MIL-100(Fe)对有机染料的灵敏检测及其拉曼增强机制

付景昊^{1,2}, 钟贞¹, 谢丹², 赵钟兴^{1*}, 李敏^{2*}

1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004;

2. 中国科学院高能物理研究所, 中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zhaozhongxing@gxu.edu.cn; limin@ihep.ac.cn

2020-05-27 收稿, 2020-07-24 修回, 2020-08-19 接受, 2020-09-04 网络版发表

国家自然科学基金(31671012, 21666004)资助

摘要 具有独特多孔结构的金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)被认为是理想的分子捕获材料, 并广泛应用于包括存储、催化、药物递送、分子分离等诸多领域. 由于MOFs的芳香族配体与有机化合物的芳香结构之间具有很强的 π - π 相互作用, 同时MOFs的金属节点也有利于极性分子的配位吸附, 这使得MOFs在小分子检测领域具有广阔的应用前景. 本研究通过水热法合成铁基MOFs(MIL-100(Fe)), 并使用扫描电子显微镜(SEM)、粉末X射线衍射、 N_2 吸脱附曲线及孔径分析等手段对样品进行了表征, 通过DXR Smart拉曼光谱仪以MIL-100(Fe)作为增强基底对液相中的亚甲基蓝(MB)及甲基橙(MO)进行了检测. 研究发现MIL-100(Fe)具有明显的拉曼活性, 且对MB和MO均具有很强的吸附性能, 但其检测限存在2个数量级的差异, 分别为 10^{-7} 和 10^{-5} mol/L, 可见MIL-100(Fe)对两种有机染料分子表现出选择性增强的特性. DFT理论计算结果表明, MB与MIL-100(Fe)的能级匹配度更高, 所以MB和MIL-100(Fe)之间更容易发生分子间电荷转移, 从而通过化学增强机制放大拉曼信号. 另外MB与MIL-100(Fe)之间的吸附能也强于MO, 二者共同作用阐释了MIL-100(Fe)对两种染料分子拉曼增强效能的差异.

关键词 MIL-100(Fe), 甲基橙, 亚甲基蓝, 表面增强拉曼光谱, 电荷转移, 吸附能

染料广泛应用于纺织、造纸、塑料、皮革等行业, 所产生的染料废水的毒性比较大, 废水排放不仅严重污染水体, 还会对人的生命健康造成危害^[1,2]. 因此, 灵敏检测工业排放水体中的有机染料非常关键和迫切. 金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子和有机配体自组装形成的多孔材料, MOFs丰富的孔隙和巨大的比表面积使其成为一种新兴的吸附材料, 并在检测环境污染物、催化有机反应、药物缓释、分子分离等方面有着广泛的应用^[3,4]. 有研究报道, 基于MIL-100(Fe)配体上的苯环与染料分子之间形成的 π - π 共轭作用, MIL-100(Fe)对水溶液中的甲基橙(methyl orange, MO)和亚甲基蓝(methylene blue, MB)

都有强大的吸附能力^[5]. 因此, 我们想利用MIL-100(Fe)突出的吸附性能对染料分子进行灵敏检测. 然而, 要实现MIL-100(Fe)对两种染料分子的超灵敏和高特异性识别, 我们还需要将有机染料与干扰分子之间吸附作用力的差异用一种灵敏的可辨识的信号传输出来, 最终实现对染料分子的灵敏检测.

表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman scattering, SERS)技术是一种功能强大的检测手段, 具有高光谱分辨率和低光漂白效应等优点, 以及响应快、操作方便等特点, 在环境检测、分子指纹识别、生物学检测等领域有广泛的应用. 人们通过构筑“热点”可实现对痕量化合物的高灵敏、甚至单分子检测^[6]. 传

引用格式: 付景昊, 钟贞, 谢丹, 等. MIL-100(Fe)对有机染料的灵敏检测及其拉曼增强机制. 科学通报, 2020, 65: 3972–3978

Fu J H, Zhong Z, Xie D, et al. SERS-active MIL-100(Fe) sensor for sensitive detection of organic dyes and its enhancement mechanism study (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3972–3978, doi: 10.1360/TB-2020-0637

