

金属有机骨架材料对生物燃料的 吸附和纯化性能研究

刘秀英 袁俊鹏 李晓东 于景新

(河南工业大学理学院, 郑州 450000)

摘 要 金属有机骨架(MOFs)材料由于具有表面积大、结构多样性、永久孔隙率高和热稳定性高等优点,广泛应用于存储、分离和催化等领域。生物燃料是对环境无害且呈碳中性的一类新型可再生能源。主要介绍了研究 MOFs 吸附与分离性能的理论方法,综述了有关 MOFs 在生物燃料吸附与分离性能领域的实验和理论方面的最新进展,分析了提高吸附和纯化性能的方法和途径。最后讨论了 MOFs 在生物燃料领域未来的研究方向和发展前景。

关键词 金属有机骨架,生物燃料纯化,乙醇吸附,分子模拟

Study on adsorption and purification of biofuel in metal-organic framework

Liu Xiuying Yuan Junpeng Li Xiaodong Yu Jingxin

(College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000)

Abstract Due to their large surface area, structural diversity, high permanent porosity and high thermal stability, Metal-organic frameworks (MOFs) have been regarded as potential applications in many aspects, such as storage, separation, catalysis, and so on. Biofuels are a new type of renewable energy resources, which are environmentally more benign and carbon neutral. The theoretical methods of studying the properties of adsorption and separation in the MOFs were illustrated. The systematic experimental and theoretical studies of adsorption and purification of biofuels in the MOFs were summarized. The methods of improving the adsorption and purification properties were analyzed. Finally, the future research directions and development trends were prospected.

Key words metal-organic frameworks, biofuel purification, ethanol adsorption, molecular simulation

随着对能源需求的持续增长和环境污染的日益严重,世界各国纷纷寻找对环境友好的可再生能源,生物燃料便是其中之一^[1]。与化石燃料相比,生物燃料对环境无害且呈碳中性,以及气态污染物排放较少。生物燃料是以生物质(如藻类、玉米等)为原料,通过微生物发酵而成,含有大量的酒精和水,必须进行脱水处理使其含量达到 99.6% 以上,因此必须发展经济高效的生物燃料纯化技术。传统上多采用精馏法进行酒精和水混合物的分离,但能耗高^[2]。吸附分离法由于选择性高和易再生等优点被认为是一种经济且技术上可行的方法。各种多孔材料(如活性炭、聚合物、分子筛等)已经被用于酒精和水混合物的分离性能研究。然而,这些吸附剂的吸附量和选择性并不令人满意,因为理想的吸附剂应该具有大的表面积和孔体积以及较高的吸附容量和选

择性^[3-4]。

金属有机骨架(MOFs)是由金属团簇和有机配体自组装而成的新型多孔纳米材料。由于金属团簇和有机配体的种类多样化,所以能够合成的 MOFs 原则上可以无限多,目前合成出的 MOFs 数量已达上千种,拥有各种尺寸范围的表面积和孔体积,在分离、存储、催化等领域表现出巨大的应用前景^[5]。近年来,人们也对 MOFs 在生物燃料的吸附与纯化性能领域进行了理论和实验研究,取得了一系列研究成果。笔者首先介绍了对生物燃料吸附与纯化的模拟方法;然后综述了 MOFs 在该领域的研究进展,并指出其优势和局限性;最后对今后的研究方向和发展前景进行了展望。旨在使人们更好地了解有关 MOFs 在生物燃料吸附与纯化性能领域的研究现状,从而为设计和合成性能优异的 MOFs 材料提供

基金项目:国家自然科学基金(11304079、11404094 和 11504088);河南省科技厅科技攻关项目(182102410076);河南工业大学青年骨干教师专项基金(hgdqg14028)

