



UiO 系列金属-有机骨架的合成方法与应用

王弗学^{1,2} 王崇臣^{*,1,2} 王 鹏^{1,2} 邢碧松^{1,2}

(¹ 北京建筑大学建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室, 北京 100044)

(² 北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 本文综述了包括 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 在内的 UiO 系列金属-有机骨架(MOFs)材料的合成方法、结构特点及各类应用。系统介绍了利用包括扩散法、溶剂热法、微波辅助法、机械研磨法、持续流合成法及电化学合成法等方法合成 UiO 系列 MOFs 材料的反应条件、产物特征及优缺点。UiO 系列 MOFs 因稳定的 Zr-O 键及超高的配位数而具有超高热稳定性和化学稳定性等,其在化学催化、光催化、气体吸附、气体分离、液相吸附有机污染物、荧光、传感、医学和电容器等方面均具有十分广泛的应用。同时,本文还根据 UiO 系列 MOFs 材料的研究现状对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: 金属-有机骨架; UiO 系列; 吸附; 分离; 催化; 光催化; 药物传递; 电容器

中图分类号: O621.2; O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0713-25

DOI: 10.11862/CJIC.2017.105

Syntheses and Applications of UiO Series of MOFs

WANG Fu-Xue^{1,2} WANG Chong-Chen^{*,1,2} WANG Peng^{1,2} XING Bi-Cong^{1,2}

(¹Beijing Key Laboratory of Functional Materials for Building Structure and Environment Remediation, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

(²Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment (Ministry of Education), Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The syntheses methods, structure characteristics and various applications of UiO series of metal-organic frameworks (MOFs) including UiO-66, UiO-67 and UiO-68 were reviewed. The syntheses methods of UiO series of MOFs like evaporation, solvothermal method, microwave-assisted synthesis, mechanochemical synthesis, continuous flow method, and electrochemical synthesis were introduced. The detailed reaction conditions, the compositions and structures characteristic of the final products, and the advantages/disadvantages of above-stated syntheses methods were analyzed. UiO-MOFs possessed both ultrahigh thermal stability and chemical stability resulted from their strong Zr-O bond and high coordination number of Zr(IV). Considering UiO-MOFs exceptional porosity with uniform but tunable pore sizes, incredibly high internal surface areas and the active Zr-O clusters, they had been used extensively in many research fields like catalysis, photocatalysis, gas adsorption, gas separation, adsorptive removal of organic pollutants in wastewater, medical, capacitor and so on. Finally, the research trends of UiO-MOFs are prospected.

Keywords: metal-organic frameworks; UiO-MOFs; adsorption; separation; catalysis; photocatalysis; drug delivery; capacitor

收稿日期: 2016-12-21。收修改稿日期: 2017-04-04。

国家自然科学基金(No.51578034)、北京自然科学基金重点项目 B 类(No.KZ201410016018)和北京百千万人才工程培养经费(No. 2016023)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chongchenwang@126.com

0 引言

金属-有机骨架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是由金属离子(或簇)与有机配体配位并经由自组装而形成的一类新型多孔材料。MOFs 具有与传统沸石材料相似的纳米级孔道和孔笼结构,同时具有结构多样且孔径易调等优势。此外,MOFs 的中心金属离子提供了丰富、均匀有序的活性位点。因此,MOFs 在吸附分离^[1-5]、气体储存^[6-12]、催化^[13-22]、药物缓释^[23-24]、荧光^[25-28]、磁性^[29-32]等诸多领域具有潜在的应用^[33-35]。

然而,MOFs 也存在一些难以克服的缺点,比如,多数 MOFs 在酸/碱环境或高温高压下会发生坍塌、水稳定性不佳、机械加工性能差、导电性欠佳等,限制了实际应用。为此,提高 MOFs 的稳定性成为一个研究热点^[36-39]。研究显示,在配体上引入合适的官能团(如-NH₂)能加强 MOFs 的稳定性,但通常也会导致孔容和比表面积减小^[40-41]。金属-配体配位键强度被认为是 MOFs 水/热稳定性的关键,其强度又取决于金属离子和有机配体本身的性质^[42]。例如,Zr⁴⁺、Ti⁴⁺和 Fe³⁺等硬碱与有机羧酸配体构筑的 MOFs(如 BUT-12^[43]和 MIL 系列),及 Zn²⁺等软碱与咪唑类配体构筑的 ZIF 系列 MOFs 具高水稳定性和热稳定性^[20]。其中,以 Zr 为中心离子的 MOFs 种类繁多,且大多数都表现出优异的稳定性。对此,Zhou 等^[44]综述了 Zr-MOFs 的设计、合成、结构与应用。

