERS活性，研究人员相继发表了以AuNRs为核、不同种MOF材料为壳结构的工作报告. Cai等人[34]采用逐层组装的方式成功地合成了具有核壳结构的复合材料，即Au纳米粒子@六磷酸肌醇@MIL-101(Fe)纳米粒子，称为Au@MIL-101，以R6G作为检测SERS活性的分子，结果显示Au@MIL-101 的SERS检测结果的EF值是1.8×10^6. Osterrieth等人[10]用聚乙二醇表面配体官能化

AuNRs的方法来实现AuNRs在前体溶液中的胶体稳定性, 通过控制AuNR种子的浓度来控制合成核壳结构的AuNR@NU-901的最终尺寸. 将复合材料AuNR@NU-901中的AuNRs当作选择性SERS的嵌入式探针, 通过向MOF中加入硫醇化的芳香族分析物证明了AuNR@-MOF的功能. Ma等人[35]通过溶剂热反应得到Fe_3O_4纳米粒子, 然后用小金溶胶纳米粒子作为金种子, 在Fe_3O_4纳米粒子表面诱导生长Au纳米粒子. 第三步将巯基乙酸官能化的Fe_3O_4@Au纳米粒子在低温下分别浸入到$FeCl_3$和均苯三酸(trimesic acid, BTC)的乙醇溶液中, 成功制备了SERS活性磁性MOF基纳米催化剂, 即Fe_3O_4@Au@MIL-100(Fe)纳米催化剂, 以R6G作为拉曼探针来证明Fe_3O_4@Au@MIL-100(Fe)纳米催化剂的SERS性能. 结果表明该方法检测限为10^{-9} mol/L. 2020年Ma等人[36]同样将Fe_3O_4@Au@MIL-100(Fe)用于SERS基底材料, 来监测阳离子染料的处理. 此外, Zhang等人[37]优化制备流程, 证明一步合成法能够实现金核和MOF-74组成的核壳纳米粒子(nanoparticles, NPs)的合成, 并且NPs具有高度敏感和稳定的SERS活性.

相较于AuNP, AgNP具有更高的增强因子和成本优势, 却受限于容易氧化的缺点. 科研工作者以Ag核MOF材料为壳的核壳SERS基底作为突破口进行了尝试, 同时为基底提供了具有指向性响应的功能. Yang等人[38]成功设计并开发了一种新型多功能的堆叠六角形棱镜Ag@Ni-MOF-1作为集成的SERS平台. 该平台能够催化在生理pH下原位合成DA-醌, 而且还可以在DA-醌与半胱氨酸仿生相互作用, 以及纳米孔Ag@Ni-MOF-1的尺寸选择二者的基础上, 特异性检测半胱氨酸. Li等人[39]通过简便的原位电沉积法制备了芯-壳MOF(HKUST-1)@Ag纳米粒子SERS基底, 该基底具有高度敏感的分析功能且可重复使用等优点. Phan-Quang等人[40]采用将远程光学系统与3D分析物吸附MOF集成的SERS平台集成在一起, 合成了具有SERS热点的核壳结构的Ag@MOF纳米粒子.

此外, Sim等人[41]制备了具有界面纳米活性增强的固体纳米粒子(solid@MOF), 通过选择性地在金属有机骨架和固体纳米粒子之间的界面浓缩这些不溶混的反应物, 来实现气液反应监测.

1.5 MOF作为整合功能单元的SERS基底

随着MOF在SERS中的应用越来越广泛, MOF在SERS基底的制备形式上也有了新的突破. 结合表面功能化, 薄膜结构以及贵金属结构的改变等方法, 实现了更为复杂的SERS基底构建.

Guselnikova等人[42]提出了一种用MOF-5对表面等离振子支撑的金光栅表面进行功能化的方法应用于SERS检测, 证明沿Au光栅表面的等离激元强度分布均匀, 能够实现SERS检测结果的高度可重复性. Ag作为SERS增强中常用的材料也可以通过构建薄膜的形式实现全新的功能. Kim等人[43]研究了带有ZIF-8涂层耐腐蚀的薄膜上的单个Ag 纳米线(Ag nanowire on a film, Ag-NOF)SERS平台, 并期望用于生物化学分子的检测. Koh等人[44]利用MOF材料多孔的特性, 对核壳结构复合材料Ag@ZIF进行改进, 将ZIF膜覆盖在Ag纳米立方体阵列上, 并将其应用于非吸附性挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的检测, 通过控制ZIF膜的厚度来调节等离子体纳米粒子表面附近预浓缩的气体体积, 以此来增强SERS检测. Kuang等人[45]通过合成手性金属有机骨架上呈螺旋结构排列的银纳米颗粒, 作为SERS基底用于识别手性分子.

