

# 基于 Ni-MOF-74 衍生物 Co/NiO 的高灵敏光纤 CO 传感器

周俊丞<sup>1</sup>, 冯文林<sup>1,2\*</sup>, 杨晓占<sup>1,2</sup>, 王恋<sup>3</sup>

<sup>1</sup>重庆理工大学理学院物理与能源系, 重庆 400054;

<sup>2</sup>绿色能源材料技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400054;

<sup>3</sup>广州特种承压设备检测研究院, 广东 广州 510663

**摘要** 提出了一种基于 Ni-MOF-74 的 CO 光纤气体传感器。通过离子置换的掺杂方式, 将 Ni-MOF-74 中部分 Ni 离子置换为 Co 离子, 生成 Co/Ni-MOF-74, 再通过煅烧生成 Co/NiO。Co/NiO 具有多个活性位点, 且对 CO 分子具有特异性吸附能力, 集成 Co/NiO 的光纤传感系统在 CO 体积分数为  $0 \sim 60 \times 10^{-6}$  时, 灵敏度可达到  $60.58 \text{ pm}/10^{-6}$ , 检测限为  $179.76 \times 10^{-9}$ 。此外, 该传感器还具有较高的浓度-波长线性拟合度 (拟合系数  $R^2 = 0.97176$ ) 及较好的选择性和时间稳定性, 在低体积分数的 CO 检测中有巨大的应用潜力。

**关键词** 光纤光学; 气体检测; Co/NiO; CO

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2106001

## Ni-MOF-74-Derived Co/NiO for High-Sensitivity Fiber-Optic CO Sensor

Zhou Juncheng<sup>1</sup>, Feng Wenlin<sup>1,2\*</sup>, Yang Xiaozhan<sup>1,2</sup>, Wang Lian<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics and Energy, College of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

<sup>2</sup>Chongqing Key Laboratory of Green Energy Materials Technology and Systems, Chongqing 400054, China;

<sup>3</sup>Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou, Guangdong 510663, China

**Abstract** A fiber-optic CO sensor based on the Ni-MOF-74 is proposed in this paper. Part of the Ni ions in the Ni-MOF-74 are replaced with Co ions by the doping method of ion replacement to generate Co/Ni-MOF-74. Co/NiO is then obtained by calcination. It has multiple active sites and a specific adsorption capacity for CO molecules. When the CO volume fraction is within  $0 \sim 60 \times 10^{-6}$ , the sensitivity of the fiber-optic sensing system integrating the Co/NiO can reach  $60.58 \text{ pm}/10^{-6}$  and the detection limit is  $179.76 \times 10^{-9}$ . In addition, the sensor, with a high concentration-wavelength linear goodness-of-fit (fitting coefficient  $R^2 = 0.97176$ ) and favorable selectivity and temporal stability, has huge application potential for detecting CO at a low volume fraction.

**Key words** fiber optics; gas detection; Co/NiO; CO

**OCIS codes** 060.2370; 060.2310; 060.2300

## 1 引言

金属有机框架(MOFs)是一种由金属离子与有机配体组装成的新兴材料,具有多孔结构<sup>[1]</sup>、高比表面积<sup>[2]</sup>的特点。相比一维和二维纳米结构,MOFs 能提

供更丰富的表面吸附/解吸附位点<sup>[3]</sup>,被广泛应用于气体储存与分离<sup>[4-5]</sup>、催化反应<sup>[6-7]</sup>、药物载体<sup>[8-9]</sup>和传感检测<sup>[10-11]</sup>等领域。由 MOFs 煅烧成的金属氧化物具有可保留吸附位点和框架结构的特点,可用于痕量物质的检测<sup>[12]</sup>,得到了人们的广泛关注。

收稿日期: 2021-04-15; 修回日期: 2021-05-02; 录用日期: 2021-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(51574054)、重庆市教委重大科技项目(KJZD-M201901102)、重庆市科技创新领军人才项目(CSTCCXLJRC201905)、广州市科技计划(202002030053)

通信作者: \*wenlinfeng@126.com

CO 是一种无色无味、易燃易爆气体,由含碳燃料和有机物的不完全燃烧产生,广泛存在于人们的生产生活中。CO 与血红蛋白结合后,会阻碍氧气的运输,引起头晕、呼吸困难等症状,甚至会造成死亡<sup>[13]</sup>。为确保普通人在接触 CO 情况下能进行轻度或中度活动,人体内的碳氧血红蛋白(COHb)水平不能超过 2.5%。世界卫生组织(WHO)给出了不同体积分数下人体暴露时间的安全阈值建议<sup>[14]</sup>,即 CO 体积分数为  $87 \times 10^{-6}$  环境下的人体暴露时间不应超过 15 min,CO 体积分数为  $52 \times 10^{-6}$  环境下的人体暴露时间不应超过 30 min,CO 体积分数为  $26 \times 10^{-6}$  环境下的人体暴露时间不应超过 1 h,CO 体积分数为  $9 \times 10^{-6}$  环境下的人体暴露时间不应超过 8 h。此外,CO 的爆炸极限体积分数为 12.5%~74.2%,当 CO 与 O<sub>2</sub> 的体积比达到一定值时,遇到电火花、明火或环境温度达到燃点会发生剧烈爆炸,从而严重威胁家居生活、工业生产和矿井开采的安全。因此,对低体积分数 CO 的监测十分必要<sup>[15-17]</sup>。CO 的检测方法有比色法<sup>[18]</sup>、电化学法<sup>[19]</sup>、气体色谱分析法<sup>[20]</sup>、可调谐二极管激光吸收光谱技术<sup>[21]</sup>等,这些方法通常需要体积很大的精密设备及专业人员进行操作,且伴随着长时间的采样过程。已有的 CO 传感器主要是电阻式传感器,但该类型传感器的造价较高,选择性较低;且工作温度较高,使用成本高昂<sup>[22]</sup>。此外,电阻式传感器存在产生电火花、引燃 CO 的潜在危险。因此,亟需研发一种灵敏度高、选择性好、制作简单、结构小巧的 CO 传感器。

