编辑推荐·综述

原子层沉积氧化物纳米薄膜辅助的 MOF 薄膜制备：从原理到应用

汪　奕[1,2,3]，苏夏然[1,2,3]，赵　哲[4]，尤嘉阳[1,2,3]，张志群[1,2,3]，梅　宇[1,2,3]，姜汉文[1,2,3]，陈禺安[1,2,3]，崔旭高[1,2,3]，梅永丰[1,2,3]，黄高山[1,2,3,5,*]

（1. 复旦大学 智慧纳米机器人与纳米系统国际研究院，上海 200438；2. 复旦大学 智能机器人与先进制造创新学院，上海 200438；3. 复旦大学 义乌研究院，义乌 322000；4. 东华大学 生物与医学工程学院，上海 201620；5. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 集成电路材料全国重点实验室，上海 200050）

摘要：金属有机框架（metal organic framework, MOF）是一类具有高比表面积、可调孔结构及丰富活性位点的多孔材料，在多个领域展现出广泛的应用前景。然而，传统颗粒状 MOF 及常规方法制备的 MOF 薄膜存在易团聚、与衬底结合不牢、机械与导电性能失衡等问题，制约了其实际应用。原子层沉积（atomic layer deposition, ALD）氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的策略，利用了 ALD 致密、均匀且保形的优势，通过沉积金属氧化物（以 ZnO 为主）纳米薄膜来辅助 MOF 薄膜生长，可显著增强其与各类衬底之间的结合力，实现了高质量、高负载量 MOF 薄膜的可控制备。本文详细阐述了 ALD 辅助 MOF 薄膜生长的方法及原理，揭示了氧化物纳米薄膜促进 MOF 成膜的内在机制，并总结了通过调整 ALD 参数、氧化物纳米薄膜种类及沉积策略来优化薄膜结构与性能的方法。此外，综述了基于该方法制备的 MOF 薄膜基复合材料在气体与生物传感、能源转化、环境治理等领域的应用，并讨论了该方法在大规模制备、机理深化及多功能集成等方面面临的挑战和未来发展方向。

关键词：原子层沉积；金属有机框架薄膜；氧化物纳米薄膜；电化学应用

中图分类号：TB34　　**文献标志码：**A

DOI: 10.3724/jfmd.2601016　　CSTR: 32180.14.jfmd.2601016

MOF film growth assisted by atomic layer deposition of oxide nanomembrane: from principles to applications

WANG Yi[1,2,3], SU Xiaran[1,2,3], ZHAO Zhe[4], YOU Jiayang[1,2,3], ZHANG Zhiqun[1,2,3], MEI Yu[1,2,3], JIANG Hanwen[1,2,3], CHEN Yu'an[1,2,3], CUI Xugao[1,2,3], MEI Yongfeng[1,2,3], HUANG Gaoshan[1,2,3,5,*]

(1. International Institute for Intelligent Nanorobots and Nanosystems, Fudan University, Shanghai 200438, China; 2. College of Intelligent Robotics and Advanced Manufacturing, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. Yiwu Research Institute, Fudan University, Yiwu 322000, China; 4. College of Biological Science and Medical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 5. State Key Laboratory of Materials for Integrated Circuits, Shanghai Institute of Microsystem and Information

收稿日期：2026-01-22；　**修订日期：**2026-03-07

基金项目：国家自然科学基金项目（No. 92580128、No. 525B1002、No. 62375054）；集成电路材料全国重点实验室开放课题（No. SKLJC-K2025-08）

作者简介：汪　奕（2002—），男，硕士研究生，研究方向为 MOF 薄膜材料（E-mail: 24210300110@m.fudan.edu.cn）

通信作者：黄高山（1981—），男，教授，研究方向为薄膜材料与器件（E-mail: gshuang@fudan.edu.cn）

Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Metal organic frameworks (MOFs), a class of porous materials characterized by high specific surface areas, tunable pore structures, and abundant active sites, exhibit significant potential for application across multiple domains. However, conventional particulate MOFs and thin films prepared using traditional techniques often encounter challenges such as agglomeration, poor substrate adhesion, and imbalanced mechanical and electrical properties, which hinder their practical implementation. The approach of utilizing atomic layer deposition (ALD) of oxide nanomembranes to facilitate MOF film growth capitalizes on the inherent advantages of ALD, including its ability to produce dense, uniform, and conformal coatings. By depositing metal oxide (primarily ZnO) nanomembranes, this method promotes the growth of MOF films with enhanced adhesion between the films and various substrates, and enables the precise fabrication of high-quality, high-loading MOF films. This review provides a detailed explanation of the ALD-assisted MOF film growth methodology and its underlying principles, elucidates the specific mechanisms by which oxide nanomembranes enhance MOF film fabrication, and summarizes strategies for optimizing film structure and performance through adjustments to ALD parameters, oxide nanomembrane types, and deposition techniques. Additionally, the applications of MOF-based composites synthesized using this method in areas such as gas and biosensing, energy conversion, and environmental remediation are comprehensively reviewed. The challenges and future prospects of this technology, including large-scale fabrication, mechanistic insights, and multifunctional integration, are also discussed.

Key words: atomic layer deposition; metal organic framework film; oxide nanomembrane; electrochemical application

0 引言

金属有机框架(metal organic framework, MOF)是一类新型多孔配位聚合物材料,该材料由中心金属离子或金属簇与多齿有机配体通过配位键有序组装而成,最终形成多孔的周期性网络结构[1-2]。中心金属离子或金属簇通常以金属盐形式作为反应物,而多齿有机配体则多为富含氧、氮等元素的芳香类酸/碱[3-4]。这种独特的配位方式和周期性网络结构使 MOF 材料兼具配位化合物和聚合物的特性。通过对金属离子、有机配体及二者间配位键的调控,可以合成具有不同物化性质的 MOF 材料[3, 5]。随着 MOF 结构的不断优化,其功能性得到了广泛开发,在气体与生物传感[6-7]、能源储存与转化[8-9]、气体储存与分离[10-11]、药物负载与传递[12-13]等多领域得到了广泛应用。此外,MOF 材料还具备孔结构可调控、孔道高度有序、热稳定性较好以及不饱和金属位点丰富等优势。基于这些独特的结构特性,研究人员设计并制备了多种复合材料,从多个维度提升其性能,进一步拓展了其应用边界[14-16]。

然而,传统方法制备的 MOF 材料多为颗粒状,存在一些明显缺陷,制约了其实际应用。例如,MOF 颗粒的机械强度较差,通常在 0.3% 的应变下即发生破裂[17];部分 MOF 颗粒的化学稳定性也明显不足,在生物体液中可能发生降解并释放金属离子与外源性有机配体,存在潜在毒性风险[18],限制了其在生物医药领域的应用;在实际应用中易发生团聚,导致其活性位点暴露不充分,实际活性面积小,位点利用率低下,电子转移效率较低,导电性较差[19-20],限制了其在电化学及微电子领域的进一步发展;此外,MOF 颗粒通常呈无规则分布,缺乏多级结构的可设计性,这也制约了其在器件领域的应用。相比之下,MOF 薄膜具有分布均匀、活性位点暴露充分、电子传导网络稳定等优势,这些特点能够显著提升其与衬底的结合程度、实际应用性能及位点利用效率[8, 21],有助于实现对 MOF 结构的精确控制与设计,突破 MOF 颗粒的应用瓶颈,因而展现出广阔的应用前景[22]。

目前, MOF 薄膜的常规合成方法包括前驱体溶液浸渍、静电纺丝、电沉积、层层自组装和微波辅助等。然而, 这些方法往往存在 MOF 负载量低、对溶剂及衬底依赖性高、成本较高、步骤复杂、厚度难以控制、机械性能差等问题, 不仅影响功能性衬底及 MOF 薄膜本身的性能, 还导致二者之间的结合程度较弱[23-24]。利用原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术沉积氧化物纳米薄膜来辅助制备 MOF 薄膜, 可有效提高 MOF 薄膜的覆盖率和质量[25]; 而且, 由于前驱体层的存在, MOF 薄膜与衬底的附着更加紧密[26]。该方法首先利用 ALD 在衬底上沉积一层前驱体层(通常为金属氧化物纳米薄膜), 然后通过液相或气相方法, 借助金属氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜[9, 27-28]。本综述系统总结了 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的实验方法、生长机制、结构调控及应用进展。

1　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜

1.1　ALD 的基本原理与工艺特点

ALD 是一种基于气固表面自限制饱和化学吸附反应的先进化学气相沉积技术, 由芬兰物理学家 Tuomo Suntola 于 1974 年提出, 1977 年获专利授权[29-30]。一个典型的 ALD 循环由气态前驱体和反应物与衬底的自限制界面反应以及两步脉冲之间的惰性气体清洗过程组成。首先, 一种前驱体脉冲进入反应腔, 与衬底表面的活性基团发生自限反应, 多余的前驱体分子和中间产物被惰性气体(如 N_2 或 Ar)吹扫去除, 最终在衬底表面生成单原子/分子层。随后, 另一种反应物脉冲进入反应腔, 与上一步沉积的单原子/分子层反应生成所需薄膜。最后再进行一次惰性气体清洗, 将未参与反应的反应物分子和中间产物吹扫清除, 完成一个 ALD 循环[31]。

ALD 的核心特点在于前驱体和反应物脉冲后发生的自限制反应: 由于衬底或单原子层暴露的活性基团数量有限, 在一次前驱体或反应物脉冲中, 所有活性基团均被占据, 增加前驱体或反应物的通入量并不能增加薄膜沉积厚度, 仅生成有限数量的表面结构[32-33]。因此, 一次循环仅在衬底上沉积一层纳米薄膜, 最终生长的厚度由 ALD 循环次数决定, 通过控制循环参数可实现对薄膜厚度的高精度调控。此外, 通过对沉积参数、前驱体与反应物种类等进行调控, 可将单次循环沉积的薄膜厚度控制在 0.1 nm 以内[34-35], 实现原子层级生长。

与其他沉积技术相比, ALD 技术的最大优势在于沉积的薄膜具有高度均匀性和保形性[36-37]。这一优势使其在辅助生长 MOF 薄膜、完成器件制备并实现高性能应用方面具有可行性。高度的保形性进一步拓宽了其在三维结构衬底上的应用。通过控制工艺参数, 前驱体可充分渗透至复杂结构深处, 完整且均匀地覆盖整个衬底表面。此外, 成分的高度可控是 ALD 的另一显著优势, 通过对前驱体的选择和调控, 可沉积多种金属、金属氧化物、金属硫化物等[38-39]。上述 ALD 技术的优势使其成为辅助制备 MOF 薄膜结构的理想选择。

1.2　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的方法及原理

1.2.1　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的方法

自 2014 年起, Zhao 等[40-44] 开创性地提出了利用 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的方法, 成功在纤维上生长了均匀且高负载量的 MOF 薄膜, 有效解决了颗粒状 MOF 难以集成应用的问题, 并在高效吸附氨气、催化降解等方面展现出优异的性能。图 1 展示了 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的方法, 通常分为气相沉积和液相反应两步, 即通过气相-液相相结合的方法, 首先在衬底表面利用 ALD 制备一层起诱导作用的氧化物纳米薄膜, 然后在液相条件下将其原位转化为 MOF 薄膜[45]。由于 ALD 技术的保形性、均匀性和致密性等优势, 利用该技术生长的 MOF 薄膜也具备类似的特性[46]。

Zhao 等[45] 利用该方法在含氮碳骨架(N-containing carbon framework, NCF)泡沫材料上, 通过 ALD 生长的 ZnO 纳米薄膜辅助制备了沸石咪唑酯骨架-67(ZIF-67)薄膜。MOF 薄膜的液相生长过程为: 首先, 将 1.45 g $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 溶解于 40 mL 甲醇和 40 mL 乙醇的混合溶剂中形成溶液 A, 将 1.65 g 2-甲基咪唑(2-methylimidazole, 2-MI)溶解于相同的混合溶剂中形成溶液 B; 然后, 将经 ALD 生

