

金属有机框架材料在表面增强拉曼光谱中的应用研究进展

易荣楠¹ 吴燕^{*2,3} 王俊力³ 赵芳³ 陈锦杨^{*2,3}

¹(湖南警察学院刑事科学技术系,长沙 410138)

²(南华大学衡阳医学院,衡阳 421001) ³(长江师范学院化学化工学院,重庆 408100)

摘要 金属有机框架材料(MOFs)是一种由金属离子和有机配体通过配位化学原理自组装形成的具有周期性网格晶态的多孔结构材料,其独特的结构和性质使其成为具有广阔应用前景的材料。由于 MOFs 可极大地提高金属表面增强拉曼光谱(SERS)基底的目标富集和信号增强性能,因此,基于 MOFs 的 SERS 基底受到了广泛关注。同时,高效的 SERS 基底使 SERS 技术可实现高灵敏、高选择性、无损和快速检测。将 MOFs 应用于 SERS 技术,极大地促进了 SERS 技术的发展并拓宽了其应用范围。本文总结了 SERS 的发展、MOFs 基底的类别及其在 SERS 中的应用,提出了亟待解决的关键问题和挑战,并对其发展前景进行了展望。

关键词 金属有机框架材料; 表面增强拉曼光谱; 评述

拉曼散射是入射光通过介质时,入射光与样品中的分子发生相互作用,引起散射光频率发生改变的现象。传统拉曼光谱存在灵敏度低、信号弱、重现性差、易受荧光背景干扰等缺点,从而极大地限制了拉曼光谱的实际应用^[1]。1974年, Fleischmann 等^[2]发现吸附在粗糙的银电极表面的吡啶分子具有很强的拉曼信号,并将这种现象归因于粗糙电极表面增大而引起的表面吡啶分子吸附量增加,进而导致的拉曼信号增强。1977年, Van Duyue 等^[3]研究发现,粗糙电极上吸附的分子较光滑,并且分子的拉曼信号强度最高可增强 10^6 倍,这种增强不只是由简单的吸附分子增多引起,还与粗糙电极表面巨大的增强效应相关,将这种效应称为表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)效应。SERS 技术是一种超灵敏的分子光谱分析技术,不仅继承了传统拉曼光谱的优势(样品消耗少、响应快速、无损、非入侵式分子等),而且克服了拉曼光谱灵敏度低、信号弱、重现性差等缺点,是一种性能优异的分析技术,被广泛应用于生物医药^[4]、食品安全^[5]、环境分析^[6]、公共安全类毒物检测^[7]、生物分析以及疾病诊断^[8-9]等领域。

目前,对于 SERS 的增强机理没有统一的观点,普遍认可的是电磁场增强机理(Electromagnetic enhancement, EM)和化学增强机理(Chemical enhancement, CM)^[10-11], EM 和 CM 在 SERS 增强体系中是共存的,但是 EM 占主导作用。尽管 SERS 增强机制复杂且仍需探究,但是 SERS 技术已经广泛应用于多个领域。由于 SERS 性能强烈依赖 SERS 基底,探索和构建高效的 SERS 活性基底对于 SERS 技术在实际应用中至关重要。为了构建灵敏度高、重现性和稳定性好、增强因子(Enhancement factor, EF)高的 SERS 基底,还需解决以下的问题:(1)增强等离子表面与目标物间的亲和力;(2)特异性检测;(3)构造有序性的增强“热点”;(4)快速富集目标分子;(5)多元检测。因此,探索新材料并将其合理设计或合成高性能的 SERS 基底,能有效拓宽 SERS 技术的实际应用范围。

近年来, SERS 基底从单一金属材料^[12-13]到多组分复合材料^[14-15],经历了许多变化。将等离子体纳米颗粒(Plasma nanoparticles, PNP)与新材料(多功能材料^[16]、化学增强材料^[17]和固相微萃取材料^[18]等)相结合,构建高效的 SERS 基底,可有效提高 SERS 技术的实际应用能力。具有大的表面积、快速吸

2022-08-17 收稿; 2022-09-24 接受

国家自然科学基金项目(No. 21804011)、湖南省科技创新计划项目(No. 2021RC2085)、湖南警察学院高层次人才启动基金项目(No. 2021KYQD05)和湖南省自然科学基金(No. 2022JJ40364)项目资助。

* E-mail: wyan2018@163.com; chenjinyang@hnu.edu.cn

附和富集的能力以及化学增强效应的新材料,可实现高效的 SERS 增强和高灵敏检测^[17]。

金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是一种由金属离子和有机配体通过配位化学原理自组装形成的具有周期性网格晶态的多孔结构材料。MOFs具有高比表面积、易改性、有序的孔隙率、高的热稳定性和结构的可调性,这些特性使 MOFs被广泛应用于催化^[19]、生物传感^[20]、药物输送和生物医药^[21]等领域。基于 MOFs 的 SERS 基底可解决当前 SERS 技术中存在的部分问题:(1)MOFs 可预富集目标物;(2)MOFs 自身以及 MOFs 和等离子体的协同效应增强了 SERS 强度;(3)MOFs 可选择性吸附目标分子;(4)MOFs 可提高稳定性;(5)一些 MOFs 有化学增强效应。

研究者已认识到 MOFs 在 MOF-SERS 体系中的重要作用^[22]。最近,一些文献综述了近年来 SERS 的研究进展,但尚未见详细阐述 MOFs 在 SERS 技术中的结构、性质及其所起作用的评述的报道。鉴于 MOFs 基底在 SERS 研究中的独特性,本文着重讨论了近 5 年来 MOFs 基底在 SERS 研究和应用中的进展以及其面临的挑战和机遇。MOFs 在 SERS 中的应用研究总结如图 1 所示。

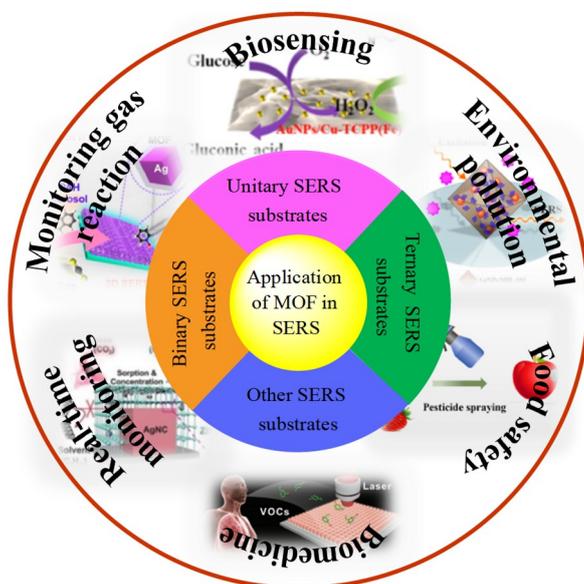


图1 金属有机框架材料(MOFs)在表面增强拉曼光谱(SERS)中的应用研究示意图

Fig. 1 Schematic diagram of application of metal-organic frameworks (MOFs) in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)

1 基于MOFs的SERS基底的发展

目前,基于 MOFs 的 SERS 基底主要分为 3 类:一元 MOF SERS 基底、二元 MOF SERS 基底和三元 MOF SERS 基底。下面将具体介绍这 3 种基底的特点和性能。

1.1 一元MOF SERS基底

一元 MOFs 的 SERS 基底主要包括 MIL-100、MIL-101、ZIF-67、Co-TCPP MOFs、Co-MOF-74 和 UiO-67 等。2013 年, Yu 等^[23]首次报道在没有任何金属胶体或增强剂的辅助下,可观察到吸附在 MOFs 中的甲基橙(MO)的 SERS 信号;如果通过高温和 O_2 等离子体处理,完全去除 MOFs 中的有机连接物后依然可保持活性,这表明 SERS 活性位点位于 MOFs 的金属氧化物簇中。吸附在 MIL-100 和 MIL-101 的 MO 的 SERS 效应与方位有关,这是由于 MOFs 中的金属氧化物簇与吸附的 MO 间的电荷转移(Charge transfer, CT)作用(图 2A 和 2B)。通过高温和 O_2 等离子体处理完全去除 MOFs 中的有机连接基团,结果表明,得到的金属氧化物也具有 MO 的 SERS 活性,即 SERS 活性中心位于金属氧化物团簇上(图 2C 和 2D)。此外,该研究组通过紫外-可见吸收光谱和密度泛函理论进一步验证了 CM,并首次揭示了分子与 MOFs 基底间的 CT 和 CM。