光纤传感器具有高灵敏度、高选择性及装置小巧、易于制造等特点<sup>[23-25]</sup>,被认为是气体浓度检测的新方法。Ohira 等<sup>[26]</sup>将 MOFs 作为敏感材料集成

到光纤传感器中,实现了对工业废气中痕量水汽的检测。Kamalam 等<sup>[27]</sup>将 GO-WO<sub>3</sub> 作为敏感材料制作光纤传感器,成功测量了气体中微量乙醇分子的浓度。基于此,本文提出了一种可用于 CO 体积分数检测的马赫-曾德尔干涉型(MZI)光纤传感器。该传感器由单模光纤 1(SMF1)、薄芯光纤 1(TCF1)、四芯光纤(FCF)、薄芯光纤 2(TCF2)以及单模光纤 2(SMF2)构成。将 FCF 作为传感区域,通过浸渍提拉的方式,逐层将敏感材料 Co/NiO 包覆到 FCF 外表面,实现传感区域对 CO 分子的特异性作用。

## 2 传感器的原理

光纤截面如图 1(a)所示,从上到下依次为单模光纤、薄芯光纤和四芯光纤。CO 光纤传感器的系统框图如图 1(b)所示,从左到右依次为宽谱光源(ASE)、气室和光谱仪(OSA)。虚线放大部分为传感区域,即由 TCF 和镀有 Co/NiO 敏感膜 FCF 组成的 TCF1-FCF-TCF2 结构。其中,四芯光纤的长为 4 cm,薄芯光纤的长均为 1 cm。传感器由单模跳线与光源和光谱仪相连接,传感区域被密封在气室中。输入端 SMF1 的光进入 TCF1 时,大部分光进入 TCF1 的包层,少部分光进入 TCF1 的纤芯。当光进入 FCF 时,TCF1 包层里的一部分光进入 FCF 外围三个纤芯和中心纤芯中,一部分光进入 FCF 包层,纤芯中的光被耦合进 FCF 的中心纤芯。光进入 TCF2 时,中心纤芯的光一部分进入 TCF2 的纤芯,一部分进入 TCF2 的包层,FCF 包层和外围三根纤芯的光被耦合进 TCF2 的包层。光进入 SMF2 时,TCF2 纤芯的光和部分包层的光被耦合进 SMF2 的纤芯。

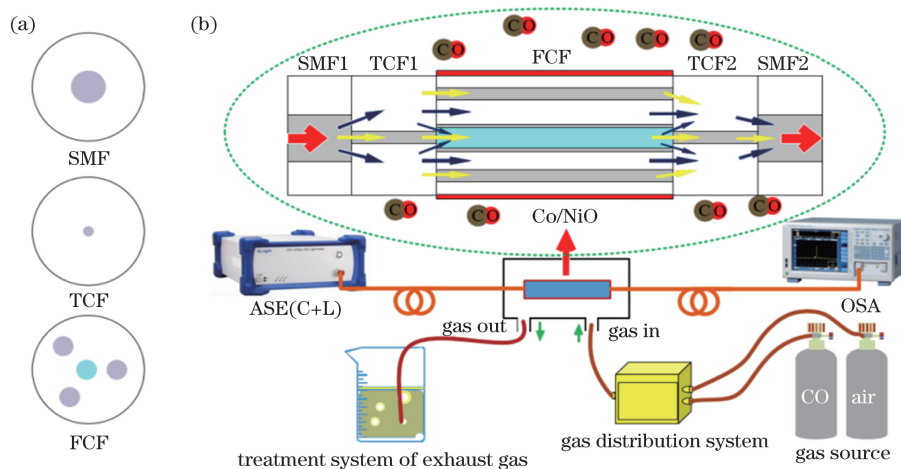


图 1 传感器的原理。(a)光纤的横截面;(b)传感系统的原理

Fig. 1 Principle of the sensor. (a) Cross section of the optical-fiber; (b) principle of the sensing system

不同光路间存在相位差,在光谱中表现为波峰与波谷,形成的干涉光强可表示为<sup>[28]</sup>

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\Delta\beta), \quad (1)$$

式中, $I$  为总输出光强, $I_1$  和  $I_2$  分别为基模和高阶模光强, $\Delta\beta$  为两种模式的相位差,可表示为<sup>[29]</sup>

$$\Delta\beta = 2\pi(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{high}})L/\lambda_m = 2\pi\Delta n_{\text{eff}}L/\lambda_m, \quad (2)$$