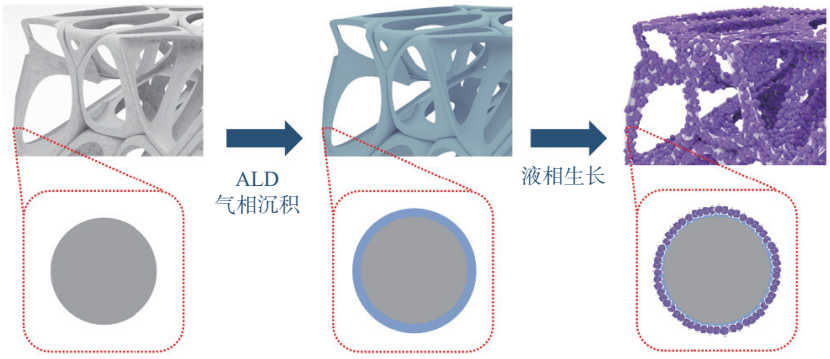


图 1　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的示意图[45]

Fig. 1　Schematic diagram of the ALD nanomembrane-induced growth of the MOF film[45]

长氧化物纳米薄膜的样品放入装有溶液 A 的烧杯中，于 90 ℃ 下密封加热 24 h，待其冷却至室温后，加入溶液B，并于室温下静置陈化 24 h；随后，取出样品，用乙醇清洗 3 次；最后，置于 60 ℃ 真空烘箱中干燥 12 h，完成 ZIF-67 薄膜的制备[45]。整个制备过程及相应的扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）照片如图 2(a)所示，从左至右分别对应未经处理、ALD 预处理后以及 ZIF-67 薄膜生长后的样品。在上述方法中，MOF 薄膜是在溶剂中缓慢生长的，但溶剂可能会对衬底产生一定的

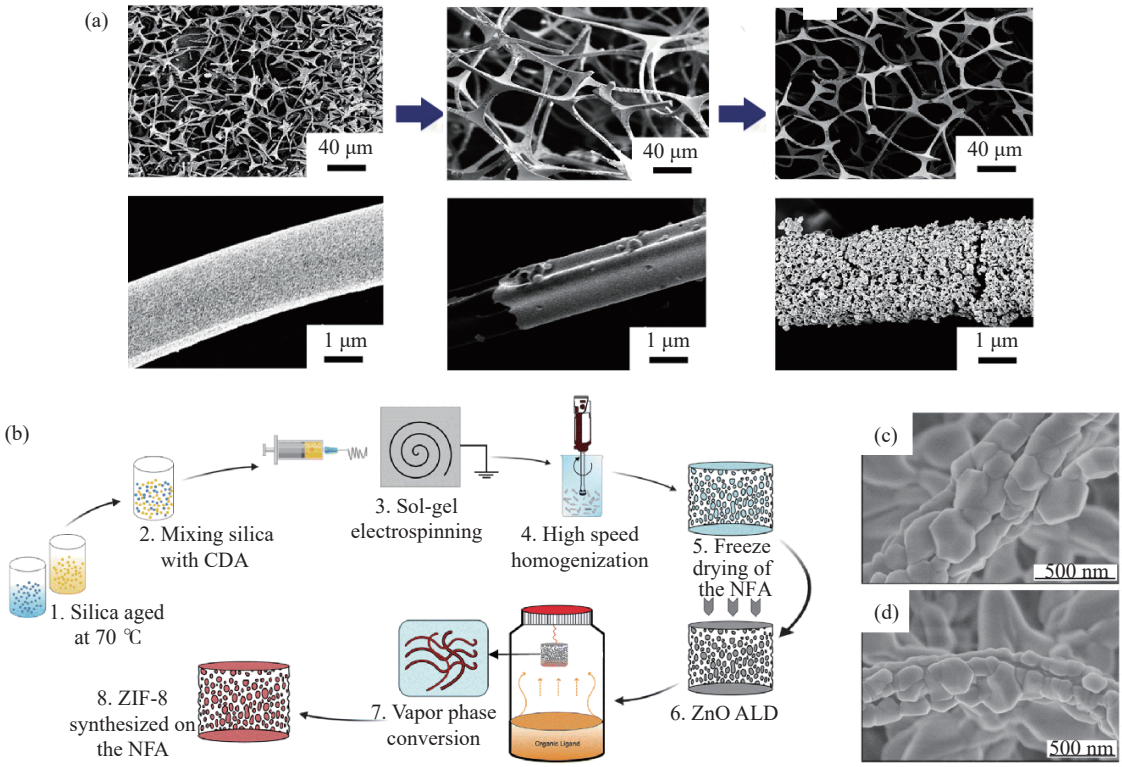


图 2　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的典型方法与结构表征。(a)ZIF-67@NCF 复合材料制备过程中每一步对应的不同倍数 SEM 图像[45]；(b)CDA-硅石@NFA@ZIF-8 的制备路径示意图[47]；(c)60 次和(d)120 次 ALD 循环制备的 CDA-硅石@NFA@ZIF-8 的 SEM 图像[47]

Fig. 2　Typical fabrication methods and structural characterizations of MOF films assisted by ALD oxide nanomembranes. (a) SEM images at varying magnifications corresponding to each stage of the ZIF-67@NCF preparation process[45]; (b) schematic representation diagram of the fabrication route for CDA-silica@NFA@ZIF-8[47]; SEM images of CDA-silica@NFA@ZIF-8 prepared after (c) 60 ALD cycles and (d) 120 ALD cycles[47]

腐蚀作用, 从而对器件性能造成难以预测的影响。因此, Rahmanian 等[47] 提出了一种纯气相方式制备 MOF 薄膜的方法, 如图 2(b)所示。该方法首先通过固体模板法制备二醋酸纤维素(cellulose diacetate, CDA)-硅石电纺纳米纤维气凝胶(nanofibrous aerogels, NFA)衬底, 随后利用 ALD 技术在 NFA 表面生长一层 ZnO 纳米薄膜; 随后, 将样品悬挂于装有 1 g 2-MI 粉末床的密闭玻璃瓶中, 并确保样品距离粉末床 1 cm 以上, 避免衬底与粉末床直接接触而受到侵蚀; 最后, 在 135 ℃ 条件下持续转化 6 h, 完成 ZIF-8 薄膜的生长, 成功制备 CDA-硅石@NFA@ZIF-8 复合材料[47]。图 2(c)~(d)分别为经 60 次和 120 次 ALD 循环沉积的 ZnO 纳米薄膜辅助制备的复合材料结构的 SEM 图像。从图 2(a)、(c)~(d)可以看出, 无论是液相反应还是气相反应, 得到的 MOF 薄膜均表现出均匀且致密的特性, 颗粒紧密堆垛, 未见明显的团聚或空隙。

1.2.2　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的原理

明确上述 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的原理, 是实现后续精准调控 MOF 薄膜生长质量与性能优化的关键。Zhao 等[48] 报道了一种利用 ALD 在碳纤维(carbon fiber, CF)表面沉积 ZnO 纳米薄膜以辅助生长 ZIF-67 薄膜的方法。该研究不仅展示了方法本身, 还详细阐释了其辅助生长的具体机理与成核过程。实验中, 首先进行 300 次循环的 ALD 预处理, 在 CF 表面均匀沉积厚度约 50 nm 的 ZnO 纳米薄膜(ALD-ZnO-CF), 如图 3(a)所示。由于 ALD 具备均匀性和保形性沉积的优势, ALD-ZnO-CF 的形貌与原始 CF 的形貌相似。随后, 进一步引入六水合硝酸钴, 使其与 ALD 生长的 ZnO 纳米薄膜反应, 生成 Zn, Co 羟基复盐(hydroxy double salt, HDS)中间体 Zn, Co-HDS。该中间体附着于基底表面, 在 CF 上形成了如图 3(b)所示的二维层状晶体。接着, 继续加入有机配体(2-MI), 部分 Zn, Co-HDS 与 2-MI 发生反应并生成新相(即 MOF/HDS-CF)(图 3(c))。在此过程中, 2-MI 分子渗透至 HDS 层, 其咪唑环上的强配位点氮原子攻击并取代了 HDS 中的 NO_3^-和 OH^-, 导致 HDS 的晶体结构被破坏。因此, 随着 HDS 层持续暴露于 2-MI, 层状片逐渐解离, 越来越多的 NO_3^-和 OH^-被去除, 释放出 Co^{2+}, 其与 2-MI 原位连续配位, 进而使目标三维颗粒状晶体不断形成[49]。在此阶段, 可清楚观察到 HDS 和 MOF 晶体的共存(图 3(c))。反应完全结束后, 所有 Zn, Co-HDS 转化为 ZIF-67 并组装于 CF 表面, 形成含 Co 的智能多孔纤维材料(Co-containing porous smart fiber, Co-PSF), 如图 3(d)所示, 高质量的 MOF 薄膜得以呈现。整个辅助生长过程可基于以下反应式[48]:

$$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O + ZnO \rightarrow (Zn, Co)_2(OH)_3NO_3 + (Zn,Co)_5(OH)_8(NO_3)_2 \quad (1)$$

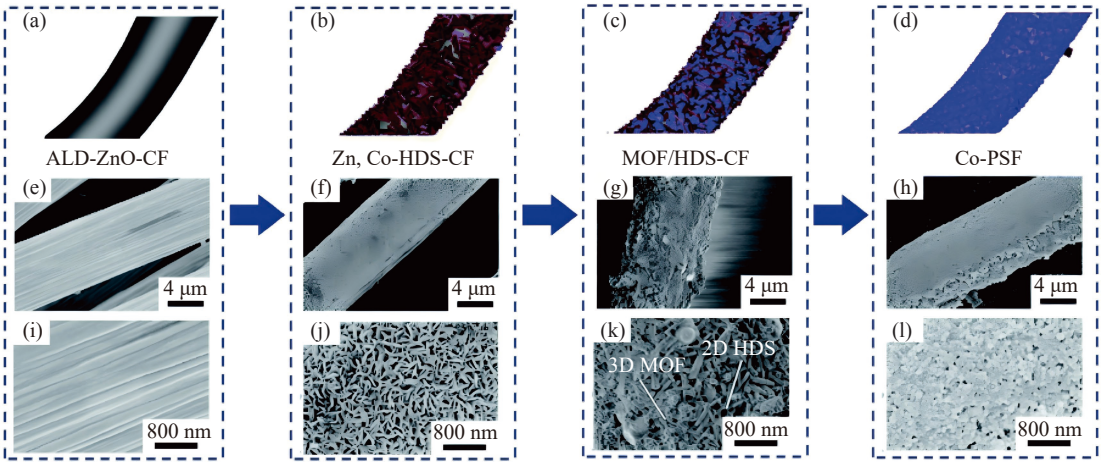


图 3　Co-PSF 生长制备过程示意图及其对应的不同倍率下的 SEM 图像[48]。(a)~(d)示意图; (e)~(h)低倍率下的 SEM 图像; (i)~(l)高倍率下的 SEM 图像

Fig. 3　Schematic diagrams of the Co-PSF growth process, accompanied by corresponding SEM images at each stage[48]. (a)-(d) Schematic diagrams; (e)-(h) low-magnification SEM images; (i)-(l) high-magnification SEM images

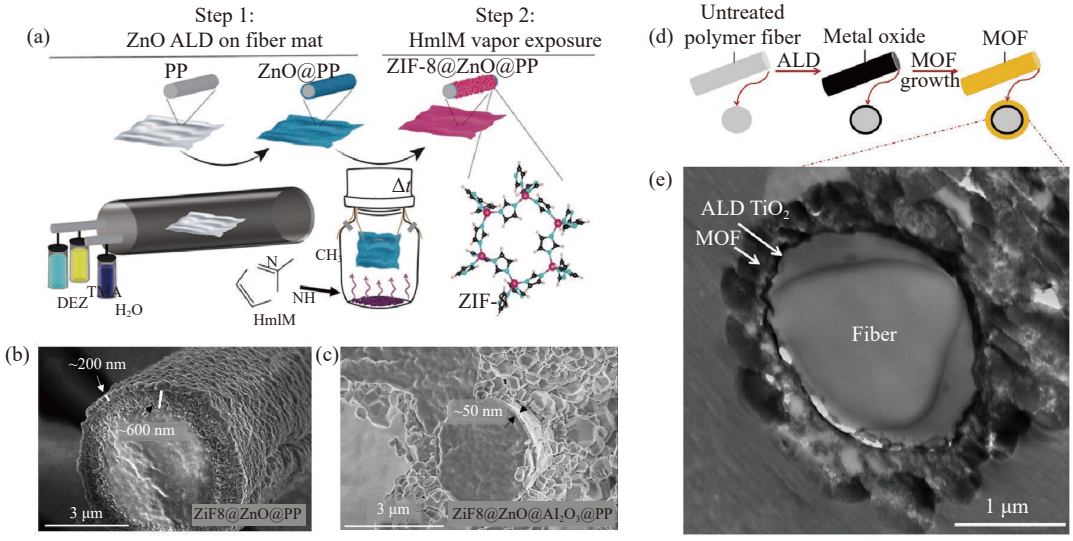
$$(Zn, Co)_2(OH)_3NO_3+(Zn, Co)_5(OH)_8(NO_3)_2+2\text{-MI} \rightarrow [Co(MI)_2]_n+Zn(NO_3)_2 \quad (2)$$