MOF单独作为SERS基底相比于传统增强基底材料具有突破性的意义, 为丰富SERS基底材料提供了新的方向. 此外, MOF材料相对于传统基底材料更廉价、制备更简便, 但是这种做法未能达到预期的SERS增强效果, 通过寻找与目标分析物相匹配的MOF材料来构建复合材料可以有效解决这一问题; MOF材料与纳米粒子组合制备SERS基底, 将纳米粒子尤其是贵金属纳米粒子的增强性能与MOF材料的吸附能力相结合, 能够有效地将待测分子聚集在SERS热点区域附近, 达到拉曼信号增强的目的. 在SERS基底的合成过程中, 为更好地实现SERS热点的均匀性, 需要有效防止纳米粒子聚集, 确保形成稳定的SERS热点. 功能化的SERS基底结构更为多样, 应用更具有特异性, 通过待测分子与SERS基底的特异性结合, 有望实现拉曼信号的提高. 在今后的研究中, 基于MOF材料并根据不同测定对象的分子结构定制功能化SERS基底将迎来广阔的发展空间.

2 MOF应用于SERS检测

生物、食品、环境、农业等不同研究领域测定的样本复杂度不同, 干扰物背景信号具有差异性, 物质检测需求日益多样, 这给我们带来了诸多挑战. 实现目标分析物超灵敏, 高可重复性检测, 无论是对于科学技术和方法还是对于实际应用都非常重要[46]. 从1997年Nie

课题组[47]和Kneipp等人[2]实现对单分子拉曼散射的观察，科研工作者对SERS检测开展了大量的研究. 此外，基于SERS的拉曼光谱实现了分子指纹特异性检测和极高灵敏度测定，往往无须样品预处理即可实现轻便，快速的分析，这为特定领域中的特殊分子的检测提供了条件[48,49]. 因此，SERS检测在环境、生物、医学等领域应用广泛[17]. 通过将SERS与 MOF的多孔特性和超大表面积相结合能够实现待测分子分离、富集，并提高检测灵敏度.

2.1 目标分子检测

2.1.1 环境检测

环境中的有害分子检测能够及时反映环境污染程度，为环境保护提供必要的科学依据. 然而不同环境体系收集的待测物质中的目标分子以及分子的相态都会影响到SERS基底的选择.

如表1所示，Zheng等人[32]将Au@Ag@ZIF-8纳米粒子作为SERS检测基底应用于4-硝基苯硫醇(NBT)、1-石脑烯硫醇(1-NAT)和孔雀石绿异硫氰酸盐(MGI)的检测. Li等人[39]合成的核-壳MOF@Ag纳米粒子复合物，能够同时定性和定量地检测各种水样的多环芳烃，并且具有高灵敏度. 能够实现灵敏，选择性和可再现的对有机磷农药进行SERS检测. Zhang等人[37]用核壳结构的Au@Mg-MOF-74纳米粒子，来检测4-硝基硫代苯酚. Sim等人[41]通过选择性地在MOF和固体纳米粒子(solid@MOF)之间的界面浓缩一些不溶混的反应物，监测苯胺和CO_2的惰性气液反应. Ma等人[35,36]将Fe_3O_4@Au@MIL-100(Fe)纳米催化剂应用于SERS检测中，能够成功实现H_2O_2的浓度监测，和阳离子染料的超灵敏检测. Phan-Quang等人[40]通过合成Ag@MOF核壳纳米粒子，并自组装形成3D等离子体结构具有微米级厚的SERS热点，作为SERS基底应用于气溶胶的快速检测. 此外Au@ZIF-8纳米粒子阵列被Men等人[31]用于有毒气体挥发性有机分子检测，能够实现分子的富集，显示了良好再现性和灵敏度，以约1.0×10^{-6} mol/L甲苯分子为例进行验证，分析增强因子约为1.2×10^{5}.