作者简介:刘秀英(1982-),女,博士,副教授,主要从事多孔纳米材料界面吸附热/动力学研究。

参考。

1 MOFs 吸附与分离性能的理论方法

由于组成 MOFs 材料的金属离子和有机配体种类繁多,自组装方式多样化,可以合成的 MOFs 材料的数量从理论上讲是无限的;与此同时,MOFs 材料的结构很复杂,骨架也具有柔韧性。所以,实验上研究 MOFs 对某一应用的靶向设计及其结构和性能的关系需要耗费大量的人力、物力和财力,而且对所有结构进行研究也是不现实的。近些年来,随着计算方法的快速发展,分子模拟已经成为不可或缺的工具,并且在材料领域的科学研究中发挥着越来越重要的作用^[6]。分子模拟能在原子、分子层次上揭示物质的微观机理,这在实验上是难以观察到的。此外,分子模拟也被用来对实验现象进行理论解释,从而为新材料的合理选择与设计提供理论指导。目前,研究 MOFs 吸附与分离性能的方法主要有蒙特卡罗(MC)方法、分子动力学(MD)方法、或者二者的混合^[7-8]。接下来分别对这两种方法进行介绍。

MC 方法是利用随机数进行数值模拟的方法,它可以通过物理上的不自然的实验动作来进行,如从一个位置跳到另一个位置或者随机插入/删除。因此,MC 模拟适合于 MOFs 的吸附性能研究,尤其是巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法已被广泛应用于多孔纳米材料的吸附性能研究中,如对 H_2 的吸附、 CO_2 的捕捉等,它可以模拟吸附质分子在化学势和温度保持恒定时的吸附平衡,可以获得等温吸附线和其他热力学性质(如等量吸附热、亨利常数、吸附质分子和吸附剂材料间的相互作用能等物理量)。

在 MD 方法中,通过牛顿第二运动定律描述粒子的运动行为,主要用于模拟与原子运动路径相关的物理过程,根据运动轨迹随时间的变化关系产生一系列微观态,对这些微观态进行时间统计平均便可进一步计算体系的热力学和动力学性质。所以,MD 方法可以从原子、分子层次上预测纳米材料的动力学特性。

热力学性质一般由 MC 方法模拟获得,扩散系数和电导率等输运性质则通常由 MD 方法确定。对于这两种方法,都要求足够长的时间来进行模拟,以确保达到平衡或稳定状态,然后通过统计方法获得体系的各种平均值。

2 MOFs 对生物燃料的吸附与纯化性能的实验研究

目前,有关 MOFs 的大多数研究主要集中在气体存储和分离,特别是低碳足迹能量载体(如 H_2 和 CH_4)的存储以及用于 CO_2 捕捉的含 CO_2 气体混合物的分离^[9-11]。而 MOFs 对生物燃料的吸附与纯化性能的研究则相对较少。

Pan 等^[12]首先合成了具有超高稳定性的微孔 MOFs $[Zn(tbip)(H_2tbip=5\text{-叔丁基间苯二甲酸})]$,并测量了其对于甲醇在不同温度下的吸附等温线。接下来,该小组又合成了两种微孔 MOFs,即 $[M(bdc)(ted)_{0.5}] \cdot 2DMF \cdot 0.2H_2O$ $[M=Zn(1),Cu(2)]$,并研究了它们对甲醇、乙醇的吸附与分离性能,结果表明, $[Zn(bdc)(ted)_{0.5}] \cdot 2DMF \cdot 0.2H_2O$ 对甲醇、乙醇具有高的吸附量,适合于气体分离^[13]。在 ZIF-8 对生物醇,尤其是异丁醇的吸附性能研究中发现,由于孔的柔韧性和超疏水性表面的存在,对异丁醇分子表现出优异的吸附选择性和吸附能力,并在压力或温度变化时表现出可逆的“gate-opening”效应^[14]。构型偏倚巨正则蒙特卡罗(CB)-GCMC 模拟表明,ZIF-8 的每个钠矿笼在 3.5kPa 下可以容纳 6 个异丁醇分子。通过在硅橡胶(PMPS)膜中加入 ZIF-8 纳米粒子制备有机渗透汽化膜(ZIF-8-PMPS)在从稀水溶液中回收生物醇方面表现出很好的应用前景^[14]。Remi 等^[15]研究了 ZIF-8 对 C_1-C_5 醇、丙酮和水的吸附性能,获得了它们在不同温度下的吸附等温线。结果表明:ZIF-8 对丁醇的吸附量最大,可以在包含有 C_1-C_5 、丙酮和水的混合溶液中有效地分离出来。