该反应过程在整个衬底表面提供了丰富的成核位点，引导了 MOF 在衬底上的均匀成膜生长，抑制了 MOF 的快速自成核和颗粒团聚现象，并解释了 MOF 薄膜与衬底之间极强的界面作用力[48]。为验证这一优势，研究人员[48]还采用相同步骤，在未使用 ALD 生长 ZnO 纳米薄膜的 CF 上制备了 ZIF-67 以进行对比。结果表明，在未沉积 ZnO 纳米薄膜的 CF 上生长的 ZIF-67 颗粒表现出低负载量和不完全包裹的现象，经 1 h 超声处理后，其表面的 ZIF-67 颗粒被完全去除。这是因为在缺乏 ZnO 纳米薄膜诱导的情况下，ZIF-67 会在溶液中随机成核，并在重力作用下简单堆积于 CF 表面。相比之下，ZnO 纳米薄膜的沉积改善了 CF 的润湿性，并进一步形成了中间产物 Zn, Co-HDS，这些因素显著增强了界面作用力，使 ZIF-67 薄膜与 CF 紧密结合。

1.2.3　制备方法调控

随着对以 ALD 氧化物纳米薄膜辅助生长制备 MOF 薄膜方法的进一步探究与优化，研究人员发现针对不同衬底，使用 ALD 生长单一特定的氧化物纳米薄膜诱导层并不一定适配所有情况。Nye 等[50]通过 ALD 在聚丙烯（polypropylene, PP）、聚酯和纳米尼龙纤维（nanofiber nylon, NFN）等衬底上分别采用了两种不同的氧化物纳米薄膜诱导层沉积策略：（1）直接在纤维衬底表面沉积一层 ZnO；（2）先在纤维衬底表面沉积一层 Al_2O_3 中间层，再沉积一层 ZnO 纳米薄膜诱导层，随后通过气相法进行 MOF 薄膜的合成。除氧化物纳米薄膜诱导层的沉积策略不同外，其余步骤均保持一致，如图 4（a）所示。从 MOF 薄膜生长后的 SEM 图像中可清楚地观察到：针对 PP，仅由 ZnO 转化的样品中光滑的内层为不含 MOF 或 ZnO 的纯 PP 纤维（图 4（b）），外层的粗糙区域则分为约 600 nm 厚的 ZnO 次表层和约 200 nm 厚的 ZIF-8 表层。相反，对于由 Al_2O_3/ZnO 转化的样品，如图 4（c）所示，在纤维中未观察到 MOF 或 ZnO 的渗透行为，同时其表面的 MOF 层也更薄。而对于聚酯和 NFN 则完全相反，由 Al_2O_3/ZnO 转化的 MOF 薄膜的质量远高于仅由 ZnO 转化的 MOF 薄膜[50]。研究团队[50]认为：对于惰性的 PP 纤维，ZnO 前驱体不仅更容易在其表面生长成核，还能通过扩散进入纤维内部生长，最终在 2-MI 气氛中转化为 MOF；而先生长一层 Al_2O_3 则阻止了 ZnO 的扩散，使其仅在 Al_2O_3 表面生长。虽然这一策略限制了纤维内部的 MOF 生长，避免了对衬底的侵蚀，但也降低了 MOF 薄膜的生长质量与负载量。相反，对于极性衬底（如聚酯和 NFN），ZnO 前驱体难以在其表面生长成核，而预先沉积 Al_2O_3 的纤维则提供了其所缺乏的 ZnO 成核位点。因此，对于这类衬底，由 Al_2O_3/ZnO 转化的 MOF 薄膜的生长质量与负载量更高。

除了衬底的影响，对于金属配位点有特殊需求的 MOF，合理选择氧化物纳米薄膜诱导层尤为重要。特别是锆基 MOF，若选择 ZnO 作为诱导层，则会阻碍其合成与制备。在液相环境中，ZnO 不可避免地会释放 Zn^{2+}，而该金属离子会与锆基 MOF 的有机配体



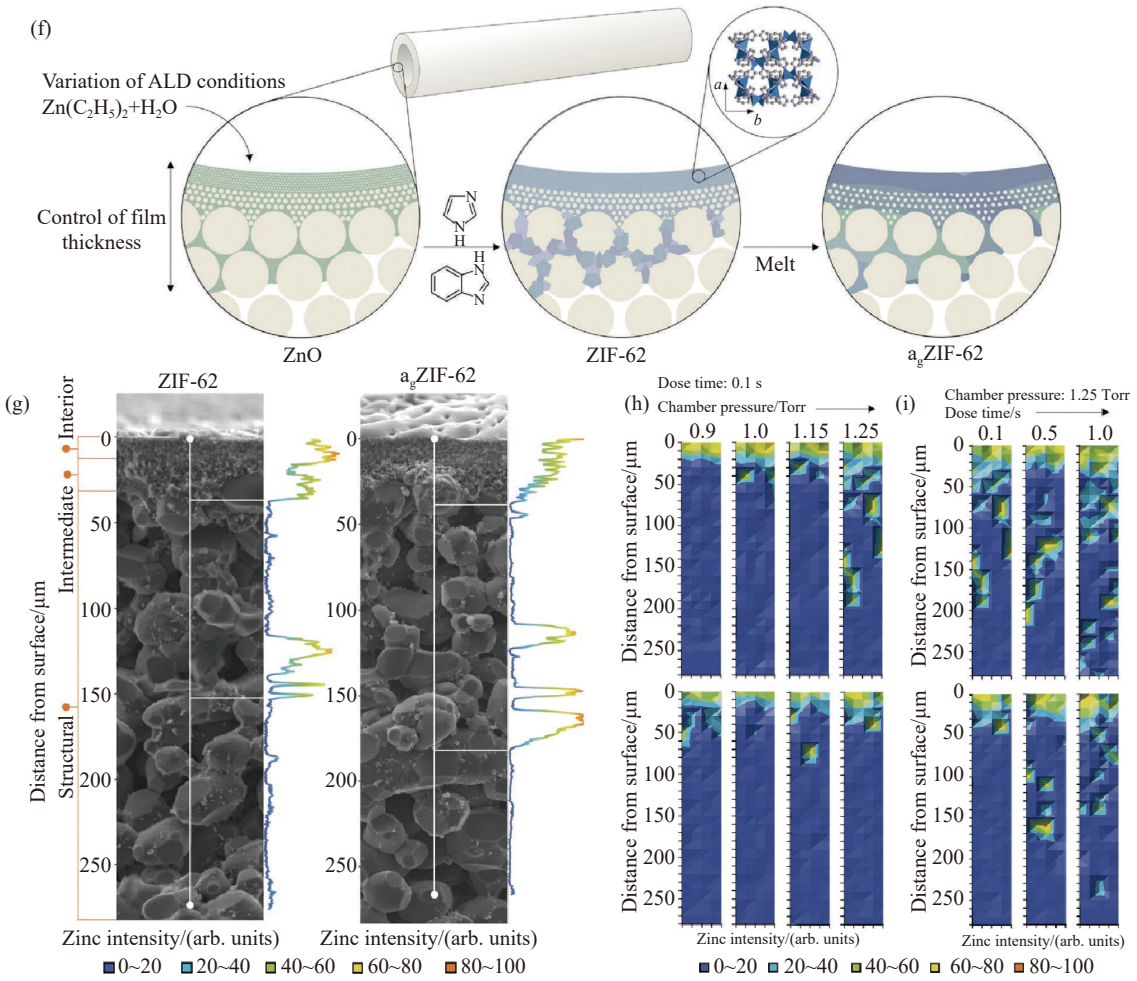


图 4　不同诱导层策略与 ALD 参数调控下 MOF 薄膜的制备与表征。(a)ZIF-8@ZnO@PP 的制备过程示意图[50]; (b)ZnO 诱导层辅助制备的 ZIF-8@ZnO@PP 的 SEM 图像[50]; (c)Al_2O_3/ZnO 诱导层辅助制备的 ZIF-8@ZnO@Al_2O_3@PP 的 SEM 图像[50]; (d)UiO-66-NH_2@TiO_2@PP 的生长工艺示意图[51]; (e)UiO-66-NH_2@TiO_2@PP 的 TEM 截面图像[51]; (f)a_gZIF-62@不对称 α-氧化铝管的生长工艺示意图[52]; (g)ZIF-62 及 a_gZIF-62 的截面 SEM 图像及 EDS 分析[52]; (h)恒定脉冲时间、不同腔体压力下 ZIF-62 及 a_gZIF-62 的 EDS 面扫描分析图谱[52]; (i)恒定腔体压力、不同脉冲时间下 ZIF-62 及 a_gZIF-62 的 EDS 面扫描分析图谱[52]

Fig. 4　Preparation and characterization of MOF films fabricated by different induction layer strategies and ALD parameter regulation. (a) Schematic diagram of the preparation process of ZIF-8@ZnO@PP[50]; (b) SEM image of ZIF-8@ZnO@PP prepared with ZnO induction layer[50]; (c) SEM image of ZIF-8@ZnO@Al_2O_3@PP prepared using Al_2O_3/ZnO induction layer[50]; (d) schematic diagram of the growth process of UiO-66-NH_2@TiO_2@PP[51]; (e) TEM cross-sectional image of UiO-66-NH_2@TiO_2@PP[51]; (f) schematic diagram of the growth process for a_gZIF-62@asymmetric α-alumina tube[52]; (g) cross-sectional SEM images and EDS analysis of ZIF-62 and a_gZIF-62[52]; (h) EDS elemental mapping of ZIF-62 and a_gZIF-62 under constant pulse time at varying chamber pressure[52]; (i) EDS elemental mapping of ZIF-62 and a_gZIF-62 under constant chamber pressure at varying pulse time[52]

发生相互作用, 生成额外的 MOF, 并覆盖原有的锆基 MOF 晶体, 从而引入缺陷, 降低 MOF 的稳定性[53]。因此, Abdelmigeed 等[51] 选择 TiO_2 作为诱导层, 在 PP 纤维上成功生长了一种锆基 MOF UiO-66-NH_2, 其制备示意图如图 4(d)所示。图 4(e)的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像进一步验证了 MOF 薄膜的高质量和高负载量生长。

此外, 通过对 ALD 生长工艺参数的精细调控, 可进一步控制氧化物纳米薄膜的厚度与沉积深度, 从而优化 MOF 薄膜的性能, 拓宽其应用领域。例如, 在气体分离领域, 需针对性地控制 MOF 薄膜的厚度以优化膜的渗透性[54], 从而实现最佳性能。Stone 等[52] 通过精确调控 ALD 腔体压力、脉冲时间等参数, 限制了 ZnO 在不对称多孔 α-氧化铝管中的沉积深度与分布, 从而控制转化后的 MOF 薄膜厚度, 制备流程如图 4(f)所示。采用 ALD 技术生

长 ZnO 诱导层后，将其在液相中转化为 ZIF-62，再经熔融淬火得到 a_gZIF-62 玻璃相。基于图 4(g)的 SEM 图像，并结合能量色散 X 射线光谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析获得图像中心线对应的锌信号强度，以此作为 ZIF-62 存在区域的指示。两种薄膜的厚度与渗透深度均根据锌信号强度确定，薄膜厚度均约为 40 μm，而锌信号分别在 150 μm 和 185 μm 深度处被探测到，表明载体内部存在零星的 ZIF-62 晶体及 a_gZIF-62 玻璃相。在此基础上，该团队[52]进一步研究了 ALD 沉积参数对 MOF 膜厚的影响。如图 4(h)所示，当脉冲时间固定为 0.1 s 时，腔体压力从 0.9 Torr 增加至 1.25 Torr (1 Torr ≈ 133.322 Pa)，ZIF-62 的沉积深度从 20 μm 增加至 200 μm。如图 4(i)所示，当腔体压力固定为 1.25 Torr 时，脉冲时间从 0.1 s 增加至 1.0 s，ZIF-62 的沉积深度从 200 μm 增加至 280 μm。实验结果表明，降低腔体压力和缩短脉冲时间是实现 ZIF-62 薄膜厚度精准控制的关键。当 ALD 腔体压力保持在 1.15 Torr 以下、脉冲时间固定为 0.1 s 时，ZIF-62 薄膜厚度可精确控制在 16~20 μm。通过熔融淬火将 ZIF-62 转化为 a_gZIF-62 玻璃相的过程利用了 ZIF-62 熔体的迁移特性，不仅消除了晶界缺陷，还将薄膜厚度从 16~20 μm 显著减小至 2 μm，实现了 MOF 薄膜的精确定位与厚度控制，有效提升了其性能[52]。