此外, Sun 等^[22]证明 MOFs 可作为一种具有分子选择性的 SERS 基底,并且无需任何特殊的预处理。

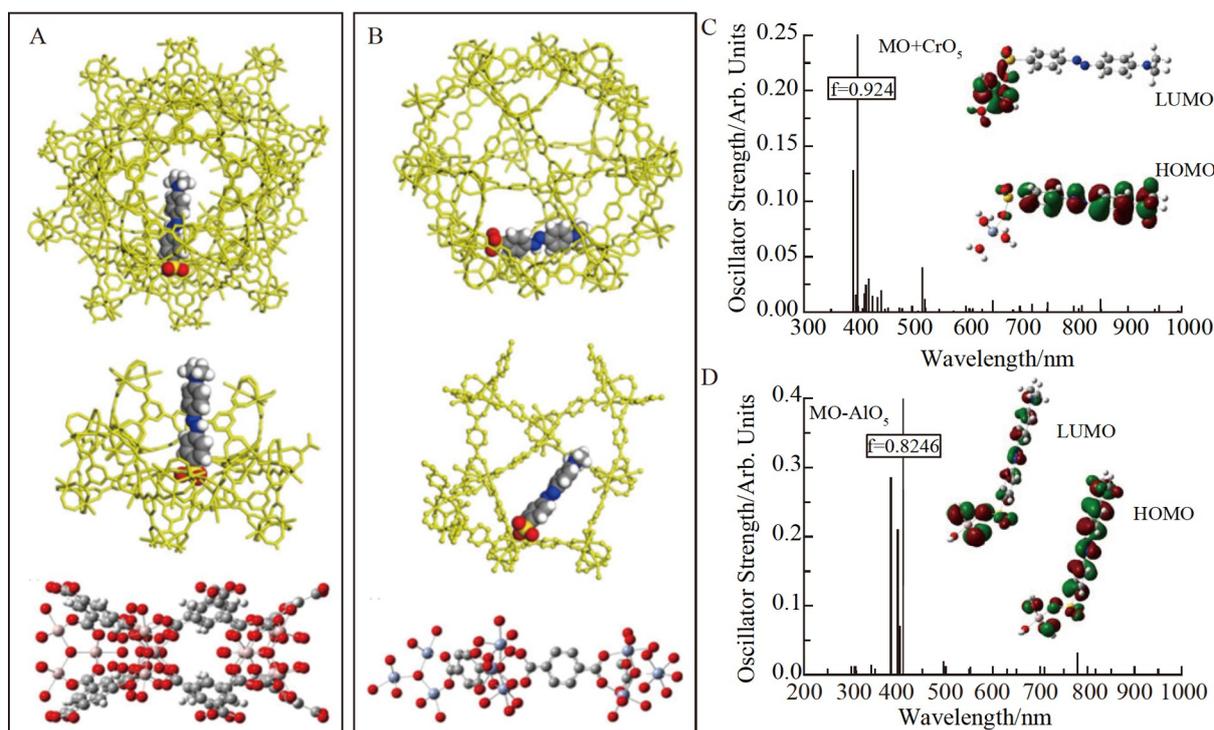


图2 MOFs的化学增强机理^[23]: (A) MO与MIL-100体系的密度泛函理论计算; (B) MO与MIL-101体系的密度泛函理论计算; 钼金属氧化物簇合物(C)Mo-CrO₅和(D)Mo-AlO₃的HOMO和LUMOs

Fig. 2 Chemical enhancement based on MOFs^[23]: (A) MO + MIL-100 system and (B) MO + MIL-101 system from density functional theory calculation. Calculated optical absorption spectra of MO-metal oxide cluster complexes (C) MO-CrO₅ and (D) MO-AlO₃

MOFs作为SERS基底的分子选择性得益于其优异的可裁剪性。通过孔结构优化和表面修饰,基于MOFs的SERS基底的EF高达 10^6 ,检出限(Limit of detection, LOD)低至 10^{-8} mol/L,这与贵金属的EF相当。

Sen Bishwas等^[24]报道了一种在实验环境条件下吸附在MOFs上的气相爆炸分子的高灵敏度、高选择性、快速和可逆的SERS检测方法。多孔MOFs的高比表面积增加了对各种硝基分析物的吸附。此外,由于衔接物中存在路易斯碱性吡啶基位点,分析物可通过其酸性质子建立静电相互作用,实现选择性检测。

显然,MOFs单独作为SERS基底为研究SERS的CM提供了依据。然而,MOFs对SERS增强贡献尚未得到详细的研究和解释,这些问题还需要深入研究。此外,目前仅发现几种MOFs具有SERS增强效用。因此,有必要探索更多具有SERS增强的MOFs。

1.2 二元MOF SERS基底

二元MOF SERS基底通常是将PNPs与MOFs结合构建PNPs-MOFs体系,并作为SERS基底。与未修饰的MOFs相比,PNPs-MOFs复合材料具有更大的SERS增强效应。PNPs-MOFs复合物作为SERS基底具有很多优势:(1)MOFs不仅可使纳米粒子稳定,而且可预富集目标分子,以靠近金属表面;(2)MOFs均匀的骨框架可用于目标物尺寸选择,裸露的活性位点可特异性检测;(3)PNPs可产生EM增强效应,而一些MOFs也可通过CM促进SERS增强。因此,合理构建基于PNPs-MOFs的基底在SERS检测中具有广阔的应用前景。基于PNPs-MOFs的基底主要分为三大类:PNPs包覆于MOFs的SERS基底、PNPs嵌入MOFs中的SERS基底和PNPs锚定/修饰于MOFs表面的SERS基底。

1.2.1 PNP_s包覆于MOFs的SERS基底

PNPs包覆于MOFs的SERS基底一般是将MOFs晶体成核于预合成的PNPs表面,这种方法大多可得到核壳结构的PNPs-MOFs SERS基底。此类基底具有以下优点:(1)通过将MOFs壳包覆于PNPs内核,可极大限制纳米核的迁移和团聚,以提高基底的稳定性;(2)MOFs的厚度和PNPs的形貌和大小可

很好地控制；(3) MOFs 的比表面积大、孔隙率高和反应位点密度大。因此, PNP 包覆于 MOFs 的 SERS 基底成为一种高效的 SERS 基底, 可实现高灵敏、可重复和高选择性的 SERS 检测。

制备 PNP 包覆于 MOFs 的 SERS 基底通常采用“种子生长法”。例如, Au@MIL-101^[25-26]、GSPs@ZIF-8^[27] (图 3A)、Ag@ZIF-8^[28-30]、Au@MIL-100^[31] (图 3B)、AuNSs@ZIF-8^[32]、AuNR@Zr-MOFs^[33] 和 Au@Cu₃(BTC)₂^[34] (图 3C), 这些 PNP@MOFs SERS 基底已成功应用于 SERS 检测。“种子生长法”具有稳定性好、易于合成和毒性低等优点。除此之外, Sugikawa 等^[35]通过改进的母液法, 以金纳米棒 (AuNRs) 为种子, 制备了 AuNR@MOF-5, 该复合材料表现出良好的稳定性和重现性。Lu 等^[36]报道了一种可控的封装策略, 使不同大小、形状和组成的表面活性剂包覆的纳米结构可被沸石咪唑盐框架 (ZIF-8) 包覆, 被包覆的纳米颗粒可很好地分散并完全包覆在 ZIF-8 框架内。Osterrieth 等^[37]报道了一种硫化聚(乙二醇)封端的室温框架组装法得到 AuNRs@Zr-MOFs 核壳结构, 产率超过 99%。Xin 等^[38]采用原位化学还原法, 制备了由包封在 ZIF-8 MOFs 中的 CsPbBr₃ 的无机钙钛矿量子点 (QD) 构成的复合材料作为 SERS 基底。

