

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021051602

徐寅祺, 顾政, 陶海升. MOFs 表面修饰的电化学传感器在酚类污染物检测中的应用综述[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 3094-3105.

XU Yinqi, GU Zheng, TAO Haisheng. Review of sensors based on MOFs-modified on the surface of bare electrodes for the detection of phenolic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(9): 3094-3105.

MOFs 表面修饰的电化学传感器在酚类污染物检测中的应用综述

徐寅祺^{1,3} 顾政^{1,3} 陶海升^{1,2,3*}

(1. 安徽省、教育部共建皖江流域退化生态系统恢复与重建协同创新中心, 芜湖, 241000; 2. 分子基材料安徽省重点实验室, 安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖, 241000; 3. 安徽师范大学生态与环境学院, 芜湖, 241000)

摘要 酚类化合物广泛应用于各行各业, 但它们是一类毒性大的化合物, 即使在极低浓度下也会对人类、动物和环境造成很大的危害, 因此检测痕量的酚类污染物至关重要. 在众多酚类化合物的检测方法中, 成本低、效果好、易操作的电化学方法脱颖而出, 但裸电极并很难达到痕量检测的要求. 金属有机骨架化合物 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料是一种比表面积大、孔隙度高、结构多变, 在多个领域表现优异的新型材料, 以 MOFs 及其复合物或衍生物修饰裸电极是一种有效提高其检测性能的方法. 本文对基于 MOFs 及 MOFs 复合物或衍生物表面修饰的电化学传感器在酚类污染物检测中的应用进行综述, 总结 MOFs 基材料制备方法对其检测性能的影响, 并展望其未来发展的趋势.

关键词 MOFs, 电化学传感器, 酚类污染物, 痕量检测.

Review of sensors based on MOFs-modified on the surface of bare electrodes for the detection of phenolic pollutants

XU Yinqi^{1,3} GU Zheng^{1,3} TAO Haisheng^{1,2,3*}

(1. Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded Ecosystem in Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Province and Ministry of Education, Wuhu, 241000, China; 2. Anhui Laboratory of Molecule-Based Materials, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu, 241000, China; 3. School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, 241000, China)

Abstract Phenolic compounds are widely used in all walks of life. They are highly toxic pollutants that can cause great harm to human beings, animals and the environment even at very low concentrations. Therefore, trace detection of phenolic pollutants is very important. Among many methods for the detection of phenolic compounds, the electrochemical method with low cost, good effect and easy operation stands out, but bare electrodes cannot meet the requirements of trace detection. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are new materials with large specific surface area, high porosity and variable structure, and have been shown excellent performance in many fields. Modification of bare electrodes with MOFs and their composites or derivatives is an effective method to improve their detection performance. In this paper, the application of surface-modified electrochemical sensors based on pristine MOFs, MOFs composites and MOFs derivatives for phenolic pollutants detection was reviewed. The influence of preparation methods of MOFs-based materials on the detection effect was summarized, and the trend of this type of sensors for phenolic

2021年5月16日收稿(Received: May 16, 2021).

* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: taohaish@ahnu.edu.cn

detection in the future was prospected.

Keywords MOFs, electrochemical sensors, phenolic pollutants, trace detection.

酚类化合物是一类常见的化学工业原料,广泛应用于与人类生活紧密相关的各行各业,但是酚类污染物的不合理排放易对人类和环境造成伤害.很多酚类污染物都是典型的内分泌干扰物质,即使在较低浓度下都可能对人体造成伤害^[1].我国原国家环境保护局选择出排放量大、毒性高、水中难降解的污染物,将其列入中国水环境优先控制污染“黑名单”,其中酚类污染物多达 6 种^[2].因此,检测痕量的酚类污染物是重要的环境分析工作.

酚类污染物的常用检测方法有分光光度法^[3]、色谱法^[4]、质谱法^[5]、化学发光法^[6]和电化学方法^[7-8]等.在这些方法中,电化学方法具有简单快捷、灵敏准确、成本低廉的显著优势.然而,未经修饰的裸电极在检测低浓度和多组分酚类污染物时可能存在峰电位重叠、稳定性差、线性范围窄等不足^[9].利用性能优异且绿色环保的材料修饰裸电极是解决上述问题的有效途径之一.目前,有大量新型材料用于电化学传感器的构建^[7,10-11],其中,MOFs 由于比表面积大、孔隙率高、表面性质可调控,在气体贮存^[12]、吸附^[13]、催化^[14]和电化学传感^[15]等方面有成功的应用案例.

近年来,MOFs 电化学传感器在酚类污染物的检测中表现出检测限低、选择性高、线性范围宽等优势^[16-18].本文综述了一些基于 MOFs、MOFs 复合物、MOFs 衍生物表面修饰的电化学传感器在检测酚类污染物的应用案例;总结了 MOFs 基材料制备方法对酚类污染物检测性能的影响;并展望 MOFs 基电化学传感器在酚类检测中的发展趋势.

1 MOFs 基电化学传感器(MOFs-based materials for electrochemical sensing)

1.1 MOFs 简介

MOFs 是由无机金属中心与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有网络结构的晶态多孔材料.一般包括网状金属和有机骨架材料(IRMOFs)、类沸石咪唑骨架材料(ZIFs)、莱瓦希尔骨架材料(MILs)和孔、通道式骨架材料(PCNs)四类.

1.2 电化学分析方法

当施加电压时,酚类污染物发生氧化还原反应,从而产生可以反映待测物浓度的电流信号,进而实现检测的目的.电化学分析方法主要包含以下几种^[19]:(1)循环伏安法(CV),主要用于评价修饰电极的质量,能够定性分析检测物并通过改变扫速判断反应的机制;(2)差分脉冲伏安法(DPV),与 CV 相比,灵敏度更高,背景电流更小,能够用于定量研究,在酚类污染物的检测中最为常见;(3)方波伏安法(SWV),检测线可低至 $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,选择性高且检测时间短;(4)电流-时间曲线法(AMP),一般只进行定量检测,选择性较差,常与其他方法联用;(5)电化学阻抗(EIS),用于判断不同修饰电极的活性,但选择性差限制了其定量检测.

1.3 MOFs 基电化学传感器的构建及意义

MOFs 基电化学传感器的构建及应用主要包括以下步骤:(1)根据待测物的结构和性质,设计 MOFs 基材料的组成和形态;(2)使用水热法^[20]、超声法^[21]、微波加热法^[22]、电化学合成法^[23]等技术制备 MOFs 基材料;(3)用 SEM、TEM、XRD 等手段对 MOFs 基材料进行表征,确定材料是否成功合成;(4)使用电化学沉积法^[24]、滴铸法^[25]等技术构建电化学传感器;(5)测试电化学传感器的电化学性能;(6)将电化学传感器用于痕量检测.

与其他修饰物相比,MOFs 材料的特殊结构有利于痕量酚类检测^[17]:(1)孔隙率高,可以使分析物快速富集;(2)比表面积大,有效放大信号响应;(3)可调节尺寸和孔道直径,有利于其他材料的镶嵌或负载以发挥协同效应;(4)金属离子和有机配体赋予 MOFs 优异的电催化性能,有利于待测物的氧化还原.但由于 MOFs 的导电性弱、电化学活性低,在水中难以保持结构稳定,进而导致它们在电化学传感器中难以达到应用水平.通过和其它物质复合、结构重塑、高温碳化、磷酸化等方式合成的 MOFs 复合物和衍生物,能在很大程度上解决这些问题.