然而，上述方法制备的 MOF 材料孔径普遍较小，不可避免地阻碍了分子的渗透，导致催化反应中反应物与产物的扩散受限，从而限制了性能的提升及其在相关领域的应用[55]。保留晶体原有的微孔并引入大孔以构建分级的大-微孔结构，是克服微孔限制的有效策略，可实现快速的质量扩散和活性位点的充分暴露[56]。Wang 等[57]提出了一种利用 ALD 技术构建分级多孔 MOF 薄膜的方法，其核心思路是在 ALD 生长的氧化物纳米薄膜诱导下，使 MOF 薄膜晶体在有序聚苯乙烯(polystyrene, PS)模板的空隙中生长。去除 PS 模板后，形成了具有有序大孔-微孔结构的连续 MOF(ordered macro micro porous-MOF, OMMF-MOF)薄膜，如图 5(a)所示。该方法中，MOF 种类和大孔结构可根据需求调节，且这种大-微孔薄膜在电化学领域展现出巨大潜力。进一步地，Zhao 等[58]利用 ALD 制备的 ZnO 作为诱导层，并引入光刻技术，在平坦基底上组装了图案化的 PCN-333(Fe)MOF 薄膜(图 5(b))，实现了 MOF 薄膜的高精度图案化和区域选择性生长，使其与微纳器件工艺更加兼容，为 MOF 薄膜在集成化、高性能传感器等领域的应用提供了可行的技术路径。Wang 等[59]同样采用光刻法对全气相制备的 ZIF-4 薄膜进行图案化处理，以制备传感器件。为调节传感器件上 MOF 薄膜的传感特性，该研究通过等离子体浸没法向 MOF 薄膜中注入 Co、Fe 和 Ni 离子，并精确控制离子浓度，从而实现对 MOF 薄膜的改性，最终构建了高性能传感平台。Luo 等[60]报道了一种特殊的皱褶状 MOF 薄膜。该研究团队基于图灵机制理论，采用一种限域界面合成方法(图 5(c))，即通过构建聚合物覆盖涂层，为 ALD 生长的 ZnO 表面的界面反应提供限域反应空间，同时控制 MOF 前驱试剂向聚合物-ZnO 界面的自上而下扩散。在此限域空间内，ZnO 表面释放的碱性水解产物从下向上扩散，接触共同试剂后迅速启动 HKUST-1 的形成。这一过程为界面反应提供了必要的短程激活[60]。新形成的 MOF 和纳米颗粒阻碍了反应物的扩散，满足图灵模式所需的抑制条件[60]。该团队通过进一步调控反应-扩散条件，改变了前述相向扩散运动的化学行波，产生了多种形态的化学行波失稳状态，成功在皱褶薄膜中实现了多个图灵图案，如图 5(d)所示。这些薄膜表面被 MOF 完全覆盖，并展现出高达 53.2% 的应变容忍度。

ALD 的高温环境以及液相转化过程中溶剂的严重腐蚀可能会对脆弱的衬底造成损伤。特别是在后摩尔定律时代，这种损伤可能影响整个集成电路系统，从而限制该 MOF 制备方法在片上器件中的应用。为解决这一问题，一种制备自支撑 MOF 薄膜的通用方法被提出[46]，如图 5(e)所示。结合 ALD 技术，Zhao 等[46]在组装 MOF 薄膜之前，于衬底表面沉积了牺牲层、界面层和诱导层。随后，通过选择性腐蚀去除牺牲层释放膜层，实现了尺寸可调的自支撑 MOF 薄膜的制备，其 SEM 及 TEM 图像如图 5(f)~(g)所示。所得的自支撑 MOF 薄膜可转移至任意衬底上，从而实现各种衬底上的传感器件。图 5(h)展示了转移至传感器件并贴合人体皮肤的自支撑 MOF 薄膜的实物照片。该方法突破了传感器的衬底限制，对 MOF 薄膜在硅基异质集成中的应用具有重要意义。

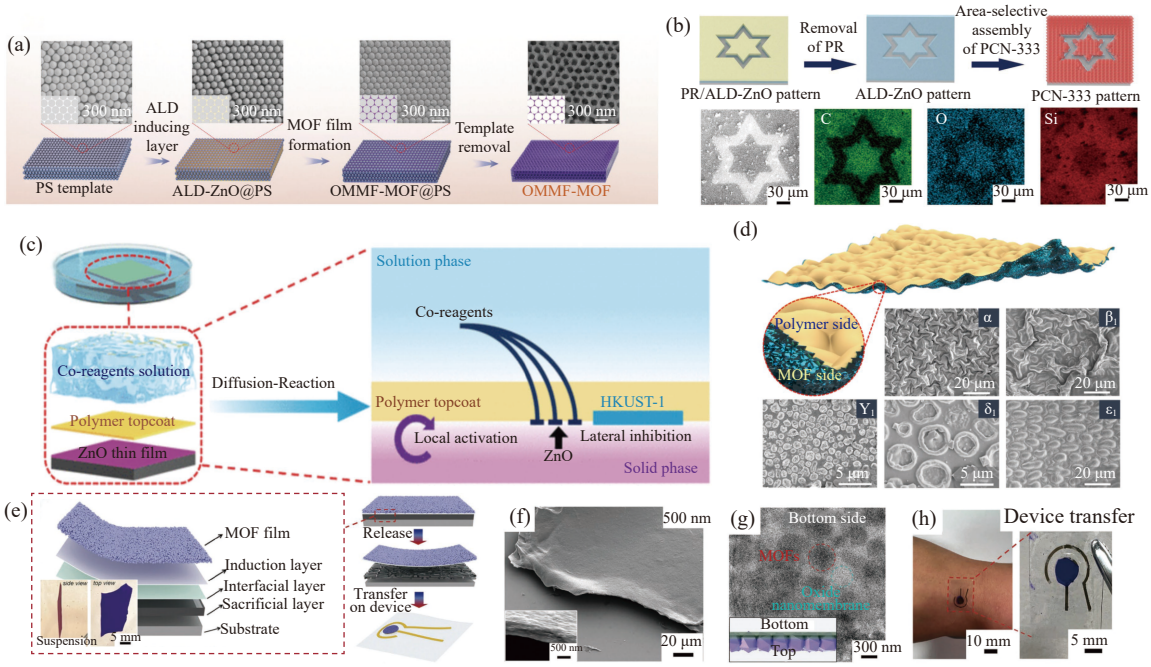


图 5　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的特殊结构 MOF 薄膜。(a)OMMF-MOF 的制备过程示意图及其对应样品的 SEM 图像, 插图为对应的俯视示意图[57]; (b)图案化 PCN-333 薄膜的制备过程示意图、扫描电镜图像及 EDS 面扫分布图[58]; (c)具有图灵图案的褶皱 MOF 薄膜的限域界面合成制备方法示意图[60]; (d)褶皱 MOF 薄膜的结构示意图及其各种形态的图灵图案的 SEM 图像[60]; (e)自支撑 MOF 薄膜的制备与转移流程, 插图为悬浮于水中的厘米级自支撑 MOF 薄膜的俯视图与侧视图[46]; (f)自支撑 MOF 薄膜的 SEM 图像, 插图为高倍放大图像[46]; (g)自支撑 MOF 薄膜(底面视角)的 TEM 图像, 插图为对应示意图[46]; (h)转移至传感器件并贴合人体皮肤的自支撑 MOF 薄膜实物照片[46]

Fig. 5 Special-structured MOF films fabricated with the assistance of ALD oxide nanomembranes. (a) Schematic diagram of the preparation process of OMMF-MOF and SEM images of the corresponding samples, with the insets showing top-view schematics[57]; (b) schematic diagram of the preparation process, SEM image, and EDS mappings of a patterned PCN-333 film[58]; (c) schematic diagram of the confined interfacial synthesis method for producing wrinkled MOF films[60]; (d) structural schematic of the wrinkled MOF films and SEM images of various Turing patterns[60]; (e) fabrication and transfer process of the free-standing MOF film, with insets showing top-view and side-view photographs of a centimeter-scale free-standing MOF film suspended in water[46]; (f) SEM image of the free-standing MOF film, with the inset showing a higher magnification view[46]; (g) TEM image of the free-standing MOF film (bottom-side view), with the inset showing the corresponding schematic[46]; (h) photograph of the free-standing MOF film transferred onto a sensor device and conformally attached to human skin[46]

表 1 系统总结了通过 ALD 氧化物纳米薄膜辅助合成 MOF 薄膜基复合结构的制备方法与工艺。利用该方法, 可以在各类衬底上生长高质量、高负载量的 MOF 薄膜, 展现出优异的普适性。此外, 根据不同的应用场景需求, 还可对由该方法生长的 MOF 薄膜进行进一步优化调控, 如自支撑剥离、离子注入、光刻等, 拓展了该方法的应用前景。

2　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜基复合材料的应用

2.1　气体传感

气体传感器在保障安全、保护环境和维护健康等多个方面发挥着关键作用。在工业场景中, 气体传感器常用于监测硫化氢、氢气等危险气体, 以预防高危事故的发生[68]。在环境保护领域, 气体传感器可用于监测二氧化碳(carbon dioxide, CO_2)、甲烷等污染气体, 为空气质量管理提供数据支持[69]。在医疗健康领域, 气体传感器通常与医疗设备集成, 用于监测患者呼吸气体中的氧气含量, 保障患者健康[70]。因此, 开发具有高选择性、高灵敏度和高稳定性的气体传感器尤为重要, 同时这些传感器需以可扩展和可重复的方式制造[71]。MOF 材料的功能可设计性使其可通过结合不同的官能团, 调整传感器对特定气体的响应, 从而提高选择性。外界气体环境的变化会引起电导率和折射率等参数的变化,

表 1　基于 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜复合结构及其制备工艺总结

Table 1 Summary of the MOF thin film composite fabricated using ALD of oxide nanomembranes, along with the key steps involved in its fabrication

复合结构	辅助诱导层	转化方式	MOF类型	关键制备步骤	文献
Co-NCF	ZnO	液相	ZIF-67	ALD+溶剂热	[45]
—	Al_2O_3/ZnO	液相	自支撑MOF	ALD+溶剂热+自支撑剥离	[46]
CDA-硅石@ZIF-8 NFA	ZnO	气相	ZIF-8	ALD+气相转化	[47]
Co-PSF	ZnO	液相	ZIF-67	ALD+溶剂热	[48]
ZIF-8@ZnO@PP	ZnO或ZnO/Al_2O_3	气相	ZIF-8	ALD+气相转化	[50]
α-alumina support@ZIF-62	ZnO	液相	ZIF-62	ALD+溶剂热+熔融淬火	[52]
OMMF-MOF	ZnO	气相	ZIF-67	ALD +PS模板+气相转化	[57]
Patterned PCN-333 film	ZnO	气相	PCN-333	ALD+溶剂热+光刻选域制备	[58]
Co-PFM	ZnO	气相	ZIF-4	ALD+气相转化+离子注入	[59]
—	ZnO	液相	HKUST-1	ALD+溶剂热+图灵限域反应	[60]
UiO-66-NH_2·PAN/PVP	TiO_2	液相	UiO-66-NH_2	ALD+溶剂热	[61]
Cu-BDC@Nafion film	ZnO	气相	Cu-BDC	ALD+气相转化	[62]
MOF e-skin	ZnO	液相	Cu-HHTP	ALD+溶剂热+自支撑剥离	[63]
FeCo-BDC MOF@C-PAN	ZnO	液相	FeCo-BDC	ALD+溶剂热	[64]
Ni_xCo_y BMOF@Ni foams	ZnO	液相	NiCo BMOF	ALD+溶剂热	[65]
Fe-HPSW-C	ZnO	液相	MIL-53	ALD+溶剂热	[66]
PF-MC	ZnO	气相	ZIF-8	ALD+自卷曲微管+气相转化	[67]