Koh等人[44]设计了一种ZIF封装的Ag纳米立方体平台(Ag@ZIF)的复合材料，并将其用作等离子鼻定量一些有毒的非吸附性VOCs和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon，PAHs)蒸气(如甲苯，4-甲基苯硫醇(4MBT)，2-萘硫醇(2NT)和氯仿)，并证明了检测结果低于标准控制范围. 这一研究对于推动制定更高监测标准，加强安全性，以及挽救生命都至关重要. Kreno等人[50]通过已经报道的在Ag“纳米球膜”(films-over-nanospheres，FONs)表面上生长MOF膜的方法来制备SERS传感器，利用其可以从气相中识别芳香族小分子的存在，来检测苯，检测限为5.4×10^{-4} mol/L. Yang等人[33]研究了一种具有超高灵敏度、多重传感的新型阵列辅助SERS微流控芯片，并将其应用于气体传感中，来检测气体中的醛类.

表 1 基于MOF的SERS基底的在环境检测中的应用[a)]

Table 1 Application of SERS substrate based on MOF in environmental detection

基底种类	MOF种类	金属	检测对象	检测限(mol/L)	文献
MOF中嵌入金属粒子	HKUST-1	Au	4-氟硫代苯酚	10^{-6}	[26]
核壳结构	NU-901	Au	硫醇化的芳香族分析物	-	[10]
核壳结构	ZIF-8	Au/Ag	4-硝基苯硫醇 1-萘硫醇 孔雀石绿异硫氰酸酯	-	[32]
核壳结构	ZIF-8	Au/Ag	醛类	10^{-9}	[33]
核壳结构	MIL-100(Fe)	Au	过氧化氢浓度	-	[35]
核壳结构	MOF-74	Au	4-硝基硫酚	6.9×10^{-8}	[37]
核壳结构	HKUST-1	Ag	4-氨基硫酚	5×10^{-5}	[39]
核壳结构	ZIF-8	Ag	多环芳烃混合物	10^{-9}	[40]
表面功能化	MOF-5	Au	有机磷农药	10^{-12}	[42]
表面功能化	ZIF-8	Ag	非吸附性挥发性有机化合物	10^{-6}	[44]
表面功能化	ZIF-8	Ag	苯	5.4×10^{-4}	[50]

a) “-”表示无数据

2.1.2 食品检测

食品中的农药残留、非法添加剂等严重威胁着人们的安全，高效、快速的实现食品检测是SERS技术的重要应用领域.

如表2所示，Li等人[29]将合成Ag@ZIF-8核壳异质结构纳米线应用于苹果上的农药锡拉姆残留的检测，也将此方法用于三聚氰胺的检测. 结果显示EF值为1.3×10^{6}，这为检测食品中的痕量目标提供了新的思路. Xuan等人[23]开发了基于Ag-Au-IP6-Mil-101的SERS检测方法, 利用某些目标分子中含有的N或S原子, 能够与MOF中的Fe^{3+}强相互作用而接近Au-IP6-Mil-101(Fe)基底的表面，从而提高SERS检测灵敏度，将其应用于果汁中噻苯达唑的快速检测. Cai等人[34]将核壳结构的Au@MIL-101应用于粉丝中甲苯胺的检测中，直接对实际样品进行检测，测定的甲苯胺含量可达1.0×10^{-9} mol/L.

2.1.3 生物分子检测

生物系统中分子种类繁多，待测目标分子含量低，且存在大量结构相似而功能截然不同的物质，通常会给检测体系带来极大的背景干扰. 光谱技术是实现生物原位实时监测的重要手段，基于MOF材料的SERS检测技术为进一步实现原位、实时、有良好选择性地检测生物系统中低含量物质带来可能.