包含 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 在内的 UiO (UiO 是 University of Oslo 的缩写) 系列 MOFs 由 Lillerud 等^[42]于 2008 年首次报导。UiO 系列 MOFs 是 Zr⁴⁺与二羧酸配体构建的三维多孔材料 (详见下文)。虽然配体长度不同,但 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 具

有同样的网状结构。与此类似,选用不同形态的线性二羧酸可以获得众多同样结构的 MOFs,其突出的稳定性使其在催化等领域展现出可观的潜力^[44]。

大量文献表明,UiO 系列 MOFs 骨架引入官能团简便易行,可直接采用官能化的配体作为起始配体,也可通过后合成修饰、置换的方法进行功能化处理,且最终产物的拓扑结构保持不变^[45-49]。这些特征使得 UiO 系列 MOFs 在气体分离、CO₂ 捕捉和催化等领域具有很大的应用潜力。对此,韩易潼等^[50]曾就调节剂对 UiO-66 调控合成、功能化和后改性的影响及其在吸附和催化领域的研究前景进行了综述。然而,该综述未详细论述 UiO 系列 MOFs 的各种合成方法,在光催化及其它潜在应用方面的论述也是点到为止。本文将系统介绍并评述 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 的合成及修饰方法,详尽介绍 UiO 系列 MOFs 在光催化、传感、医学和超级电容器等方面的具体应用。

1 UiO 系列金属-有机骨架合成与制备方法

MOFs 合成方法的发展基本经历了 3 个阶段^[51]:(1)均相法或扩散法^[52-54],即溶液经过缓慢的蒸发/扩散达到过饱和,最终获得较大尺寸的单晶;(2)溶剂/水热法^[55-59]。该法能很好地控制 MOFs 材料(尤其是单晶)尺寸、形状与结晶度;(3)微波辅助法^[60-64]、超声法^[65-68]、电化学法^[69-71]和机械研磨法^[72-74]等新型合成方法有助于快速批量合成 MOFs 材料。另外,为满足实际应用的需求,通过改变合成条件可获得负载在不同基质上的 MOFs 薄膜(film)^[75-78],或掺杂不同组分(包括贵金属、石墨烯、半导体材料等)制备复合材料(composite)^[79-83]也是制备 MOFs 材料的研究热点。目前,用于合成 UiO 系列 MOFs 材料的方法列于表 1 中。

表 1 UiO 系列 MOFs 材料(含薄膜、掺杂及缺陷结构类)的合成方法及其比表面积

Table1 Synthesis methods of UiO-MOFs and the corresponding surface area

Material	Synthesis method(key conditions)	$S_{\text{BET}}(S_{\text{Langmuir}}) / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Ref.
UiO-66	Evaporation(100 °C, DMF)	1 530(-)	[84]
UiO-66	Solvothermal(120 °C, DMF)	~1 200(-)	[107]
UiO-66	Solvothermal(120 °C, DMF)	1 037(-)	[108]
UiO-66	Solvothermal(50 °C, DMF)	1 047(-)	[109]
UiO-66	Solvothermal(70 °C, DMF)	933(-)	[109]
UiO-66	Solvothermal(90 °C, DMF)	732(-)	[109]
UiO-66	Solvothermal(110 °C, DMF)	596(-)	[109]
UiO-66	Solvothermal(120 °C, DMF, AA)	1 492(-)	[110]
UiO-66	Microwave(5 min, DMF, formic acid)	1 087(1 186)	[111]