式中, $L$  为发生干涉的长度, $\lambda_m$  为  $m$  阶高阶模的干涉波长, $n_{\text{eff}}^{\text{core}}$  为基模的有效折射率, $n_{\text{eff}}^{\text{high}}$  为高阶模的有效折射率, $\Delta n_{\text{eff}}$  为基模有效折射率和高阶模有效折射率的差值。

当 FCF 表面涂覆的敏感膜吸附 CO 分子时,FCF 中包层的有效折射率会发生变化,导致干涉图谱的中心波长位置发生漂移, $m$  阶干涉条纹中心的波长漂移量  $\Delta\lambda_m$  可表示为<sup>[30]</sup>

$$\Delta\lambda_m = \frac{(\Delta n_{\text{eff}} + \Delta n)L}{m} - \frac{\Delta n_{\text{eff}}L}{m} = \frac{\Delta nL}{m}, \quad (3)$$

式中, $\Delta n$  为折射率差值的变化量。可以发现,波长漂移量与干涉长度  $L$  和折射率差值  $\Delta n$  成正比例关系。在干涉长度  $L$  确定的情况下, $m$  阶干涉条纹中心波长的漂移量随有效折射率的变化呈线性变化趋势。

### 3 实验原理

实验使用的试剂包括四水合醋酸钴( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 艾科试剂,质量分数为 99%)、四水合乙酸镍( $\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 阿拉丁,质量分数为 99.9%)、四氢呋喃( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , 阿拉丁,质量分数为 99%)、2,5-二羟基对苯二甲酸( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ , 麦克林,质量分数为 98%),所有试剂使用前均未经纯化处理。薄芯光纤(纤芯和包层直径分别为  $2.5 \mu\text{m}$  和  $125 \mu\text{m}$ )和 FCF(纤芯和包层直径分别为  $7.6 \mu\text{m}$  和  $125 \mu\text{m}$ ,中间纤芯和外围纤芯的距离为  $33 \mu\text{m}$ )由上海瀚宇光纤通信技术有限公司生产,光源为康冠公司 C/L-D-17-FA 型号的 C+L 波段光源,用日本横河公司生产的 AQ6370D 光谱分析仪记录光谱数据。

#### 3.1 材料制备

##### 3.1.1 Ni-MOF-74 的合成

将  $1.306 \text{ g}$  四水合乙酸镍和  $0.52 \text{ g}$  2,5-二羟基对苯二甲酸分别溶解在  $35 \text{ mL}$  去离子水和  $35 \text{ mL}$  四氢呋喃中,通过磁力搅拌  $5 \text{ min}$  后,将四水合乙酸镍溶液加入 2,5-二羟基对苯二甲酸溶液中并通过磁力搅拌  $10 \text{ min}$ 。混合均匀后,将混合溶液移入容量为  $100 \text{ mL}$  的高压反应釜,在  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下加热  $72 \text{ h}$ 。自然冷却至室温后将沉淀物移入离心管,加

入适量去离子水,在转速为  $5000 \text{ r/min}$  的条件下进行离心处理( $4 \text{ min}$ )。重复上述过程 4 次后将得到的黄色物质移入  $100 \text{ mL}$  无水乙醇中,搅拌  $10 \text{ min}$  后静置  $24 \text{ h}$ ,在静置  $12 \text{ h}$  后更换一次乙醇上清液。最后,移除乙醇清液,将沉淀物在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $8 \text{ h}$ 。

##### 3.1.2 Co/Ni-MOF-74 的合成和 Co/NiO 的制备

将  $0.98 \text{ g}$  制备的 Ni-MOF-74 和  $0.98 \text{ g}$   $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  混合分散在  $125 \text{ mL}$  去离子水中,搅拌  $6 \text{ h}$  后静置  $28 \text{ h}$ 。然后通过离心处理收集沉淀物质,并在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $12 \text{ h}$ ,得到的沉淀物即为 Co/Ni-MOF-74。将 Co/Ni-MOF-74 在空气中以  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  温度煅烧  $2 \text{ h}$ ,然后自然冷却至室温,得到的褐色粉末即为 Co/NiO。

#### 3.2 敏感膜的制备和传感系统的搭建

将  $0.015 \text{ g}$  制备的 Co/NiO 分散于  $15 \text{ mL}$  的正丁醇中,先搅拌  $15 \text{ min}$ ,再进行超声处理  $10 \text{ min}$ 。脱去 FCF 的涂覆层并清洗干净后,用浸渍提拉镀膜机将其以  $1000 \mu\text{m/s}$  的速度浸入 Co/NiO 分散液中,静置  $10 \text{ min}$  后,以  $400 \mu\text{m/s}$  的速度提拉出液面,置于空气中  $10 \text{ min}$ ,使光纤表面干燥。重复上述过程 3 次后,将光纤在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $3 \text{ h}$ ,蒸发掉分散剂正丁醇,使敏感材料紧密粘连在光纤表面。最后,用光纤熔接机将镀有敏感膜的 FCF 熔接成 TCF1-FCF-TCF2 结构。在气室中分别通入不同体积分数的 CO 及体积分数为  $60 \times 10^{-6}$  的不同种类气体,以探究该系统对 CO 的敏感性和选择性,同时在不同温度环境下分析其温度灵敏度和时间稳定性。