Kim等人[43]将单链DNA在臭氧处理、氧气流中加热、环境条件下存储14 d、核酸酶条件下预处理, 使用具有抗氧化性和抗硫化性涂有ZIF-8的Ag SERS平台对其进行检测，结果证明处理后的单链DNA能够被成功检测到. 这一方法为易被氧化物质的检测提供了新的思路. Qiao等人[30]通过使用GSPs@ZIF-8作为SERS基底，将对氨基苯硫酚(4-ATP)预接枝到金超粒子上，实现灵敏性吸附气态醛. 气态醛因为作为肺癌的检测指标，因此这一方法为早期肺癌的无创诊断提供了巨大前景. Jiang等人[22]将AgNPs/MIL-101(Fe)作为SERS基底，酶联免疫吸附测定(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)比色底物叠氮基双二铵盐作为SERS检测的标记物, 用于多巴胺的超敏检测.

Wu等人[51]成功构建了基于刺激响应的DNA功能化MOF的比例SERS传感器, 用于检测三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP). 结果表明, 该方法能够实现对ATP检测，范围在1×10^{-9}~2×10^{-7} mol/L之间，检测的极限为4×10^{-10} mol/L. Yang等人[38]应用合成的有高SERS活性的多功能Ag@Ni-MOF-1，通过将AgNPs的催化氧化活性与空间混杂结合，在Ni-MOF-1金属有机骨架作用下，成功地催化合成了DA-醌. 结合DA-醌与半胱氨酸仿生相互作用，并选择合适的纳米孔Ag@Ni-MOF-1尺寸, 可作为一种新的生物传感器, 实现了高灵敏度和高选择性的SERS测量小鼠脑微透析液中的半胱氨酸. Kuang等人[45]将h-AgNPs组装到MOF模板上作为新型SERS传感器来识别*D/L*-半胱氨酸和*D/L*-天冬酰胺. 以上研究总结于表3中.

从表1~3中可以看出，基于MOF材料构建SERS基底的形式极为丰富，在食品、环境和生物领域的研究中对于MOF材料的可选择结构有很多，而当前已经发表的文献中尚难以找到构建的SERS基底结构与待测分子或增强因子之间有明显的规律. 所以在今后工作中需要系统地围绕特定结构针对一系列特征的待测分子进行详细地表征和检测，探索最有效的MOF材料中的金属、孔径以及MOF材料的合成方式，以期获得具有指导意义的基于MOF材料构筑SERS基底的合成和与之相匹配的检测形式.

2.2 化合物分离

通常SERS在检测中通过富集待检测的分子来实现增强效应, 如Koh等人[44]将待识别的有机挥发性分子

表 2 基于MOF的SERS基底的在食品检测中的应用

Table 2 Application of SERS substrate based on MOF in food inspection

基底种类	MOF种类	金属	检测对象	检测限(mol/L)	文献
MOF外固定纳米粒子	MIL-101(Fe)	Au/Ag	噻苯达唑	1.5×10^{-6}, ~7.5×10^{-5}	[23]
核壳结构	MOF-199 Uio-66 Uio-67	Au	乙酰胺	2×10^{-8} 9×10^{-9} 2×10^{-8}	[3]
核壳结构	ZIF-8	Ag	锡拉姆	5×10^{-6}	[29]
核壳结构	MIL-101(Fe)	Au	甲基苯丙胺	5.0×10^{-10}	[34]

表 3　基于MOF的SERS基底的在生物分子检测中的应用[a)]

Table 3　Application of SERS substrate based on MOF in biomolecule detection

基底种类	MOF种类	金属	检测对象	检测限(mol/L)	文献
MOF外固定纳米粒子	MIL-101	Ag	多巴胺	1.054×10^{-12}~2.108×10^{-7}	[22]
核壳结构	ZIF-8	Au	4-氨基噻吩酚预接枝到金超粒子上的希夫碱反应	-	[30]
核壳结构	Ni-MOF-1	Ag	半胱氨酸	2×10^{-4}	[38]
表面功能化	ZIF-8	Ag	单链DNA	-	[43]
表面功能化	MOF-1	Ag	*D*/*L*-半胱氨酸 *D*/*L*-天冬酰胺	10^{-3}	[45]

a) “-”表示无数据

预浓缩. 张彬彬等人[24]将嵌入金属纳米粒子的MOF材料用于R6G、R6GB、4,4-联吡啶、联苯胺的分离. 这些研究如果能够结合到SERS的检测中, 能够为复杂体系中的微量成分检测提供全新的思路, 为进一步拓宽SERS应用奠定了基础.