2 MOFs 基电化学传感器在痕量酚类检测中的应用 (Application of MOFs-based electrochemical sensors for the detection of trace phenolic)

2.1 单纯 MOFs

单纯 MOFs 的合成过程相对简单, 不需要考虑其它成分与其之间的相互作用和结构关系. 对于单纯 MOFs 修饰物的研究 (见表 1) 主要包括改变中心金属离子、有机配体和优化制备方法, 为研制 MOFs 基电化学传感器提供材料.

表 1 单纯 MOFs 构建的电化学传感器在检测痕量酚类污染物中的应用

Table 1 Applications of electrochemical sensors constructed by pristine MOFs materials for the detection of trace phenolic pollutants

| 检测电极 Electrode | 目标检测物 Analyte | 检测方法 Method | 线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range | 检测限度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ LOD |
|----------------------------------|------------------|----------------|---|--|
| MOF-235(10%)/GE ^[11] | 邻苯二酚 | DPV | 12.79—514 | 12.79 |
| MOF-801-CPE ^[26] | 对苯二酚 | DPV | 50—1000 | 0.57 |
| UiO-67-CPE ^[27] | 对苯二酚 | DPV | 5—300 | 0.0036 |
| Cu-Ni-BTC-CPE ^[28] | 邻苯二酚 | DPV | 0.5—330 | 0.2 |
| | 对苯二酚 | | 0.3—390 | 0.08 |
| UiO-66/CPE ^[29] | 2,4,6-三氯苯酚 | DPV | 0.01—0.5 | 0.00646 |
| Cu-BTC films/GCE ^[30] | 双酚A | DPV | 0.005—2 | 0.00072 |
| Cu-MOF-CPE ^[31] | 邻苯二酚 | SWV | 0.8—32 | 0.1 |

Batista 等^[11]以对苯二甲酸和氯化铁为原料通过水热法制备了呈八面体型的 MOF-235, 以 10% 的 MOF-235 修饰的碳糊电极用于邻苯二酚检测, 其检测限为 $13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 电活性面积为未修饰电极几何面积的 13 倍. MOF-235 对邻苯二酚的检测效果虽然并不能达到让人相当满意的程度, 但它的合成成本低、合成路线简单, 可以替代一部分昂贵改性材料.

Zhang 等^[26]采用反应过程温和且反应时间短的电化学合成法, 分别以富马酸和 4,4-联苯二甲酸为有机配体, 以 Zr^{4+} 为中心离子, 合成了呈正八面体的 MOF-801 和呈正十四面体的 UiO-67 用于检测对苯二酚. 结果显示, MOF-801-CPE 和 UiO-67-CPE 对对苯二酚的检测限分别为 $0.57 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.6 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Zhang 等^[27]认为 UiO-67-CPE 检测效果更胜一筹的原因主要有以下两点: 一是 UiO-67 的比表面积和平均孔径更大; 二是 UiO-67 的有机配体中含有苯环, 可以与对苯二酚结构中的苯环形成 π - π 共轭体系, 而 MOF-801 的有机配体富马酸中不含有苯环, 与对苯二酚的结合力相对较小.

除了单一金属成分的原始 MOFs 以外, 还有一些双金属 MOFs 也可以用于检测酚类污染物. 双金属 MOFs 是指由两种不同的金属与同一种有机配体反应制备的 MOFs 材料, 是同一制备过程形成的纯净物, 而不是由两个不同的制备过程所得产物的混合物^[32]. 与单一金属 MOFs 相比, 通过改变双金属 MOFs 中两种金属的种类和比率等, 能让材料在作为电极修饰物时有更高的稳定性、选择性和灵敏性. Huang 等^[33]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为金属离子源, H_3BTC 为有机配体, 合成了 Ce-Ni-MOF 并掺入碳纳米管构成电化学传感器用于检测双酚 A. 在检测含相同浓度的双酚 A 溶液时, Ce-Ni-MOF/MWCNTs/GCE 与单金属 MOFs 和 SWCNTs 的复合材料修饰电极相比, 峰值电流显著增加, 这说明双金属 MOFs 材料的电催化位点增加, 加快了电子转移速率, 有效增强了电催化作用.

2.2 MOFs 复合物

MOFs 复合物是指在单纯 MOFs 的基础上, 掺杂或负载其它材料, 构建不同组成和尺寸的新材料, 以达到弥补原始 MOFs 材料缺陷的目的 (见表 2). 常见的二元复合物有 MOFs/碳^[20]、MOFs/金属及金属氧化物^[34]、MOFs/聚合物^[35] 等, 还有一些在二元复合物基础上再加入其它组分的三元复合物^[36].

2.2.1 MOFs/碳

MOFs/碳是在众多 MOFs 复合物中最为常见的一类, 一是因为 MOFs 的稳定性和导电性较差, 不利于直接应用于电化学检测, 而碳材料结构稳定、导电性强、成本低, 二者结合有互补效果; 二是因为碳材料的存在形式多种多样, 可以分为一维碳材料, 如碳纳米管和碳纳米纤维, 二维碳材料, 如石墨烯纳米片, 三维碳材料, 如石墨烯气凝胶等, 它们与 MOFs 材料结合表现出不同的检测优势.

表 2 MOFs 复合物构建的电化学传感器在检测痕量酚类污染物中的应用

Table 2 Applications of electrochemical sensors constructed by MOFs composites for the detection of trace phenolic pollutants

| 检测电极 Electrode | 目标检测物 Analyte | 检测方法 Method | 线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range | 检测限度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ LOD |
|---|------------------|----------------|---|--|
| MIL-101(Cr)-rGO-2-CPE ^[20] | 邻苯二酚 | DPV | 10—1400 | 4.1 |
| | 对苯二酚 | | 4—1000 | 0.66 |
| RGO@Ce-MOF ^[25] | 二氯酚 | DPV | 0.02—10 | 0.007 |
| Ce-Ni-MOF/MWCNTs/GCE ^[29] | 双酚A | DPV | 0.1—100 | 0.0078 |
| Cu-MOF/ZnTeNRs/AuNPs/GCE ^[36] | 邻苯二酚 | DPV | 0.25—300 | 0.016 |
| Ni-MOF@CNTs/GCE ^[37] | 双酚A | DPV | 0.001—1.0 | 0.00035 |
| Fe-CuMOF/rGO/GCE ^[38] | 邻苯二酚 | AMP | 0.1—800 | 0.016 |
| | 间苯二酚 | | 0.1—720 | 0.02 |
| Cu-MOF-GN/GCE ^[39] | 邻苯二酚 | DPV | 1—1000 | 0.33 |
| | 对苯二酚 | | 1—1000 | 0.59 |
| M@Pt@M-rGO/GCE ^[40] | 邻苯二酚 | DPV | 0.1—160 | 0.032 |
| | 对苯二酚 | | 0.05—20; 20—200 | 0.015 |
| | 间苯二酚 | | 0.4—30; 30—300 | 0.133 |
| MOF-ERGO-5/GCE ^[41] | 邻苯二酚 | DPV | 0.1—566 | 0.1 |
| | 对苯二酚 | | 0.1—476 | 0.1 |
| | 邻苯二酚 | | 2—200 | 0.41 |
| Cu ₃ (btc) ₂ /CS-ERGO/GCE ^[42] | 对苯二酚 | DPV | 5.0—400 | 0.44 |
| | 间苯二酚 | | 1—200 | 0.33 |
| PPy@ZIF-8/GAs/GCE ^[43] | 4-氯酚 | SWV | 0.0003—0.01 | 0.0001 |
| Ce-MOF-ERGO/GCE (with 0.1 mmol·L ⁻¹ CTAB) ^[44] | 双酚A | DPV | 0.003—10 | 0.0019 |
| MIP-Eu-MOF-CNTs/GCE ^[45] | 双酚S | DPV | 0.05—50 | 0.025 |
| CuMOF-Tyr-CS/GCE ^[46] | 双酚A | AMP | 0.05—3 | 0.013 |
| Hemin/Cu-MOF-74/GCE ^[47] | 2,4,6-三氯苯酚 | DPV | 0.01—9 | 0.005 |
| FxCuP-Ni-MOF ^[48] | 双酚A | AMP | 0.002—10 | 0.000184 |
| | 2-甲基-4-硝基苯酚 | | 0.1—10; 50—1000 | 0.056 |
| Ag@MOF-5(Zn)/GCE ^[49] | 4-亚硝基苯酚 | DPV | 0.1—10; 50—500 | 0.057 |
| | 2-亚硝基苯酚 | | 0.1—10; 50—200 | 0.09 |
| NiMOF/rGO paper/GCE ^[50] | 邻苯二酚 | AMP | 0.02—760 | 0.0018 |