可通过多种方法进行检测，从根本上提升了传感器的自由度、测量的可靠性与丰富性以及应用的广泛性[72]。此外，MOF 材料可与其他材料复合，进一步增强传感器性能。

利用光学技术对 CO_2 进行传感在环境和工业排放监测中具有重要意义。然而，由于气体分子的特异性吸附能力较差以及耦合效率不足，实现高灵敏度的光学 CO_2 气体传感器仍存在较大的技术瓶颈。Kong 等[67]将 MOF 薄膜与金属氧化物光学微腔复合，制备了多孔功能微腔（porous functional microcavity, PF-MC），实现了对 CO_2 气体的传感与监测。如图 6(a)所示，该研究团队结合回音壁模式管状光学微腔和 MOF 薄膜的优点，通过 ALD 氧化物纳米薄膜诱导和随后的气相生长过程，将 ZIF-8 薄膜组装在光学微腔管壁上，形成了“MOF-管-MOF”结构。卷曲微腔壁两侧作为改性层的 ZIF-8 薄膜的 SEM 图像如图 6(b)所示。卷曲微腔提供了光波通过渐逝场与周围环境电磁耦合的能力，而纳米多孔 MOF 薄膜有助于 CO_2 的特异性吸附[67]。当测试腔体中充满含不同 CO_2 体积分数的混合气体时，器件的发光光谱中的谐振波长峰位会发生偏移（图 6(c)）。进一步结合有限元法（finite element method, FEM）对气体的传感性能进行理论计算（图 6(d)）。模拟结果表明，该复合结构实现了高灵敏度（188 nm RIU^{-1}）的 CO_2 传感，检测限（limit of detection, LOD）为 10.55×10^{-5} RIU。同时，由于其出色的结构稳定性，器件在 50 次稳定的重复传感循环中表现出良好的传感重复性。实验结果还证明，该器件具有高选择性和良好的抗干扰能力[67]。采用该方法制备的 ZIF-8 薄膜与管壁之间具有光滑、清晰的界面，有利于光穿透，大大减少了散射损失，从而提升了器件的传感性能[67]。

2.2　生物传感

MOF 薄膜基复合材料除在气体传感领域受到广泛关注外，在生物传感领域的应用也十分广泛。

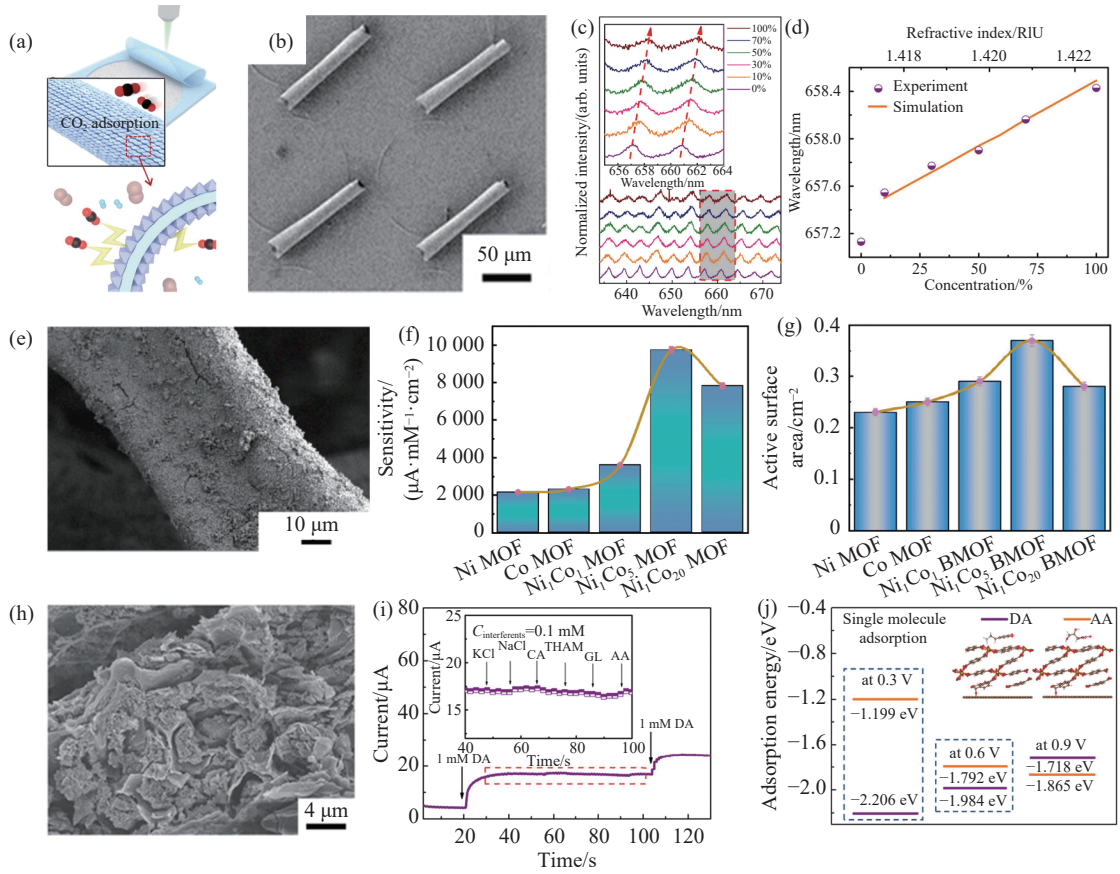


图 6　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜基复合材料在气体与生物传感中的应用。(a)PF-MC 的结构示意图[67]; (b)PF-MC 的 SEM 图像[67]; (c)不同体积分数二氧化碳吸附后 PF-MC 谐振波长的变化, 插图为红色虚线框对应区域的放大图[67]; (d)PF-MC 的传感性能, 紫色半实心圆点来自(c)所示的实验结果, 橙色曲线根据模拟结果绘制[67]; (e)Ni_1Co_5 BMOF@Ni 海绵的 SEM 图像[65]; (f)不同金属质量比例的 NiCo BMOF@Ni 海绵的灵敏度测试结果[65]; (g)不同金属质量比例的 NiCo BMOF@Ni 海绵的活性表面积测试结果[65]; (h)Fe-HPSW-C 复合材料的 SEM 图像[66]; (i)Fe-HPSW-C 复合材料在 0.6 V 电压下, 连续添加不同生物质时的电流-时间(*I-t*)曲线[66]; (j)DA 与 AA 在 0.3 V、0.6 V 及 0.9 V 下的单分子吸附能, 插图为 DA 和 AA 吸附在 MIL-53(Fe)上的结构[66]

Fig. 6 Gas and biosensing applications of MOF film-based composites fabricated with assistance of ALD oxide nanomembranes. (a) Schematic representation of the PF-MC structure[67]; (b) SEM image of PF-MC[67]; (c) shift in the resonant wavelength of PF-MC upon adsorption of CO_2 at different volume fractions, with the inset showing an enlarged view of the region indicated by the red dashed box[67]; (d) sensing performance of PF-MC, where the purple semi-solid circles represent experimental results shown in (c), and the orange line is derived from simulation data[67]; (e) SEM image of Ni_1Co_5 BMOF@Ni foam[65]; (f) sensitivity test results of NiCo BMOF@Ni foam with varying metal mass ratios[65]; (g) active surface area test results of NiCo BMOF@Ni foam with different metal mass ratios[65]; (h) the SEM image of Fe-HPSW-C composite[66]; (i) *I-t* curve of Fe-HPSW-C composite for the continuous addition of various biomasses at 0.6 V[66]; (j) single-molecule adsorption energies of DA and AA at 0.3 V, 0.6 V, and 0.9 V, with the inset illustrating the optimized structures of DA and AA adsorbed on MIL-53 (Fe)[66]

生物传感器被定义为一种依赖精确生化反应的装置, 主要用于检测生物质分子等目标分析物。多年来, 研究人员[73]针对如何以更高灵敏度检测目标分析物展开了广泛研究。传感器可根据其输出信号的类型进行分类, 其中电化学传感器是目前最受关注的方法之一。它能够以较低的检测限和更宽的动态范围分析和量化目标分析物, 同时表现出显著的可重复性[74]。为实现快速检测, 需要合理选择与开发电极材料, 既要促进界面反应、增强吸附能力并在电极处预富集分析物, 还应具备良好的导电性[74]。MOF 材料因其丰富的不饱和金属配位位点、大比表面积和可调孔隙结构, 在电化学传感中具有重要应用。进一步将 MOF 薄膜与功能衬底复合, 可制备高性能电化学传感电极材料。此外, MOF 薄膜基复合材料的可穿戴性能在生物监测和智能健康管理等领域的实际应用中也至关重要[75]。

然而，传统方法制备的 MOF 薄膜机械性能不足，难以满足长时间穿戴的需求[76-77]。相比之下，采用 ALD 氧化物纳米薄膜制备的 MOF 薄膜具有优异的机械性能，在多次循环拉伸后仍能保持高性能生物传感，其可穿戴性显著提升[63-64]。Lu 等[65]针对乳酸（lactate, LA）这一广泛存在于人体血液和汗液中的目标分析物，采用 ALD 氧化物纳米薄膜辅助诱导方法，在 Ni 海绵衬底上制备了基于双金属 MOF（bimetallic MOF, BMOF）薄膜的无酶汗液 LA 传感器。与单金属 MOF 膜相比，NiCo BMOF 膜提供了更大的比表面积和更丰富的活性位点，展现出优异的 LA 检测性能，并具备良好的柔性，为便携式高灵敏度无酶 LA 传感器的研发开辟了新途径[65]。该复合结构的 SEM 图像如图 6（e）所示。该团队[65]通过对双金属 Ni 与 Co 的质量比例进行调控，发现 Ni_1Co_5 BMOF@Ni 海绵表现出最佳的传感性能，其灵敏度（图 6（f））和活性表面积（图 6（g））达到最优。在较低的 LA 含量下，其灵敏度高达 9030 $mA·mM^{-1}·cm^{-2}$（0.01~2.2 mM），LOD 低至 0.16 μM。该团队[65]还通过重复 90°弯曲实验评估了 MOF 薄膜的机械性能对传感器电化学性能的影响，结果表明，采用该方法制备的 MOF 薄膜具有优异的机械性能，多次形变后仍能保持对目标 LA 的良好传感性能。此外，BMOF 还可用于检测其他类型的生物质分子，同样展现出优良的传感性能。Lu 等[64]针对黄疸患者胆红素含量的日常实时监测需求，通过 ALD 技术引入金属氧化物纳米薄膜，诱导生长具有生物传感功能的 FeCo-BDC BMOF 基柔性纳米纤维。该复合材料对胆红素表现出优异的电化学传感性能，在 2.5~50.0 μM 的低胆红素含量范围内呈现线性关系，灵敏度高达 4067 $μA·mM^{-1}·cm^{-2}$，LOD 低至 0.36 μM。与已报道的基于 MOF 的无酶胆红素传感器相比，该研究在器件性能上取得了显著提升。

在各类生物传感器中，如何有效检测中枢神经系统中与阿尔茨海默病和帕金森病有关的儿茶酚胺——多巴胺（dopamine, DA），对人类健康至关重要[78]。在目前已报道的方法中，电化学检测 DA 的主要问题之一是其他生物质分子的干扰，其中最典型的干扰物为抗坏血酸（ascorbic acid, AA）。大多数常规电极因 DA 信号与 AA 信号的重叠而缺乏选择性[79]。因此，通过调整结构和实验参数并探索相应的传感机制，提高电化学 DA 传感器的灵敏度和选择性尤为重要。基于此，Ke 等[66]采用 ALD ZnO 纳米薄膜作为诱导层，在海藻衍生碳上生长 MIL-53（Fe）薄膜，制备了共形性好、附着力强的铁掺杂分级多孔海藻碳 (Fe-doped hierarchically porous seaweed carbon, Fe-HPSW-C) 复合材料。通过控制溶液浓度和 ALD 参数，如图 6（h）所示，该复合材料具有多级多孔结构和较大的比表面积，能够有效暴露活性中心，并如图 6（i）所示对 DA 具有选择性吸附和探测能力，其灵敏度高达 2084.58 $μA·mM^{-1}·cm^{-2}$，LOD 低至 0.73 μM。同时，在 0.3 V 电位下，传感器能够有效区分 DA 和 AA[66]。为解释这一实验结果，该研究团队[66]进一步进行了密度泛函理论（density functional theory, DFT）计算，图 6（j）中的计算结果证实，在适当电位下，DA 和 AA 的单分子吸附能存在显著差异。