Lively 研究小组^[16-19]在 ZIF 系列材料对生物燃料的吸附、分离和纯化性能等领域也进行了大量的实验工作。通过研究 ZIF-8 对乙醇、1-丁醇等的吸附和扩散性能讨论了 ZIF-8 骨架的疏水性和柔韧性,分别从吸附和选择性能角度探讨了 ZIF-8 在生物燃料回收和烃类分离中的应用前景。结果显示,ZIF-8 对水蒸汽的吸附量极低,适用于以丁醇为主要成分的气相生物燃料的回收^[16]。在 ZIF-8 对乙醇/水的吸附与分离性能研究中发现,虽然 ZIF-8 对乙醇/水具有高的吸附选择性,但由于扩散选择性差和竞争性吸水等问题,不能有效地从乙醇水溶液中把乙醇提取出来^[17]。该研究小组使用新方法合成出的 ZIF-71 具有更大的表面积和更高的产率,测量了其对于乙醇和水蒸汽的吸附量,并提出了一种

外表面吸水机理^[18]。通过研究 ZIF-8、ZIF-71 和 ZIF-90 对 C_1 — C_4 醇和水的吸附性能和吸附选择性,系统评估了将这些 ZIFs 应用于生物燃料回收的可行性^[19]。

3 MOFs 对生物燃料的吸附与纯化性能的理论研究

3.1 吸附性能

Jiang 研究小组^[20-24]在 MOFs 对生物燃料的吸附性能领域取得了一些代表性的研究成果。Chen 等^[20]对 $Zn(bdc)(ted)_{0.5}$ 的甲醇吸附机理进行了理论和实验研究,且模拟得到的吸附等温线与实验值符合得很好。Nalaparaju 等^[21]研究了两种具有相同拓扑结构和相似孔尺寸的 MOFs (ZIF-71 和 Na-rho-ZMOF) 对甲醇和乙醇的吸附性能。结果表明:亲水性结构 Na-rho-ZMOF 的吸附等温线为 I 型,这是因为非骨架 Na 离子和离子框架具有较强的亲和力。而在疏水性结构 ZIF-71 中,由于骨架和吸附质间的亲和力相对较弱,因而观察到的吸附等温线为 V 型。该小组又进一步使用 MC 和 MD 方法研究了 ZIF-8 对 C_1 — C_4 醇的吸附性能^[22],评估了力场、骨架电荷和骨架的柔韧性对吸附性能的影响。该小组还采用从头计算和分子模拟相结合的方法研究了乙醇和水在 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-78、ZIF-79 和 ZIF-81 中的吸附性能^[23]。结果表明,由于吸附质和 $-NO_2$ 官能团之间具有较强的氢键作用,ZIF-78 在低压下显示出最高的吸附量;而高压下的吸附量除了受氢键的影响外,主要取决于自由孔体积。该小组^[24]也研究了具有不同官能团的 6 种 ZIFs (ZIF-90、ZIF-96、ZIF-97、ZIF-8、ZIF-25、ZIF-71) 对乙醇和水的吸附性能,结果显示,氢键对乙醇和水的吸附性能具有非常大的影响,具有极性官能团的疏水性结构 (ZIF-90、ZIF-96、ZIF-97) 的吸附量大于具有非极性官能团的亲水性结构 (ZIF-8、ZIF-25、ZIF-71), Gee 等^[25]也得到了类似的结论;原子电荷对 ZIF-8、ZIF-25、ZIF-71 吸附量的影响很小,而对疏水性结构 (ZIF-90、ZIF-96、ZIF-97) 吸附量的影响则较大。

而 Gutierrez-Sevillano 研究小组^[26]使用 MC 和第一性原理计算方法研究了金属有机骨架材料 Cu-BTC [$Cu_3(BTC)_2$, BTC=苯三甲酸] 中乙醇-水混合物的分离,并提出选择性地阻断和筛选活性位点可以提高 Cu-BTC 对乙醇/水的选择性和增加骨架结构的耐水性。de Lima 等^[27]使用考虑了伦敦色散修正的密度泛函理论方法研究了 $Zn_2(BDC)_2(TED)$