对于一维碳材料, 2015年, Zhou等^[24]将单壁碳纳米管滴铸在电极上, 再通过电化学沉积法负载Cu-MOF-199以构建电化学传感器. 单壁碳纳米管在电极表面形成三维网络结构, 增大了Cu-MOF-199的比表面积和稳定性, 形成了导电互连网络, 有利于电荷转移, 弥补了MOFs材料电导率低的缺陷. 修饰电极在同时检测对苯二酚和邻苯二酚时表现出较高的选择性, 在循环伏安曲线中两氧化峰电位分离可达105 mV, 能够明显地分辨邻苯二酚和对苯二酚. 与传统的三维晶体MOFs相比, 二维MOFs具有较大的表面积和利用性更高的活性位点, 从而提高了传感器的响应灵敏度^[51], 但缺点是容易团聚重叠. 2020年, Xu等^[37]在碳纳米管悬浮液中加入金属粒子, 通过物理吸附作用结合, 再以Ni²⁺为成核位点加入有机配体, 原位合成二维Ni-MOF@CNT用于检测痕量的双酚A. 碳纳米管可以防止二维Ni-MOF的重构团聚问题, 更加有利于电子输运, 增强MOFs的稳定性, 进而实现对污染物的高效检测.

除了一维碳材料外, 二维碳材料包括氧化石墨烯(GO)、化学还原GO(rGO)、电化学还原GO(ERGO)和石墨烯纳米带等, 它们具有优越的柔韧性、较高的机械和电子性能^[38]. 合成二维碳和

MOFs 复合物以制备修饰电极的方法多种多样,如电化学沉积法^[50]、超声分散法^[39]、原位生长法^[20]等等。Kader Dağcı Kırınışan^[50]采用电化学沉积法在 rGO 表面沉积 Ni-MOF,形成了直径为 200 nm 的粗糙花状结构,这种结构的活性面积大,催化性能好。Li 等^[39]分别制备 Cu-MOF 和氧化石墨烯片(GN),将二者的粉末在去离子水中超声分散,分散液滴铸在玻碳电极表面后进行电化学还原,制备成 Cu-MOF-GN/GCE 以检测 4-壬基酚。这种方法简单快捷,但二者之间的结合力弱,容易脱落。为解决这一问题,Wang 等^[20]采用水热法在 MIL-101(Cr) 表面复合 rGO,并用于检测邻苯二酚和对苯二酚,复合材料的表面活性、稳定性和重现性得到了优化。

与二维石墨烯材料相比,三维石墨烯结构能够有效防止 MOFs 材料的团聚^[52],而且它的孔隙度更高、比表面积更大,十分有利于检测物在三维腔中的富集,因此在污染物的检测和吸附领域备受关注^[53]。2019 年, Lu 等^[54]在石墨烯气凝胶(GA)上原位生长 UiO-66-NH₂ 以构建电化学传感器,用于检测重金属离子。UiO-66-NH₂/GA 复合材料的大比表面积和分层多孔结构赋予了其更多可用的活性位点和质量/电子转移通道,因此选择性和灵敏性都得到提升,可以同时检测含多种重金属离子的水体。类似的, Luo 等^[55]通过水热法原位合成 ZIF-67@三维还原氧化石墨烯气凝胶纳米复合材料用于检测芦丁,最低检测限可达到 0.028 μmol·L⁻¹。三维碳材料和 MOFs 材料的结合表现出协同效应,在未来可应用于酚类污染物的检测,其原因主要可以概括为以下几点^[53-57]: (1)与碳材料结合的 MOFs 通常尺寸相对较小,可以有效生长在石墨烯气凝胶表面或孔隙中; (2)碳材料可以增强 MOFs 的导电性和机械稳定性; (3)三维碳材料密度极小,孔隙率高,比表面积大; (4)待测物和 MOFs 或三维碳的结构之间通常存在相互吸引和结合的力,使痕量污染物富集以达到灵敏检测的目的。

2.2.2 MOFs/金属及金属氧化物

金属纳米粒子的粒径小,一些功能性贵金属纳米粒子的催化性能和导电性能优异,但其最显著的缺点就是容易团聚^[58-59],将微小粒子锚定或镶嵌在 MOFs 的孔道内部可以解决团聚问题,使其更均匀地分布在 MOFs 表面或内部,增大与待测物的接触面积。

2019 年, Ye 等^[40]成功合成了一种特殊的“三明治”结构的 M@Pt@M-rGO 复合物并用于酚类污染物的检测。这种夹层结构是指将 Pt 纳米粒子封装在 MOFs 的层或孔道中,以确保其活性位点的有效性。除了解决团聚问题以外,经过修饰的金属材料还可能与污染物形成某种“连接”,从而使检测效果更好。2020 年, Mollarasouli 等^[36]不仅在 MOFs 之中掺入贵金属粒子,还加入了 EDTA 官能化的 ZnTe 纳米棒,合成了一种三元复合物用于邻苯二酚的痕量检测。Cu-MOF/ZnTeNRs/AuNPs/GCE 在检测邻苯二酚时表现优异有两个重要原因,一是 Au 纳米颗粒和 ZnTe 纳米棒均匀分散使复合物催化性能提高,二是邻苯二酚中的羟基能够与 EDTA 化的 ZnTe 纳米棒中的羧基相互作用,使得邻苯二酚和电极表面有更高的亲和力。

金属及金属氧化物与 MOFs 复合的形式是多种多样的,例如, Liu 等^[17]将二者的复合方式分为表面负载、全包围式和半包围式。Li 等^[41]提出了 4 种不同的合成策略,分别是在 MOFs 外部自组装金属纳米粒子、在分散的金属纳米粒子周围建造 MOFs 外壳、MOFs 和金属纳米粒子的夹层结构、MOFs 和金属纳米粒子的同步合成。这些新颖的结构和巧妙的设计为酚类污染物的灵敏检测提供了思路。

2.2.3 MOFs/聚合物

聚合物是一种在功能上可以和 MOFs 互补的常用材料,在一定程度上可以弥补 MOFs 导电性和稳定性差的劣势。在电化学检测领域,有一些导电聚合物是经常作为粘连剂或者支撑剂加入到 MOFs 中,除此之外,在 MOFs 外围合成分子印迹聚合物,制备具有优良性能分子印迹材料作为电化学信号放大元件,是有效提高传感器灵敏性的方法。接下来以导电聚合物和分子印迹聚合物为例,介绍 MOFs/聚合物在酚类的电化学检测中的应用。

