

HKUST-1 形貌对 QCM 甲苯传感器敏感性能的影响

徐甲强,马志恒,王萍阳,袁同伟,张文爽

(上海大学 理学院化学系;创新能源与传感技术实验室,上海 200444)

摘要:以室温超声法合成了不同形貌的金属有机框架化合物 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1)的纳米颗粒,并将其制作成石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)构建甲苯传感器.利用扫描电子显微镜,透射电子显微镜,X 射线衍射仪,全自动比表面积和孔隙度分析仪,傅里叶变换红外光谱仪等对 HKUST-1 的形貌和结构进行了表征,测试了不同形貌和比表面积的敏感材料对甲苯的传感性能.结果证明不同晶粒尺寸和暴露晶面的 HKUST-1 对甲苯的敏感性能有明显影响.当形貌从低能晶面的八面体逐渐转变为高能晶面的立方体时,晶体尺寸变小,孔径逐渐增大.在空间位阻效应和吸附热效应的协同作用下, HKUST-1 对甲苯气体显示出特异性吸附和敏感性能,其中高能晶面暴露最多的立方体形貌的 HKUST-1 对体积分数为 60×10^{-6} 甲苯气体的响应值比八面体样品高出 1 倍.

关键词:HKUST-1;甲苯检测;石英晶体微天平;气敏性质;微孔材料

中图分类号:TP212.2

文献标志码:A

甲苯作为一种重要的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC),被广泛用于各种化工生产行业以及室内装修场所^[1-2].同时甲苯作为苯系物(苯,甲苯,二甲苯,乙苯)的一种,具有很高的致癌性以及皮肤、黏膜的刺激性和对中枢神经系统的麻醉作用^[3-5].在针对苯系物的检测中,已经有许多成熟的检测方法,例如气相色谱-质谱法^[6-7].但是这些检测方法不仅价格昂贵,而且需要耗费大量的时间,更需要专业人员进行一系列复杂的操作才能完成检测,同时由于测试手段繁琐,测试装备体积较大,不利于原位快速检测等缺点而限制了它们的使用.而气体传感器作为一种重要的检测手段,由于其快速、便捷、价格低廉等特点被科学家广泛的研究,其包括半导体气体传感器^[8]、电化学气体传感器^[9]、催化燃烧式气体传感器^[10]、热导式气体传感器^[11]、红外线气体传感器^[12]、固体电解质气体传感器^[13]等.石英晶体微天平(QCM)气体传感器^[14-18]是近年来兴起的新型气体传感器,相对于传统的半导体传感器,它具有灵敏度高,响应快,常温工作以及方便携带等特点,因而受到广大研究人员的关注.QCM 传感器主要以石英晶体微天平为工作平台,利用绍尔布赖方程将石英晶体表面的质量变化转变为频率变化,再通过计算机将频率变化转变为数字信号.通过制备不同的敏感涂层实现对不同气体的特殊性检测,从而制造专用的气体传感器.

QCM 传感器通常以高分子聚合物、金属氧化物以及介孔、微孔材料等作为敏感材料.而金属有机框架(Metal organic framework, MOF)作为微孔材料的一种,具有超高的比表面,超大的孔隙率,可调控的孔结构而广受气体传感器研究人员的关注,对于 MOF 材料应用于气体传感器方面的工作已有诸多报道,其中包括 MOF-74 对 CO 的检测^[19], HKUST-1 对二甲苯的检测^[20], HKUST-1 对 VOC 气体的检测^[21], MIL-101 (Al)对吡啶^[22]的检测等.通过对以往的文献报道进行分析,发现对于 HKUST-1,不同形貌的样品具有不同的气敏性能.作为一种经典的三维微孔材料, HKUST-1 具有稳定结构的同时具有较为温和的金属位点 Cu^{2+} ,因而对富电子的路易斯碱性气体具有较强的吸附作用.其中苯系物作为一类具有共轭电子的路易斯碱性气体与 HKUST-1 之间除了具有酸碱作用以外,同时也有 π - π 堆积的作用,这使得 HKUST-1 可以作为一种潜在的苯系物敏感材料.在之前的研究中, Xu 等^[20]课题组曾报道过利用悬臂梁作为检测平台以 HKUST-1

收稿日期:2019-03-01;修回日期:2019-04-11.

基金项目:国家重大科研仪器研制项目(61527818);上海市科委重大专项(U1704255).