Continued Table 1

UiO-66	Solvothermal(120 °C, DMF, formic acid)	1 367(1 581)	[111]
UiO-66	Solvothermal(100 °C, DMF, AA)	1 530(-)	[84]
UiO-66	Solvothermal(80 °C, DMF, HCl)	1 580(-)	[112]
UiO-66	Mechanochemical synthesis	1 020(-)	[97]
UiO-66	Continuous flow(130 °C, DMF)	1186(-)	[100]
UiO-66	Oil bath(80 °C, DMF)	-	[113]
UiO-66-NH ₂	Oil bath(80 °C, DMF)	-	[113]
UiO-66-NH ₂	Mechanochemical synthesis)	945(-)	[97]
NH ₂ -UiO-66(Zr/Ti)	Solution-base(-)	787(-)	[114]
NH ₂ -UiO-66(Zr)	Solvothermal(120 °C, DMF)	778(-)	[114]
UiO-66-NH ₂	Solvothermal(80 °C, DMF, H ₂ O)	650(-)	[115]
UiO-66-NH ₂	Liquid solvent exchange(-)	977(-)	[116]
UiO-66-NH ₂	Solvothermal(120 °C, DMF)	732(-)	[117]
UiO-66-NH ₂	Solvothermal(120 °C, DMF)	1 263(-)	[118]
UiO-66-OH	Solvothermal(80 °C, DMF, HCl)	1 000(-)	[112]
UiO-66-(OH) ₂	Solvothermal(80 °C, DMF, HCl)	560(-)	[112]
UiO-66-NO ₂	Solvothermal(80 °C, DMF, HCl)	860(-)	[112]
UiO-66-NO ₂	Solvothermal(120 °C, DMF)	465(-)	[117]
UiO-66-(CH ₃) ₂	Solvothermal(120 °C, DMF)	868(968)	[119]
UiO-66-Br	Solvothermal(120 °C, DMF)	456(-)	[117]
Pt/UiO-66	Solvothermal(120 °C, DMF, AA)	1 340(-)	[110]
UiO-66/CdS(70%)	Solution-base(-)	638(-)	[108]
UiO-66/CdS	Solution-base(-)	322.61(-)	[120]
UiO-66/CdS	Solution-base(300 W Xe lamp)	682(-)	[121]
Au@UiO-66	Solution-base(H ₂ reduction)	-(1 193)	[122]
Au@UiO-66-NH ₂	Solution-base(NaBH ₄ reduction)	1 024(-)	[118]
HPWs@UiO-66	Solvothermal(393 K, DMF)	806(-)	[123]
UiO-67	Evaporation(100 °C, DMF)	2 247(-)	[84]
UiO-67	Solvothermal(DMF)	2 060±100(2 920±100)	[87]
UiO-67	Solvothermal(120 °C, DMF)	2 145(-)	[124]
UiO-67	Solvothermal(120 °C, DMF, AA)	2 300(2 730)	[125]
UiO-67	Solvothermal(80 °C, DMF)	-	[126]
UiO-67-NH ₂	Solvothermal(80 °C, DMF)	-	[126]
UiO-68-(NH ₂) ₂	Solvothermal(120 °C, DMF, AA)	1 360(1 780)	[125]
UiO-68-NH ₂	Solvothermal(120 °C, DMF)	-	[127]

1.1 扩散法(Evaporation)

扩散法合成 MOFs 的特点是反应条件温和,但耗时较长。Lillerud 等^[84]利用扩散法合成了 UiO-66 和 UiO-67。将 ZrCl₄ 和对苯二甲酸(BDC)加入含少量水(0.17%, V/V)和乙酸(AA, 19.8%, V/V)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,搅拌至溶液澄清,加热到 100 °C 后用玻璃皿盖住锥形瓶。在室温条件下保持 14 d 后即得到 UiO-66 晶体。在类似条件下,用 4,4'-联苯二甲酸(BPDC)代替 BDC 即可得到 UiO-67。

1.2 溶剂热合成法(Solvothermal method)