壳聚糖是一种无毒、易制膜、渗透性高、有稳定共价键且成本低的聚合物^[60],它的加入能够增强材料的机械稳定性。2016 年, Yang 等^[42]以壳聚糖(CS)作为支撑剂和氧化石墨烯(GO)生长在一起,滴铸在电极上再在 Cu₃(btc)₂ 悬浮液中混合得到 Cu₃(btc)₂/CS-ERGO, Cu₃(btc)₂ 在保持自身完整结构的同时表面被 CS-ERGO 覆盖。这样得到的修饰电极能够区分邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚,三者的峰值电位差明显,同时, CS-ERGO 矩阵的高电导率大大提高了二羟基苯的电化学信号强度,有更高的灵敏度。

GA 是一种性能优异的碳材料,但表面几乎不存在官能团,在与其它物质复合时可能会出现易分离、易脱落的问题. 2019 年, Xie 等^[43] 在 GO 表面负载聚吡咯(PPy)后采用水热法合成 PPy/GA, 在此基础上原位合成 ZIF-8, 最终得到 PPy@ZIF-8/GA 用于检测二氯酚. 引入聚吡咯作为粘合剂, 聚吡咯链中的氨基基团和金属离子之间有很强的配位作用, 可以和 MOFs 的中心离子紧密地连接, 能够保证 MOFs 不会轻易脱离 GA. 由于聚吡咯是无毒的导电聚合物, 在增强复合物稳定性和导电性的同时不会对环境造成污染.

分子印迹聚合物(MIP)的结构可变, 能够特异性识别物质, 具有高选择性、高稳定性和可重复性, 将其与 MOFs 材料复合并用于电化学传感器的表面修饰能够优化其检测性能^[61]. 2020 年, Wang 等^[44] 在支持电解质溶液中加入不同浓度的分子印迹聚合物十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 并用表面由 Ce-MOF-ERGO 修饰的电化学传感器检测双酚 A. 研究表明, 在支持电解质中添加 CTAB 有利于减少双酚 A 的电氧化钝化, 使双酚 A 在修饰电极上的氧化峰值电流增大到原来的 1.8 倍. 该课题组在进一步的研究中, 以 Eu-MOF-CNTs 复合材料作为支撑材料, 在支撑材料表面电化学合成聚吡咯以检测双酚 S(BPS)^[45]. 在模板分子 BPS 的浓度、聚合扫速和聚合圈数都符合最佳条件时, 基于 MIP-Eu-MOF-CNTs/GCE 构建的电化学传感器检测限低至 $25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 稳定性、抗干扰性和回收率良好.

2.2.4 MOFs/生物复合材料

近年来, 在生物科学、材料科学和信息科学等新兴学科发展的推动下, 作为交叉学科产物的电化学生物传感器在电化学检测领域引起了广泛关注. 在这一类传感器中, 许多纳米材料被用作电极修饰物和载体来固定生物分子, 以提高分析性能^[62]. 传感装置界面上固定化生物分子的数量直接影响到传感器的准确度和灵敏度, 具有大比表面积和多孔结构以及可调结构和功能的 MOFs 被认为是固定生物分子最有前途的材料之一^[63]. MOFs/生物复合材料可以作为传感器的信号识别元件、信号传导元件、信号放大元件等应用于环境污染物检测领域, 如 MOFs/酶生物复合材料用于检测痕量酚类污染物. 在这种复合材料中, 酶一般被固定在 MOFs 的表面或孔道, 能够更加高效地与待测物接触, 提高检测电极的灵敏性. 2015 年, Wang 等^[46] 选择酪氨酸酶(Tyr)作为模拟酶, Cu-MOF 作为固定基质, 并加入 CS 滴铸在玻碳电极表面, 最终得到 Cu-MOF-Tyr-CS/GCE. 与未固定化的 Tyr 相比, 加入的 Cu-MOF 中含有苯二羧酸盐有机配体能够和待检测物双酚 A 之间产生 π - π 堆叠作用, 促进了双酚 A 在电极表面的预富集, 从而增加了酶基质的可用浓度. 与此同时, Cu-MOF 表面并未被 Tyr 完全覆盖, 能在固定酶的同时充分发挥其优势. 复合材料在电极表面构建的膜吸水后会膨胀形成多孔结构, 为酶催化底物或待测物提供通道, 保证其快速扩散, 进而缩短响应时间. Cu-MOF-Tyr-CS/GCE 检测双酚 A 的灵敏度可达到 $0.2242 \text{ mA} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 大于亲水性石墨烯和 Tyr 及 CS 的复合物修饰电极的灵敏度, 证明 MOFs 材料作为固定化矩阵能够有效优化检测效果.

但是, 周围环境对酶活性的影响较大, 将酶暴露在表面可能会导致复合物寿命较短, 不利于长期使用. 因此, 构造笼式结构的 MOFs 并封装酶活性分子或是在酶活性分子外部原位生长 MOFs 可以较好地解决这一问题. 2017 年, Zhang 等^[47] 以 2,5-二羟基对苯二甲酸为有机配体, 合成了孔结构清晰的 Cu-MOF-74, 并加入到血红素(Hemin)溶液中, 经过搅拌、离心和干燥, 得到 Hemin 被封装在 Cu-MOF-74 内部的 Hemin/Cu-MOF-74. 将该复合材料负载在 GCE 表面, 用于检测 2,4,6-三氯苯酚时检测限可低至 $0.005 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MOFs 的结构刚性和约束力可以抑制嵌入的酶蛋白水解和整合, 并增强酶在水介质中的稳定性.

总的来说, MOFs 能够利用自身的结构优势, 将生物分子封装进它们孔内, 在保持生物分子活性的同时防止它们的聚集. 此外, MOFs 可以选择性地积累靶分子, 以增强生物传感器的特异性. 考虑到蛋白质分子的尺寸可能大于多数 MOFs 材料的孔径, 进行完整的封装仍存在一些阻碍, 需要进一步的研究加以解决.

2.3 MOFs 衍生物

针对 MOFs 稳定性和导电性差的缺陷, 有人认为将 MOFs 与其他导电材料直接复合会使 MOFs 在导电基质中不均匀分散而导致自身性能下降^[64]. 有人提出将 MOFs 转化成杂氮多孔碳材料、功能性金

属氧化物和金属磷化物等高活性的电催化衍生物. 电化学传感器的可重复性、可重现性和稳定性在经过 MOFs 衍生物进行表面修饰后得到提高, 因此逐渐走进大众视野(见表 3).