作者简介(通信作者):徐甲强(1963-),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,研究方向为材料化学与生化传感, E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

作为敏感材料检测二甲苯,结果证明 HKUST-1 对二甲苯具有优异的检测性能,但对于苯系物的同类包括苯、甲苯、乙苯等并没有明显的区分检测作用.鉴于此,本文尝试合成不同形貌和孔径的 HKUST-1,并研究了敏感材料微结构对甲苯敏感性能的影响.实验结果表明,当颗粒尺寸减小,孔径变大,高能晶面增多时, HKUST-1 对甲苯的传感性能有明显的提升,其具有成为优异甲苯传感器的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用的主要试剂有:乙醇(AR),均苯三甲酸(H_3BTC , 98%, 质量分数, 下同),三水合硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99%),无水乙酸钠(98%),蒸馏水.以上试剂皆购买于国药试剂,使用之前没有任何预先处理.样品的表征仪器有:扫描电子显微镜(JSM-6700F),透射电子显微镜(JEM-200CX),X射线粉末衍射仪(Dmax 2500V),全自动比表面积和孔隙度分析仪(ASAP 2020),傅里叶变换红外光谱仪(NICOLETIS 10).

1.2 不同形貌的 HKUST-1 的合成

HKUST-1 的制备采用室温合成的方法^[23],在室温条件下将 0.02 mmol H_3BTC 加入到 25 mL 乙醇和 25 mL 去离子水的混合溶液中,超声 10 min 使固体全部溶解.然后在搅拌中加入不同当量的乙酸钠,随后加入 0.3 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硝酸铜溶液继续搅拌直到出现大量蓝色晶体,将固体样品过滤并用去离子水和无水乙醇冲洗 5 次,在 60 °C 下真空干燥 12 h.根据加入乙酸钠与均苯三甲酸物质的量的比为 1:1,2:1,3:1,4:1,分别记样品为 1#,2#,3#,4#.

1.3 QCM 传感器的制备

QCM 传感器的制备参考本课题组之前的工作^[24],将其中的样品对应换成 4 种 HKUST-1 材料即可. QCM 传感器的测试^[25-26]包括 3 部分:(1)通过高纯氮气的吹扫使测试腔内部的干扰气体全部被排除,待基线平稳(频率漂移不超过 5 Hz)之后方可通入待测气体;(2)用微量进样器抽取一定浓度的待测气体快速注入测试腔内,基片频率随吸附量的增加而出现下降,待吸附量达到最大,吸附脱附平衡时响应曲线平稳,此时的频率变化即为响应值;(3)利用高纯氮气进行吹扫,使吸附气体从基片表面脱附,频率数值回复到基线的位置.重复以上操作进行不同浓度的测试得到连续的响应曲线.

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

图 1(a)为 4 个样品的 XRD 图谱,通过与 HKUST-1 的模拟 XRD 对比可知,所有的峰位置基本重合,其中微小的差异可能是样品中残留的溶剂小分子所致.图 1(b)为样品的红外吸收图谱,从图 1(b)中可以看到 4 种样品的吸收峰位置基本相同,并且与之前的研究相符^[20,27].由此表明合成的 4 种样品均为 HKUST-1.

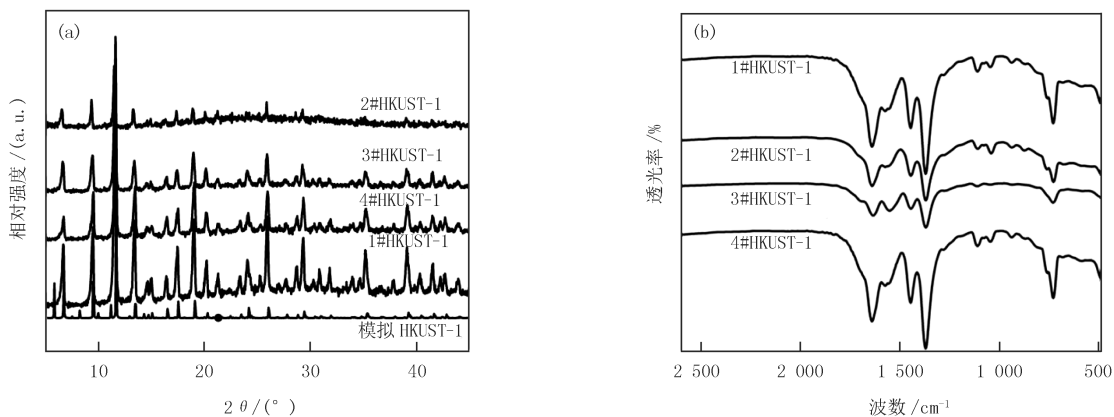
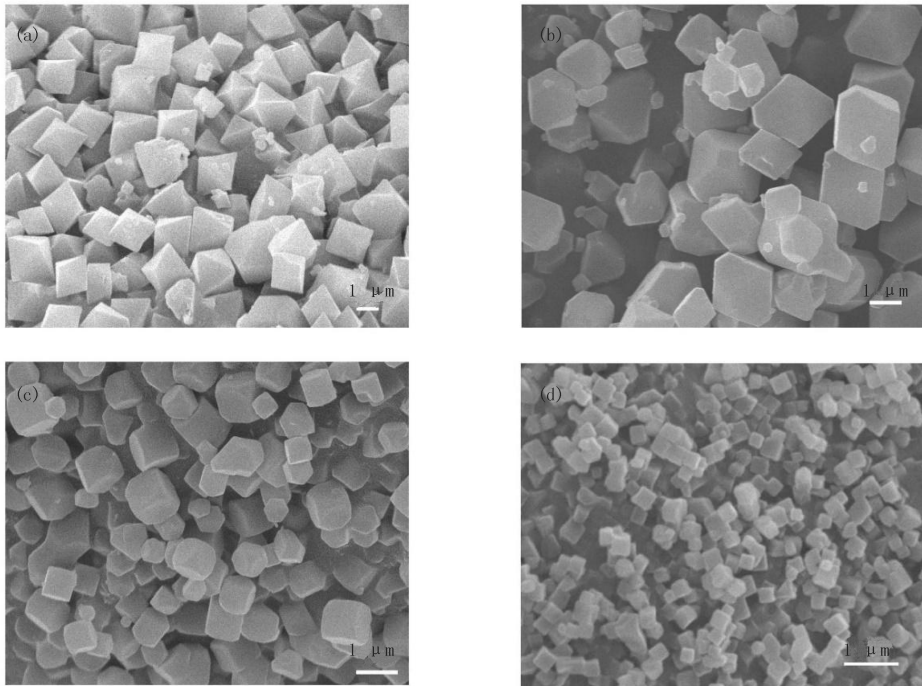