3　存在问题和展望

本文介绍了MOF用于SERS基底制备的不同方法, 以及SERS检测的不同领域. MOF与SERS相结合为SERS检测和MOF材料应用均提供了新的方向. 基底材料是提高SERS检测性能的关键因素之一. 合理设计和制备MOF主体可以精确控制SERS基底的结构, 从而优化SERS基底性能, 例如吸附性能、信号强度、稳定性、 可再现性和生物相容性等[22,52]. 同时, 这为合成可选择的SERS基底提供了一种简单而强大的方法, 将刺激在传统技术方法和材料领域中出现创新性的应用.

MOF用于SERS基底的制备已经取得了初步的研究成果. 但是为了实现SERS基底的功能化, 特定性能的SERS基底合成仍然存在着一些制备工艺复杂、增强效果还需提高等挑战. MOF最吸引人的特性是通过改变金属离子和配体得到所需的结构, 为SERS基底合成提供了新颖的方式. 金属离子和相应的配体的选取, 两者结合后构成的空间结构、孔隙度、涂布形式和测量过程优化等都值得我们做进一步的研究.

此外, MOF在SERS检测中追求与待测物质特异性识别, 将MOF作为拉曼探针与目标分子相互作用实现灵敏响应, 这对于开发特异性和普适性检测仪器至关重要. 因此, 了解不同种MOF材料的突出特性以及应用领域能为拉曼技术检测中提高特异性提供新的思路.

长久以来寻找一种性能优异应用广泛的材料一直是材料研究的目的, MOF材料已经在不同的科研及应用领域中展现出潜力, 其中包括MOF与聚合物杂交, 将聚合物的柔软性、热稳定性、化学稳定性以及光电性能与MOF集成在一起[53]. 几种MOF具有出色的电导率和高电荷迁移率, 可考虑将其用于电力传输[54]. 一些MOF材料还可以与其他材料, 如石墨烯和纳米管相结合来提高导电性能[55]. MOF在能源领域中应用也有报道, 例如通过电化学的能量储存与转化, 可用于开发电容器、电池等[56,57]. 另外, 如MOF-74、ZIF-8、CPO-27、UiO-66、Cu-BDC(1,4-benzenedicarboxylic acid) (HKUST-1)、MIL-53、MIL-101、MIL-100、MIL-53、MIL-47和NU-1000等在光催化、电催化、多相催化及非匀相催化等催化领域应用广泛[55,58,59]. 拉曼光谱作为这些领域的重要表征手段[60], 通过引入MOF与SERS结合的测定方式, 有望进一步解释其中化学反应过程的机理. 此外, 还有一些如发光MOF等具有潜在应用的MOF子类材料同样备受关注[61]. 将这些在其他领域应用中性能优异的MOF材料借鉴到SERS中, 形成对已有材料的创新型应用, 从而丰富SERS检测, 将为SERS在不同领域的发展提供非常广阔的前景. 随着新型制备方法的发展以及对材料更进一步地研究, MOF在SERS基底制备和检测过程中必将发挥至关重要的作用.

参考文献

1　Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, et al. SERS: Materials, applications, and the future. Mater Today, 2012, 15: 16–25

2　Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). Phys Rev Lett, 1997, 78: 1667–1670