对水、甲醇、乙醇和二甲基乙醚的吸附机理。结果显示,乙醇中羟基与 $Zn_2(BDC)_2(TED)$ 中氧基之间的氢键和乙醇中烷基链与 $Zn_2(BDC)_2(TED)$ 中苯环间的范德瓦尔斯 (VDW) 相互作用是 $Zn_2(BDC)_2(TED)$ 框架优先吸附乙醇分子的主要原因。

3.2 纯化性能

膜分离技术由于具有高选择性和低能耗等特点,被认为是分离生物燃料中水和醇的有效方法之一^[28]。膜分离通常采用两种典型的工艺,即液体进料的渗透蒸发 (PV) 和蒸汽进料的蒸汽渗透 (VP)。分离因子在很大程度上取决于水和醇在膜中的吸附和扩散特性。Nalaparaju 等^[29]使用 GCMC 和 MD 方法研究了 Na-rho-ZMOF 和 $Zn_4O(bdc)(bpz)_2$ 在 PV 和 VP 两种条件下对生物燃料乙醇的纯化性能。在亲水性 Na-rho-ZMOF 中,由于水与非骨架 Na^+ 离子和离子骨架有很强的相互作用,水优先吸附于骨架上,当含水量较低时,Na-rho-ZMOF 对水/乙醇的吸附选择性较高。随着水含量的增加,水/乙醇的扩散选择性变大。与此相反,由于乙醇和甲基间较强的相互作用,疏水性 $Zn_4O(bdc)(bpz)_2$ 可以吸附更多的乙醇,当乙醇含量较低时,它对乙醇/水的吸附选择性较高。随着乙醇含量的增加,乙醇/水的扩散选择性略微增加。无论在 PV 还是 VP 条件下,这两种 MOFs 的渗透选择性都主要取决于吸附选择性。在 VP 条件下,Na-rho-ZMOF 的最大选择渗透性约为 12,这表示它适合于生物燃料脱水。而 $Zn_4O(bdc)(bpz)_2$ 在 PV 条件下的最大选择渗透性则为 75,更适合于生物燃料的回收。

紧接着,该研究小组又对具有不同官能团的 6 种沸石咪唑酯骨架材料对乙醇的纯化性进行了理论模拟研究^[24]。研究结果显示,疏水性结构 (ZIF-8、ZIF-25、ZIF-71) 比亲水性结构 (ZIF-90、ZIF-96、ZIF-97) 对乙醇/水具有更高的选择性,顺序为 $ZIF-8 > ZIF-71 > ZIF-25 > ZIF-90 > ZIF-97 > ZIF-96$,可见,ZIF-8 具有最高的选择性,是一种潜在的生物燃料净化材料。在 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-78、ZIF-79 和 ZIF-81 对乙醇/水的纯化性能模拟中发现,具有疏水性官能团的 ZIF-79 对乙醇和水的混合物具有最高的选择性;而 ZIF-78 由于其亲水性,表现出最低的选择性^[23]。这些研究结论可以使地更好地理解 ZIF 材料对乙醇/水吸附和分离性能的微观机理,有助于开发新的用于生物燃料净化的 ZIFs 材料。

4 结语与展望

通过以上讨论发现,无论是 MOFs 在生物燃料吸附与纯化领域的实验还是理论研究,都还比较有限,而能够合成的 MOFs 的数量原则上是无限的,实验上逐一检验其性能是不现实和不经济的。到目前为止,采用的都是传统的经验指导实验的“尝试法”,仅对少量材料的分离性能进行了研究,且它们的吸附能力或选择性仍不理想,所以应继续寻找和开发对生物燃料具有优异分离与纯化性能的新颖多孔功能材料。材料基因组技术是近年来兴起的材料研究新方法和新理念,旨在通过融合高通量材料计算模拟、高通量材料实验和材料数据库这三大组成要素,全面提高材料从发现到应用的速度和降低材料的研发成本。其中高通量材料计算模拟可以同时对上千甚至上百万个结构的各种性能进行评估,揭示其结构和性能的关系,并确定最有前途的候选者,是实现“材料按需设计”的基础,可以帮助缩小高通量材料实验范围,为定向合成实验提供理论依据。因此,使用高通量计算筛选方法研究 MOFs 材料对生物燃料中醇和水混合物的吸附与分离性能,使用数据挖掘技术揭示其结构和分离性能的关系,筛选出分离性能优异的吸附剂材料是将来的研究方向。这可以为实验上定向合成具有特定生物燃料纯化功能的新型多孔材料提供理论指导,将会大大降低实验中的探索周期和成本,进而快速实现工业化应用,这对于改变我国对化石能源的依赖,有效治理温室效应及大气污染等具有极其重要的战略意义。