图1 晶体卡片模拟和实验合成的 HKUST-1 的 XRD 衍射图 (a) 和 4 种样品的红外光谱图 (b)

Fig.1 XRD patterns of simulated and four experimental HKUST-1 samples (a) and FT-IR spectra of four samples (b)

图2为4种样品的SEM图,从图2中可以看到随着乙酸钠物质的量的增加, HKUST-1 的形貌发生了明显变化.当乙酸钠与 H_3BTC 的比例为 1 : 1 时,即加入少量乙酸钠时,所得样品为标准的八面体且晶粒尺寸约在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$.这一结果与水热法 HKUST-1 的形貌相同,说明结晶过程较为缓慢,倾向于形成低表面能暴露晶面为(111)的八面体.当乙酸钠与 H_3BTC 的比例为 2 : 1 时,晶粒尺寸减小至 $2\ \mu\text{m}$ 左右,样品大部分变成截角八面体,即(100)晶面有所增加,但主要暴露晶面仍是(111)晶面.当比例继续增大至 3 : 1 时,由于乙酸钠作为弱碱同弱酸 H_3BTC 中和,使得 BTC 离子更容易同 Cu^{2+} 配位,加快了晶体的成核速度因此形成了类似骰子状的截边立方体,晶粒尺寸进一步减小至 $1\ \mu\text{m}$ 左右,暴露晶面既包括低能的(111)晶面,也有高能的(100)晶面.当乙酸钠比例增加至 4 : 1 时,即所有的 H_3BTC 都被完全中和变成 BTC 离子时,配体和中心离子结合的速度猛增,晶粒尺寸变得更小,形成的是全高能晶面(100)的标准立方体.图3是 HKUST-1 的晶体形貌变化示意图,从图中可以看到随着晶体从八面体向立方体转变的过程中,高能晶面逐渐增加.



(a) 1#HKUST-1; (b) 2#HKUST-1; (c) 3#HKUST-1; (d) 4#HKUST-1.