3 Cao X, Hong S, Jiang Z, et al. SERS-active metal-organic frameworks with embedded gold nanoparticles. Analyst, 2017, 142: 2640–2647
4 Wang X, Shi W, Wang S, et al. Two-dimensional amorphous TiO_2 nanosheets enabling high-efficiency photoinduced charge transfer for excellent SERS activity. J Am Chem Soc, 2019, 141: 5856–5862
5 Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy. Annu Rev Anal Chem, 2008, 1: 601–626
6 Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. J Phys Chem C, 2007, 111: 13794–13803
7 Dong Q M, Yang Y M, Liang P, et al. Research on the substrates of surface enhanced Raman scattering (SERS) and their applications to biomedicaline and environmental analysis (in Chinese). Spectrosc Spect Anal, 2013, 33: 1547−1552 [董前民, 杨艳敏, 梁培, 等. 表面增强拉曼散射(SERS)衬底的研究及应用. 光谱学与光谱分析, 2013, 33: 1547−1552]
8 Yaghi O M. Reticular chemistry—Construction, properties, and precision reactions of frameworks. J Am Chem Soc, 2016, 138: 15507–15509
9 Li S, Huo F. Metal-organic framework composites: From fundamentals to applications. Nanoscale, 2015, 7: 7482–7501
10 Osterrieth J W M, Wright D, Noh H, et al. Core-shell gold nanorod@zirconium-based metal-organic framework composites as *in situ* size-selective Raman probes. J Am Chem Soc, 2019, 141: 3893–3900
11 Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks. Chem Rev, 2012, 112: 673–674
12 Kalmutzki M J, Hanikel N, Yaghi O M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. Sci Adv, 2018, 4: eaat9180
13 Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5468–5512
14 Xiao J D, Li D D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis (in Chinese). Sci China Chem, 2018, 48: 1058−1075 [肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 金属有机框架材料在光催化中的应用. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1058−1075]
15 Wu Y E, Zhou Q. Research progress on prepartion of MOF-derived porous carbon materials through pyrolysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2246–2263 [吴宇恩, 周奇. 热解法制备 MOF 衍生多孔碳材料研究进展. 科学通报, 2018, 63: 2246−2263]
16 Zhao X, Wang Y, Li D S, et al. Metal-organic frameworks for separation. Adv Mater, 2018, 30: e1705189
17 Lai H, Li G, Xu F, et al. Metal-organic frameworks: Opportunities and challenges for surface-enhanced Raman scattering—A review. J Mater Chem C, 2020, 8: 2952–2963
18 Ling X, Xie L, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement? Nano Lett, 2010, 10: 553−561
19 Moghadam P Z, Li A, Wiggin S B, et al. Development of a Cambridge structural database subset: A collection of metal-organic frameworks for past, present, and future. Chem Mater, 2017, 29: 2618–2625
20 Yu T H, Ho C H, Wu C Y, et al. Metal-organic frameworks: A novel SERS substrate. J Raman Spectrosc, 2013, 44: 1506–1511
21 Sun H, Cong S, Zheng Z, et al. Metal-organic frameworks as surface enhanced Raman scattering substrates with high tailorability. J Am Chem Soc, 2019, 141: 870–878
22 Jiang Z, Gao P, Yang L, et al. Facile *in situ* synthesis of silver nanoparticles on the surface of metal-organic framework for ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of dopamine. Anal Chem, 2015, 87: 12177–12182
23 Xuan T, Gao Y, Cai Y, et al. Fabrication and characterization of the stable Ag-Au-metal-organic-frameworks: An application for sensitive detection of thiabendazole. Sens Actuat B-Chem, 2019, 293: 289–295
24 Zhang B B, Li Y W, Lu F. The MOF as staitony phrase fora a novel TLC-SERS technique (in Chinese). Spectrosc Spect Anal, 2016, 36: 239−240 [张彬彬, 李映伟, 陆峰. 以MOF材料为固定相的新型TLC-SERS技术研究. 光谱学与光谱分析, 2016, 36: 239−240]
25 Sugikawa K, Furukawa Y, Sada K. SERS-active metal-organic frameworks embedding gold nanorods. Chem Mater, 2011, 23: 3132–3134
26 Worrall S D, Bissett M A, Hill P I, et al. Metal-organic framework templated electrodeposition of functional gold nanostructures. Electrochim Acta, 2016, 222: 361–369
27 Li J F, Zhang Y J, Ding S Y, et al. Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. Chem Rev, 2017, 117: 5002–5069
28 Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 10186–10191
29 Li Q, Gong S, Zhang H, et al. Tailored necklace-like Ag@ZIF-8 core/shell heterostructure nanowires for high-performance plasmonic SERS detection. Chem Eng J, 2019, 371: 26–33
30 Qiao X, Su B, Liu C, et al. Selective surface enhanced Raman scattering for quantitative detection of lung cancer biomarkers in superparticle@MOF structure. Adv Mater, 2018, 30: 1702275
31 Men D, Feng S, Liu G, et al. A sensitive “optical nose” for detection of volatile organic molecules based on Au@MOFs nanoparticle arrays through surface-enhanced Raman scattering. Part Part Syst Charact, 2020, 37: 1900452
32 Zheng G, de Marchi S, López-Puente V, et al. Encapsulation of single plasmonic nanoparticles within ZIF-8 and SERS analysis of the MOF flexibility. Small, 2016, 12: 3935–3943
33 Yang K, Zong S, Zhang Y, et al. Array-assisted SERS microfluidic chips for highly sensitive and multiplex gas sensing. ACS Appl Mater