除了“种子生长法”, 还可采取一步合成法合成 PNP 包覆于 MOFs 的 SERS 基底^[39-41]。He 等^[39]将制备 Au 和 MOFs 的前体在有机溶剂中直接混合, 一步法制备了 Au@MOFs-5 核壳纳米复合材料 (图 3D)。Ling 等^[41]开发了一种基于 ZIF 包覆 Ag 纳米立方体阵列的等离子体鼻, 用于识别超痕量挥发性有机化合物 (VOCs)。结果表明, 原始 ZIF 膜的厚度直接影响 z-深度中的分子预富集, 并且紧凑的 Ag 纳米立方体阵列产生的大量的等离子体耦合可将 SERS 信号放大 5 倍。

虽然 PNP@MOFs 的 SERS 基底有诸多优点, 然而在构建 PNP@MOFs 时仍然存在一些问题。例如, 探索表面稳定剂或修饰剂通过修饰实现降低 PNP 的表面活化能具有一定的难度; 难以合理设计具有“热点”均一和增强效率高的 PNP 核以及易于控制合成和稳定的 MOFs 壳。因此, 在未来的研究中应该针对这些问题, 探索性能更加优越的 PNP@MOFs 基底。

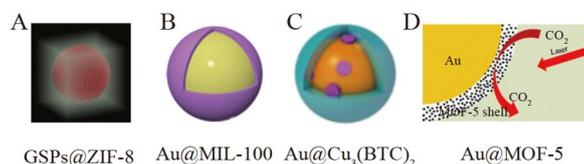


图3 典型的等离子体纳米材料(PNPs)包覆于 MOF 的 SERS 基底: (A) GSPs@ZIF-8^[27]; (B) Au@MIL-100^[31]; (C) Au@Cu₃(BTC)₂^[34]; (D) Au@MOF-5^[39]

Fig.3 Several typical plasma nanoparticles (PNPs) encapsulated in MOF-based SERS substrates: (A) GSPs@ZIF-8^[27]; (B) Au@MIL-100^[31]; (C) Au@Cu₃(BTC)₂^[34] and (D) Au@MOF-5^[39]

1.2.2 PNP 嵌入 MOFs 中的 SERS 基底

PNP 嵌入 MOFs 复合材料通常采用将吸附在预合成的 MOFs 上的金属离子还原成 PNP 的方法制备^[42-43]。这种方法简单、高效, 可采用小尺寸的 PNP 作为种子生长大尺寸的 PNP, 并且 PNP 客体可限制于 MOFs 主体内, 因而可极大地限制 PNP 的迁移和团聚, 提高了基底的稳定性。Zhu 等^[42]将双溶剂法与液相浓度控制还原法相结合, 首次成功地将 AuNi 合金纳米颗粒固定于 MIL-101 上, 并进行了尺寸和位置控制。Xuan 等^[43]通过溶剂热法制备了用六磷酸肌醇 (IP₆) 修饰的 MIL-101 (Fe), 并借力于 IP₆ 的帮助, 通过原位还原法将 Ag⁺ 和 Au³⁺ 还原, 形成的 Ag-Au-IP₆-MIL-101 (Fe) 作为 SERS 基底。

Hu 等^[44]采用溶液浸渍法将 AuNPs 原位生长于 MIL-101 宿主基质上, 形成的 AuNPs@MIL-101 (Fe) 复合物作为 SERS 基底。Hu^[26] 和 Liu^[45] 等采用溶液浸渍法制备的 AuNPs@MIL-101 作为 SERS 基底, MIL-101 不仅使 AuNPs 更加稳定, 而且具有富集效应。此外, 研究者还合成了其它的 PNP 嵌入 MOFs 基底, 包括 AuNPs@MOFs^[46]、GNPs@MIL-53^[47]、Ag@ZIF^[48]、Au@MOFs_{Nd}^[49]、AuNP@AE-MIL-101 (Cr)^[50] 和 AuNPs@MIL-101 (Cr)^[51] 等。

这种 PNP 嵌入式的 SERS 基底合成方法简单, MOFs 的原有结构不易被破坏, 并且结合了 PNP 与 MOFs 两者的优点。然而, 这种 SERS 基底仍然面临一些问题, 例如, 将 PNP 嵌入 MOFs 中, 可能导致

MOFs 的空隙堵塞,使 PNP 不易控制而易聚集; MOFs 内部的 PNP 大小、数量和分布难以控制,从而影响 SERS 增强“热点”的均一性和强度。

1.2.3 PNP 锚定/修饰于 MOFs 表面的 SERS 基底

PNP 锚定/修饰于 MOFs 表面的 SERS 基底,通常采用组装法将 PNP 原位生长或组装至预官能团化的 MOFs 表面。相比于 PNP 包覆于 MOF 中和 PNP 嵌入 MOFs 中的 SERS 基底,PNP 锚定/修饰于 MOFs 表面的 SERS 基底表现出更强的 SERS 增强效果,这是因为信号分子可在 PNP 与 MOFs 之间直接实现信号增强,并且在 PNP 之间的交叉处产生大量的“热点”。

2015 年, Jiang 等^[52]首次通过原位合成法在 MIL-101(Fe) 表面生长 AgNPs, 所得的 AgNPs/MIL-101(Fe) 作为 SERS 活性基底, 结合了高密度 AgNP 之间的大量拉曼“热点”和 MOFs 的优异吸附性能, 实现了高灵敏 SERS 检测。本研究组参照该方法合成的 AgNPs@MIL-101(Fe) 作为过氧化物模拟酶和 SERS 基底, 实现了血液中胆固醇的高灵敏检测^[53]。Zhao 等^[54]将 Au-NRs 和 Fe-MOFs 组装形成 Au-NRs/Fe-MOFs 杂交物, 用于光增强过氧化物模拟酶催化和 SERS 检测。此外, 研究者还合成了其它 PNP 锚定/修饰于 MOFs 表面的 SERS 基底, 包括 AuNPs/Cu-TCPP^[55]、AgNPs@MOFs 螺旋结构^[56]、AuNPs@MB@HP-UiO-66-NH₂^[57]、TM-Ag@NU-901^[58]、S-MOFs@Au^[59]、AuNPs@MOFs^[60-61]和 Ag@MIL-101(Cr)^[62]等。

尽管对于 PNP 修饰 MOFs 的 SERS 基底得到快速发展, 但仍然面临一些挑战: (1) 如何制备尺寸和形貌可控的 PNP, 进而以获得均一、稳定的“热点”; (2) PNP-MOFs 的稳定性仍需要提高; (3) MOFs 经过修饰后, 其结构不被破坏。

1.3 三元 MOFs SERS 基底

尽管基于二元 PNP@MOFs 的复合材料在 SERS 应用中具有优势, 但仍存在许多问题, 主要包括: (1) 为了增强 SERS 信号, MOFs 上通常修饰大量的 PNP, 这可能导致 MOFs 空隙堵塞, 使 PNP 容易聚集, 从而降低 Raman 信号的重现性和稳定性; (2) PNP 在 MOFs 中或 MOFs 上的分布不均匀, 容易引入干扰分子, 导致灵敏度低; (3) MOFs 框架和 PNP 之间的亲和力差。因此, 开发具有高灵敏度、重现性和稳定性好的 MOFs 基底对于提高 SERS 的性能至关重要。

近年来, 研究者开发了多种三元 MOFs 基 SERS 基底用于 SERS 研究, 包括 Au/Fe₃O₄/MIL-100(Cr)^[15]、AuNPs@Zn-MOFs@AAO^[20]、Ag-Au-IP₆-Mil-101(Fe)^[43]、Fe₃O₄@Au@MIL-100(Fe)^[63]、Au-Ag@ZIF-67-CO^[64]、GNRs-QDs@NU-901^[65]、Ag@Ni-MOFs-1^[66]、Au@Ag@ZIF-8^[67-70]、FP/Ag/ZIF-8^[71]、MNP@Au@MIL-100(Fe)^[72]、Ag@UIO-66(NH₂)/PDA^[73]、Ag@Carbon@MOFs^[74]和 PS/Au/ZIF-8^[75]等。三元 MOFs SERS 基底的合成方法主要有溶剂热合成法与种子生长法相结合、溶剂热合成法、种子生长法与自组装法相结合、银镜反应与浸渍法相结合、种子生长法与层层自组装法相结合等。三元或多元 MOFs 基底是未来 SERS 基底发展的一种趋势, 其集成一体的每个组件之间可产生协同效用, 从而产生更多的“热点”以增大 SERS 信号。如图 4 所示, 为了克服目前大部分 MOFs 基 SERS 基底水溶液稳定性和亲水性差等缺点, Sun 等^[76]基于 UiO 系列的 MOFs 易于引入不同类型的官能团, 将其直接作为配体的中心, 制备 Fe₃O₄@UiO-66-NH₂@Au, 并将其作为 SERS 基底。Huang 等^[77]制备了一种多功能 AgNPs@ZIF-67/g-C₃N₄ 固相萃取膜, 并作为 SERS 基底。