表 3 MOFs 衍生物构建的电化学传感器在检测痕量酚类污染物中的应用

Table 3 Applications of electrochemical sensors constructed by MOFs derivatives for the detection of trace phenolic pollutants

| 检测电极 Electrode | 目标检测物 Analyte | 检测方法 Method | 线性范围/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range | 检测限度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ LOD |
|--|------------------|----------------|---|--|
| ZIF-67-1000/GCE ^[64] | 邻苯二酚 | DPV | 1—300 | 0.267 |
| | 对苯二酚 | | 1—200 | 0.348 |
| C-ZIF-67/PAN-800/GCE ^[65] | 邻苯二酚 | DPV | 1—200 | 1 |
| | 对苯二酚 | | 1—120 | 1 |
| NPC-FJU-40-H/GCE ^[66] | 邻苯二酚 | DPV | 1—100 | 0.31 |
| | 对苯二酚 | | 1—70 | 0.18 |
| ZIF-8@rGO-0.02/GCE ^[67] | 邻苯二酚 | DPV | 0.5—10; 10—70 | 0.076 |
| | 对苯二酚 | | 0.5—10; 10—70 | 0.073 |
| Alk-Ti ₃ C ₂ /N-PC/GCE ^[68] | 邻苯二酚 | DPV | 0.5—150 | 0.0031 |
| | 对苯二酚 | | 0.5—150 | 0.0048 |
| FeO _x /TiO ₂ @mC ₇₀₀ /GCE ^[69] | 4-亚硝基甲苯 | DPV | 5—310 | 0.183 |
| Co _x P/NC/GCE ^[70] | 4-亚硝基苯酚 | DPC | 0.05—1.0; 1.0—4.0 | 0.002 |
| CoP _x @NCNTs/GCE ^[71] | 对硝基苯酚 | DPV | 0.0025—1; 1—1000 | 0.00079 |

2.3.1 MOFs 衍生碳

在过去的几十年里, 碳材料在环境和能源^[72]等领域大放异彩, 尤其是各种形式的多孔碳材料对污染物的吸附^[73]和催化^[74]都有很好的效果. 而在电化学领域, 有序孔隙结构和高度石墨化的碳材料更有益于检测灵敏度的提高, 与其他材料形成新颖的结构也是研究的热点^[75-76].

MOFs 衍生碳检测效果通常取决于碳化程度和孔结构^[66], 为了达到更佳的效果, 一般选择碳含量高、稳定性好且活性位点多的 MOFs 材料, 在惰性气体保护下热解获得. 在热解过程中, 热解温度是一个对材料性能影响较大的因素^[74]. 因此, Xu 等^[64]以 ZIF-8 为前驱体, 探究热解温度对痕量检测酚类污染物效果的影响. 碳化前, 80 °C 阶段去除自由水, 150 °C 阶段去除结合水, 然后在不同温度下氩气保护中碳化. 1000 °C 时, ZIF-8 的中心金属逃逸, 经过高温碳化形成多层石墨烯结构, 原子层距离为 0.348 nm, 对应石墨烯的(002)平面, 证明石墨烯的存在. 而其他温度碳化的衍生物不存在该结构, 因此 Z-1000 这种高度石墨化且孔结构高度有序的衍生物能够灵敏地检测尿素、邻苯二酚和对苯二酚. 利用 10 个 Z-1000 改性电极对 0.1 mmol·L⁻¹ 的尿酸进行平行检测, 其电流的相对标准偏差等于 1.04%, 表明传感器具有良好的再现性.

MOFs 直接碳化得到的 MOFs 衍生碳可能会出现电子转移中断的问题, 为了进一步提高其导电性, 一些研究者将 MOFs 衍生碳与适当的导电基质结合以达到更好的检测效果. 2019 年, Chen 等^[67]制备 ZIF-8, 使之原位生长在氧化石墨上, 再进行碳化和还原, 合成了 ZIF-8C@rGO. ZIF-8C 和 rGO 之间存在协同效应, 复合物既具有杂氮多孔碳比表面积大、孔隙度高和电活性位点丰富的特点, 又发挥了石墨烯基底电导率高的优势. 除此之外, MOFs 衍生碳和二维纳米材料结合还能起到防止重构的作用. Ti₃C₂ 是一种新型二维碳化物, 具有优越的传感性能, 碱化的 Ti₃C₂ 可以提供丰富的羟基, 与邻苯二酚之间形成氢键^[77]. 但是这种二维材料容易重构, 导致活性表面积和电导率急剧降低, 限制其电化学性能. 2020 年, Huang 等^[68]将 MOF-5-NH₂ 碳化, 插入到碱化 Ti₃C₂(alk-Ti₃C₂) 的片状结构之间得到 alk-Ti₃C₂/N-PC. 一方面, N-PC 可以阻止片层的重叠, 另一方面, MOFs 衍生碳提供了多孔结构、较大的表面积和更多活性催化位点, C—N 键的存在有利于邻苯二酚和对苯二酚的检测. 并且该修饰电极的重复性令人满意, 在同一传感器的 5 次平行测试中, 检测邻苯二酚和对苯二酚的相对标准偏差分别为 1.1% 和 0.9%.

2.3.2 MOFs 衍生的金属氧化物

一些金属和金属氧化物纳米粒子如 Pt、Ag、Au、Fe₃O₄ 和 TiO₂ 都具有尺寸小、电导率高和电催化性能良好的显著优点^[40,58-59], 但纳米材料的高表面能导致它们很容易团聚. 以碳作为纳米材料的载体通常需要多个步骤, 操作繁琐, 因此, 把它们固定在 MOFs 框架内再进行碳化, 是发挥其性能并提高稳定性的有效策略^[78-79].

在选择合成衍生物的前驱体时, 中心金属的毒性、合成成本、电导率和电催化性能都是需要综合考虑的因素. 一般来说, 更倾向于选择高自然丰度、低毒性、高电子转移率、无污染的前驱体, 如 Fe-MOFs、Ti-MOFs、Co-MOFs 等^[69,80-81]. 2019 年, Wang 等^[69] 选择含有氨基的双金属 MOFs 材料 Fe/Ti-MOF-NH₂ 作为前驱体, 调节热解温度, 最终确定在 700°C 下热解, 合成 FeO_x/TiO₂@mC₇₀₀. FeO_x 和 TiO₂ 纳米颗粒被同步嵌入到 MOFs 衍生碳的孔隙中, TiO₂ 丰富的活性位点、FeO_x 的催化活性和多孔碳良好的电荷转移能力具有协同效应, 使得 FeO_x/TiO₂@mC₇₀₀/GCE 检测 4-亚硝基苯酚的检测限低至 0.183 μmol·L⁻¹, 在 2—310 μmol·L⁻¹ 范围内呈线性关系, 构建的 5 个传感器, 其相对标准偏差在 4% 左右, 可重现性良好.

2.3.3 MOFs 衍生的金属磷化物

过渡金属磷酸盐被视为是一种有效的电催化剂^[82-83], 它的分层纳米结构和导电框架对于物质扩散和电子转移非常重要, 是提高催化性能的关键^[84-85]. 受到过渡金属磷酸盐析氢反应和析氧反应的启发^[86], 有人尝试将 MOFs 材料进行碳化和磷酸化以合成 MOFs 衍生的金属磷化物用于电化学检测污染物领域^[70-71].

磷化钴的导电性强, 催化活性高, 因此在众多金属磷化物中倍受关注^[87-88]. Xiao 等^[70] 以 Zn(PO₄)_x 作为纳米尺寸 ZIF-67 原位生长的模板, 用一步法合成磷化钴, 再在 900 °C 下热解并用 HCl 清洗, 最终得到 Co_xP/NC 用于构建电化学传感器以检测 4-亚硝基苯酚. 关于 Co_xP 的形成过程, Liang 等^[89] 提出, ZIF-67 的中心金属钴在碳化后可以催化还原磷酸盐为单质磷, 而磷又可以和钴生成磷化钴. 这样得到的磷化钴成本低, 性能好, 表面积高达 826 m²·g⁻¹, 表面粗糙且孔隙率高, 含有丰富的活性位点, 对 4-亚硝基苯酚的检测限低至 2 nmol·L⁻¹, Co_xP/NC/GCE 在存放一周后的峰值电流仍能达到最初的 95% 以上.