图2 HKUST-1 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of HKUST-1

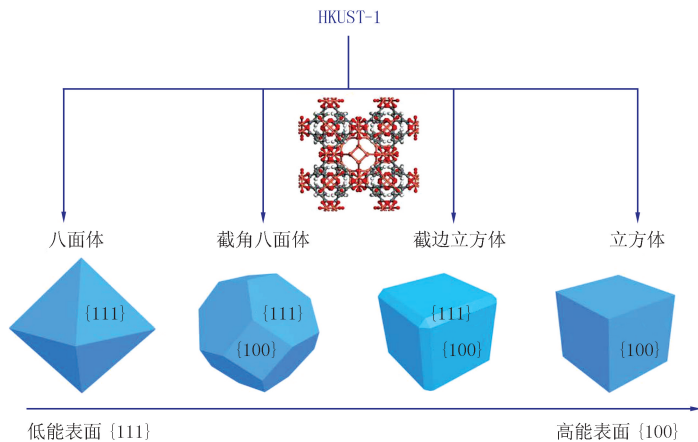
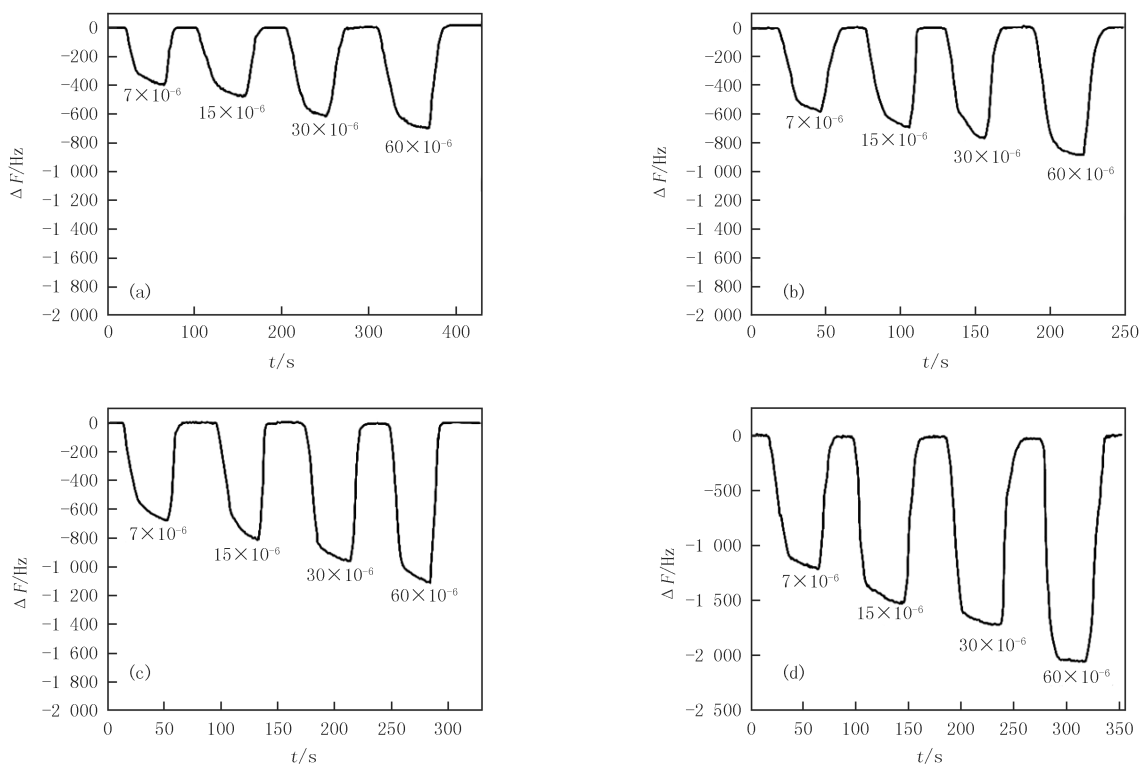


图3 HKUST-1 晶体变化示意图

Fig.3 A schematic illustration of the shape evolution of HKUST-1 microcrystals

2.2 气体敏感性能与机理探究

为了探究形貌和晶体尺寸对 HKUST-1 甲苯传感性能的影响,分别将 4 种不同形貌的 HKUST-1 样品制备成 QCM 传感器进行气敏性能测试.图 4(a,b,c,d)分别为 1#、2#、3#、4# 样品所制成的传感器对不同体积分数甲苯气体的响应曲线.从图中可以看出,随着乙酸钠投入量的增加,样品尺寸随之减小, HKUST-1 对于相同浓度甲苯气体的响应逐渐升高.其中由 1# 和 2# 所制的 QCM 传感器的响应差值不是很明显,仅为 100 Hz 左右,归因于二者的晶粒尺寸和比表面积相近,暴露晶面均为低能的(111)晶面.当晶体尺寸继续减小至 $1\ \mu\text{m}$ 且形成包含(111)和(100)两种不同晶面的截边立方体时,响应值有明显的提升,这是由于部分高能(100)晶面的存在提升了甲苯的吸附活性.随着尺寸继续缩小,4# 样品形成暴露晶面全为(100)高能晶面的立方体形貌,对甲苯的吸附活性进一步增加,对同浓度甲苯气体的响应要远远高于其他 3 个样品.对比本课题组之前的工作^[19],用后嫁接法合成的 4,4'-二氨基二苯砜修饰的 SBA-15 介孔材料对于 120×10^{-6} 甲苯气体的响应值为 1 400 Hz.而 4# 样品对 60×10^{-6} 的甲苯响应值已达到 2 000 Hz 左右,虽然气体浓度减小了一半,但是响应值增加了一倍,证明了其优异的甲苯敏感性能.



(a) 1#HKUST-1; (b) 2#HKUST-1; (c) 3#HKUST-1; (d) 4#HKUST-1.