对于生物传感器而言，上述单一模态的监测分析往往只能提供有限的健康信息，难以实现对生物系统的全面深入监测。最近，一种利用 ALD 辅助制备技术在壳聚糖膜上生长致密均匀的 Cu-HHTP 薄膜（Cu-HHTP@壳聚糖）以制备多模态 MOF 电子皮肤（图 7（a））的方法被提出[63]。该方法制备的 MOF 电子皮肤具有多模态传感能力，可独立检测生物分子（如葡萄糖（glucose, GL）和 LA）以及各种运动信号（如微表情、人体运动和心电信号），如图 7（c）所示。该器件在生物分子和机械传感模式下均表现出快速响应、高重复性和卓越的灵敏度[63]。该研究团队[63]系统性地针对 1%、4%、6% 和 8% 的拉伸应变进行了每 3 次循环的加载/卸载测试，实验结果表明，该传感器在各应变条件下均呈现规律且稳定的电流响应，表现出优异的机械性能，同步验证了其在多模态运动传感中的适用性。此外，该研究团队[63]还进一步引入了 Transformer 神经网络，用于识别来自生物分子和运动的响应（图 7（b）），其训练过程如图 7（d）~（e）所示。借助先进的机器学习模型，MOF 电子皮肤可进一步发展为智能系统，能够自主分析复杂的生理数据并提供实时反馈，在精准医疗等领域具有重要应用前景。

此外，本文详细比较了由 ALD 氧化物纳米薄

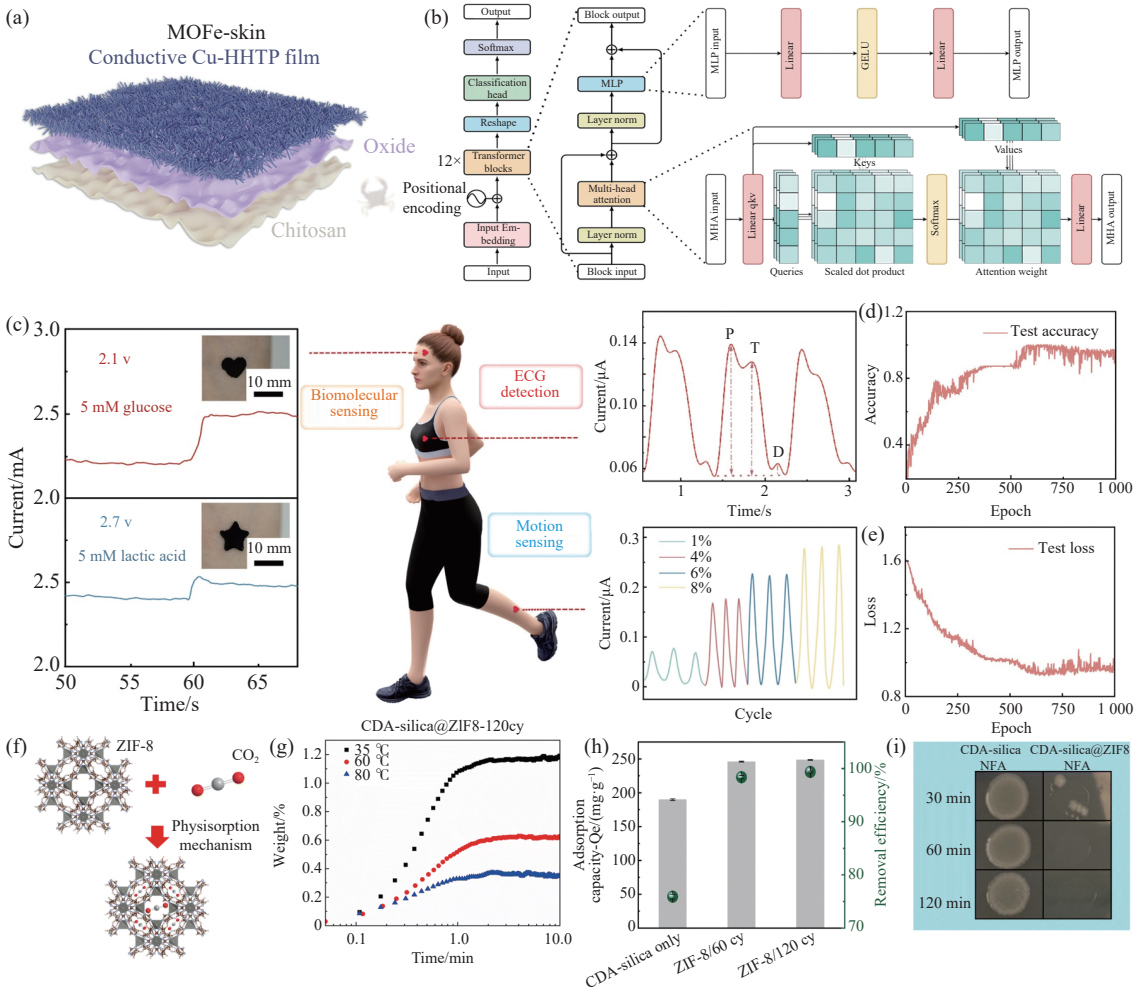


图 7　ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜基复合材料在生物传感与环境治理中的应用。(a)Cu-HHTP@壳聚糖的结构示意图[63]; (b)用于信号处理的 Transformer 模型架构[63]; (c)Cu-HHTP@壳聚糖的多模态传感性能[63]; (d)模型准确率及(e)模型测试损失随训练轮次的变化曲线[63]; (f)CDA-硅石@ZIF-8 物理吸附 CO_2 的示意图[47]; (g)CDA-硅石@ZIF-8-120cy 在 35 ℃、60 ℃ 及 80 ℃ 下对含 15% CO_2 和 85% Ar 混合气体中 CO_2 的吸附量[47]; (h)不同 ALD 循环辅助制备的 CDA-硅石@ZIF-8 对 Cu^{2+}的吸附量及去除效率[47]; (i)CDA-硅石@ZIF-8-120cy 对大肠杆菌的抗菌性能测试[47]

Fig. 7　Biosensing and environmental remediation applications of MOF film-based composites fabricated with assistance of ALD oxide nanomembranes. (a) Schematic diagram of Cu-HHTP@chitosan structure[63]; (b) transformer model architecture for signal processing[63]; (c) multimodal sensing performance of the Cu-HHTP@chitosan[63]; (d) model accuracy and (e) model test loss over the number of training iterations[63]; (f) schematic diagram of CO_2 physical adsorption in CDA-silica@ZIF-8-120cy[47]; (g) CO_2 uptake of CDA-silica@ZIF-8-120cy from a 15% CO_2 and 85% Ar gas mixture at 35 ℃, 60 ℃, and 80 ℃ [47]; (h) Cu^{2+} adsorption capacity and removal efficiency of CDA-silica@ZIF-8 prepared with different ALD cycles[47]; (i) antimicrobial properties of CDA-silica@ZIF-8-120cy against E. coli[47]

膜辅助制备的 MOF 薄膜复合结构传感器与文献[59, 63, 65-66, 80-87]报道的相关多孔材料器件的生物传感性能, 如表 2 所示。由氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜及其复合结构的生物传感性能优于传统方法制备的多孔材料复合结构。

2.3　环境治理与修复

由于 MOF 薄膜具有丰富的微孔结构, 且其孔洞尺寸可调, 因此在有机物吸附、重金属去除以及神经毒剂降解等方面得到了广泛应用。Rahmanian 等[47] 成功将 ZIF-8 集成到 3D 分级多孔 CDA-硅石结构中。具体而言, 采用 ALD 技术在 NFA 基底上沉积 ZnO 薄层, 随后利用 2-MI 蒸气作为有机连接剂, 将 ZnO 气相转化为 ZIF-8, 如图 2(b)所示。所得 CDA-硅石@ZIF-8 的 SEM 图像如图 2(c)~(d)所示。NFA 提供的分级结构和高比表面积, 结合 ZIF-

表 2　基于多孔材料的生物传感性能汇总

Table 2 Summary of biosensing performances of porous materials

多孔材料	材料形态	制备方法	检测目标	灵敏度/(μA·mM^{-1}·cm^{-2})	检测限/μM	文献
CuO/Cu	颗粒状	传统水热法	H_2O_2	103.00	2.000	[80]
Ni_xCo_y-DO	微管状	传统水热法	H_2O_2	698.60	0.280	[81]
Co@MOF-808	薄膜状	传统溶剂热法	H_2O_2	382.27	1.300	[82]
Co-PFM	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	H_2O_2	2111.00	0.310	[59]
NP-PtY	颗粒状	传统溶剂热法	DA	5.86	0.360	[83]
Fe_2Ni MIL-88B/GCE	棍棒状	传统溶剂热法	DA	124.70	0.400	[84]
Fe-HPSW-C	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	DA	2084.58	0.730	[66]
CN-CHMC	珊瑚状	传统溶剂热法	LA	57.18	3.600	[85]
Ni_xCo_y BMOF@Ni foams	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	LA	9030.00	0.160	[65]
ZnO/N-PC-10	颗粒状	传统水热法	GL	255.99	0.390	[86]
Ag/AuNPs-rGO-CNT	薄膜状	激光处理法	GL	1317.69	0.079	[87]
MOF e-skin	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	GL	11480.00	0.335	[63]

8 晶体丰富的微/介孔分布，使复合结构表现出优异的气体吸附性能（图 7(f)）[47]，相应的实验结果如图 7(g)所示。此外，该材料在去除重金属离子方面表现突出，尤其是对铜离子（Cu(II)）的吸附性能，如图 7(h)所示。由于 ZIF-8 及其释放的抗菌锌离子的存在，CDA-硅石@ZIF-8 还对革兰氏阴性菌（图 7(i)）和革兰氏阳性菌表现出显著的抗菌性能。ALD 辅助制备方法结合了气凝胶的机械性能与 MOF 的超高比表面积及高孔隙率，使 CDA-硅石@ZIF-8 成为一种多功能平台，具有吸附、催化、过滤和抗菌空气过滤器的应用潜力。Abdelmigeed 等[61]则通过 ALD 制备的氧化物纳米薄膜，将介孔 UiO-66-NH_2 整合到 3D 聚丙烯腈/聚乙烯吡咯烷酮（polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone, PAN/PVP）气凝胶上。实验结果表明，该复合结构能够高效降解甲基对氧磷（methyl paraoxon, DMNP），15 min 内即可实现完全降解，对其他类型的神经毒剂和起泡剂也表现出类似的高效降解能力。

如表 3 所示，与文献 [47, 61, 88-93] 已报道的多孔材料在环境治理与修复性能方面的对比表明，

表 3　基于多孔材料的环境治理与修复性能汇总

Table 3 Summary of environmental governance and remediation performances of porous materials

多孔材料	材料形态	制备方法	修复目标	关键性能指标	文献
$CoFe_2O_4$-SiO_2	颗粒状	高温煅烧法	Cu^{2+}	去除效率98.72%	[88]
Co-MOF	颗粒状	传统溶剂热法	Cu^{2+}	去除效率88.27%	[89]
CDA-硅石@ZIF-8	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	Cu^{2+}	去除效率99.00%	[47]
GA-Ag@CD-MOF	颗粒状	传统溶剂热法	E. coli	去除效率98.25%	[90]
CS/AgNPs@COFs	颗粒状	传统溶剂热法	E. coli	去除效率99.88%	[91]
CDA-硅石@ZIF-8	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	E. coli	去除效率100%	[47]
PVDF-SGO@M	薄膜状	传统溶剂热法	DMNP	30 min 降解>99.70%	[92]
HP-MOF-808@$Mg(OMe)_2$	颗粒状	传统溶剂热法	DMNP	25 min完全降解	[93]
UiO-66-NH_2@PAN/PVP	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	DMNP	15 min完全降解	[61]

通过 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜基复合材料性能得到了显著提升。

2.4　能源转化

随着化石能源的日益枯竭以及环境污染问题的不断加剧[94], 开发能够替代传统化石能源的新型清洁能源, 以及相应的高效能源转换与存储技术, 已成为当前研究的重点[95-96]。在众多新能源中, 氢能因其具备替代化石能源的潜力而备受关注[97]。