具有合理设计和高效 SERS 性能的多功能 MOFs 基 SERS 基底可简化 SERS 检测过程, 并实现多元检测。然而, 构建三元或多元的 MOFs 基 SERS 基底仍然存在一些未解决的问题, 主要包括设计的合理性、稳定性、功能性的选择和合成费时、方案复杂等。因此, 在未来的研究中需要以解决上述问题为导

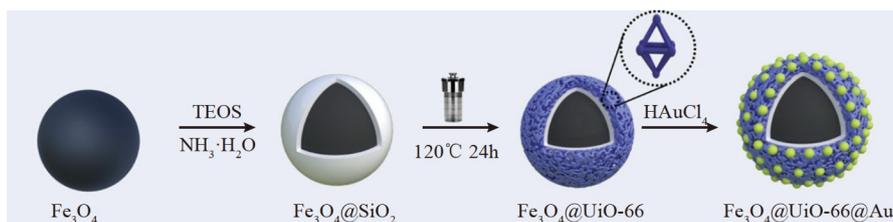


图4 Fe₃O₄@UiO-66-NH₂@Au SERS 基底的制备示意图^[76]

Fig.4 Schematic diagram of preparation of Fe₃O₄@UiO-66-NH₂@Au SERS substrate^[76]

向,开发出性能更优异的三元或多元 MOFs 基底,拓宽其在 SERS 领域中的应用。

1.4 其它 MOFs SERS 基底

除了以上的 MOFs 基底,研究者还开发了其它的 MOFs 基底。例如, Wang 等^[78]在柔性碳布上原位生长 MOFs,并利用碳布的导电性电沉积花状的 AgNPs,进而开发具有自清洁能力、高性能和可重复使用的 SERS 基底。另外,其它的 MOFs 基底包括 HKUST-1(Cu)@AgNP^[79]、ZIF-8/Au-Ag/Si-NPA^[80]和 Ag/ZIF-67/Ag-TiO₂/Cu^[81]等,被用于高灵敏和高选择性 SERS 检测。

2 MOFs 基底在 SERS 中的应用

结合 MOFs 与 SERS 技术两者独特的优势,MOFs 基底在 SERS 检测中得到了广泛应用,包括食品安全、环境污染、生物传感、生物医学、实时监测和监测气体反应等。

2.1 食品安全

对食品中污染物的快速、高灵敏和现场实时检测对于保障食品安全尤为重要。基于 MOFs 的 SERS 基底被成功应用于食品安全检测,主要包括农药残留、食品添加剂和兽药残留等。

Cai 等^[25]采用层层自组装法合成 Au@MIL-101 核壳结构的 SERS 基底,实现了对粉丝中乌洛托品的高灵敏检测,检出限为 10⁻⁹ mol/L。Wang 等^[78]受到超疏水鱼鳞和荷叶的启发,开发了一种自清洁碳布,作为成本低廉、重现性好的柔性 SERS 基底检测软饮料中非法偶氮染料。该方法对软饮料中的刚果红(CR)、金黄色素(CYD)和酸性橙 II(AO II)的检出限分别为 0.013、0.017 和 0.0067 μmol/L。除此之外,基于 MOFs 的 SERS 基底已经成功用于食品中硫代甲酰二硫代仿和三聚氰胺^[28]、甲基对硫磷和西维因^[29]、果汁中噻菌灵^[43, 76]、杀虫剂草甘膦^[49]、虾中 MG^[72]、葡萄酒中 SO₂^[58]、有机农药福美双^[71]和食品中柠檬黄、氯霉素、吡虫啉以及结晶紫^[59]等的检测。

2.2 环境污染

近年来,由于社会的快速发展而导致环境污染事件频繁发生,对人类健康和生态环境造成了严重的危害。目前,研究者致力于开发多种用于环境污染检测的 MOFs 基底,特别是有机污染物,例如,多环芳烃(PAHs)和 AAs^[51, 79]、农药残留^[68, 80]、有机污染物^[44, 74]、药物污染物^[31, 70]、有机染料^[73, 81]和 VOCs^[82]等。

Guselnikova 等^[83]提出了表面等离子体激元支撑的金光栅表面与 MOFs-5 功能化的 SERS 基底,用于高灵敏、高选择性和可重复检测对氧磷和杀螟松,检出限低至 10⁻¹² mol/L。Lai 等^[84]报道了一种基于 MOFs 的 SERS 方法检测 MG,利用层层自组装技术制备了一种高密度的 AuNPs 均匀分布在磁性核和 MIL-100(Fe)壳之间的基底(Fe₃O₄-Au@MIL-100(Fe)),用于高灵敏和可再现性检测水样中 MG 与福勒姆,检出限分别为 4.4 和 15 nmol/L。

SERS 在小截面气体化学品的实际应用仍处于早期阶段, Lafuente 等^[82]报道了一种具有集成拉曼内标的等离子体吸附剂薄膜 SERS 平台,以 Au@Ag@ZIF-8 核壳结构作为 SERS 基底,实现了对大气环境中甲基膦酸二甲酯和 2-氯乙基硫醚的高灵敏检测,检出限分别为 0.2 和 76 ppbV。Yang 等^[85]报道了一种阵列辅助 SERS 微流控芯片,用于高灵敏度和高分辨率多路气体检测,检出限为 1 ppb。

2.3 生物传感

近年来,随着纳米技术的快速发展,SERS 在生物传感领域中也得到了广泛的应用和研究。MOFs 基底在生物传感中的应用受到广泛的关注。MOFs 基 SERS 基底在生物传感中的应用主要包括氨基酸和糖类、酶和蛋白质、生物标志物、药物和染料等的检测。

2.3.1 氨基酸和糖类的检测

氨基酸和糖类的含量作为人体生命健康的一项重要指标,人体中非正常的氨基酸和糖类的含量会导致某些疾病的发生。因此,发展高灵敏、高选择性、快速检测氨基酸和糖类的含量对于人体健康评估具有重要的意义。

Hu 等^[26]合成了 AuNPs@MIL-101 纳米复合物,作为过氧化物模拟酶和 SERS 基底,实现了葡萄糖和乳糖的体外检测。此外,他们还进一步探索了该纳米酶用于监测与缺血性卒中相关的活体大脑中葡萄糖和乳酸的变化。如图 5 所示, Hu 等^[55]设计了 AuNPs/Cu-TCPP(Fe)作为高效的 SERS 活性基底,用于检测

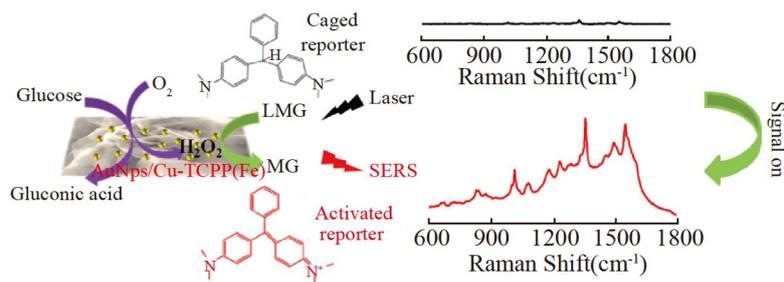


图5 用于葡萄糖 SERS 检测的无酶串联反应策略的示意图^[55]

Fig.5 Schematic illustration of enzyme-free tandem reaction strategy for SERS detection of glucose^[55]