图 4 QCM 传感器对体积分数为 $7 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ 甲苯气体的梯度响应曲线

Fig.4 Response and recovery curves of QCM sensors to toluene vapor from 7×10^{-6} to 60×10^{-6}

为了进一步探究气体响应的影响因素,对 4 个样品分别进行了比表面积和孔径测试,4 种样品的吸附脱附等温线见图 5. BET 比表面积和 Langmuir 比表面积及孔径数据列在表 1 中.通过分析对比比表面积和孔径大小,发现在 HKUST-1 从八面体逐渐转向四面体的过程中,其比表面积逐渐减小,孔径逐渐增大,从 1.9 nm 左右的微孔逐渐变成了 2.8 nm 的介孔.一方面正是因为这种孔径的改变致使样品的比表面积减小,而另一方面增大的孔径却更有利于甲苯气体的吸附,这种吸附既包括单纯的孔吸附(物理吸附),也包括更多的 Cu^{2+} 离子对于甲苯气体的特异性吸附(路易斯酸碱作用).考虑到苯系物之间的同类竞争吸附,甲苯之所以能比其他苯系物响应更高,推测是因为甲基推电子基团的存在使其有更高的吸附热,同时甲苯又有比二甲苯和乙苯更小的空间位阻.4 种苯系物的分子直径列在表 2 中,由表 2 可知,孔径 2.8 nm 的 4# HKUST-1 理论上可以容纳的甲苯分子数小于苯,同时又大于二甲苯和乙苯.对比之前的研究, Xu 等^[20]利用水热法合成的 HKUST-1 样品孔径为 2.1 nm,对于 4 种苯系物分子的容纳值除了苯分子大于 4 以外,其余 3 种苯系物均在

3左右,同时考虑到二甲苯分子的吸附热较大,导致该孔径的 HKUST-1 材料对二甲苯的响应最高,这个结果同实验结果相符.由此,可以确定形貌和孔径对 HKUST-1 的气敏性能有重要影响,这种特异性吸附一部分来自其本身独特的结构和组成(含有大量金属阳离子和苯环),另一部分来自于孔径效应(空间位阻).因此,具有合适孔径和暴露晶面的立方体 HKUST-1 样品可以作为潜在的甲苯传感材料.

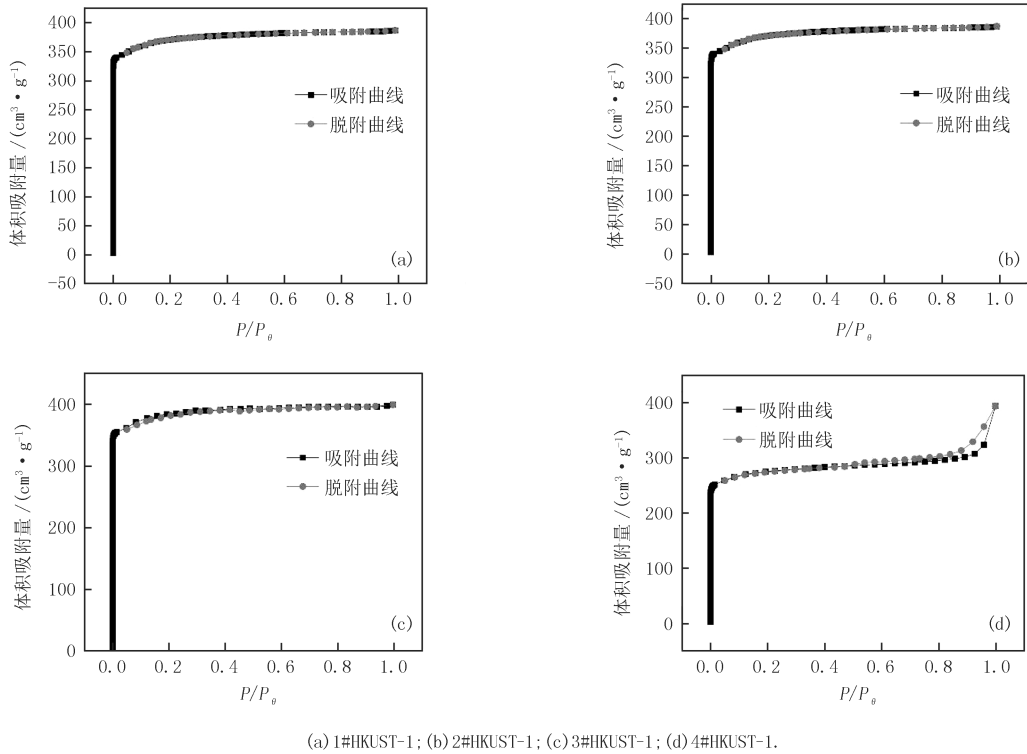


图5 不同形貌 HKUST-1 的吸附脱附等温线

Fig.5 Adsorption and desorption isotherms of nitrogen (at 77 K) for HKUST-1 microcrystals

表 1 样品的比表面积及孔径

Tab.1 Sorption data for HKUST-1 microcrystals prepared with different amount of sodium acetate

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{Langmuir}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore size/nm	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$
1#	1 252	1 698	19.67	0.616
2#	1 197	1 624	19.45	0.582
3#	1 164	1 695	21.21	0.617
4#	857	1 237	28.76	0.609

表 2 苯系物分子直径和不同 HKUST-1 可容纳分子数

Tab.2 The diameter of BETX molecules and number of molecules that can be adsorbed by different HKUST-1