Wang 等^[71] 以 ZIF-67 为前驱体, 先在相同的温度下以不同的升温速度进行碳化热解, 再在较低温度下磷酸化. 碳化温度均为 800 °C, 升温速度为 1 °C·min⁻¹ 时得到 Co@NCNTs 多面体, 升温速度为 5 °C·min⁻¹ 时得到 Co@NC 多面体, 这说明碳化热解的温度对材料的形态产生一定的影响. 在对 CoP_x@NC 和 CoP_x@NCNTs(x=0, 1/2, 1) 进行电化学行为分析时发现, 后者在铁氰化钾溶液中的 CV 曲线有更高的氧化还原峰, 并且在 EIS 图中低频区的斜率更大, 这些都说明铁氰化钾在 CoP_x@NCNTs 内部的扩散更高效. CoP_x@NC/GCE 和 CoP_x@NCNTs/GCE 的电化学活性表面积分别为 7.36 cm² 和 11.84 cm², CoP_x@NCNTs/GCE 的法拉第电流密度是 CoP_x@NC/GCE 的 1.8 倍, CoP_x@NCNTs 具有更高的电导率、表面积和活性位点, 用它构建传感器来检测痕量的对硝基苯酚, 检测限可低至 0.79 nmol·L⁻¹.

以上研究得到的磷化物是 Co₂P 和 CoP 的混合物, 具体在什么阶段生成何种产物并无定论, 二者对整体催化性能的提高分别有何贡献也无从知晓. 有人认为, 富 P 的 CoP₂ 的催化性能比同类型富 Co 的 CoP 和 Co₂P 更高^[90-91]. 因此, Wu 等^[92] 以一种简单的同时碳化和磷化的方法, 调节钴源和磷源的比例, 取 50 mg ZIF-67 和 500 mg NaH₂PO₂ 合成 CoP₂-N-C, 取 50 mg ZIF-67 和 250 mg NaH₂PO₂ 合成 CoP-N-C, 用于检测痕量氯霉素. 结果表明在相同条件下, CoP₂-N-C 的峰值电流显著高于 CoP-N-C, 这说明前者的催化活性更高. 研究者认为主要原因是 CoP₂ 包含更多电负性较高的 P 原子, 带负电荷的 P 更容易富集待测物, 并有利于电化学还原. 这对于后续 MOFs 衍生金属磷化物对酚类污染物的检测有一定的启发作用.

3 展望(Prospect)

本文综述了基于单纯 MOFs、MOFs 复合物、MOFs 衍生物表面修饰的电化学传感器在酚类污染物检测中的应用, 重点介绍了这些材料的合成策略和检测效果之间的关系. 与裸电极相比, 这些修饰后的

电极具有更宽的线性范围和更低的检测限,稳定性和重现性也得到了提高。

目前,相关研究仍处于探索阶段,构建实用效能最大化,环境污染最小化的电化学传感器并能广泛应用于实际是未来的目标。MOFs 材料发达的孔隙结构和优越的比表面积能够加快待测物富集的速度,提高检测的效率;可调节的孔道和多样的配位模式能够有效增强对相似结构污染物的选择性;MOFs 材料形成复合物和衍生物一定程度上放大了 MOFs 的优点并弥补了一些缺陷。但是,MOFs 基电化学传感器由实验探究走向实际应用还需要继续完善和优化。一方面,延长传感器的使用寿命,降低构建成本是需要优先考量的问题。另一方面,在追求经济效益的同时,以可持续绿色发展的理念提高环境效益,也是在经济迅猛发展的今天应该被重视的问题。研发人员应不断优化技术路线,企业和政府部门贯彻环保理念,设备生产商完善应用缺陷,三方共同努力,积极将新型 MOFs 基材料应用于电化学领域,寻找综合性能更好的 MOFs 材料检测痕量污染物,具有十分重要的现实意义。

参考文献 (References)

- [1] SOFEN L E, FURST A L. Perspective—electrochemical sensors to monitor endocrine disrupting pollutants [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 167(3): 037524.
- [2] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定 [J]. *环境监测管理与技术*, 1991, 3(4): 18-20.
ZHOU W M, FU D Q, SUN Z G. Identification of priority control of pollution blacklist in China [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 1991, 3(4): 18-20(in Chinese).
- [3] FIGUEIREDO E C, TARLEY C R T, KUBOTA L T, et al. On-line molecularly imprinted solid phase extraction for the selective spectrophotometric determination of catechol [J]. *Microchemical Journal*, 2007, 85(2): 290-296.
- [4] MARRUBINI G, CALLERI E, COCCINI T, et al. Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection [J]. *Chromatographia*, 2005, 62(1/2): 25-31.
- [5] MOLDOVEANU S C, KISER M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1141(1): 90-97.
- [6] HAN S Q, LIU B B, LIU Y, et al. Silver nanoparticle induced chemiluminescence of the hexacyanoferrate-fluorescein system, and its application to the determination of catechol [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 917-921.
- [7] ZHANG H, ZHAO J S, LIU H T, et al. Electrochemical determination of diphenols and their mixtures at the multiwall carbon nanotubes/poly (3-methylthiophene) modified glassy carbon electrode [J]. *Microchimica Acta*, 2010, 169(3/4): 277-282.
- [8] LIN H G, GAN T, WU K B. Sensitive and rapid determination of catechol in tea samples using mesoporous Al-doped silica modified electrode [J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(2): 701-704.
- [9] ZHANG Y H, LEI Y N, LU H, et al. Electrochemical detection of bisphenols in food: A review [J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128895.
- [10] SARIKA C, SHIVAKUMAR M S, SHIVAKUMARA C, et al. A novel amperometric catechol biosensor based on α -Fe₂O₃ nanocrystals-modified carbon paste electrode [J]. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2017, 45(3): 625-634.
- [11] BATISTA L C D, SANTOS T I S, SANTOS J E L, et al. Metal organic framework-235 (MOF-235) modified carbon paste electrode for catechol determination in water [J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(1): 57-65.
- [12] REZA ABBASI A, MOSHTKOB A, SHAHABADI N, et al. Synthesis of nano zinc-based metal-organic frameworks under ultrasound irradiation in comparison with solvent-assisted linker exchange: Increased storage of N₂ and CO₂ [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 59: 104729.
- [13] LIU G Y, TIAN M S, LU M, et al. Preparation of magnetic MOFs for use as a solid-phase extraction absorbent for rapid adsorption of triazole pesticide residues in fruits juices and vegetables [J]. *Journal of Chromatography B*, 2021, 1166: 122500.
- [14] DAN-HARDI M, SERRE C, FROT T, et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 10857-10859.
- [15] PRATHAP M U A, GUNASEKARAN S. Rapid and scalable synthesis of zeolitic imidazole framework (ZIF-8) and its use for the detection of trace levels of nitroaromatic explosives [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2018, 2(10): 1800053.
- [16] SHERINO B, MOHAMAD S, ABDUL HALIM S N, et al. Electrochemical detection of hydrogen peroxide on a new microporous Ni-metal organic framework material-carbon paste electrode [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 254: 1148-1156.
- [17] LIU C S, LI J J, PANG H. Metal-organic framework-based materials as an emerging platform for advanced electrochemical sensing [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 410: 213222.
- [18] LIU S Y, LAI C, LIU X G, et al. Metal-organic frameworks and their derivatives as signal amplification elements for electrochemical sensing [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 424: 213520.
- [19] LI Z, ZHU M S. Detection of pollutants in water bodies: Electrochemical detection or photo-electrochemical detection? [J]. *Chemical*