唾液中葡萄糖的含量,检出限低至 0.16 mmol/L。Yang 等^[66]设计合成了叠层六角棱镜 Ag@Ni-MOFs-1 作为功能化 SERS 平台,不仅可在生理 pH 值下成功催化原位合成多巴胺醌,而且可高灵敏和高特异性检测小鼠脑微透析液中的胱氨酸。

2.3.2 酶和蛋白质的检测

酶和蛋白质是构成生物体生命的基础物质之一,因此对于生物体中酶和蛋白质的高灵敏检测显得尤为重要。SERS 技术由于其独特的优势,基于 MOFs 的 SERS 基底也被应用于酶和蛋白质的检测。Feng 等^[50]合成了 AuNP/AE-MIL-101(Cr)作为 SERS 基底,构建 SERS-酶联免疫分析(ELISA)策略用于人血清中羧酸酯酶 1 的检测。与传统的 ELISA 比色法相比,SERS-ELISA 传感方法不仅具有灵敏度高、稳定性好、适用性强和交叉反应性低的优点,而且所获得的检测结果与 ELISA 比色法相当。Das 等^[60]以 MOFs-AuNPs 复合物为 SERS 活性基底用于定量检测人血清中的转铁蛋白,检出限为 0.51 $\mu\text{mol/L}$ 。该方法为快速和灵敏诊断人血清中铁缺乏症提供了新的思路。最近,Zhao 等^[86]构建了一种基于金纳米星修饰 CoFe₂ 的 SERS 生物传感器用于检测烟酰胺腺嘌呤二核苷酸,检出限为 28 pmol/L。

2.3.3 生物标志物的检测

生物标志物是目前临床上用于疾病的早期诊断、分类和预后评价的重要指标,生物标志物具有重要的临床作用。但是,由于生物标志物在体液中含量低、背景干扰大、基质复杂,导致其检测困难。目前,结合 MOFs 和 SERS 技术的优势,基于 MOFs 的 SERS 传感器已经广泛用于生物标志物的检测。He 等^[87]构建了基于 MOFs 结合铁酸钴磁性纳米离子作为高效的 SERS 传感平台用于超灵敏检测 N 端前脑利钠肽,检出限为 0.75 fg/mL。Wang 等^[47]合成了 GNPs@MIL-53 复合纳米材料为 SERS 基底,开发了一种智能双响应的 SERS 传感器用于同时检测葡萄糖和咖啡因,检出限分别为 3×10^{-8} mol/L 和 1.2×10^{-11} mol/L。高选择性、高准确性和高灵敏度使该传感平台适合慢性病相关代谢生物标志物的床边体外诊断。

2.3.4 药物的检测

Jiang 等^[52]制备了 AgNPs/MIL-101(Fe)复合物作为高效的 SERS 基底,并用于多巴胺的超灵敏检测,检出限为 0.32 pmol/L。Cao 等^[46]合成一系列的 AuNPs/MOFs 复合物,构建的 SERS 传感器用于检测吡虫脒,3 种不同类型的 AuNP/MOFs(MOFs-199、Uio-66 和 Uio-67)SERS 基底对吡虫脒检测的检出限分别为 0.02、0.009 和 0.02 $\mu\text{mol/L}$ 。Wu 等^[88]开发了一种基于刺激响应 DNA 功能化 MOFs 的比率型 SERS 生物传感器,该传感器对三磷酸腺苷(ATP)的线性检测范围为 1~200 nmol/L,检出限为 0.4 nmol/L。此外,MOFs 基底还可用于其它药物的检测,包括抗生素硝基咪唑^[62]、四环素^[57]和河豚毒素^[45]等。

2.3.5 染料的检测

随着全球工业的高速发展,每天都会产生大量的染料废水,这些染料废水排入水体后,一旦被人类饮用或者接触,可能导致癌症等重大疾病。因此,开发高灵敏的染料分子检测方法刻不容缓。Zhao 等^[54]合成了 AuNRs/Fe-MOFs 杂交物,该物质具有光增强类过氧化物酶催化和 SERS 活性,可实现有机染料的降解和检测。该复合物引起 Raman 信号的化学和电磁增强,在检测有毒化学品和生物分子方面显示出巨大潜力。Kamal 等^[89]用简单的 MOFs 模板法合成 Ag 富集 MOFs 衍生的 CuFe₂O₄(Ag-CFO)复合材料,用于罗丹明 6G 染料的检测,检出限低至 10^{-14} mol/L,表明 Ag-CFO 微管 SERS 基底作为一种可重复使用的

材料在生物传感中具有巨大的潜力。Cong 等^[90]制备 MOFs 驱动的 AuNRs/LDH 作为 SERS 基底,实现了对罗丹明 6G 的高灵敏检测,检出限低至 10^{-9} mol/L。

2.3.6 用于其它物质的分析检测

除此之外,MOFs 基底还被用于其它物质的分析检测,包括细菌^[91]、DNA^[92]、手性识别^[56]和有机分子^[33, 41, 53, 75, 93]等的检测。

2.4 生物医学

SERS 技术是一种痕量检测技术,甚至可达到单分子水平。通过检测作为生物标志物的 VOCs,其在无创识别肺部恶性肿瘤方面的潜在应用将是早期癌症诊断的一个突破。Qiao 等^[27]合成 GSPs@ZIF-8 核壳结构,将对氨基苯硫酚修饰的 GSPs@ZIF-8 在硅片上铺展形成均匀的薄膜,作为 SERS 基底并将其放置于含有不同浓度梯度的醛类分子气氛中进行待测分子吸附和捕获,并用于气态醛的 SERS 检测,检出限为 10 ppb (图 6)。Chen 等^[94]制备了 Au@ZIF-8 核壳纳米颗粒作为 SERS 基底,用于高灵敏检测 VOCs。另外,用实时 SERS 技术可观察到甲苯气体的吸附和解吸过程,表明该基底在多种气体检测中具有很好的应用前景。除此之外,MOFs 基底在生物医学中的应用还包括对电刺激磷脂酰丝氨酸在细胞膜上的动态外化的检测^[61]、肺癌标志物挥发性苯甲醛的检测^[65]、混合细胞培养中的 EGFR 和 CD44 生物标志物的检测^[67]、协同化学光热疗^[34]、细胞内 H_2O_2 检测^[95]和肿瘤细胞内的 SERS 成像探针和药物载体^[69]等。

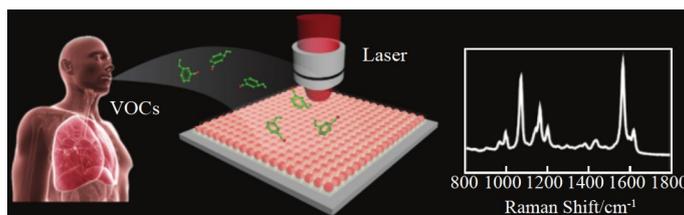


图6 SERS 技术用于检测挥发性有机物(VOCs)^[27]示意图

Fig.6 Schematic of SERS technology for detection of volatile organic compounds (VOCs)^[27]

2.5 实时监测

由于 MOFs 独特的结构和优异的催化性能,基于 MOFs 的 SERS 基底可实现快速、实时和现场监测。Ma 等^[63]制备 $Fe_3O_4@Au@MIL-101(Fe)$ 磁性复合材料作为纳米催化剂兼 SERS 基底,用于实时监测光诱导增强催化氧化反应。SERS 技术目前仅限于检测纯固体和液体,并不广泛适用于空气中的分散分子的检测,为了解决该问题,Phan-Quang 等^[96]通过集成远程光学系统和 3D 分析物吸附金属,实现了对大气和空气传播物种的实时、远程和多重 SERS 检测。Zhang 等^[40]合成 Au@MOFs-74 纳米颗粒用于实时监测 785 nm 激光照射下表面等离子体诱导 4-硝基硫代苯酚光催化还原为 4-硫代氨基苯酚,这将拓宽 SERS 技术的应用范围。

气液反应是日常生活的基础,但其反应效率很低。为了解决这个问题,Sim 等^[48]开发了一种在大气环境条件下驱动苯胺和二氧化碳之间的惰性气-液反应的方法,并通过选择性地将这些两相分子集中在催化剂的金属固体@MOFs 纳米空腔中实现其原位反应监测,该体系通过局部富集不混溶反应物进行反应监测,解决了气液反应监测长期存在的瓶颈。