分子	苯	甲苯	二甲苯	乙苯
直径/nm	0.498	0.591	0.688	0.721
4# HKUST-1 容纳值	5.77	4.86	4.17	3.9
水热 HKUST-1 容纳值	4.29	3.62	3.11	2.96

一种气体传感器的设计,需要从选择性,敏感性,稳定性等方面综合考虑.HKUST-1 作为甲苯传感器的选择性起因于中心离子(Cu^{2+})与苯环之间路易斯酸碱作用和配体中苯环同苯系物之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用.4# HKUST-1 基 QCM 甲苯传感器的其他性能将在下面进行详细讨论.图 6 为对 4# HKUST-1 样品的进一步

表征,图 6(a)为 4#样品的 TEM 图,由图可知其形貌和晶体尺寸都与 SEM 图表征结果一致.图 6(b)是其热重曲线,该样品的第一个质量损失起始点是 $81.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处达到稳定,该段损失达到总质量的 18.93% ,损失的质量主要来自于样品中残留的水和乙醇.第二个质量损失起始点是 $338\text{ }^{\circ}\text{C}$,在该点样品开始分解成氧化铜.由此可以说明,4# HKUST-1 具有良好的稳定性,在不超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工作环境中都可以正常使用.

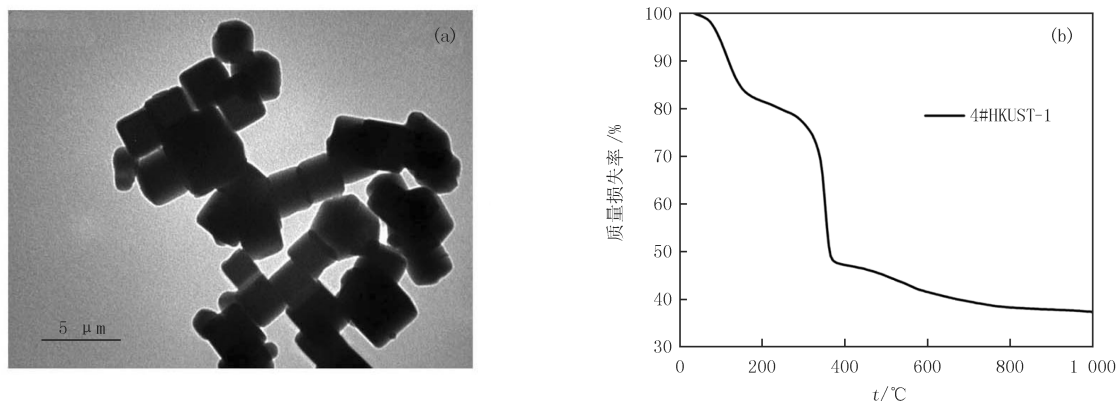


图 6 4#HKUST-1 的 TEM 图 (a) 和热重曲线 (b)

Fig. 6 TEM image (a) and TGA curve (b) of 4#HKUST-1

图 7(a)为 4#样品所制 QCM 传感器对甲苯的连续响应曲线,由图可知,当 3×10^{-6} 气体注入测试腔体时,响应值在 13 s 内迅速增加,并在 30 s 后达到最大值,并且近乎平稳.继续注入 1×10^{-6} 的甲苯气体,响应值又有所增加,但与第一次的响应值相比,此次响应的增值相对较小.说明吸附过程在最初第一次接触到甲苯气体时吸附量最大且吸附过程最快,此后的过程中随着浓度的增加响应值增加的趋势变小,这种变化符合朗格缪尔微孔吸附模型.同时也表明该 QCM 传感器对于甲苯气体的检测极限可达到 3×10^{-6} 以下.图 7(b)是 4#样品所制 QCM 传感器的循环稳定性测试,对于 10×10^{-6} 甲苯气体的 3 次连续测试,响应值分别为 $1\ 383\text{ Hz}$, $1\ 388\text{ Hz}$, $1\ 379\text{ Hz}$, 3 次测试的差值小于 10 Hz ,证明该传感器具有良好的循环稳定性.

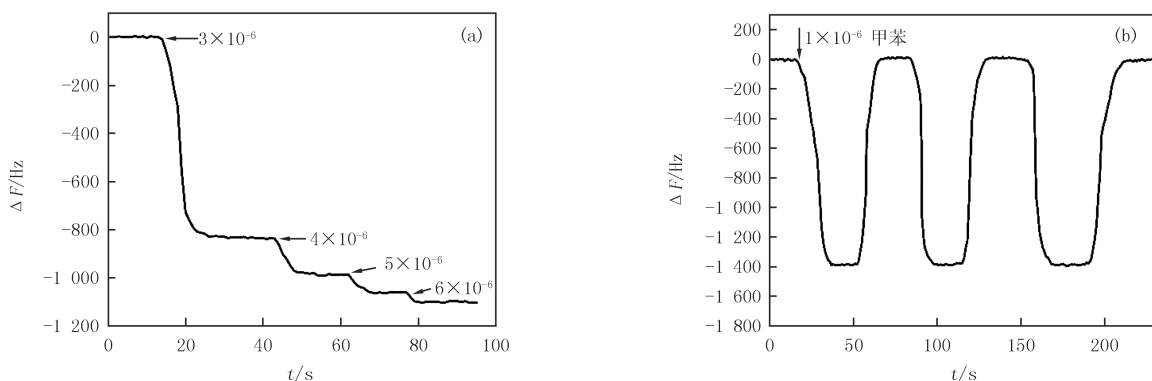


图 7 4#QCM 传感器对甲苯气体的连续响应曲线 (a) 和循环稳定性曲线 (b)