- Communications*, 2020, 56(93): 14541-14552.
- [20] WANG H L, HU Q Q, MENG Y, et al. Efficient detection of hazardous catechol and hydroquinone with MOF-rGO modified carbon paste electrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 151-157.
- [21] MUELLER U, SCHUBERT M, TEICH F, et al. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(7): 626-636.
- [22] QIU L G, LI Z Q, WU Y, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2008(31): 3642-3644.
- [23] SENTHIL KUMAR R, SENTHIL KUMAR S, ANBU KULANDAINATHAN M. Efficient electrosynthesis of highly active $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its catalytic application to chemical reduction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 168: 57-64.
- [24] ZHOU J, LI X, YANG L L, et al. The Cu-MOF-199/single-walled carbon nanotubes modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol with extended linear ranges and lower detection limits [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 899: 57-65.
- [25] TU X L, XIE Y, MA X, et al. Highly stable reduced graphene oxide-encapsulated Ce-MOF composite as sensing material for electrochemically detecting dichlorophen [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 848: 113268.
- [26] 张婷. 电化学法合成Zr-MOFs及其检测对苯二酚性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
ZHANG T. Study on electrochemical synthesis of Zr-MOFs and its performance in detecting hydroquinone[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2020 (in Chinese)
- [27] ZHANG T, WEI J Z, SUN X J, et al. Continuous and rapid synthesis of UiO-67 by electrochemical methods for the electrochemical detection of hydroquinone [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(13): 8827-8835.
- [28] DONG S Y, LI Z J, FU Y L, et al. Bimetal-organic framework Cu-Ni-BTC and its derivative CuO@NiO : Construction of three environmental small-molecule electrochemical sensors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 858: 113785.
- [29] ZHANG T, WEI J Z, SUN X J, et al. Rapid synthesis of UiO-66 by means of electrochemical cathode method with electrochemical detection of 2, 4, 6-TCP [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 111: 107671.
- [30] HU P, ZHU X M, LUO X H, et al. Cathodic electrodeposited Cu-BTC MOFs assembled from Cu(II) and trimesic acid for electrochemical determination of bisphenol A [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(2): 145.
- [31] BRONDANI D, ZAPP E, DA SILVA HEYING R, et al. Copper-based metal-organic framework applied in the development of an electrochemical biomimetic sensor for catechol determination [J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(12): 2810-2817.
- [32] SCHUBERT D M, VISI M Z, KNOBLER C B. Acid-catalyzed synthesis of zinc imidazolates and related bimetallic metal-organic framework compounds [J]. *Main Group Chemistry*, 2008, 7(4): 311-322.
- [33] HUANG X Z, HUANG D H, CHEN J Y, et al. Fabrication of novel electrochemical sensor based on bimetallic Ce-Ni-MOF for sensitive detection of bisphenol A [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(4): 849-860.
- [34] WANG Y, CHEN H H, HU X Y, et al. Highly stable and ultrasensitive chlorogenic acid sensor based on metal-organic frameworks/titanium dioxide nanocomposites [J]. *The Analyst*, 2016, 141(15): 4647-4653.
- [35] CAO Q, XIAO Y S, LIU N, et al. Synthesis of Yolk/Shell heterostructures MOF@MOF as biomimetic sensing platform for catechol detection [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2021, 329: 129133.
- [36] MOLLARASOULI F, KURBANOGU S, ASADPOUR-ZEYNALI K, et al. Preparation of porous Cu metal organic framework/ZnTe nanorods/Au nanoparticles hybrid platform for nonenzymatic determination of catechol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 856: 113672.
- [37] XU C X, LIU L B, WU C, et al. Unique 3D heterostructures assembled by quasi-2D Ni-MOF and CNTs for ultrasensitive electrochemical sensing of bisphenol A [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 310: 127885.
- [38] KIRANŞAN K D, TOPÇU E. Graphene paper with sharp-edged nanorods of Fe-CuMOF as an excellent electrode for the simultaneous detection of catechol and resorcinol [J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(12): 2518-2529.
- [39] LI J, XIA J F, ZHANG F F, et al. An electrochemical sensor based on copper-based metal-organic frameworks-graphene composites for determination of dihydroxybenzene isomers in water [J]. *Talanta*, 2018, 181: 80-86.
- [40] YE Z, WANG Q W, QIAO J T, et al. *In situ* synthesis of sandwich MOFs on reduced graphene oxide for electrochemical sensing of dihydroxybenzene isomers [J]. *The Analyst*, 2019, 144(6): 2120-2129.
- [41] LI B, MA J G, CHENG P. Integration of metal nanoparticles into metal-organic frameworks for composite catalysts: Design and synthetic strategy [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2019, 15(32): 1804849.
- [42] YANG Y Z, WANG Q X, QIU W W, et al. Covalent immobilization of $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ at chitosan-electroreduced graphene oxide hybrid film and its application for simultaneous detection of dihydroxybenzene isomers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(18): 9794-9803.
- [43] XIE Y, TU X L, MA X, et al. *In-situ* synthesis of hierarchically porous polypyrrole@ZIF-8/graphene aerogels for enhanced electrochemical sensing of 2, 2-methylenebis (4-chlorophenol) [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 311: 114-122.
- [44] WANG X, SHI Y R, SHAN J J, et al. Electrochemical sensor for determination of bisphenol A based on MOF-reduced graphene oxide