首次合成 UiO-66, UiO-67 和 UiO-68 即采用溶剂热法^[42]。将 ZrCl₄ 分别与 BDC、BPDC 和二羧酸三联苯(TPDC)混合后加入 DMF 溶液并封闭在自升压水热反应釜中,120 °C 下加热 24 h 即得到其微晶粉末。在反应体系中加入苯甲酸或乙酸等单齿配体作调节剂使其与桥连配体发生配位竞争,从而调节配位过程,最终得到粒径较大的晶体^[85]。Behrens 等^[86]系统探究了苯甲酸和乙酸作为调节剂对 UiO-MOFs

(UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67 和 UiO-68-NH₂)尺寸及形貌的影响。结果表明,加入 30 倍化学当量的苯甲酸后,产物粒径尺寸明显增加,由相互团聚的小颗粒

变为正八面体状晶体(图 1)。溶剂热合成法虽能够得到结晶度高、形貌规整的晶体,但往往耗时较长且产率不高,难以实现高效批量生产^[20]。

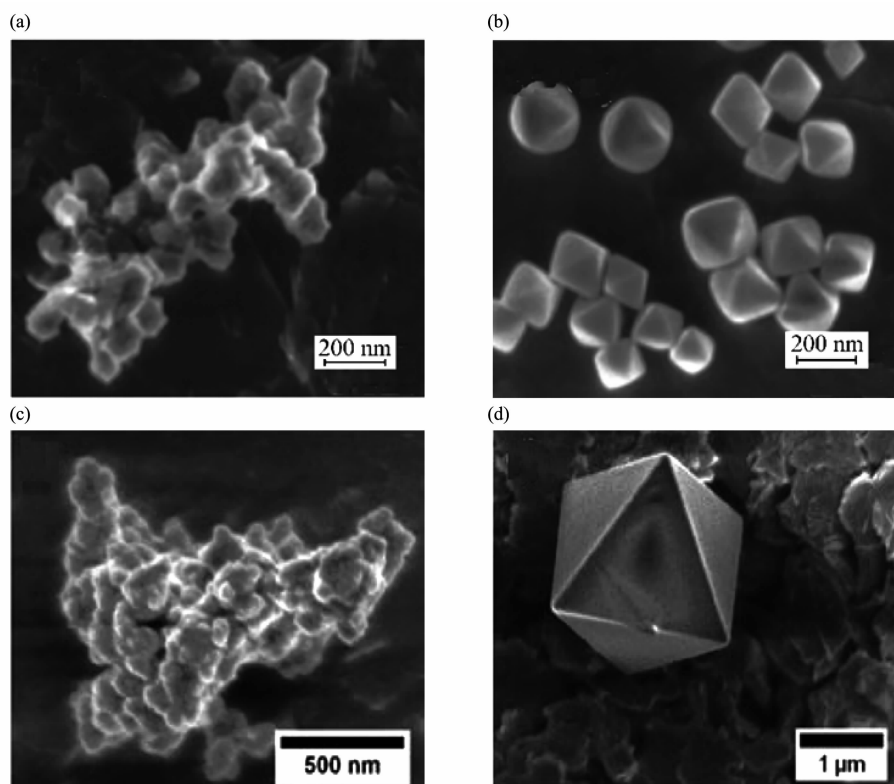


图 1 不同苯甲酸用量得到 UiO-66 (a, b)和 UiO-67 (c,d)的 SEM 图像^[86]

Fig.1 SEM images of UiO-66 (a, b) and UiO-67 (c, d) obtained with varied dosages of benzoic acid^[86]

为扩大合成量, Larabi 等^[87]利用化学滴定法将配体和锆盐缓慢混合。即将 BPDC(2.079 g)溶于 DMF 后,缓慢加入 ZrCl₄并保持搅拌,至 ZrCl₄(2 g)全部加入后继续在室温下搅拌 10 min。用封口膜封闭烧瓶于 80 °C 预热 12 h,最后在 110 °C 下持续加热 48 h,得到 3 g UiO-67 晶体。

1.3 微波辅助法(Microwave-assisted synthesis)