统的SERS材料是基于贵金属纳米颗粒之间所产生的等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)增强拉曼信号,我们称之为电磁场增强机制(electromagnetic enhancement, EM)^[7],但是这种SERS基底制作工艺复杂、成本高,并且不易控制材料表面的均匀性。另一种是化学增强机制(chemical enhancement, CE),最常见于半导体材料,这种化学增强是材料和吸附分子之间的电荷转移、带间和分子间共振以及基态电荷转移等引起的^[8]。近年来,基于CE的SERS基底受到越来越多的关注,其增强性能甚至不逊于传统的贵金属材料^[9,10]。2013年, Lee课题组^[11]发现MIL-101(Cr)、MIL-100(Cr)和MIL-100(Al)作为SERS基底具有对MO拉曼信号增强的效果,但是其中增强效果最好的MIL-101(Cr)对染料MO的增强因子也只有120。最新的研究报道,用卟啉配体构筑的MOFs材料也具有一定的拉曼响应性,可用于检测水相中的一些有机分子如罗丹明(rhodamine, R6G)等^[12,13]。近两年,科研人员连续报道MOFs材料具有拉曼活性,开启了MOFs材料作为SERS活性基底的新纪元。

本研究发现,由铁簇和1,3,5-苯三甲酸(1,3,5-benzene tricarboxylic acid, BTC)合成的MIL-100(Fe)材料具有明显的拉曼增强效应。将其作为性能良好的SERS活性基底,对水溶液中的染料分子MB和MO进行了灵敏检测。结果显示MIL-100(Fe)对MB和MO具有不同程度的SERS增强效果;通过理论计算讨论了MIL-100(Fe)材料对染料分子存在不同拉曼增强效应的具体机制。

1 实验

(i) MIL-100(Fe)的制备。通过水热法合成MIL-100(Fe)^[14],首先将六水合氯化铁(1.01 g)和BTC(0.35 g)溶解于12 mL的HF/HNO₃(89 μ L/68 μ L)水溶液中,充分溶解后转移到高压反应釜中,然后在150 $^{\circ}$ C烘箱中反应6 d,取出后冷却24 h,产物为红棕色沉淀。过滤后用甲醇和N,N-二甲基甲酰胺清洗并在150 $^{\circ}$ C下真空活化12 h,得到MIL-100(Fe)晶体。

(ii) 染料检测。称取5.0 mg的MIL-100(Fe)分别加入到配制好的1 mL染料溶液中,黑暗中摇晃吸附12 h(吸附5 h后,染料分子拉曼峰强度的增加趋于平缓,但有较明显的荧光背景出现,吸附时间延长后,荧光背景基本消失),实验温度为30 $^{\circ}$ C。然后取出14 μ L溶液滴在石英基底上,在温度为60 $^{\circ}$ C的烘箱中烘干30 min,取出在拉曼光谱仪上检测(激光波长为780 nm、激光能量

为50 mW、激光光斑直径为10 μ m、采集时间为15 s),拉曼光谱的采集在室温下进行。对于MO的滴金检测实验,根据文献^[15]制备了30 nm直径的金纳米粒子,合成的金溶胶在4 $^{\circ}$ C冰箱中避光保存。在吸附染料分子MO后的MIL-100(Fe)基底上滴加1 μ L金溶胶,静置5 min后进行检测。

(iii) 分子模拟实验。利用GViewer 5.0构建了MB和MO的分子结构。使用密度泛函(density functional theory, DFT)理论B3LYP/6-311+G泛函,通过Gaussian 09revision D.01软件包^[16],获得了两种染料分子的前线轨道分布数据。利用Materials Studio 8.0(美国Accelrys公司)软件包中的Adsorption Location模块对MO及MB在MIL-100(Fe)上的吸附作用力和结合位点进行了模拟计算。MIL-100(Fe)的晶体结构从COD数据库获得,并从MOFs晶体结构中提取了MIL-100(Fe)的典型簇Fe₃O(BA)₄,利用冰冻优化片段Fe₃O(BA)₄对染料分子和MIL-100(Fe)簇进行模拟计算。

(iv) 吸附实验。配制不同浓度的MB及MO水溶液,分别在465和664 nm波长处测定吸光度并绘制标准曲线。称取10 mg的MIL-100(Fe)分别加入到30 mL的MO及MB溶液中,黑暗中震荡6 h,环境温度控制在30 $^{\circ}$ C。在不同时间点测溶液吸光度并通过标准曲线计算吸附量。