目前, 工业制氢主要依赖水煤气变换反应和水分解技术。水煤气变换过程需在高温高压条件下进行, 对设备要求极为严苛[49, 98], 且产物需进一步分离纯化, 流程复杂。相比之下, 电解水制氢通过析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)实现, 具有显著优势。然而, 其在实际应用中仍面临能耗较高的问题, 主要原因在于较高的反应电位。为降低反应电位并提升反应速率, 使用电催化剂成为一种有效且便捷的途径[99-100]。目前, 贵金属 Pt 仍是性能最优的 HER 电催化剂, 但其高昂的成本限制了大规模应用[49]。MOF 材料被视为理想的 HER 催化剂候选材料。Zhao 等[49] 采用 ALD 辅助技术在 CF 上直接合成 ZIF-67 薄膜, 并通过进一步热解获得了牢固附着于 CF 骨架上的 Co、N 共掺杂碳球, 构建了一个具有分级多孔结构、大比表面积、高负载量以及优异电化学性能的三维复合结构。在该复合结构中, CF 与 CF 骨架上附着的碳球共同构建了导电通路, 显著提升了其导电性, 可用作酸性和碱性电解质中的 HER 电极, 并表现出优异的电化学性能[49]。在浓度为 0.5 mol·L^{-1} 的 H_2SO_4 中, 过电位仅为 142 mV, Tafel 斜率也仅为 73 mV·dec^{-1}。此外, 该复合结构还具有优异的柔性和循环稳定性, 在显著形变下仍表现出良好的催化性能, 经过 100 次压缩-恢复循环后, 其性能才略有下降。

表 4 将氧化物纳米薄膜基复合材料与其他已报道的多孔复合材料[49, 101-102] 的 HER 性能进行了对比。在相同条件下, 由 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜基复合材料的过电位低于常规方法制备的多孔材料, 且其 Tafel 斜率更低, 表明通过该方法制备的 MOF 薄膜基复合材料具有更优异的电催化性能。

表 4　基于多孔材料的 HER 电催化性能对比

Table 4　Comparison of HER electrocatalytic performances of porous materials

多孔材料	材料形态	制备方法	过电位/mV	Tafel斜率/(mV·dec^{-1})	文献
KOH-II ABC	层片状	高温煅烧法	188	137	[101]
Nd-Co@PCN-CNT	管状	传统水热法	199	197	[102]
ZIF-67@CF	薄膜状	ALD氧化物纳米薄膜辅助制备法	142	73	[49]

3　总结与展望

本综述在深入分析传统 MOF 颗粒材料的短板的基础上, 系统总结了 ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备 MOF 薄膜的方法、机理及应用进展。传统方法制备的 MOF 颗粒虽然具有巨大的比表面积, 但活性位点暴露不充分, 实际活性面积较小, 活性组分利用率不高。此外, 传统方法制备的刚性 MOF 颗粒独立分布, 导电性差, 在电化学应用中容易发生团聚。同时, MOF 颗粒本身缺乏多级结构设计, 孔径分布较窄, 难以应用于柔性器件。MOF 晶体大多呈现无规则的颗粒状态, 进一步限制了其在器件领域的应用。ALD 作为一种基于自限制表面反应的气相沉积技术, 能够以原子层精度在复杂衬底上生长均匀、保形的氧化物纳米薄膜。该氧化物纳米薄膜可作为后续反应物, 通过液相或气相转化过程在衬底上生成致密且均匀的 MOF 薄膜。

该方法的核心优势在于其卓越的工艺可控性与结构设计能力。首先, 借助 ALD 的自限制反应特性, 可通过循环次数精确控制诱导层厚度, 从而调控 MOF 薄膜的厚度、孔隙结构及负载量。其次, ALD 制备的氧化物薄膜(如 ZnO、TiO_2 等)不仅为 MOF 生长提供了丰富的成核位点, 增强了与衬底的结合力, 还可通过选择不同的氧化物薄膜沉积策略, 适配各类 MOF 与衬底的生长及应用需求。在应用方面, ALD 氧化物纳米薄膜辅助制备的 MOF 薄膜基复合材料展现出广阔的应用前景。在传感领域, MOF 薄膜凭借其高比表面积、可调孔道及丰富的活性位点, 结合衬底的宏观柔性与导电性, 成

功实现了对气体(如 CO_2 等)和生物分子(如 LA、DA 等)的高灵敏度、高选择性传感检测,其传感性能显著优于传统方法制备的多孔材料。在能源转化领域,MOF 薄膜基复合结构作为电催化剂载体或活性界面,提升了 HER 等过程的效率。在环境治理方面,MOF 薄膜基复合材料也展现出在污染控制与环境修复中的应用潜力。

尽管该技术已取得显著的研究进展,但其未来发展仍面临一些挑战。首先,ALD 工艺对设备要求较高且耗时较长,未来需开发更快速、低成本的 ALD 技术,并进一步探索工艺参数与 MOF 薄膜构效关系,以实现更高效、更高质量的工业化大规模制备。其次,目前能够通过该方法合成的 MOF 薄膜种类仍然有限,需持续丰富 MOF 薄膜的种类,进一步拓宽与深化其应用领域。另外,在复杂前沿器件中实现 MOF 薄膜的精准多功能集成,并结合人工智能技术,构建一体化多功能智能系统,将更加契合后摩尔时代的发展方向。

总之,ALD 辅助制备 MOF 薄膜是一种功能强大且灵活的技术。随着对该技术理解的深入和工艺的持续革新,未来该技术将在能源、传感、环境及生物医药等诸多前沿领域发挥更加关键的作用,并推动新一代高性能功能器件的发展。

参考文献:

[1] Hu Zhichao, Deibert B J, Li Jing. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5815-5840.

[2] Liu Jiewei, Chen Lianfen, Cui Hao, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 6011-6061.

[3] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.

[4] Du Dongying, Qin Junsheng, Li Shunli, et al. Recent advances in porous polyoxometalate-based metal-organic framework materials[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4615-4632.

[5] Liu Chunsen, Li Jingjing, Pang Huan. Metal-organic framework-based materials as an emerging platform for advanced electrochemical sensing[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 410: 213222.

[6] Huang T Y, Kung C W, Liao Yute, et al. Enhanced charge collection in MOF-525-PEDOT nanotube composites enable highly sensitive biosensing[J]. Advanced Science, 2017, 4(11): 1700261.

[7] Lee K, Jo Y M, Sohn M S, et al. Photoactivated conductive MOF thin film arrays on micro-LEDs for chemiresistive gas sensing[J]. Nature Communications, 2025, 16: 9612.

[8] Xie Sijie, Zhou Zhenyu, Zhang Xuan, et al. Cathodic deposition of MOF films: mechanism and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(13): 4292-4312.

[9] Zhou Zhongchao, Xu Lina, Ding Yihong, et al. Atomic layer deposition meets metal-organic frameworks[J]. Progress in Materials Science, 2023, 138: 101159.

[10] Xie Sijie, Tan Xiaoyu, Xue Zhenhong, et al. Cathodic deposition-assisted synthesis of thin glass MOF films for high-performance gas separations[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(27): e202401817.

[11] Zhang Yiming, Yin Benhang, Huang Lingzhi, et al. MOF membranes for gas separations[J]. Progress in Materials Science, 2025, 151: 101432.

[12] Yan Bangcheng, Tan Ji, Chen Lan, et al. Stimuli-responsive doxorubicin-loading Zr-MOF film for time-ordered tumor therapy and bone regeneration[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110452.

[13] Verma P, Bannon M S, Kuenen M K, et al. Expanding the design space of polymer-metal organic framework (MOF) gels by understanding polymer-MOF interactions[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(19): 9356-9369.

[14] Lian Xizhen, Fang Yu, Joseph E, et al. Enzyme-MOF (metal-organic framework) composites[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3386-3401.

[15] Yu Jia, Mu Chao, Yan Bingyi, et al. Nanoparticle/MOF composites: preparations and applications[J]. Materials Horizons, 2017, 4(4): 557-569.

[16] Peng Yi, Xu Jia, Xu Jinming, et al. Metal-organic framework (MOF) composites as promising materials for energy storage applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 307: 102732.

[17] Tricarico M, Besnard C, Cinque G, et al. Stress-strain relationships and yielding of metal-organic framework monoliths[J]. Communications Materials, 2023, 4: 86.

[18] Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. Chemical Reviews, 2012,

112(2): 1232-1268.

[19] Stassen I, Burtch N, Talin A, et al. An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3185-3241.

[20] Zhao Zhe, Kong Ye, Liu Chang, et al. Atomic layer deposition-induced integration of N-doped carbon particles on carbon foam for flexible supercapacitor[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(1): 209-215.

[21] Guo Wei, Han Ning, Wang Shuo, et al. Anodic deposition of metal-organic framework films: from fundamentals to applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, 544: 216955.

[22] Li Weijin, Tu Min, Cao Rong, et al. Metal-organic framework thin films: electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(32): 12356-12369.

[23] Crivello C, Sevim S, Graniel O, et al. Advanced technologies for the fabrication of MOF thin films[J]. Materials Horizons, 2021, 8(1): 168-178.

[24] Zhang Bing, Dai Xueya, Wei Nini, et al. Fabrication of oriented MOF-based mixed matrix membrane via ion-induced synchronous synthesis[J]. Small, 2024, 20(11): e2305688.

[25] Stassen I, Styles M, Grenci G, et al. Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films[J]. Nature Materials, 2016, 15(3): 304-310.

[26] Krishtab M, Stassen I, Stassin T, et al. Vapor-deposited zeolitic imidazolate frameworks as gap-filling ultra-low-*k* dielectrics[J]. Nature Communications, 2019, 10: 3729.

[27] Zhang Zhiwei, Zhao Yuting, Zhao Zhe, et al. Atomic layer deposition-derived nanomaterials: oxides, transition metal dichalcogenides, and metal-organic frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(21): 9056-9077.

[28] Zhao Zhe, Huang Gaoshan, Kong Ye, et al. Atomic layer deposition for electrochemical energy: from design to industrialization[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2022, 5(S1): 31.

[29] George S M. Atomic layer deposition: an overview[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1): 111-131.

[30] Puurunen R L. A short history of atomic layer deposition: tuomo suntola's atomic layer epitaxy[J]. Chemical Vapor Deposition, 2014, 20(10/11/12): 332-344.

[31] Onn T, Küngas R, Fornasiero P, et al. Atomic layer deposition on porous materials: problems with conventional approaches to catalyst and fuel cell electrode preparation[J]. Inorganics, 2018, 6(1): 34.

[32] Guan Cao, Wang J. Recent development of advanced electrode materials by atomic layer deposition for electrochemical energy storage[J]. Advanced Science, 2016, 3(10): 1500405.

[33] Ahmed B, Xia Chuan, Alshareef H N. Electrode surface engineering by atomic layer deposition: a promising pathway toward better energy storage[J]. Nano Today, 2016, 11(2): 250-271.

[34] Mpofu P, Hafdi H, Niiranen P, et al. Surface chemistry in atomic layer deposition of AlN thin films from $Al(CH_3)_3$ and NH_3 studied by mass spectrometry[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(33): 12818-12824.

[35] Henke T, Knaut M, Hossbach C, et al. Flash-enhanced atomic layer deposition: basics, opportunities, review, and principal studies on the flash-enhanced growth of thin films[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(7): P277-P287.

[36] Cremers V, Puurunen R L, Dendooven J. Conformality in atomic layer deposition: current status overview of analysis and modelling[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(2): 021302.

[37] Järvilehto J, Velasco J A, Yim J, et al. Simulation of conformality of ALD growth inside lateral channels: comparison between a diffusion-reaction model and a ballistic transport-reaction model[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(34): 22952-22964.

[38] Dasgupta N P, Meng Xiangbo, Elam J W, et al. Atomic layer deposition of metal sulfide materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(2): 341-348.

[39] Shen Chengxu, Yin Zhigang, Collins F, et al. Atomic layer deposition of metal oxides and chalcogenides for high performance transistors[J]. Advanced Science, 2022, 9(23): 2104599.

[40] Zhao Junjie, Losego M D, Lemaire P C, et al. Highly adsorptive, MOF-functionalized nonwoven fiber mats for hazardous gas capture enabled by atomic layer deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2014, 1(4): 1400040.

[41] Zhao Junjie, Nunn W T, Lemaire P C, et al. Facile conversion of hydroxy double salts to metal-organic

frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13756-13759.

[42] Zhao Junjie, Gong Bo, Nunn W T, et al. Conformal and highly adsorptive metal-organic framework thin films *via* layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(4): 1458-1464.