## 4 实验结果与讨论

#### 4.1 敏感材料表征分析

对 Ni-MOF-74、Co/Ni-MOF-74 和 Co/NiO 进行 X 射线衍射(XRD)表征分析,图 2(a)为 Co/Ni-MOF-74 和 Ni-MOF-74 的 XRD 图谱。可以发现, Ni-MOF-74 的 XRD 图谱与文献[31]中的图谱高度匹配,这表明实验中成功合成了 Ni-MOF-74,图谱中包含的两个特征衍射峰( $2\theta$  为  $6.9^\circ$  和  $11.9^\circ$ )表明合成的样品具有理想的晶体结构和良好的晶向。此外,Co/Ni-MOF-74 和 Ni-MOF-74 的峰位高度重合,表明二者具有相同的晶体结构。煅烧生成的 Co/NiO 的 XRD 图谱如图 2(b)所示,其与 NiO 标准卡片(PDF No. 47-1049)的晶面(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 0)、(2 2 2)高度吻合<sup>[32]</sup>,这表明 Co/NiO 和 NiO 具有相同的立方晶体结构,空间群都为 Fm-3m。

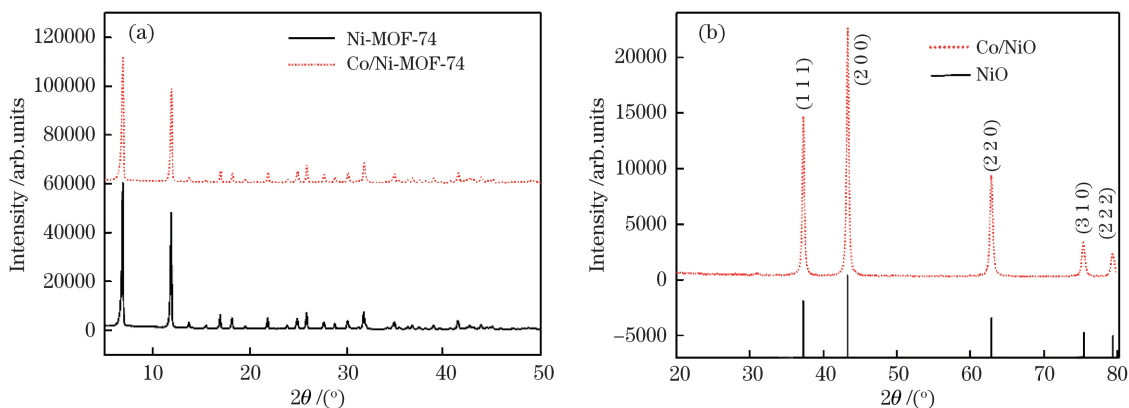


图 2 XRD 图谱。(a) Ni-MOF-74 和 Co/Ni-MOF-74 的 XRD 图谱;(b) Co/NiO 图谱和 NiO 的标准 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern. (a) XRD patterns of Ni-MOF-74 and Co/Ni-MOF-74;

(b) Co/NiO pattern and standard XRD patterns of NiO

图 3(a)和图 3(b)分别为经掺杂处理后 Co/Ni-MOF-74 的 Ni、Co 元素分布图谱,图 3(c)、图 3(d)和图 3(e)分别为 Co/NiO 的 Co、Ni、O 元素分布图谱。可以发现,处理后的 Co/Ni-MOF-74 成功掺杂了 Co 元素。通过分析 Ni-MOF-74、Co/Ni-MOF-74

的 XRD 图谱和 Co/Ni-MOF-74 的元素分布图谱,验证了在没有改变 Ni-MOF-74 框架的前提下,Ni-MOF-74 中的部分 Ni 离子被置换为 Co 离子,成功合成了掺 Co 的 Co/Ni-MOF-74。

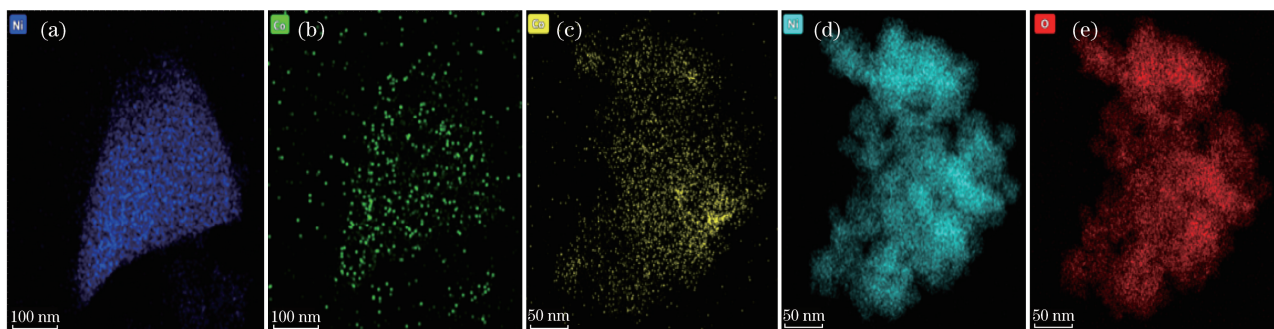


图 3 材料的元素分布图谱。(a) Co/Ni-MOF-74 中的 Ni 元素;(b) Co/Ni-MOF-74 中的 Co 元素;