2.6 监测气体反应

涉及光合作用、固氮和血液中气体交换等气体的多相反应在日常生活中非常重要。然而,在大气环境/低压条件下,低气体浓度、低溶解度和相对低的密度阻碍了分子之间的有效碰撞,反应效率低,监测困难^[97]。由于 MOFs 和分析物之间相对非特异性的相互作用,气体分子可富集并保留在金属纳米结构附近,因此,基于 MOFs 的 SERS 基底被用于有效监测气体反应。Lee 等^[30]报道了一种实时 SERS 技术,在 0.987 atm 和 298 K 的环境条件下,用于监测 Ag@ZIF-8 基底表面 CO_2 分子的变化。这种凝聚相使表面覆盖率增加了 18 倍以上,并且在封闭的固体表面上即使没有化学键的形成, CO_2 分子也显著地实现了从线

性到弯曲的转变,表明在固体处形成的空腔 MOFs 可在纳米颗粒@MOFs 基底的界面处的高压微环境中形成。随后,该研究组又设计了 NP 和 MOFs 之间的界面,以激活惰性 CO₂ 羧化反应并在分子水平上原位监测其非常规区域选择性。采用 Kolbe-Schmitt 反应作为模型,利用 NP@MOFs 界面创建伪高压 CO₂ 微环境,驱动其在环境条件下 C-H 的直接羧化^[98]。

表 1 列出了具有代表性的 MOFs 基底在 SERS 中的应用,主要包括分类、合成方法、优点、缺点、检测的目标物以及检出限。

表 1 具有代表性的 MOF 基底在 SERS 中的应用

Table 1 Summary of representative MOF-based substrates for SERS application

类型 Type	基底 Substrate	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	目标物 Target	检出限 LOD	参考文献 Ref.
一元 MOF Unitary MOF	MIL-100 (Al)	结构多样性、有利于机理研究 Structural diversity, conducive to mechanism research	种类有限 Limited variety	MO	—	[23]
	MIL-100 (Cr)			MO	—	[23]
	ZIF-67			R6G	10 ⁻⁸ mol/L	[22]
	UiO-67			三硝基苯酚 Trinitrophenol	—	[24]
PNPs 包覆于 MOF PNPs encapsulated in MOF	Au/MOF-74	PNPs 核的粒径与大小、MOF 壳的厚度易于控制、稳定性好 The particle size of PNPs and the thickness of MOF shell are easy to control and have good stability	SER 增强效果不好 Poor SERS enhancement effect	4-硝基硫酚 4-Nitrothiophenol	69 nmol/L	[40]
	Au@MIL-101			乌洛托品 Methenamine	10 ⁻¹⁰ mol/L	[25]
	GSP@ZIF-8			气态醛 Gaseous aldehyde	10 ppb	[27]
	Ag@ZIF-8			结晶紫 Crystal violet	10 ⁻⁸ mol/L	[28]
	Au nanorod@Zr-MOF			4-巯基联苯腈 4-Mercaptobenzonitrile	2×10 ⁻¹⁰ mol/L	[33]
PNPs 嵌入 MOF 中 PNPs embedded in MOF	AuNP/MOF	简单、SERS 增强效果好、MOF 的内部结构不易被破坏 Simple, good SERS enhancement effect, and the internal structure of MOF is not easy to be destroyed	MOF 中的 PNPs 的位置和分布不易控制 The location and distribution of PNPs in MOF are not easy to control	啞虫脒 Acetamidiprid	0.009 μmol/L	[46]
	AuNPs@MIL-101			河豚毒素 Tetrodotoxin	8 pg/mL	[45]
	AuNP/AE-MIL-101 (Cr)			人羧酸酯酶 1 Human carboxylesterase 1		[50]
PNPs 锚定/修饰于 MOF 表面 PNPs anchored/modified on MOF	Ag@MIL-101 (Cr)	容易合成、SERS 增强效果好 Easy to synthesize, good SERS enhancement effect	MOF 的结构容易被破坏、稳定性差、PNP 分布不均匀 The structure of MOF is easy to be destroyed, with poor stability and uneven PNP distribution	4-ATP	10 ⁻¹¹ mol/L	[62]

续表1 (Continued to Table 1)

类型 Type	基底 Substrate	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	目标物 Target	检出限 LOD	参考文献 Ref.
	AgNPs/ MIL-101(Fe)			多巴胺 Dopamine	0.32 pmol/L	[52]
三元 MOF Ternary MOF	Fe ₃ O ₄ @Au@MIL-100 (Fe)	SERS 增强效果好、稳定性好、MOF 的结构不易被破坏 Good SERS enhancement effect and stability, and the structure of MOF is not easy to be destroyed	合成步骤复杂、耗时 Complex and time-consuming synthesis steps	H ₂ O ₂	10 ⁻⁹ mol/L	[63]
	MNP@Au@MIL-100 (Fe)			孔雀石绿 Malachite green	1.32×10 ⁻¹⁰ mol/L	[72]

3 结论与展望

由于具有比表面积高、易改性、孔隙率有序、热稳定性高和结构可调等独特的优势, MOFs 在 SERS 中得到了广泛的应用。基于 MOFs 的 SERS 基底对于促进 SERS 的发展和拓宽 SERS 技术的应用范围起到了重要作用。

尽管 MOFs 在 SERS 中应用广泛,但是仍然面临一些挑战,主要表现在以下 6 个方面: (1)目前,基于 MOFs 的 SERS 基底的增强机理仍未进行深入研究; (2)设计合成易于制备、稳定性和重现性好、EF 高的 MOFs-SERS 基底仍然需要大量工作; (3)可实现高选择性识别目标分子的新型 MOFs 材料仍然需要进一步探究; (4)大规模制备大面积、单一形式的 MOFs 基 SERS 基底也是一种挑战; (5)在生物分析中,仍然难以破译单个分子指纹; (6)对于复杂体系中的分析检测, MOFs 基底的抗干扰能力仍然需要提高。这些挑战和问题应该得到解决,以满足 SERS 实际应用的需求。

虽然面临诸多困难和挑战,但是基于 MOFs 的基底相比于传统的 SERS 基底具有独特的优越性,而且 MOFs 为高效的 SERS 检测奠定了基础,特别是对于气体和有机挥发物质的检测。因此, MOFs 已经在 SERS 中显示出良好的应用前景。未来, MOFs 基底在 SERS 中的应用可在以下方面开展研究: (1)利用 MOFs 的孔结构来固定特定目标分子的吸附取向和构象,这将大大提高结果的准确性和重复性,并可筛选环境中的干扰分子; (2)设计合成微型化的 MOFs 基底,结合便携拉曼光谱仪等微型化仪器,实现远程和实时监测; (3)设计和制备具有多功能和多元化检测的 MOFs 基底; (4)在 MOFs 表面修饰不同功能的基团及改变表面电荷,使其更易于吸附不同类型的分子,提高其选择性。随着科技的进步,以及对 MOFs 材料和 SERS 更加深入的研究,通过材料、生物化学、物理和理论计算等多学科的研究者的共同努力, MOFs 在 SERS 中的应用将会更加广泛。

References

- [1] HESS C. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(5): 3519-3564.
- [2] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26(2): 163-166.
- [3] JEANMAIRE D L, VAN DUYN R P. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1977, 84(1): 1-20.
- [4] FENG Yan-Lin, WANG Jian-Lin, NING Xin, CAO Ji-Min. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(8): 1196-1204.
冯艳林, 王建霖, 宁鑫, 曹济民. *分析化学*, 2022, 50(8): 1196-1204.
- [5] NILGHAZ A, MAHDI MOUSAVI S, AMIRI A, TIAN J, CAO R, WANG X. *J. Agric. Food Chem.*, 2022, 70(18): 5463-5476.
- [6] BRIÑAS E, GONZÁLEZ V J, HERRERO M A, ZOUGAGH M, RÍOS Á, VÁZQUEZ E. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(13): 9527-9535.
- [7] DONG Rong-Lu, LI Shao-Fei, LIN Dong-Yue, CHEN Hui, YANG Liang-Bao. *Sci. Sin.: Chim.*, 2021, 51(3): 294-309.
董荣录, 李绍飞, 林东岳, 陈慧, 杨良保. *中国科学: 化学*, 2021, 51(3): 294-309.
- [8] ZONG C, XU M, XU L J, WEI T, MA X, ZHENG X S, HU R, REN B. *Chem. Rev.*, 2018, 118(10): 4946-4980.
- [9] TAHIR M A, DINA N E, CHENG H, VALEV V K, ZHANG L. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11593-11634.