Interfaces, 2020, 12: 1395–1403
34 Cai Y, Wu Y, Xuan T, et al. Core-shell Au@metal-organic frameworks for promoting Raman detection sensitivity of methenamine. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 15412–15417
35 Ma X, Wen S, Xue X, et al. Controllable synthesis of SERS-active magnetic metal-organic framework-based nanocatalysts and their application in photoinduced enhanced catalytic oxidation. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 25726–25736
36 Ma X, Liu H, Wen S, et al. Ultra-sensitive SERS detection, rapid selective adsorption and degradation of cationic dyes on multifunctional magnetic metal-organic framework-based composite. Nanotechnology, 2020, 31: 315501
37 Zhang Y, Hu Y, Li G, et al. A composite prepared from gold nanoparticles and a metal organic framework (type MOF-74) for determination of 4-nitrothiophenol by surface-enhanced Raman spectroscopy. Microchim Acta, 2019, 186: 477
38 Yang Z, Liu T, Wang W, et al. Stacked hexagonal prism of Ag@Ni-MOF-1 as functionalized SERS platform through rational integration of catalytic synthesis of dopamine-quinone at physiological pH with a biomimetic route. Chem Commun, 2020, 56: 3065–3068
39 Li D, Cao X, Zhang Q, et al. Facile *in situ* synthesis of core-shell MOF@Ag nanoparticle composites on screen-printed electrodes for ultrasensitive SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. J Mater Chem A, 2019, 7: 14108–14117
40 Phan-Quang G C, Yang N, Lee H K, et al. Tracking airborne molecules from afar: Three-dimensional metal-organic framework-surface-enhanced Raman scattering platform for stand-off and real-time atmospheric monitoring. ACS Nano, 2019, 13: 12090–12099
41 Sim H Y F, Lee H K, Han X, et al. Concentrating immiscible molecules at solid@MOF interfacial nanocavities to drive an inert gas-liquid reaction at ambient conditions. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 17058–17062
42 Guselnikova O, Postnikov P, Elashnikov R, et al. Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil. Anal Chim Acta, 2019, 1068: 70–79
43 Kim H, Jang H, Moon J, et al. Metal-organic framework coating for the preservation of silver nanowire surface-enhanced Raman scattering platform. Adv Mater Interfaces, 2019, 6: 1900427
44 Koh C S L, Lee H K, Han X, et al. Plasmonic nose: Integrating the MOF-enabled molecular preconcentration effect with a plasmonic array for recognition of molecular-level volatile organic compounds. Chem Commun, 2018, 54: 2546–2549
45 Kuang X, Ye S, Li X, et al. A new type of surface-enhanced Raman scattering sensor for the enantioselective recognition of D/L-cysteine and D/L-asparagine based on a helically arranged Ag NPs@homochiral MOF. Chem Commun, 2016, 52: 5432–5435
46 Yang S, Dai X, Boschitsch Stogin B, et al. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113: 268–273
47 Nie S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. Science, 1997, 275: 1102–1106
48 Cialla D, März A, Böhme R, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends. Anal Bioanal Chem, 2012, 403: 27–54
49 Castro-Grijalba A, Montes-García V, Cordero-Ferradás M J, et al. SERS-based molecularly imprinted plasmonic sensor for highly sensitive PAH detection. ACS Sens, 2020, 5: 693–702
50 Kreno L E, Greeneltch N G, Farha O K, et al. SERS of molecules that do not adsorb on Ag surfaces: A metal-organic framework-based functionalization strategy. Analyst, 2014, 139: 4073–4080
51 Wu C, Wang S, Luo X, et al. Adenosine triphosphate responsive metal-organic frameworks equipped with a DNA structure lock for construction of a ratiometric SERS biosensor. Chem Commun, 2020, 56: 1413–1416
52 Langer J, Jimenez de Aberasturi D, Aizpurua J, et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. ACS Nano, 2020, 14: 28–117
53 Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S, et al. Hybridization of MOFs and polymers. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3108–3133
54 Sun L, Campbell M G, Dincă M. Electrically conductive porous metal-organic frameworks. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 3566–3579
55 Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. Chem Rev, 2020, 120: 1438–1511
56 Xia W, Mahmood A, Zou R, et al. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. Energy Environ Sci, 2015, 8: 1837–1866
57 Cao X, Tan C, Sindoro M, et al. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion. Chem Soc Rev, 2017, 46: 2660–2677
58 Liu J, Chen L, Cui H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. Chem Soc Rev, 2014, 43: 6011–6061
59 Jiao L, Wang Y, Jiang H L, et al. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications. Adv Mater, 2018, 30: e1703663
60 Cheng Q, Wei L, Liu Z, et al. Operando and three-dimensional visualization of anion depletion and lithium growth by stimulated Raman scattering microscopy. Nat Commun, 2018, 9: 2942
61 Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. Luminescent metal-organic frameworks. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1330–1352