(c) Co/NiO 中的 Co 元素;(d) Co/NiO 中的 Ni 元素;(e) Co/NiO 中的 O 元素

Fig. 3 Element distribution patterns of the material. (a) Ni element in Co/Ni-MOF-74; (b) Co element in Co/Ni-MOF-74;

(c) Co element in Co/NiO; (d) Ni element in Co/NiO; (e) O element in Co/NiO

Co/Ni-MOF-74 的热重分析(TGA)曲线如图 4 所示,该曲线可描述 Co/Ni-MOF-74 在 N<sub>2</sub> 气流保护下的热稳定性。可以发现,Co/Ni-MOF-74 在整个加热过程有两次加速失重的过程,且 Co/Ni-MOF-74 在 400 °C 以下可保持结构稳定。第一次急速失重发生在 38~300 °C 温度范围内,质量减少了 28.26%,原因是残留的溶剂和孔洞吸附的水分子丢失;第二次急速失重发生在 400~500 °C 温度范围内,质量减少了 28.08%,原因是框架结构的崩塌。图 5(a)、图 5(b)和图 5(c)分别为 Ni-MOF-74、Co/Ni-MOF-74 和 Co/NiO 的扫描电子显微镜(SEM)图像,可以发现,Ni-MOF-74、Co/Ni-MOF-74 两种 MOFs 均为形态规则的花瓣状颗粒,粒径分别约为

6 μm 和 5 μm,Co/NiO 则由小颗粒聚集而成。

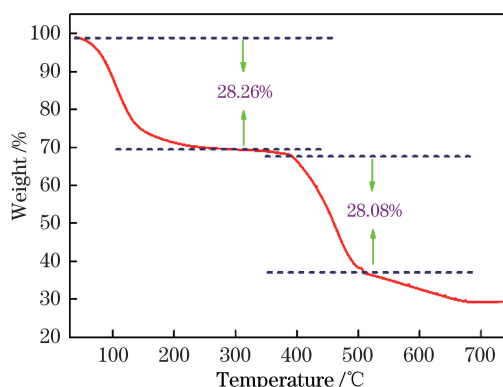


图 4 Co/Ni-MOF-74 粉末的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curve of Co/Ni-MOF-74 powders

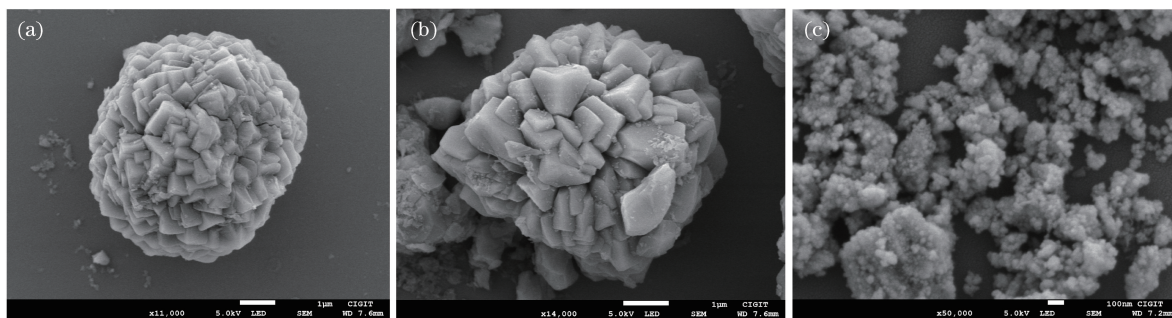


图 5 SEM 图像。(a) Ni-MOF-74; (b) Co/Ni-MOF-74; (c) Co/NiO

Fig. 5 SEM images. (a) Ni-MOF-74; (b) Co/Ni-MOF-74; (c) Co/NiO

### 4.2 光纤的 SEM 图像

图 6 为包覆 Co/NiO 敏感膜的 FCF 侧面和截面 SEM 图像。从侧面 SEM 图像中可以清晰看到致密、均匀的敏感膜,截面 SEM 图像中的敏感膜厚

度约为 400 nm。敏感膜过薄,可能会导致吸附位点减少,使传感器的敏感性减弱、检测上限变低;敏感膜太厚,会导致响应时间过长。因此,实验选用厚度为 400 nm 的敏感膜。