2 结果与讨论

图1(a)为MIL-100(Fe)的扫描电子显微镜(SEM)图,可以看出,通过水热法合成的MIL-100(Fe)表面光滑,晶型完整且为正八面体,晶体粒径在4~7 μ m。在图1(b)的粉末X射线衍射(PXRD)谱中,MIL-100(Fe)在6 $^{\circ}$ 和11 $^{\circ}$ 的特征衍射峰强度很强,说明其具有较高的结晶度。通过与MIL-100(Fe)的理论PXRD谱晶型进行对比,本实验中合成的MIL-100(Fe)所含晶面(022)、(113)、(428)和(333)符合MIL-100(Fe)材料的特征,各衍射峰的位置与之前文献^[14]对MIL-100(Fe)的研究报道也基本吻合。从N₂等温吸脱附曲线可以看出(图1(c)),在低压下MIL-100(Fe)为典型的Type I型吸附曲线,且在 $P/P_0=0.05\sim0.15$ 范围内该等温吸附线的陡坡表明其存在大量中孔。该材料的BET比表面积达到1157 m²/g,其中微孔和中孔比表面积为708和449 m²/g。而且从MIL-100(Fe)的DFT孔径分布图也可以看出(图1(d)),MIL-100(Fe)主要分布着10.6、19.1和23.1 $\text{\AA}$ 等3种孔径,这种中微兼具的孔道结构有利于染料分子在MOFs骨架中扩

图1 MIL-100(Fe)的SEM(a)、PXRD(b)、N₂等温吸附/脱附曲线(c)和DFT孔径分布(d)

Figure 1 SEM (a), PXRD (b), N₂ adsorption/desorption isotherms (c) and DFT pore-size distribution (d) of MIL-100(Fe)

散, 提升了MIL-100(Fe)对染料分子的吸附能力。

如图2(a)中插图的光学图片所示, 被吸附12 h后的MB溶液由之前染料本身的蓝色变为澄清透明, 吸附MB后的基底由橙色变为绿色。随着MB的浓度从

10^{-7} mol/L升高至 10^{-4} mol/L, 1181 cm^{-1} 处对应的C—C键伸缩振动峰强度也明显升高, 并呈现出一定的浓度依赖性, 我们可以看到MIL-100(Fe)材料对MB的拉曼信号有很强的增强效应。图2(b)为MIL-100(Fe)材料对

图2 (网络版彩色)MIL-100(Fe)对MB的拉曼检测结果。(a) MIL-100(Fe)基底对不同浓度下MB检测的拉曼图谱(10^{-7} ~ 10^{-4} mol/L), 所有的拉曼图谱均以 1004 cm^{-1} 处材料的特征峰为参照进行归一化。插图为MIL-100(Fe)材料对浓度为 10^{-4} mol/L的MB溶液吸附前(左)和吸附后(右)的上清液和材料光学照片对比图; (b) 拉曼峰强度与MB溶液浓度的semi-log关系图

Figure 2 (Color online) SERS spectra of MB detection on MIL-100(Fe) substrate. (a) SERS spectra of MB on MIL-100(Fe) with different concentrations (10^{-7} ~ 10^{-4} mol/L); the normalized intensities were based on the band at 1004 cm^{-1} . The inset photos are the upper solution and MIL-100(Fe) before (left) and after (right) adsorption of MB solution at a concentration of 10^{-4} mol/L; (b) semi-log plots of the Raman intensity for MB as a function of concentration

MB在 10^{-7} ~ 10^{-4} mol/L浓度范围内的拉曼检测工作曲线图,通过拟合,MB的拉曼峰强度与浓度呈现出良好的指数关系,也说明MIL-100(Fe)材料可以对MB进行灵敏的拉曼检测。

图3的光学照片显示,被MIL-100(Fe)吸附12 h后的MO溶液颜色也明显变浅,但颜色变化不如MB显著,基底呈现更深的橙色。1116和1145 cm^{-1} 的峰归属于S-O键和C-S键的伸缩振动,1176 cm^{-1} 的峰归因于C-N键和C-C键伸缩振动^[17]。由图3(a)可以看出,MO的检测限为 10^{-5} mol/L,相比于MIL-100(Fe)对MB的检测限高2个数量级(图2(a))。对MO溶液的拉曼信号进行了采集,发现在低浓度下观察不到MO的拉曼特征峰,当浓度升至 10^{-3} mol/L时可以观察到微弱的MO特征峰,说明不存在MIL-100(Fe)基底增强的情况下,MO溶液本身的拉曼信号是非常弱的。为了研究基底的脱附行为,我们