- [10] ALBRECHT M G, CREIGHTON J A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99(15): 5215-5217.
- [11] AUSTIN L A, OSSEIRAN S, EVANS C L. *Analyst*, 2016, 141(2): 476-503.
- [12] YU W W, WHITE I M. *Anal. Chem.*, 2010, 82(23): 9626-9630.
- [13] GAO C, LU Z, LIU Y, ZHANG Q, CHI M, CHENG Q, YIN Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(23): 5629-5633.
- [14] LI J F, ZHANG Y J, DING S Y, PANNEERSELVAM R, TIAN Z Q. *Chem. Rev.*, 2017, 117(7): 5002-5069.
- [15] SHAO Q, ZHANG X, LIANG P, CHEN Q, QI X, ZOU M. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 596: 153550.
- [16] HAO N, LIU P, BACHMAN H, PEI Z, ZHANG P, RUFO J, WANG Z, ZHAO S, HUANG T J. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6150-6163.
- [17] LAI H, XU F, ZHANG Y, WANG L. *J. Mater. Chem. B*, 2018, 6(24): 4008-4028.
- [18] LIU Z, WANG Y, DENG R, YANG L, YU S, XU S, XU W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(22): 14160-14168.
- [19] HUANG S, CHEN G, YE N, KOU X, ZHANG R, SHEN J, OUYANG G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(51): 57343-57351.
- [20] XI C Y, ZHANG M, JIANG L, CHEN H Y, LV J, HE Y, HAFEZ M E, QIAN R C, LI D W. *Sens. Actuators, B*, 2022, 369: 132264.
- [21] LIU X, LIANG T, ZHANG R, DING Q, WU S, LI C, LIN Y, YE Y, ZHONG Z, ZHOU M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(8): 9643-9655.
- [22] SUN H, CONG S, ZHENG Z, WANG Z, CHEN Z, ZHAO Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(2): 870-878.
- [23] YU T H, HO C H, WU C Y, CHIEN C H, LIN C H, LEE S. *J. Raman Spectrosc.*, 2013, 44(11): 1506-1511.
- [24] SEN BISHWAS M, MALIK M, PODDAR P. *New J. Chem.*, 2021, 45(16): 7145-7153.
- [25] CAI Y, WU Y, XUAN T, GUO X, WEN Y, YANG H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(18): 15412-15417.
- [26] HU Y, CHENG H, ZHAO X, WU J, MUHAMMAD F, LIN S, HE J, ZHOU L, ZHANG C, DENG Y, WANG P, ZHOU Z, NIE S, WEI H. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5558-5566.
- [27] QIAO X, SU B, LIU C, SONG Q, LUO D, MO G, WANG T. *Adv. Mater.*, 2018, 30(5): 1702275.
- [28] LI Q, GONG S, ZHANG H, HUANG F, ZHANG L, LI S. *Chem. Eng. J.*, 2019, 371: 26-33.
- [29] YANG J, PAN M, YANG X, LIU K, SONG Y, WANG S. *Food Chem.*, 2022, 395: 133623.
- [30] LEE H K, LEE Y H, MORABITO J V, LIU Y, KOH C S L, PHANG I Y, PEDIREDDY S, HAN X, CHOU L Y, TSUNG C K, LING X Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(33): 11513-11518.
- [31] LIAO J, WANG D, LIU A, HU Y, LI G. *Analyst*, 2015, 140(24): 8165-8171.
- [32] CARRILLO-CARRIÓN C, MARTÍNEZ R, NAVARRO POUPARD M F, PELAZ B, POLO E, ARENAS-VIVO A, OLGATI A, TABOADA P, SOLIMAN M G, CATALÁN Ú, FERNÁNDEZ-CASTILLEJO S, SOLÀ R, PARAK W J, HORCAJADA P, ALVAREZ-PUEBLA R A, DEL PINO P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(21): 7078-7082.
- [33] LI J, LIU Z, TIAN D, LI B, SHAO L, LOU Z. *Nanoscale*, 2022, 14(14): 5561-5568.
- [34] HE J, DONG J, HU Y, LI G, HU Y. *Nanoscale*, 2019, 11(13): 6089-6100.
- [35] SUGIKAWA K, NAGATA S, FURUKAWA Y, KOKADO K, SADA K. *Chem. Mater.*, 2013, 25(13): 2565-2570.
- [36] LU G, LI S, GUO Z, FARHA O K, HAUSER B G, QI X, WANG Y, WANG X, HAN S, LIU X, DUCHENE J S, ZHANG H, ZHANG Q, CHEN X, MA J, LOO S C J, WEI W D, YANG Y, HUPP J T, HUO F. *Nat. Chem.*, 2012, 4(4): 310-316.
- [37] OSTERRIETH J W M, WRIGHT D, NOH H, KUNG C W, VULPE D, LI A, PARK J E, VAN DUYN R P, MOGHADAM P Z, BAUMBERG J J, FARHA O K, FAIREN-JIMENEZ D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(9): 3893-3900.
- [38] XIN M, FU Y, ZHOU Y, HAN J, MAO Y, LI M, LIU J, HUANG M. *New J. Chem.*, 2020, 44(40): 17570-17576.
- [39] HE L, LIU Y, LIU J, XIONG Y, ZHENG J, LIU Y, TANG Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(13): 3741-3745.
- [40] ZHANG Y, HU Y, LI G, ZHANG R. *Microchim. Acta*, 2019, 186(7): 477.
- [41] KOH C S L, LEE H K, HAN X, SIM H Y F, LING X Y. *Chem. Commun.*, 2018, 54(20): 2546-2549.
- [42] ZHU Q L, LI J, XU Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(28): 10210-10213.
- [43] XUAN T, GAO Y, CAI Y, GUO X, WEN Y, YANG H. *Sens. Actuators, B*, 2019, 293: 289-295.
- [44] HU Y, LIAO J, WANG D, LI G. *Anal. Chem.*, 2014, 86(8): 3955-3963.
- [45] LIU S, HUO Y, DENG S, LI G, LI S, HUANG L, REN S, GAO Z. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 201: 113891.
- [46] CAO X, HONG S, JIANG Z, SHE Y, WANG S, ZHANG C, LI H, JIN F, JIN M, WANG J. *Analyst*, 2017, 142(14): 2640-2647.
- [47] WANG X, XIA Z, FODJO E K, DENG W, LI D. *J. Mater. Chem. B*, 2022, 10(16): 3023-3031.
- [48] SIM H Y F, LEE H K, HAN X, KOH C S L, PHAN-QUANG G C, LAY C L, KAO Y C, PHANG I Y, YEOW E K L, LING X Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(52): 17058-17062.
- [49] LI J, SHI J, LIANG A, JIANG Z. *Analyst*, 2022, 147(11): 2369-2377.
- [50] FENG J, LU H, YANG Y, HUANG W, CHENG H, KONG H, LI L. *Microchim. Acta*, 2021, 188(8): 280.
- [51] CAI G, GE K, OUYANG X, HU Y, LI G. *J. Sep. Sci.*, 2020, 43(14): 2834-2841.
- [52] JIANG Z, GAO P, YANG L, HUANG C, LI Y. *Anal. Chem.*, 2015, 87(24): 12177-12182.