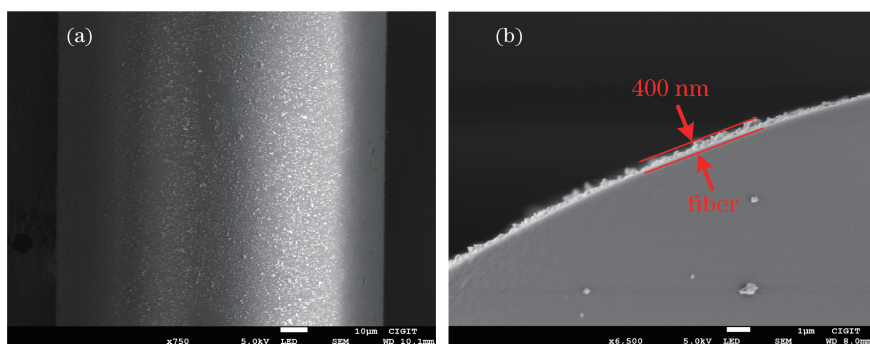


图 6 FCF 的 SEM 图像。(a)侧面;(b)端面

Fig. 6 SEM image of the FCF. (a) Outside surface; (b) cross section

### 4.3 CO 气体检测

检测的 CO 用标准人工合成空气进行稀释,最低体积分数为  $2 \times 10^{-6}$ ,远低于美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH) 建议的 CO 职业接触限制临界值 (TLV)  $25 \times 10^{-6}$  [33]。图 7(a) 为传感器对不同体积分数 CO 的光谱响应和线性拟合曲线,可以发现,随着

CO 体积分数的增加,干涉波谷波长发生了明显的红移,在体积分数为  $0 \sim 60 \times 10^{-6}$  时的波长漂移量为 4.1244 nm,传感器的灵敏度为  $60.58 \text{ pm}/10^{-6}$ ,高于其他 CO 光纤结构的气体传感器 ( $21.61 \text{ pm}/10^{-6}$  [15] 和  $2.87 \text{ pm}/10^{-6}$  [34])。传感器的检测极限 (LOD) 可表示为 [35]

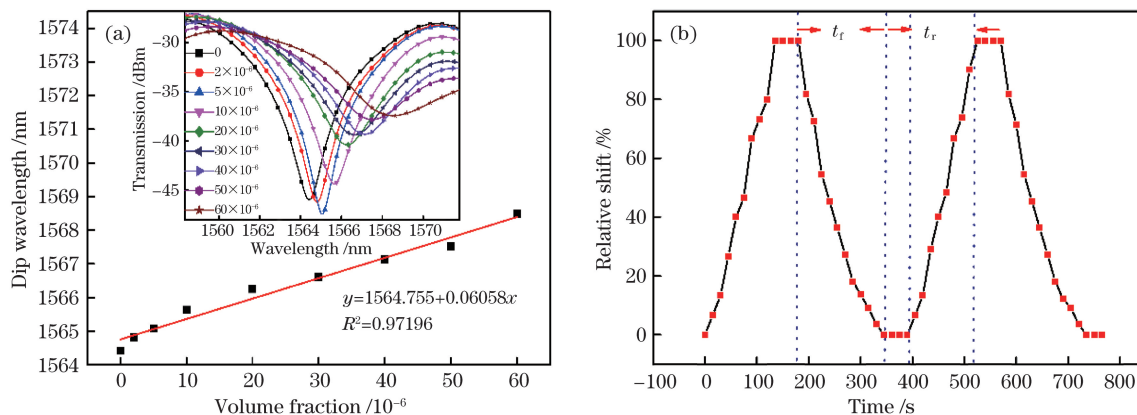
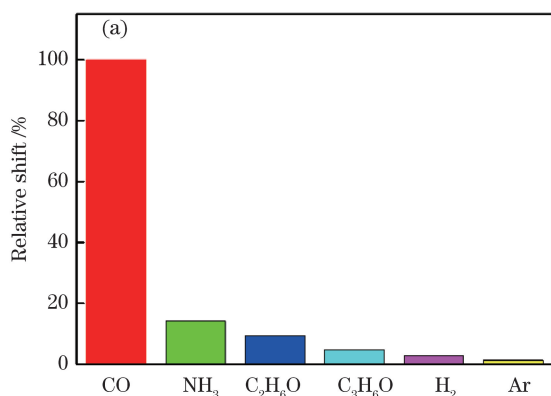


图 7 传感器的敏感性和响应-恢复曲线。(a)不同体积分数下的波长漂移情况;(b)响应-恢复曲线

Fig. 7 Sensitivity and response-recovery curve of the sensor. (a) Wavelength drift under different volume fractions; (b) response-recovery curve

$$X_{\text{LOD}} = 3\sigma/k, \quad (4)$$

式中,  $\sigma$  为标准偏差(0.00363 nm),  $k$  为灵敏度。计算得到,  $X_{\text{LOD}} \approx 179.76 \times 10^{-9}$ 。对不同体积分数 CO 与波长漂移量进行线性拟合, 得到的拟合系数  $R^2$  为 0.97196, 这表明波长漂移量与 CO 体积分数具有很好的线性关系。图 7(b) 为传感器的响应与恢复过程, 在 CO 体积分数为  $10 \times 10^{-6}$  时, 传感器的响应时间  $t_r$  约为 135 s, 恢复时间  $t_f$  约为 165 s。需要说明的是, 其近乎持平的平顶和平底现象, 分别对应吸附时的位点饱和及充分脱附情况。实验的响应时间测试在封闭状态下完成, 而恢复时间测试则为干燥空气流动时的结果。