微波辅助法合成 MOFs 优势在于:(1)能通过监测反应温度和压强而精准控制反应条件;(2)微波加热可促进晶体结晶成核,合成时间可缩短为几小时甚至几十分钟^[63,88];(3)可获得纳米级产物^[33,89-90]。Li 等^[91]提出利用微波加热法仅需 2 h 即可制备 UiO-66。同时,在体系中加入苯甲酸作调节剂有效增加了产物的比表面积(UiO-66 比表面积从 888 m²·g⁻¹ 增大到 1 661 m²·g⁻¹)。微波辐射加热往往比传统的加热方式更高效、均匀,不但可减少合成过程能源消耗^[92],且更易实现批量合成。Taddei 等^[93]系统探究了微波法合成 UiO-66 的影响因素及生产效率。结果表明,微

波加热得到的产物在形态、晶体尺寸和缺陷结构等方面与传统的加热方式(溶剂热法)无明显差异。运用该法可有效扩大合成规模、缩短合成时间,理论产率可高达 2 241 kg·m⁻³·d⁻¹。

1.4 机械研磨法(Mechanochemical synthesis)

机械研磨法被认为是一种无溶剂(或少许溶剂)的绿色合成方法,产率高,反应时间短^[14,33,73-74,94],能在 10~60 min 内制备相当数量的细颗粒状 MOFs 材料^[95-96]。同时,机械研磨法可采用金属氧化物代替相应的金属盐,副产物仅为水分子,属环境友好型制备方法^[33]。通常认为,制备 UiO 系列 MOFs 的重要原则是获得 Zr₆O₄(OH)₄ 簇。为此, Uarevi 等^[97]先将 Zr(OPr)₄ 制备成含锆的前驱体 Zr₆O₄(OH)₄(C₂H₃CO₂)₁₂,并首次用机械研磨法制备了粉末状 UiO-66 与 UiO-66-NH₂,所得产物比表面积均在 1 000 m²·g⁻¹ 左右。然而,研磨法合成的样品可能存在微量无定形金属氧化物或其它结晶相/无定形物质,且这些杂质因含量低而难以被粉末 X 射线衍射(PXRD)等方法检测^[99]。

但是,考虑到其操作简单、快速、成本低、环保等优点,故机械研磨法仍是快速批量制备 MOFs 材料的备选方法之一,尤其是制备 MOFs 复合材料时更具优势。

1.5 持续流法(Continuous flow)

持续流法极大增加了表面积/体积比,有效改善了反应体系的传热与传质,从而实现了快速、高效合成^[98],使得大批量生产 MOFs 材料成为现实^[99-100]。

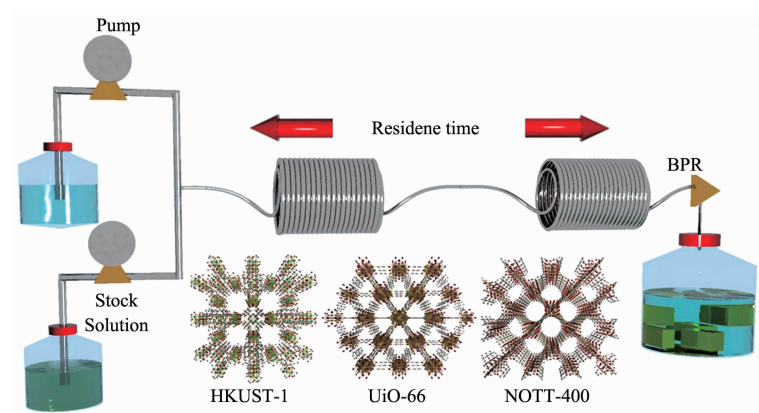


图2 UiO-66等MOFs材料的持续流法生产流程示意图^[100]

Fig.2 Schematic representation showing the general flow reactor setup for the production of MOFs like UiO-66^[100]

1.6 电化学法(Electrochemical synthesis)

电化学合成法采用金属单质作金属离子源,从而避免了阴离子(如 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)的影响。同时,电化学合成法被认为是实现连续生产 MOFs 材料的方法之一^[33,101]。

另外,将 MOFs 制成薄膜具有独特的优势^[102-103]。与粉体相比,MOFs 薄膜可快速从反应体系中分离,在光学涂料、催化、气体分离和传感等多个领域具有重要应用价值。迄今,UiO-MOFs 薄膜研究主要集中于 UiO-66,常用的制备方法是溶剂热法。在溶剂热