参考文献

- [1] Smit B, Maesen T L M. Molecular simulations of zeolites: adsorption, diffusion, and shape selectivity[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(10): 4125-4184.
- [2] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuel and biomaterials[J]. *Science*, 2006, 311(5760): 484-489.
- [3] Jones R A, Tezel F H, Thibault J, et al. Bioethanol production to be blended with gasoline: improvements in energy use by adsorption[J]. *Int J Energy Res*, 2007, 31(15): 1517-1531.
- [4] Oudshoorn A, van der Wielen L A M, Straathof A J J. Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite[J]. *Biochem Eng J*, 2009, 48(1): 99-103.
- [5] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(1): 191-214.
- [6] 仲崇立, 刘大欢, 杨庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 28-38.
- [7] Jiang J. Molecular simulations in metal-organic frameworks for diverse potential applications[J]. *Mol Simulat*, 2014, 40(7-9): 516-536.
- [8] Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications [M]. San Diego, CA: Academic Press, 1996, 18-80.
- [9] Jiang J W, Babarao R, Hu Z Q. Molecular simulations for energy, environmental and pharmaceutical applications of nanoporous materials: from zeolites, metal-organic frameworks to protein crystals[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3599-3612.
- [10] Düren T, Bae Y S, Snurr R Q. Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1237-1247.
- [11] Liu D H, Zhong C L. Understanding gas separation in metal-organic frameworks using computer modeling [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(46): 10308-10318.
- [12] Pan L, Parker B, Huang X Y, et al. Zn(tbip)(H₂tbip=5-tert-butyl isophthalic acid): a highly stable guest-free microporous metal organic framework with unique gas separation capability[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(13): 4180-4181.
- [13] Lee J Y, Olson D H, Pan L, et al. Microporous metal-organic frameworks with high gas sorption and separation capacity [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(8): 1255-1262.
- [14] Liu X L, Li Y S, Zhu G Q, et al. An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(45): 10636-10639.
- [15] Remi J C S, Rémy T, Hunskerken V V, et al. Biotubanol separation with the metal-organic framework ZIF-8[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(8): 1074-1077.
- [16] Zhang K, Lively R P, Zhang C, et al. Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of ZIF-8: from biofuel recovery to hydrocarbon separations[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(21): 3618-3622.
- [17] Zhang K, Lively R P, Zhang C, et al. Investigating the intrinsic ethanol/water separation capability of ZIF-8: an adsorption and diffusion study[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(14): 7214-7225.
- [18] Lively R P, Dose M E, Thompson J A, et al. Ethanol and water adsorption in methanol-derived ZIF-71 [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(30): 8667-8669.
- [19] Zhang K, Lively R P, Dose M E, et al. Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(31): 3245-3247.
- [20] Chen Y F, Lee J Y, Babarao R, et al. A highly hydrophobic metal organic framework Zn(bdc)(ted)_{0.5} for adsorption and separation of CH₃OH/H₂O and CO₂/CH₄: an integrated experimental and simulation study[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(14): 6602-6609.
- [21] Nalaparaju A, Zhao X S, Jiang J W. Molecular understanding