- composites coupled with cetyltrimethylammonium bromide signal amplification [J]. *Ionic*, 2020, 26(6): 3135-3146.
- [45] 石亚茹. 构建MOFs电化学传感器检测酚类污染物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- SHI Y R. Construction of electrochemical sensor based on MOFs for the detection of phenolic contaminants[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2020 (in Chinese).
- [46] WANG X, LU X B, WU L D, et al. 3D metal-organic framework as highly efficient biosensing platform for ultrasensitive and rapid detection of bisphenol A [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 65: 295-301.
- [47] ZHANG T, WANG L, GAO C W, et al. Hemin immobilized into metal-organic frameworks as an electrochemical biosensor for 2, 4, 6-trichlorophenol [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(7): 074003.
- [48] ARUL P, HUANG S T, GOWTHAMAN N S K, et al. Electrocatalyst based on Ni-MOF intercalated with amino acid-functionalized graphene nanoplatelets for the determination of endocrine disruptor bisphenol A [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1150: 338228.
- [49] YADAV D K, GANESAN V, MARKEN F, et al. Metal@MOF materials in electroanalysis: Silver-enhanced oxidation reactivity towards nitrophenols adsorbed into a zinc metal organic framework—Ag@MOF-5(Zn) [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 482-491.
- [50] KIRANŞAN K D. Preparation and characterization of highly flexible, free-standing, three-dimensional and rough NiMOF/rGO composite paper electrode for determination of catechol [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(21): 6488-6495.
- [51] DUAN J G, LI Y S, PAN Y C, ET AL. Metal-organic framework nanosheets: An emerging family of multifunctional 2D materials [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 395: 25-45.
- [52] FENG Y L, WANG F Y, WANG L Y, et al. *In situ* growth of MoS₂ on three-dimensional porous carbon for sensitive electrochemical determination of bisphenol A [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51(2): 307-316.
- [53] XU X, ZHANG Q Q, YU Y K, et al. Naturally dried graphene aerogels with superelasticity and tunable poisson's ratio [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9223-9230.
- [54] LU M X, DENG Y J, LUO Y, et al. Graphene aerogel-metal-organic framework-based electrochemical method for simultaneous detection of multiple heavy-metal ions [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 888-895.
- [55] LUO G L, ZOU R Y, NIU Y Y, et al. Fabrication of ZIF-67@three-dimensional reduced graphene oxide aerogel nanocomposites and their electrochemical applications for rutin detection [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2020, 190: 113505.
- [56] WEI W, HU H H, CHEN L L, et al. Size-controllable synthesis of zinc ferrite/reduced graphene oxide aerogels: Efficient electrochemical sensing of p-nitrophenol [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(43): 435706.
- [57] YANG J, ZHAO F Q, ZENG B Z. One-step synthesis of a copper-based metal-organic framework-graphene nanocomposite with enhanced electrocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(28): 22060-22065.
- [58] ZHANG T T, XING Y, SONG Y, et al. AuPt/MOF-graphene: A synergistic catalyst with surprisingly high peroxidase-like activity and its application for H₂O₂ detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(16): 10589-10595.
- [59] SUN D P, YANG D C, WEI P, et al. One-step electrodeposition of silver nanostructures on 2D/3D metal-organic framework ZIF-67: Comparison and application in electrochemical detection of hydrogen peroxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37): 41960-41968.
- [60] ALVES N M, MANO J F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 43(5): 401-414.
- [61] QIAN K, FANG G Z, WANG S. A novel core-shell molecularly imprinted polymer based on metal-organic frameworks as a matrix [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2011, 47(36): 10118-10120.
- [62] AN H D, LI M M, GAO J, et al. Incorporation of biomolecules in Metal-Organic Frameworks for advanced applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 384: 90-106.
- [63] ZHAO F. Metal-organic frameworks-based electrochemical sensors and biosensors [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019: 5287-5304.
- [64] XU J Y, XIA J F, ZHANG F F, et al. An electrochemical sensor based on metal-organic framework-derived porous carbon with high degree of graphitization for electroanalysis of various substances [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 71-80.
- [65] ZHANG M X, LI M S, WU W G, et al. MOF/PAN nanofiber-derived N-doped porous carbon materials with excellent electrochemical activity for the simultaneous determination of catechol and hydroquinone [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(9): 3913-3920.
- [66] ZHENG S N, WU D, HUANG L M, et al. Isomorphic MOF-derived porous carbon materials as electrochemical sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49(6): 563-574.
- [67] CHEN H, WU X X, LAO C F, et al. MOF derived porous carbon modified rGO for simultaneous determination of hydroquinone and catechol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 835: 254-261.
- [68] HUANG R M, LIAO D, CHEN S S, et al. A strategy for effective electrochemical detection of hydroquinone and catechol: Decoration of alkalization-intercalated Ti₃C₂ with MOF-derived N-doped porous carbon [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 320: 128386.

- [69] WANG M H, LIU Y K, YANG L Y, et al. Bimetallic metal-organic framework derived $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ embedded in mesoporous carbon nanocomposite for the sensitive electrochemical detection of 4-nitrophenol [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2019, 281: 1063-1072.
- [70] XIAO L L, XU R Y, WANG F. Facile synthesis of Co_xP decorated porous carbon microspheres for ultrasensitive detection of 4-nitrophenol [J]. *Talanta*, 2018, 179: 448-455.
- [71] WANG K D, WU C, WANG F, et al. MOF-derived CoP_x nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon polyhedrons for nanomolar sensing of p-nitrophenol [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(10): 5843-5853.
- [72] WANG L B, HU X L. Recent advances in porous carbon materials for electrochemical energy storage [J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2018, 13(12): 1518-1529.
- [73] 张辉, 郭玉鹏, 刘艳华, 等. 稻壳制备多孔炭对肌酐的吸附 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(6): 825-829.
ZHANG H, GUO Y P, LIU Y H, et al. Adsorption of creatinine on porous carbon prepared from rice husk [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(6): 825-829(in Chinese).
- [74] FIGUEIREDO J L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9351.
- [75] TANG J, ZHENG S B, JIANG S X, et al. Metal organic framework(ZIF-67)-derived Co nanoparticles/N-doped carbon nanotubes composites for electrochemical detecting of tert-butyl hydroquinone [J]. *Rare Metals*, 2021, 40(2): 478-488.
- [76] LI L J, DAI P C, GU X, et al. High oxygen reduction activity on a metal-organic framework derived carbon combined with high degree of graphitization and pyridinic-N dopants [J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, 2017, 5(2): 789-795.
- [77] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16098.
- [78] WANG J J, ZHAO J H, YANG J, et al. An electrochemical sensor based on MOF-derived $\text{NiO}@\text{ZnO}$ hollow microspheres for isoniazid determination [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(7): 380.
- [79] ASSI H, MOUCHAHAM G, STEUNOU N, et al. Titanium coordination compounds: From discrete metal complexes to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3431-3452.
- [80] YUAN S, BO X J, GUO L P. *In-situ* insertion of multi-walled carbon nanotubes in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N/C}$ composite derived from iron-based metal-organic frameworks as a catalyst for effective sensing acetaminophen and metronidazole [J]. *Talanta*, 2019, 193: 100-109.
- [81] WANG S Y, ZHANG X H, HUANG J L, et al. High-performance non-enzymatic catalysts based on 3D hierarchical hollow porous Co_3O_4 nanododecahedras *in situ* decorated on carbon nanotubes for glucose detection and biofuel cell application [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(7): 2019-2029.
- [82] WANG X G, LI W, XIONG D H, et al. Bifunctional nickel phosphide nanocatalysts supported on carbon fiber paper for highly efficient and stable overall water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(23): 4067-4077.
- [83] ZHANG L J, YANG Y M, ZIAEE M A, et al. Nanohybrid of carbon quantum dots/molybdenum phosphide nanoparticle for efficient electrochemical hydrogen evolution in alkaline medium [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(11): 9460-9467.
- [84] SHI Y M, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1529-1541.
- [85] ZHOU Q Q, WANG J Y, GUO F Y, et al. Self-supported bimetallic phosphide-carbon nanostructures derived from metal-organic frameworks as bifunctional catalysts for highly efficient water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 244-251.
- [86] CHENG N Y, REN L, XU X, et al. Recent development of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon based materials as electrocatalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801257.
- [87] SUN Q Q, WANG M, BAO S J, et al. Analysis of cobalt phosphide (CoP) nanorods designed for non-enzyme glucose detection [J]. *The Analyst*, 2016, 141(1): 256-260.
- [88] LIU D N, CHEN T, ZHU W X, et al. Cobalt phosphide nanowires: An efficient electrocatalyst for enzymeless hydrogen peroxide detection [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(33): 33LT01.
- [89] LIANG Z Q, HUO R J, YIN S H, et al. Eco-efficient synthesis route of carbon-encapsulated transition metal phosphide with improved cycle stability for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(4): 921-925.
- [90] ZHENG J L, ZHOU W, LIU T, et al. Homologous $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{P}$ nanoarrays grown on nickel foams: A well matched electrode pair with high stability in overall water splitting [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(13): 4409-4418.
- [91] CALLEJAS J F, READ C G, POPCZUN E J, et al. Nanostructured Co_2P electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction and direct comparison with morphologically equivalent CoP [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3769-3774.
- [92] WU X X, LAO C F, LI Y C, et al. Tunable synthesis of CoP and CoP_2 decorated 3D carbon nanohybrids and the application of CoP_2 decorated one in electrochemical detection of chloramphenicol in milk and honey [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(16): B916-B923.