将对 10^{-4} mol/L MO溶液吸附后的基底在 90°C 下进行水浴脱附,如图3(c)所示,脱附后的MO拉曼信号强度明显降低,证明了基底存在对染料分子的脱附行为。

MIL-100(Fe)基底对MB的增强效果明显优于MO,为了进一步提高MIL-100(Fe)对MO的检测能力,在吸附MO后的MIL-100(Fe)基底上滴加金溶胶,这样金纳米粒子之间形成的“热点”会进一步放大位于其中的MO的拉曼信号,即产生EM增强效应。EM协同MIL-100(Fe)自身的CE增强机制^[18]共同放大甲基橙的检测信号。如图3(d)所示,MO浓度从 10^{-7} ~ 10^{-5} mol/L,1176 cm^{-1} 处的特征峰强度不断上升,呈现较明显的梯度趋势。引入金纳米粒子膜后,MIL-100(Fe)基底对MO的检测限降低了2个数量级,表明在激发光照射下,由金纳米粒子膜产生的电磁场增强机制放大了MO的拉曼信号。

为了探究MIL-100(Fe)基底对MB和MO拉曼增强

图3 (网络版彩色)MIL-100(Fe)对MO的拉曼检测以及脱附后的拉曼图谱。(a) MIL-100(Fe)基底对MO的SERS增强图谱(10^{-5} 和 10^{-3} mol/L); 所有拉曼图谱均以 1004 cm^{-1} 处材料特征峰进行归一化,插图为MIL-100(Fe)材料对浓度为 10^{-4} mol/L MO溶液吸附前(左)和吸附后(右)的上清液与材料光学照片对比图;(b) 拉曼峰强度与MO溶液浓度的semi-log关系图;(c) MIL-100(Fe)基底对浓度为 10^{-4} mol/L的MO溶液检测以及脱附后的拉曼图谱;(d) 吸附在MIL-100(Fe)基底上的MO(10^{-7} ~ 10^{-5} mol/L)在滴加金溶胶后的SERS增强图谱

Figure 3 (Color online) SERS spectra of MO detection on MIL-100(Fe) substrate without and with Au nanoparticle film. (a) SERS spectra of MO on MIL-100(Fe) with different concentrations (10^{-4} and 10^{-5} mol/L); the normalized intensities were based on the band at 1004 cm^{-1} . The inset photos are solution and MIL-100(Fe) substrate before (left) and after (right) adsorption of MO in solutions with concentration of 10^{-4} mol/L; (b) semi-log plots of the Raman intensity for MO as a function of its concentration; (c) SERS spectra of MO (10^{-4} mol/L) on MIL-100(Fe) substrates before and after desorption; (d) SERS spectra of MO (10^{-7} and 10^{-5} mol/L) on MIL-100(Fe) substrates after the deposition of Au colloid

效能差异的来源, 利用DFT理论模拟对这两种染料分子的前线轨道能级以及吸附作用位点进行了计算, 分析了其增强机制以及差异化的来源. 如图4所示, DFT计算得到了MB和MO分子结构优化后的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)电子云分布图, 可以看出二者都具有很高的电荷转移活性. MB和MO的HOMO分别为 -4.34 和 -9.16 eV, LUMO分别为 -0.27 和 -1.59 eV, 其分子前线轨道能级差分别为 4.07 和 7.57 eV. 可以看出两种染料分子的前线轨道能级差都比较大, 在能量为 1.58 eV的激发光激发下难以实现自身电荷的跃迁. 由理论计算可知, MIL-100(Fe)的价带能级为 -2.75 eV, 导带能级为 0.40 eV, 其价带与MB和MO染料分子HOMO之间的能级差分别为 1.59 和 6.41 eV. 因此, 在 780 nm激发光照射下, 电荷从MB的HOMO轨道转移到MIL-100(Fe)价带的几率最大, 从而对MB-MIL-100(Fe)体系产生化学增强. 对于MO, 不论是从其HOMO到MIL-100(Fe)的价带, 还是从MIL-100(Fe)的导带到MO的LUMO轨道, 其能级差都不能匹配激发光的光子能量, 因而不会产生化学增强效应.