Fig. 7 Dynamic responses of 4#HKUST-1-based QCM to toluene vapor (a) and cycling stability test with QCM sensor (b)

传感器的另一个重要的性能指标是其对目标气体的选择性,尽管之前已有许多研究证实了 HKUST-1 对苯系物气体的优异选择性,但考虑到样品的不同形貌对气敏性能的影响有可能改变其选择性,因此对 4# HKUST-1 基的 QCM 传感器的选择性进行了测试.图 8 为选择性测试的结果,通过对比该 QCM 传感器对体积分数为 30×10^{-6} 的 8 种干扰气体的响应值,验证了其对于甲苯的优异选择性.此外,从图中也可以看出,4# HKUST-1 除了对甲苯具有最高的响应值之外,对苯的响应值也较高,而对乙苯的响应值最低,这与前面讲的空间位阻影响苯系物吸附量的分析一致.对于其他几种非苯系物气体(甲醇,乙醇,丙酮,甲醛,氨气)而言,其响应值大小的不同仅仅是由与相对分子质量所引起的,而这些小分子的相对分子质量又相差不大,所以对他们不具有特殊的选择性.至此,该传感器的选择性,稳定性,敏感性都已被证明满足气体传感器的标

准,可以将该材料作为甲苯传感器的一种潜在应用材料。

3 结 论

通过弱碱加入量调控 HKUST-1 晶核生长速率控制合成了不同形貌和尺寸的 HKUST-1 多孔材料。研究发现尺寸和形貌对 HKUST-1 基 QCM 传感器的甲苯敏感性能有重要影响,从酸碱相互作用、比表面积和孔径大小等方面讨论了形貌影响气敏性能的敏感机理。结果表明具有更小尺寸、更大孔径且高能晶面暴露更多的立方体形 HKUST-1 对甲苯的传感性能最好,其对体积分数为 60×10^{-6} 的甲苯气体响应值可达 2 000 Hz,远高于之前的同类工作(利用功能化 SBA-15 材料对 120×10^{-6} 甲苯气体的响应仅为 1 400 Hz)。同时该传感器的检测限可达到 3×10^{-6} 以下,并且该传感器的选择性、循环性和稳定性等都符合气体传感器的市场要求。因此利用此种材料有望研制出一种快速、灵敏、携带方便的 QCM 甲苯传感器,来保障工业生产和工人的生命安全。