[43] Zhao Junjie, Lee D T, Yaga R W, et al. Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF-nanofiber kebabs[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(42): 13224-13228.

[44] Zhao Junjie, Kalanyan B, Barton H F, et al. In situ time-resolved attenuated total reflectance infrared spectroscopy for probing metal-organic framework thin film growth[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(20): 8804-8810.

[45] Zhao Zhe, Kong Ye, Liu Chang, et al. Atomic layer deposition-assisted fabrication of 3D Co-doped carbon framework for sensitive enzyme-free lactic acid sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129285.

[46] Zhao Zhe, Ke Xinyi, Huang Jiayuan, et al. Design and synthesis of transferrable macro-sized continuous free-standing metal-organic framework films for biosensor device[J]. Advanced Science, 2024, 11(23): e2310189.

[47] Rahmanian V, Ahmad Ebrahim M Z, Razavi S, et al. Vapor phase synthesis of metal-organic frameworks on a nanofibrous aerogel creates enhanced functionality[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 12(1): 214-226.

[48] Zhao Zhe, Kong Ye, Lin Xinyi, et al. Oxide nanomembrane induced assembly of a functional smart fiber composite with nanoporosity for an ultra-sensitive flexible glucose sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(48): 26119-26129.

[49] Zhao Zhe, Zhang Zhiwei, Zhao Yuting, et al. Atomic layer deposition inducing integration of Co, N codoped carbon sphere on 3D foam with hierarchically porous structures for flexible hydrogen producing device[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(48): 1906365.

[50] Nye R A, Carroll N M, Morgan S E, et al. Vapor-phase zeolitic imidazolate framework-8 growth on fibrous polymer substrates[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2024, 42: 013205.

[51] Abdelmigeed M O, Mahle J J, Peterson G W, et al. Highly mesoporous Zr-based MOF-fabric composites: a benign approach for expeditious degradation of chemical warfare agents and simulants[J]. Small, 2024, 20(49): 2405831.

[52] Stone D M, Morgan S E, Abdelmigeed M O, et al. Control of ZIF-62 and a_gZIF-62 film thickness within asymmetric tubular supports through pressure and dose time variation of atomic layer deposition[J]. Small, 2024, 20(27): 2307202.

[53] Lee D T, Zhao Junjie, Oldham C J, et al. UiO-66-NH_2 metal-organic framework (MOF) nucleation on TiO_2, ZnO, and Al_2O_3 atomic layer deposition-treated polymer fibers: role of metal oxide on MOF growth and catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51): 44847-44855.

[54] Lipscomb G G, Giraud R J. Sustainable separations[M]// Abraham M A. Encyclopedia of sustainable technologies. Amsterdam: Elsevier, 2017: 553-563.

[55] Wang Wenjing, Su Kongzhao, Yuan Daqiang. Porous organic cages for gas separations[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7(21): 5247-5262.

[56] Wang Jing, Ren Yuan, Li Wei, et al. Intelligent multifunctional sensing systems based on ordered macro-microporous metal organic framework and its derivatives[J]. Small Methods, 2023, 7(7): 2201687.

[57] Wang Jinlong, Jiang Yuanyuan, Zhu Fenyang, et al. Design and assembly of continuous macro-micro-porous metal-organic framework film assisted by atomic layer deposition for biosensing[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(23): 2419775.

[58] Zhao Zhe, Kong Ye, Huang Gaoshan, et al. Area-selective and precise assembly of metal organic framework particles by atomic layer deposition induction and its application for ultra-sensitive dopamine sensor[J]. Nano Today, 2022, 42: 101347.

[59] Wang Jinlong, Tan Ji, Zhao Zhe, et al. Controllable ion design in flexible metal organic framework film for performance regulation of electrochemical biosensing[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2024, 260: 116433.

[60] Luo X, Zhang M, Hu Y, et al. Wrinkled metal-organic framework thin films with tunable Turing patterns for pliable integration[J]. Science, 2024, 385(6709): 647-651.

[61] Abdelmigeed M O, Ahmad Ebrahim M Z, Rahmanian V, et al. Mechanically robust mesoporous UiO-66-NH_2/nanofibrous aerogel for organophosphonates detoxification[J]. Advanced Science, 2025, 12(18): 2416540.

[62] Xiao Zhijia, Wang Jinlong, Ke Xinyi, et al. Dense and uniform integration of Cu-BDC particles on a nafion film for

a high-performance hydrogen-producing device[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(8): 3406-3413.

[63] Ke Xinyi, Duan Yifan, Duan Yifei, et al. Deep-learning-enhanced metal-organic framework e-skin for health monitoring[J]. Device, 2025, 3(4): 100650.

[64] Lu Zihan, Xiao Zhijia, Wang Jinlong, et al. Bimetallic MOF-based fibrous device for noninvasive bilirubin sensing[J]. Advanced Materials Technologies, 2024, 9(18): 2400344.

[65] Lu Zihan, Ke Xinyi, Zhao Zhe, et al. Fabrication of NiCo bimetallic MOF films on 3D foam with assistance of atomic layer deposition for non-invasive lactic acid sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(11): 14218-14228.

[66] Ke Xinyi, Zhao Zhe, Huang Jiayuan, et al. Growth control of metal-organic framework films on marine biological carbon and their potential-dependent dopamine sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(9): 12005-12016.

[67] Kong Ye, Zhao Zhe, Wang Yunqi, et al. Integration of a metal-organic framework film with a tubular whispering-gallery-mode microcavity for effective CO_2 sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(48): 58104-58113.

[68] Feng Hangshuo, Guo Shenghui, Guo Yongjing, et al. Advances in metal-organic framework-based hydrogen sulfide gas sensors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2026, 546: 217087.

[69] Rastgou M, He Yong, Jiang Qianjing. An analytical comparison of the performance of various sensing materials and mechanisms for efficient detection capability of greenhouse gas emissions[J]. Engineering, 2026, 56: 317-331.

[70] Ashley B K, Brown M S, Park Y, et al. Skin-inspired, open mesh electrochemical sensors for lactate and oxygen monitoring[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2019, 132: 343-351.

[71] Zong Boyang, Wu Shufang, Yang Yuehong, et al. Smart gas sensors: recent developments and future prospective[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17: 54.

[72] So S H, Lee S Y, Kang H, et al. Metal-organic frameworks for gas sensors: comprehensive review from principal, fabrication to application[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2026, 8(1): 012001.

[73] Tajik S, Beitollahi H, Nejad F G, et al. Recent electrochemical applications of metal-organic framework-based materials[J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(10): 7034-7064.

[74] Gao Lulu, Gao Enqing. Metal-organic frameworks for electrochemical sensors of neurotransmitters[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 434: 213784.

[75] Liu Kexin, Wang Hao, Zhu Fengyuan, et al. Lab on the microneedles: a wearable metal-organic frameworks-based sensor for visual monitoring of stress hormone[J]. ACS Nano, 2024, 18(22): 14207-14217.

[76] Burtch N C, Heinen J, Bennett T D, et al. Mechanical properties in metal-organic frameworks: emerging opportunities and challenges for device functionality and technological applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(37): 1704124.

[77] Frederick E, Appelhans L N, Del Rio F W, et al. Synthesis and mechanical properties of sub 5-μm polyUiO-66 thin films on gold surfaces[J]. ChemPhysChem, 2022, 23(3): e202100673.

[78] 赵哲, 孔晔, 黄高山, 等. 镍金属有机框架改性柔性纤维的制备及其多巴胺传感应用 [J]. 科学通报, 2021, 66(32): 4187-4196.
Zhao Zhe, Kong Ye, Huang Gaoshan, et al. Nickel-based metal-organic frameworks-modified flexible fiber: preparation and its dopamine sensing application[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(32): 4187-4196.

[79] Ma Fei, Yang Bin, Zhao Zhe, et al. Sonication-triggered rolling of Janus porous nanomembranes for electrochemical sensing of dopamine and ascorbic acid[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(10): 10032-10039.

[80] Yuan Ruimei, Li Hejun, Yin Xuemin, et al. Stable controlled growth of 3D CuO/Cu nanoflowers by surfactant-free method for non-enzymatic hydrogen peroxide detection[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1692-1698.

[81] Li Qin, Niu Jin, Dou Meiling, et al. Porous microtubes of nickel-cobalt double oxides as non-enzymatic hydrogen peroxide sensors[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(3): 1181-1185.

[82] Chang Yushan, Li Junhong, Chen Yuchuan, et al. Electrodeposition of pore-confined cobalt in metal-organic framework thin films toward electrochemical H_2O_2 detection[J]. Electrochimica Acta, 2020, 347: 136276.

[83] Chen Dandan, Tian Chunhuan, Li Xiangyi, et al.

Electrochemical determination of dopamine using a glassy carbon electrode modified with a nanocomposite consisting of nanoporous platinum-yttrium and graphene[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(2): 98.

[84] Duan Chengqian, Zheng Jianbin. Bimetallic MOF-based enzyme-free sensor for highly sensitive and selective detection of dopamine[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(12): B942-B947.

[85] Xu Cuixing, Li Gangyong, Zhou Ming, et al. Carbon nanorods assembled coral-like hierarchical meso-macroporous carbon as sustainable materials for efficient biosensing and biofuel cell[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1220: 339994.

[86] Dai Jia, Huang Juhua, Gao Laifu, et al. Green synthesis of nano-ZnO/N-doped porous carbon composites for high-performance non-enzymatic electrochemical glucose sensing[J]. Microchemical Journal, 2025, 212: 113272.

[87] Lorestani F, Zhang Xianzhe, Abdullah A M, et al. A highly sensitive and long-term stable wearable patch for continuous analysis of biomarkers in sweat[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(52): 2306117.

[88] Ren Chunrong, Ding Xingeng, Li Wenqi, et al. Highly efficient adsorption of heavy metals onto novel magnetic porous composites modified with amino groups[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62(6): 1865-1875.

[89] Rodríguez R P, Alfonso Herrera L Á, Cervantes J M, et al. Highly efficient adsorption of aqueous heavy metals by co-derived metal-organic framework. Synergistic mechanism for enhanced water purification[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 338: 124833.

[90] Yi Jing, Zhang Shuqi, Yuan Xuanxuan, et al. Development of multifunctional zein-based films engineered with gallic acid and Ag NPs loaded γ-CD-MOFs for pork preservation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 46: 101352.

[91] Zhou Jiayi, Zhang Sai, Zhang Yu, et al. Silver nanoparticle-functionalized covalent organic frameworks for the inhibition of foodborne pathogenic bacteria and their application in green grape preservation[J]. Food Chemistry, 2025, 463: 141310.

[92] Zhao Xu, Bai Yanru, Shi Pengqi, et al. Flexible nanofiber textile with uniformly assembled dual-MOF architecture for rapid and efficient degradation of chemical warfare agents[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382: 135665.

[93] Yang Ying, Huang Chengcheng, Hu Xin, et al. Ambidextrous approach in action: $Mg(OMe)_2$-doped hierarchical porous zirconium MOFs for decontaminating toxic chemical agents in nonbuffered systems[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 357: 130042.

[94] Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water[J]. Nature, 2002, 418(6901): 964-967.

[95] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[96] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.

[97] Ouyang Liuzhang, Jiang Jun, Chen Kang, et al. Hydrogen production *via* hydrolysis and alcoholysis of light metal-based materials: a review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 134.

[98] Chen Ziliang, Wu Renbing, Liu Yang, et al. Ultrafine co nanoparticles encapsulated in carbon-nanotubes-grafted graphene sheets as advanced electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): e1802011.

[99] Yang Yingjie, Yu Yanhui, Li Jing, et al. Engineering ruthenium-based electrocatalysts for effective hydrogen evolution reaction[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 160.

[100] Wang Ying, Jin Li, Hua Shiyang, et al. Hierarchically nanostructured nitrogen-doped porous carbon multi-layer confining Fe particles for high performance hydrogen evolution[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(6): 1113-1121.

[101] Murugan N, Thangarasu S, Bin Seo S, et al. N-doped defect-rich porous carbon nanosheets framework from renewable biomass as efficient metal-free bifunctional electrocatalysts for HER and OER application[J]. Renewable Energy, 2024, 222: 119801.

[102] Bakhtavar S, Mehrpooya M, Hosseini S S, et al. Trifunctional catalytic performance of cobalt, praseodymium, and neodymium decorations on porous graphitic carbon nitride/CNT composites for HER, OER, and ORR[J]. Results in Chemistry, 2025, 18: 102781.