考虑到拉曼信号的强度与激光照射下待测物的物质的量成正比, 基底对染料的吸附能力也是影响拉曼信号强弱的原因之一. 进一步研究了MIL-100(Fe)基底对两种染料分子MB和MO的吸附动力学行为, 结果如图5所示. 虽然MIL-100(Fe)对两种染料分子均具有较强的吸附能力(图2, 3中的光学照片), 但从图5可以看出, MIL-100(Fe)对MB的吸附性能明显大于MO. 在MB与MIL-100(Fe)共同孵育 25 min后, MB基本吸附平衡且平衡吸附量达到 79.5 mg/g, 而MO在吸附 120 min后才达到平衡, 平衡吸附量为 28.2 mg/g, 只有MB的 $1/3$ 左右. 可见, MIL-100(Fe)对两种染料分子的吸附能力存在较大差异, 对MB分子具有更高的吸附容量和吸附速度, 即在SERS检测过程中MIL-100(Fe)基底能吸附更多的MB分子. 除了化学增强导致的拉曼信号放大之外, MIL-100(Fe)对MB更快, 更强的吸附效能是其具有更高检测灵敏度的另一个重要原因.

通过Materials Studio分析获得两种染料分子MB和MO在MIL-100(Fe)中吸附位置、吸附能和键长等相关数据, 结果如图6所示. 从图中可以看出, MB和MO的分子尺寸较小, 都可以进入MIL-100(Fe)的孔道内, 由于二者都具有苯环结构, 所以MB和MO分子在MIL-100(Fe)

图4 (网络版彩色)MB(a)和MO(b)的前线轨道电子云分布图
Figure 4 (Color online) MB (a) and MO (b) populations of frontier orbitals

图5 (网络版彩色)MIL-100(Fe)对MO和MB的吸附动力学曲线
Figure 5 (Color online) Adsorption kinetics curves of MO and MB on MIL-100(Fe)

中的吸附作用是以 π - π 堆叠作用为主. 在空间位置上, MB和MO分子与MIL-100(Fe)配体上的苯环平面平行, 键长距离分别是 3.5 和 3.6 Å. MB和MO的吸附能分别为 -25.69 和 -12.74 kJ/mol, MB的吸附能是MO的2倍, 即MIL-100(Fe)对MB的吸附性能大于MO. 这与图5的吸

图6 (网络版彩色)MB(a)和MO(b)在MIL-100(Fe)中的吸附能、吸附位置与作用示意图
Figure 6 (Color online) Adsorption affinity and adsorption position of MB (a) and MO (b) on MIL-100(Fe)

附结果保持一致。

3 结论

本研究利用水热合成法制备了具有良好结晶度和超大比表面积 MIL-100(Fe) 金属有机骨架材料。发现 MIL-100(Fe) 具有明显的拉曼活性, 并对 MB 和 MO 染料分子表现出选择性增强效应。MIL-100(Fe) 材料对 MB 和 MO 均具有很强的吸附性能, 但其检测限存在 2 个数量级的差异, 分别为 10^{-7} 和 10^{-5} mol/L。同时吸附染料

分子后的 MIL-100(Fe) 基底具有良好的脱附性能, 展现出一定的再生能力。DFT 理论计算结果表明, MB 与 MIL-100(Fe) 的能级匹配度更高, 在 780 nm 激发光照射下, 电荷从 MB 的 HOMO 轨道转移到 MIL-100(Fe) 的价带几率更大, 从而对 MB-MIL-100(Fe) 体系产生化学增强。吸附动力学实验以及分子模拟结果显示 MIL-100(Fe) 对 MB 的吸附性能也明显优于 MO, 以上两方面共同作用解释了 MIL-100(Fe) 对两种染料分子拉曼增强效果的差异。