在气室中分别通入体积分数为  $60 \times 10^{-6}$  的  $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、Ar、CO 气体并用传感器进行检测, 得到不同气体的相对波长漂移量如图 8 所示。可以发现, 所有气体的波长漂移量均低于 CO 漂移量的 20%, 这表明 CO 比其他气体更容易吸附到 Co/NiO 敏感膜上, 即相对于其他气体, 传感器对 CO 具有较好的选择性。由于气体使用标准人工合成空气稀释, 各成分气体的体积分数均大于  $60 \times 10^{-6}$ , 因此未对  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等常见气体的选择性进行讨论。温度对传感器的影响如图 8(b) 中的插图所示, 可以发现, 在  $22 \sim 50^\circ\text{C}$  温度范围内, 传感器的温度灵敏度为  $0.03682 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ , 此时, 温度对传感器的影响较低。

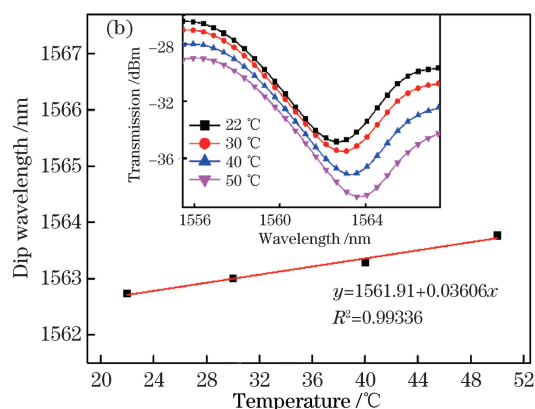


图 8 传感器的选择性和温度敏感性。(a) 选择性; (b) 不同温度下的波长漂移情况

Fig. 8 Selectivity and temperature sensitivity of the sensor. (a) Selectivity; (b) wavelength drift at different temperatures

在 32 d 内, 每隔 4 d 定时记录传感器在标准人工合成大气下的透射光谱, 得到传感器的时间稳定性如图 9 所示。可以发现, 在 32 d 内, 1564 nm 的监测波谷位置受实验条件如环境温度等因素的影响, 波长漂移范围为  $0.3554 \text{ nm}$ , 约为 CO 响应值的 8.6%, 这表明该传感器具有较好的时间稳定性。

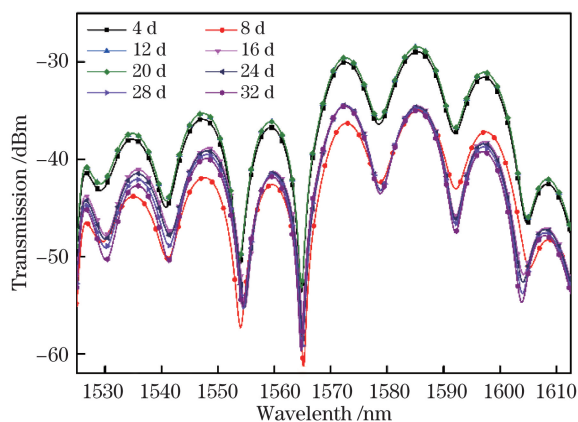


图 9 不同时间的透射光谱

Fig. 9 Transmission spectra at different time

## 5 结 论

通过离子置换方法在常温溶液中制备了 Co/Ni-MOF-74, 通过煅烧 Co/Ni-MOF-74 生成 Co/NiO, 并将 Co/NiO 包覆在四芯光纤表面, 构成 MZI CO 光纤传感器。镀在四芯光纤外表面的 Co/NiO 对 CO 气体的吸附作用, 改变了四芯光纤的有效折射率, 使干涉光谱发生变化, 从而达到监测 CO 的目的。当 CO 体积分数在  $0 \sim 6 \times 10^{-6}$  范围内时, 传感器的灵敏度为  $60.58 \text{ pm}/10^{-6}$ , CO 体积分数与波长漂移量之间存在良好的线性关系, 响应时间约为 135 s, 恢复时间约为 165 s。气体选择性测试结果表明, 传感器对其他气体的响应值均低于 CO 响应值的 20%, 且时间稳定性较好。该传感器结构简单、灵敏度高、稳定性好, 对低体积分数的 CO 气体测量具有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] Xuan W, Zhu C, Liu Y, et al. Mesoporous metal-

- organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(5): 1677-1695.
- [2] Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15016-15021.
- [3] Li W H, Wu X F, Han N, et al. Core-shell Au@ZnO nanoparticles derived from Au@MOF and their sub-ppm level acetone gas-sensing performance [J]. *Powder Technology*, 2016, 304: 241-247.
- [4] Lin Y C, Kong C, Zhang Q J, et al. Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(4): 1601296.
- [5] Daglar H, Keskin S. Recent advances, opportunities, and challenges in high-throughput computational screening of MOFs for gas separations [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 422: 213470.
- [6] Yang D, Gates B C. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1779-1798.
- [7] Yang Q H, Xu Q, Jiang H L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(15): 4774-4808.
- [8] Yang J, Yang Y W. Metal-organic frameworks for biomedical applications [J]. *Small*, 2020, 16(10): e1906846.
- [9] Molavi H, Moghimi H, Taheri R A. Zr-based MOFs with high drug loading for adsorption removal of anti-cancer drugs: a potential drug storage [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(4): e5549.
- [10] Lü M, Zhou W, Tavakoli H, et al. Aptamer-functionalized metal-organic frameworks (MOFs) for biosensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 176: 112947.
- [11] Zhao H, Di L, Wang S W, et al. Synergistic size effect of MOF cavity/encapsulated luminescent modules significantly boosts nitro-aromatic vapors distinction via a three-dimensional ratiometric sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 328: 129025.
- [12] Tan J, Hussain S, Ge C X, et al. ZIF-67 MOF-derived unique double-shelled  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanocages for superior gas-sensing performances [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127251.
- [13] WHO. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition, 2000 (CD ROM version). [2021-04-10]. <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/air-quality>.
- [14] Hall R M, Earnest G S, Hammond D R, et al. A summary of research and progress on carbon monoxide exposure control solutions on houseboats [J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2014, 11(7): D92-D100.
- [15] Peng J, Feng W L, Yang X Z, et al. Dual Fabry-Pérot interferometric carbon monoxide sensor based on the PANI/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  sensitive membrane-coated fibre tip [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 2019, 74(2): 101-107.
- [16] Lü Y, Xu P C, Yu H T, et al. Ni-MOF-74 as sensing material for resonant-gravimetric detection of ppb-level CO [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 562-569.
- [17] Nguyen D K, Lee J H, Nguyen T B, et al. Realization of selective CO detection by Ni-incorporated metal-organic frameworks [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 315: 128110.
- [18] Lin C W, Xian X J, Qin X C, et al. High performance colorimetric carbon monoxide sensor for continuous personal exposure monitoring [J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(2): 327-333.
- [19] Hyodo T, Takamori M, Goto T, et al. Potentiometric CO sensors using anion-conducting polymer electrolyte: effects of the kinds of noble metal-loaded metal oxides as sensing-electrode materials on CO-sensing properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 287: 42-52.
- [20] Sievers R E, Shearer R L, Barkley R M. Gas chromatographic measurement of carbon monoxide in hydrocarbon matrices with a redox chemiluminescence detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 1987, 395: 9-17.
- [21] Li C L, Jiang L J, Shao L G, et al. The detection of CO based on TDLAS combined with balanced difference detection technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(10): 3165-3169. 李传亮, 蒋利军, 邵李刚, 等. 基于 TDLAS 平衡差分技术的 CO 气体检测 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(10): 3165-3169.
- [22] Yunusa Z, Hamidon M N, Kaiser A, et al. Gas sensors: a review [J]. *Sensors and Transducers*, 2014, 168(4): 61-75.
- [23] Liu T, Wang W Q, Liu Z Q, et al. Optical fiber sensor for mercury ion detection based on quantum dots and evanescent wave sensing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(10): 1006008. 刘婷, 王文琪, 刘志群, 等. 基于量子点和倏逝波的汞离子检测光纤传感器 [J]. *光学学报*, 2018, 38

- (10): 1006008.
- [24] Hao J Q, Han B C. Ultrasensitive refractive index sensor based on optical fiber couplers assisted with vernier effect[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(2): 0206002.  
郝晋青, 韩丙辰. 基于游标效应的高灵敏度光纤耦合器折射率传感器[J]. *光学学报*, 2020, 40(2): 0206002.
- [25] Xu S S, Feng W L. Strain sensor based on thin core-tapered three cores-thin core fiber structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(18): 1806002.  
徐施施, 冯文林. 基于薄芯-三芯细锥-薄芯光纤结构的应变传感器[J]. *光学学报*, 2020, 40(18): 1806002.
- [26] Ohira S I, Miki Y, Matsuzaki T, et al. A fiber optic sensor with a metal organic framework as a sensing material for trace levels of water in industrial gases [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 886: 188-193.
- [27] Kamalam M B R, Inbanathan S S R, Renganathan B, et al. Enhanced sensing of ethanol gas using fiber optics sensor by hydrothermally synthesized GO-WO<sub>3</sub> nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 263: 114843.
- [28] Liu T, Wang J, Liao Y, et al. All-fiber Mach-Zehnder interferometer for tunable two quasi-continuous points' temperature sensing in seawater [J]. *Optics Express*, 2018, 26(9): 12277-12290.
- [29] Liu S, Yang X, Feng W. Hydrogen sulfide gas sensor based on copper/graphene oxide coated multi-node thin-core fiber interferometer [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(9): 2152-2157.
- [30] Feng X, Feng W L, Tao C Y, et al. Hydrogen sulfide gas sensor based on graphene-coated tapered photonic crystal fiber interferometer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 540-545.
- [31] Wu X F, Bao Z B, Yuan B, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 180: 114-122.
- [32] Zhang F, Jiang D G, Zhang X G. Porous NiO materials prepared by solid-state thermolysis of a Ni-MOF crystal for lithium-ion battery anode[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2016, 5: 1-6.
- [33] Ani A, P P, Nagaraja K K, et al. Tuning of CO gas sensing performance of spray pyrolyzed ZnO thin films by electron beam irradiation [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 119: 105249.
- [34] Feng W L, Deng D S, Yang X Z, et al. Trace carbon monoxide gas sensor based on PANI/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO composite membrane-coated thin-core fiber modal interferometer[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(21): 8762-8766.
- [35] Song Y J, Lü J, Liu B X, et al. Temperature responsive polymer brushes grafted from graphene oxide: an efficient fluorescent sensing platform for 2, 4, 6-trinitrophenol[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(29): 7083-7092.