- [53] WU Y, CHEN J Y, HE W M. *Sens. Actuators, B*, 2022, 365: 131939.
- [54] ZHAO X, YANG T, WANG D, ZHANG N, YANG H, JING X, NIU R, YANG Z, XIE Y, MENG L. *Anal. Chem.*, 2022, 94(10): 4484-4494.
- [55] HU S, JIANG Y, WU Y, GUO X, YING Y, WEN Y, YANG H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(49): 55324-55330.
- [56] KUANG X, YE S, LI X, MA Y, ZHANG C, TANG B. *Chem. Commun.*, 2016, 52(31): 5432-5435.
- [57] LI H, GENG W, HARUNA S A, HASSAN M M, CHEN Q. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1220: 339999.
- [58] HUO N, LI D, ZHENG S, DENG W. *Chem. Eng. J.*, 2022, 432: 134317.
- [59] WANG Q, ZHAO Y, BU T, WANG X, XU Z, ZHANGSUN H, WANG L. *Sens. Actuators, B*, 2022, 352: 131025.
- [60] DAS A, CHOI N, MOON J I, CHOO J. *J. Raman Spectrosc.*, 2021, 52(2): 506-515.
- [61] QI G, WANG J, MA K, ZHANG Y, ZHANG J, XU W, JIN Y. *Anal. Chem.*, 2021, 93(4): 2183-2190.
- [62] SHAO Q, ZHANG D, WANG C, TANG Z, ZOU M, YANG X, GONG H, YU Z, JIN S, LIANG P. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(13): 7297-7304.
- [63] MA X, WEN S, XUE X, GUO Y, JIN J, SONG W, ZHAO B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(30): 25726-25736.
- [64] LEE J Y, LEE S, SHIN D, PARK J T, CHOI I. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9(7): 2102122.
- [65] XIA Z, LI D, DENG W. *Anal. Chem.*, 2021, 93(11): 4924-4931.
- [66] YANG Z, LIU T, WANG W, ZHANG L. *Chem. Commun.*, 2020, 56(20): 3065-3068.
- [67] DE MARCHI S, VÁZQUEZ-IGLESIAS L, BODELÓN G, PÉREZ-JUSTE I, FERNÁNDEZ L Á, PÉREZ-JUSTE J, PASTORIZA-SANTOS I. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5739-5749.
- [68] ZHOU X, LIU G, ZHANG H, LI Y, CAI W. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 368: 429-435.
- [69] JIANG P, HU Y, LI G. *Talanta*, 2019, 200: 212-217.
- [70] ZHAI Y, XUAN T, WU Y, GUO X, YING Y, WEN Y, YANG H. *Sens. Actuators, B*, 2021, 326: 128852.
- [71] XU F, SHANG W, XUAN M, MA G, BEN Z. *Chemosphere*, 2022, 288: 132635.
- [72] PU H, ZHU H, XU F, SUN D W. *J. Raman Spectrosc.*, 2022, 53(4): 682-693.
- [73] XUE Y, SHAO J, SUI G, MA Y, LI H. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9(6): 106317.
- [74] ZHANG Y, XUE C, LI P, CUI S, CUI D, JIN H. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 424: 127686.
- [75] XUE X, CHEN L, WANG C, QIAO Y, ZHAO C, WANG H, NIE P, LI J, ZHAO J F, CHANG L. *New J. Chem.*, 2021, 45(3): 1355-1362.
- [76] SUN Y, YU X, HU J, ZHUANG X, WANG J, QIU H, REN H, ZHANG S, ZHANG Y, HU Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 10(26): 8400-8410.
- [77] HUANG Y, XIE T, ZOU K, GU Y, YANG G, ZHANG F, QU L L, YANG S. *Nanoscale*, 2021, 13(31): 13344-13352.
- [78] WANG Q, XU Z, ZHAO Y, ZHANGSUN H, BU T, ZHANG C, WANG X, WANG L. *Sens. Actuators, B*, 2021, 329: 129080.
- [79] LI D, CAO X, ZHANG Q, REN X, JIANG L, LI D, DENG W, LIU H. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(23): 14108-14117.
- [80] YAN L, YANG P, CAI H, CHEN L, WANG Y, LI M. *Anal. Methods*, 2020, 12(32): 4064-4071.
- [81] SHI C, SHEN R, QIN L, KANG S Z, LI X. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 585: 152715.
- [82] LAFUENTE M, DE MARCHI S, URBIZTONDO M, PASTORIZA-SANTOS I, PÉREZ-JUSTE I, SANTAMARÍA J, MALLADA R, PIÑA M. *ACS Sens.*, 2021, 6(6): 2241-2251.
- [83] GUSELNIKOVA O, POSTNIKOV P, ELASHNIKOV R, MILIUTINA E, SVORCIK V, LYUTAKOV O. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1068: 70-79.
- [84] LAI H, SHANG W, YUN Y, CHEN D, WU L, XU F. *Microchim. Acta*, 2019, 186(3): 144.
- [85] YANG K, ZONG S, ZHANG Y, QIAN Z, LIU Y, ZHU K, LI L, LI N, WANG Z, CUI Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(1): 1395-1403.
- [86] ZHAO X, NIU R, FAN S, JING X, GAO R, YANG H, WANG H, WANG D, YANG Z, XIE Y, SHE J, CHEN P, MENG L. *ACS Sens.*, 2022, 7(9): 2671-2679.
- [87] HE Y, WANG Y, YANG X, XIE S, YUAN R, CHAI Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(12): 7683-7690.
- [88] WU C, WANG S, LUO X, YUAN R, YANG X. *Chem. Commun.*, 2020, 56(9): 1413-1416.
- [89] KAMAL S, CHOWDHURY A, YANG T C K. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2022, 270: 120826.
- [90] CONG T, ZHANG Y, HUANG H, ZHAO Y, LI C, FAN Z, PAN L. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1224: 340201.
- [91] XU J, CHENG C, SHANG S, GAO W, ZENG P, JIANG S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(44): 49452-49463.
- [92] KIM H, JANG H, MOON J, BYUN J, JEONG J, JUNG J, LIM E K, KANG T. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(13): 1900427.
- [93] LI H, XU H, ZHANG J, LI Y, YU H, ZHAO Y, WANG D, LI Y, ZHU J. *New J. Chem.*, 2022, 46(25): 12069-12076.
- [94] CHEN Q Q, HOU R N, ZHU Y Z, WANG X T, ZHANG H, ZHANG Y J, ZHANG L, TIAN Z Q, LI J F. *Anal. Chem.*, 2021, 93(19): 7188-7195.
- [95] JIANG L, HE C H, CHEN H Y, XI C Y, FODJO E K, ZHOU Z R, QIAN R C, LI D W, HAFEZ M E. *Anal. Chem.*, 2021, 93(37): 12609-12616.

- [96] PHAN-QUANG G C, YANG N, LEE H K, SIM H Y F, KOH C S L, KAO Y C, WONG Z C, TAN E K M, MIAO Y E, FAN W, LIU T, PHANG I Y, LING X Y. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 12090-12099.
- [97] LEI Z, DAI C, CHEN B. *Chem. Rev.*, 2014, 114(2): 1289-1326.
- [98] LEE H K, KOH C S, LO W S, LIU Y, PHANG I Y, SIM H Y, LEE Y H, PHAN-QUANG G C, HAN X, TSUNG C K, LING X Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(26): 11521-11527.

Research Progress in Application of Metal-organic Frameworks in Surface-enhanced Raman Spectroscopy

YI Rong-Nan¹, WU Yan^{*2,3}, WANG Jun-Li³, ZHAO Fang³, CHEN Jin-Yang^{*2,3}

¹(Criminal Technology Department, Hunan Police Academy, Changsha 410138, China)

²(Hengyang Medical School, University of South China, Hengyang 421001, China)

³(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs), which are self-assembled by metal ions and organic ligands through coordination chemistry, have periodically lattice crystalline porous structure, and have been widely used as materials due to their unique structures and properties. Because MOFs can greatly improve the target enrichment and signal enhancement performance of metal surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates, MOFs-based SERS substrates have attracted much attention. The efficient SERS substrate enables SERS technology achieves high sensitivity, high selectivity, nondestructive and rapid detection. The advantages of MOFs and SERS greatly promote the development of SERS technology and widen its application range. In this review, the development of SERS, MOFs based substrate categories and their applications in SERS were reviewed, the key issues to be solved urgently and challenges were discussed, and the future development trend was prospected.

Keywords Metal-organic frameworks; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Review

(Received 2022-08-17; accepted 2022-09-24)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21804011), the Science and Technology Innovation Program of Hunan Province (No. 2021RC2085), the High-level Talent Start-up Fund of Hunan Police College (No. 2021KYQD05), and the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2022JJ40364).