参考文献

- 1 Moosa A A, Ridha A M, Kadhim N A. Use of biocomposite adsorbents for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Am J Mater Sci*, 2016, 6: 135–146
- 2 Hameed B H, Din A T M, Ahmad A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater*, 2007, 141: 819–825
- 3 Furukawa H, Cordova K E, O’Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 4 Fang X, Zong B, Mao S. Metal-organic framework-based sensors for environmental contaminant sensing. *Nano-Micro Lett*, 2018, 10: 64
- 5 Tong M, Liu D, Yang Q, et al. Influence of framework metal ions on the dye capture behavior of MIL-100 (Fe, Cr) MOF type solids. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 8534–8537
- 6 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS). *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- 7 Wei H, Xu H. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 2013, 5: 10794–10805
- 8 Lin J, Liang L, Ling X, et al. Enhanced Raman scattering on in-plane anisotropic layered materials. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15511–15517
- 9 Cong S, Yuan Y, Chen Z, et al. Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. *Nat Commun*, 2015, 6: 7800
- 10 Zheng Z, Cong S, Gong W, et al. Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation. *Nat Commun*, 2017, 8: 1993
- 11 Yu T H, Ho C H, Wu C Y, et al. Metal-organic frameworks: A novel SERS substrate. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44: 1506–1511
- 12 Sun H Z, Cong S, Zheng Z H, et al. Metal-organic frameworks as surface enhanced Raman scattering substrates with high tailorability. *J Am Chem Soc*, 2018, 141: 870–878
- 13 Lombardi J R, Birke R L. Theory of surface-enhanced Raman scattering in semiconductors. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 11120–11130
- 14 Horcajada P, Surblé S, Serre C, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. *Chem Commun*, 2007, 27: 2820–2822
- 15 Bastús N G, Comenge J, Puentes V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus Ostwald ripening. *Langmuir*, 2011, 27: 11098–11105
- 16 Koch W, Holthausen M C. A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015
- 17 Qiao X, Su B, Liu C, et al. Selective surface enhanced Raman scattering for quantitative detection of lung cancer biomarkers in superparticle@MOF structure. *Adv Mater*, 2018, 30: 1702275
- 18 Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166

Summary for “MIL-100(Fe)对有机染料的灵敏检测及其拉曼增强机制”

SERS-active MIL-100(Fe) sensor for sensitive detection of organic dyes and its enhancement mechanism study

Jinghao Fu^{1,2}, Zhen Zhong¹, Dan Xie², Zhongxing Zhao^{1*} & Min Li^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

² Key Laboratory for Biomedical Effects of Nanomaterials and Nanosafety, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding authors, E-mail: zhaozhongxing@gxu.edu.cn; limin@ihep.ac.cn

Metal organic frameworks (MOFs) has been considered as an ideal molecular capture material and has been widely used in many fields, including storage, catalytic, drug delivery and molecular separation due to its unique porous structure. MOFs contain organic linkers and metallic nodes, in which the aromatic ligands of MOFs have a strong π - π interaction with the aromatic structure of many organics, and the metal nodes are conducive to the coordination adsorption of the polarized parts of the molecule. Therefore, MOFs has a broad application prospect in the molecular detection field. Especially in recent years, researchers have continuously reported a series of SERS-active MOFs, which enriches the scope of metal-free semiconductor SERS platforms. In this study, MIL-100(Fe) was synthesized via hydrothermal method following the reported procedure with slight modifications, and then was characterized by scanning electron microscope (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD) and porosity analyzer. Upon the adsorption of methyl blue (MB) and methylene orange (MO) onto MIL-100(Fe), different adsorption capability of MIL-100(Fe) to dyes were observed from their adsorption behavior curves. We found for the first time that MIL-100(Fe) can serve as an ideal SERS-active substrate for the capture and recognition of MB and MO but with different detection limits, 10^{-7} mol/L for MB and 10^{-5} mol/L for MO, respectively, indicating MIL-100(Fe) presents selective enhancement properties for these two organic dye molecules. In order to further increase the sensitivity of MIL-100(Fe) substrate for MO detection, the detection has been accomplished by depositing concentrated gold nanoparticle colloid onto the MIL-100(Fe) substrate, thus forming SERS “hot spots” which enable amplify the Raman signal of MO due to the electromagnetic enhancement (EM) effect. Density functional theory (DFT) was carried out to evaluate the binding position, molecular distance, binding energy and energy gap between dyes molecules and MIL-100(Fe). The energy gap between the MB and MIL-100(Fe) levels is 1.59 eV, close to the laser excitation energy ($E_L=1.58$ eV). This resonance suggests that the chemical enhancement (CE) mechanism may be operating, accounting for the high SERS activity of MIL-100(Fe) in MB detection. In addition, the adsorption energy between MB and MIL-100(Fe) is stronger than that of MO, this together with the CE accounts for the selective enhancing effect of MIL-100(Fe) on the two dye molecules.

MIL-100(Fe), methyl orange, methylene blue, surface-enhanced Raman scattering, charge transfer, adsorption capacity

doi: [10.1360/TB-2020-0637](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0637)