- for the adsorption of water and alcohols in hydrophilic and hydrophobic zeolitic metal-organic frameworks[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(26): 11542-11550.
- [22] Zhang K, Zhang L, Jiang J. Adsorption of C_1-C_4 alcohols in zeolitic imidazolate framework-8: effects of force fields, atomic charges, and flexibility[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(48): 25628-25635.
- [23] Zhang K, Gupta K M, Chen Y, et al. Biofuel purification in GME zeolitic-imidazolate frameworks: from ab initio calculations to molecular simulations[J]. *AIChE J*, 2015, 61(9): 2763-2775.
- [24] Zhang K, Nalaparaju A, Chen Y, et al. Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: the significant role of functional groups[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(20): 9643-9655.
- [25] Gee J A, Chung J, Nair S, et al. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(6): 3169-3176.
- [26] Gutiérrez-Sevillano J J, Dubbeldam D, Bellarosa L, et al. Strategies to simultaneously enhance the hydrostability and the alcohol-water separation behavior of Cu-BTC[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(40): 20706-20714.
- [27] De Lima G F, Mavrandonakis A, de Abreu H A, et al. Mechanism of alcohol-water separation in metal-organic frameworks [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(8): 4124-4130.
- [28] Lipnizki F. Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry[J]. *Desalination*, 2010, 250(3): 1067-1069.
- [29] Nalaparaju A, Zhao X S, Jiang J W. Biofuel purification by pervaporation and vapor permeation in metal-organic frameworks: a computational study[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(6): 2107-2116.

收稿日期: 2019-02-21

(上接第 37 页)

- [27] Guo C, Fuji M. Effect of silicone coupling agent on dielectric properties of barium titanate/silicone elastomer composites [J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(4): 1162-1172.
- [28] Jang H, Kim J H, Kim H, et al. Enhanced performance in capacitive force sensors using carbonnanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites with high dielectric properties [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10): 5667-5675.
- [29] Chadwick R C, Grande J B, Brook M A, et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Piers-Rubinsztajn reaction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6527-6530.
- [30] Yadav S K, Kim J, Kim J H, et al. PDMS/MWCNT nanocomposite actuators using silicone functionalized multiwalled carbon nanotubes via nitrene chemistry[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(35): 5463-5470.
- [31] Yang D, Ruan M N, Zhang L Q, et al. Dopamine and silane functionalized barium titanate with improved electromechanical properties of silicone dielectric elastomer [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(93): 90172-90183.
- [32] Jiang L, Betts A, Kennedy D, et al. Improving the electromechanical performance of dielectric elastomers using silicone rubber and dopamine coated barium titanate[J]. *Materials and Design*, 2015, 85: 733-742.

收稿日期: 2018-07-12

(上接第 40 页)

- [22] 廖昂, 邓启明, 董林玲, 等. 检测风疹病毒 IgM 抗体石墨烯/多壁碳纳米管电化学传感器的研制[J]. *中国医药导报*, 2017, 14(14): 177-180.
- [23] 杨丹娜, 王林, 谌志强, 等. 碳纳米管场效应晶体管在生物传感器中的应用[J]. *生物医学工程学杂志*, 2011, 28(6): 1242-1245.
- [24] 冯德香. 碳纳米材料电化学免疫传感器的构建及其在肿瘤标志物检测中的应用研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2015.
- [25] 陈允硕. 肿瘤标志物的临床应用价值[J]. *中华检验医学杂志*, 2000, 23(1): 52-55.
- [26] 孟令花. 基于碳纳米管-磁性复合纳米材料修饰安培免疫传感器的研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2011.
- [27] 陈庆涛, 陈风华, 刘桂霞, 等. $NaYF_4: Yb/Er$ -碳纳米管功能纳米材料的制备、表征及其在肿瘤细胞的靶向检测和治疗中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(5): 798-805.
- [28] 李博, 郑磊, 王前, 等. 电化学 DNA 生物传感器设计及在医学检验中的应用进展[J]. *分子诊断与治疗杂志*, 2011, 3(1): 46-50.
- [29] 杨丽珠, 朱婧, 章仁毅, 等. 基于直立碳纳米管大面积金粒子的 DNA 生物传感器用于早幼粒白血病/维甲酸受体 α 融合基因检测[J]. *分析化学*, 2016, 44(3): 391-395.
- [30] 王策, 王成彬. 碳纳米管在医学领域的应用进展[J]. *临床检验杂志(电子版)*, 2014, 3(4): 736-739.
- [31] 门劭坤. 诺氟沙星影响单壁碳纳米管对人体肺细胞的毒性效应以及对其致毒机制的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.

收稿日期: 2018-06-05

修稿日期: 2018-07-17