Summary for “金属有机框架: 用于功能性表面增强拉曼散射”

Metal-organic frameworks: For functional surface enhancement Raman scattering

Jun Gao, Yang Tian, Zhongfeng Li, Qimeng Zhang, Xiang Li, Xu Xiao, Zhuoyong Zhang & Xin Zhang*

Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China
* Corresponding author, E-mail: xinzhang@cnu.edu.cn

Surface enhanced Raman scattering has been applied in many fields such as biology, food, environmental analysis owing to its high-sensitivity reading “fingerprint” characteristics in the collected Raman spectra, and provide important information for structure characterization, material interaction and chemical reaction mechanism. SERS have many advantages like highly sensitive, accurate, fast and noninvasive, while substrate material is one of the key factors to improve the performance of SERS. However, due to the difficulty of substrate preparation, time-consuming operation, and poor repeatability, new technologies are urgently developed to break through the bottleneck. Metal organic framework is a new porous material with the characteristics of ultra-high porosity, maximum specific surface area, diversified structure and easy functionalization, etc. In recent years, people have applied it to surface enhanced Raman scattering spectroscopy to detect trace compounds. In this paper, different methods of MOF for SERS substrate preparation and different fields of SERS detection are introduced. Combining MOF and SERS techniques provides a new direction for testing methods and material applications. Reasonable design and preparation of MOF body can precisely control the structure of the substrate, so as to optimize the substrate performance, such as adsorption performance, signal strength, stability, reproducibility and biocompatibility. In addition, this method provides a simple and powerful way to manufacture alternative substrates, which will stimulate innovative applications in the field of traditional technical methods and materials.

We first introduced the preparation of different MOF substrates of SERS, including solo MOF as a SERS substrate, fixing nanoparticles on the surface of MOF, embedding metal nanoparticles inside MOF, core-shell structure based on MOF and MOF for integrating functional units as Reinforcement substrate. We also summarized the synthesis strategy and enhancement effect of MOF for SERS substrate. The most attractive feature of MOF is to obtain the required space structure by changing metal ions and ligands, which provides a novel synthesis method of SERS substrate. The research focus in this field is to select metal ions, connected ligands, spatial structures, porosity, coating form and measurement process optimization formed by combining metal ions and ligands. The complexity of samples measured in different research fields are different, and the requirements for substance of SERS are becoming more and more diverse, which brings us many challenges. Ultra-sensitive and highly reproducible detection of target analytes is especially important for scientific technology and methods or for practical applications. In the second section, we introduced the current application progress of MOF materials in SERS detection. By changing porous structures of MOF, the molecules to be tested can be separated and enriched, and the detection sensitivity can be improved. Detectable state of the test object of SERS extends from solid liquid to gas. Finally, we discussed the existing problems in the application of MOF in SERS and the future development prospects. Some special MOF has special conductivity, high charge mobility, and can be combined with current carbon materials, these MOF have been applied in energy storage and conversion, photoelectric catalysis, chemiluminescence etc. in which SERS are commonly applied for the characterization. No double the combination of SERS and MOF may provide potential to further explain the mechanism of the chemical reaction process in those areas. With the development of novel simple preparation methods of MOF and further research on materials, MOF will play a vital role in SERS analysis.

metal-organic frameworks, surface enhanced Raman scattering (SERS), SERS substrate, SERS detection, composite material

doi: 10.1360/TB-2020-0749