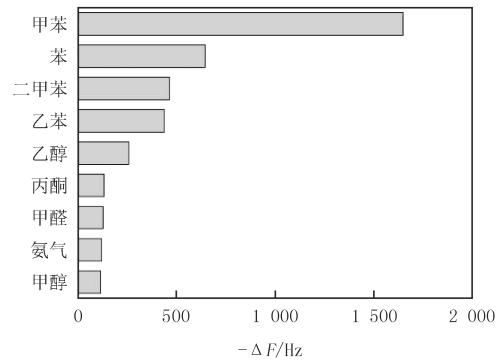


图8 4#HKUST-1 基 QCM 传感器对体积分数为 30×10^{-6} 不同气体的响应值

Fig.8 Response of 4#HKUST-1-based QCM to different vapors in 30×10^{-6}

参 考 文 献

- [1] Liu J F, Li N, Jiang G B, et al. Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography-flame ionization detection[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1066(1): 27-32.
- [2] Tang J, Wang C X, Chan L Y, et al. Volatile organic compounds in a multi-storey shopping mall in guangzhou, South China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(38): 7374-7383.
- [3] Benignus V A. Health effects of toluene: a review[J]. Neurotoxicology, 1981, 2(3): 567-588.
- [4] Cruz S L, Soberaneschávez P, Páezmartinez N, et al. Toluene has antidepressant-like actions in two animal models used for the screening of antidepressant drugs[J]. Psychopharmacology, 2009, 204(2): 279-286.
- [5] Soberanes-Chávez P, López-Rubalcava C, De GP, et al. Exposure to toluene and stress during pregnancy impairs pups' growth and dams' lactation[J]. Neurotoxicology & Teratology, 2013, 40: 9-16.
- [6] Potter D W, Pawliszyn J. Detection of substituted benzenes in water at the pg/ml level using solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 625(2): 247-255.
- [7] Schweigkofler M, Niessner R. Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(20): 3680-3685.
- [8] 张强, 管自生. 电阻式半导体气体传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2006(7): 6-10.
- [9] 王洋洋, 秦浩, 杨永超, 等. 电化学多组分气体传感器设计与性能分析[J]. 传感器与微系统, 2018, 37(11): 87-89.
- [10] 马丽, 宋宏斌, 王磊, 等. 基于 MEMS 技术的催化燃烧气体传感器[J]. 现代信息科技, 2018, 2(10): 179-181.
- [11] 王浩宇, 曹建, 安晨光. 基于 MEMS 技术的气体热导传感器的应用研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(7): 1050-1054.
- [12] 温新竹, 秦少平, 郭堃. 红外甲烷气体检测传感器的研究[J]. 化学工程与装备, 2015, 1(1): 31-35.
- [13] 范树新, 程振乾, 孙延玉, 等. 固体电解质电位型甲烷传感器的气敏性能[J]. 电子技术与软件工程, 2018(22): 217-218.
- [14] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung[J]. Zeitschrift Für Physik, 1959, 155(2): 206-222.
- [15] Speller N C, Siraj N, Mccarter K S, et al. QCM virtual sensor array: vapor identification and molecular weight approximation[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 246: 952-960.
- [16] Xu P, Yu H, Guo S, et al. Microgravimetric thermodynamic modeling for optimization of chemical sensing nanomaterials[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(9): 4178-4187.
- [17] Ogimoto Y, Selyanchyn R, Takahara N, et al. Detection of ammonia in human breath using quartz crystal microbalance sensors with functionalized mesoporous SiO₂ nanoparticle films[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 215: 428-436.
- [18] Hao R, Wang D, Zhang X, et al. Rapid detection of Bacillus anthracis using monoclonal antibody functionalized QCM sensor[J]. Biosensors

8. *Bioelectronics*, 2009, 24(5):1330-1335.
- [19] Lyu Y, Xu P, Yu H, et al. Ni-MOF-74 as Sensing Material for Resonant-gravimetric Detection of ppb-level CO[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2018, 262:562-569.
- [20] Xu T, Xu P, Zheng D, et al. Metal-Organic Frameworks for Resonant-Gravimetric Detection of Trace-Level Xylene Molecules[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(24):12234-12240.
- [21] Homayoonnia S, Zeinali S. Design and fabrication of capacitive nanosensor based on MOF nanoparticles as sensing layer for VOCs detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237:776-786.
- [22] Xu F, Sun L, Huang P, et al. A pyridine vapor sensor based on metal-organic framework-modified quartz crystal microbalance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254:872-877.
- [23] Liu Q, Yang J M, Jin L N, et al. Controlled synthesis of porous coordination-polymer microcrystals with definite morphologies and sizes under mild conditions[J]. *Chemistry*, 2014, 20(45):14783-14789.
- [24] 徐甲强, 曹研思, 王炉煜, 等. 基于 COOH/SBA-15 的谐振式氨气传感器气敏性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(3):46-53.
- [25] Qian N, Duan Z, Zhu Y, et al. 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone Functionalized SBA-15: Toluene Sensing Properties and Improved Proton Conductivity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 118(4):1879-1886.
- [26] Zheng Q, Zhu Y, Xu J, et al. Fluoroalcohol and fluorinated-phenol derivatives functionalized mesoporous SBA-15 hybrids: high-performance gas sensing toward nerve agent[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5):2263-2270.
- [27] Tranchemontagne D J, Hunt J R, Yaghi O M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(36):8553-8557.

Effect of morphology and grain size on toluene vapor sensing properties of HKUST-1 based QCM gas sensor

Xu Jiaqiang, Ma Zhiheng, Wang Pingyang, Yuan Tongwei, Zhang Wenshuang

(Department of Chemistry, College of Science; Novel Energy and Sensing Technology Lab, Shanghai University, Shanghai, 200444, China)

Abstract: Four HKUST-1 samples with different exposed crystal faces were synthesized by ultrasonic method at room temperature and were subsequently fabricated to QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensor of toluene. Scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy and automatic specific surface and porosity analyzer were employed to characterize samples' morphologies, composition and porous distribution. The results show that the grain size and exposed crystal face together make a significant influence to the gas sensing properties of HKUST-1 to toluene. When the morphology changes from octahedron with high-energy crystal faces to cube with low-energy crystal faces, the crystal size decreases while the aperture increases. Under the synergistic effect of steric hindrance effect and adsorption heat effect, HKUST-1 exhibits specific adsorption and sensitivity to toluene molecules. The response value of the cubic shape of the HKUST-1 with the most exposed high energy crystal faces to 60×10^{-6} toluene vapor is twice as high as that of the octahedron sample.

Keywords: HKUST-1; toluene test; QCM; gas sensor; microporous materials

[责任编辑 赵晓华 陈留院]