法合成体系中加入基底(如 Si ^[104]或氟锡(FTO)玻璃^[105]),即可得到 UiO-66 薄膜。

电化学法也是制备 UiO-66 薄膜方法之一,其反应机理如图3所示^[106]。锆薄片作阳极被腐蚀析出 Zr^{4+} ,与溶液中已去质子化的 BDC²⁻配位生成 UiO-66 并附着在锆片表面而形成薄膜。由于 Zr^{4+} 溶出速率较快,形成的薄膜形貌松散。为此,可在电解液加入中 AA 调节 Zr^{4+} 与 BDC²⁻的配位速率,即得到致密的 UiO-66 薄膜;但当 AA 浓度过大时,薄膜中杂质含量增加。有趣的是,提高 AA 浓度有助于在阴极形成

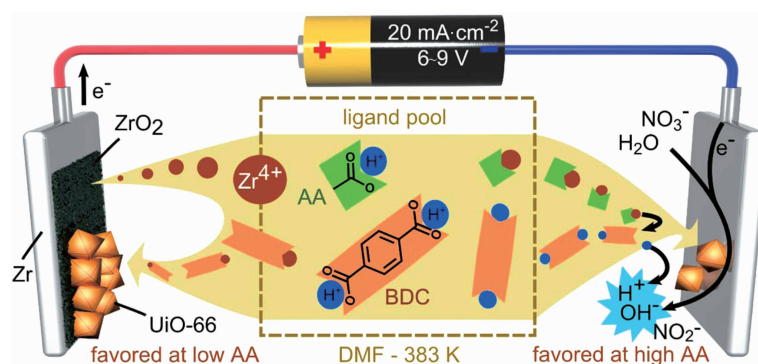


图3 电化学沉积法合成 UiO-66 的反应机理^[106]

Fig.3 Scheme of the anodic and cathodic electrochemical deposition mechanisms of UiO-66^[106]

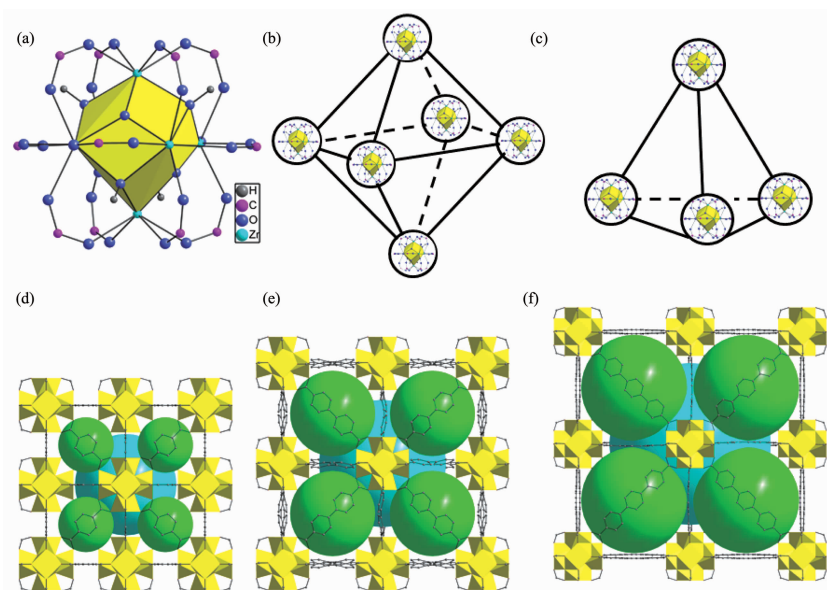
UiO-66 薄膜。

2 UiO 系列 MOFs 的结构及表征

2.1 UiO 系列 MOFs 的结构与性质

UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 中的 $Zr_6O_4(OH)_4$ 次级结构单元(SBU, secondary building unit)分别与 12 个桥连配体配位, 形成包含 1 个八面体中心孔笼和 8 个四面体角笼的三维结构(图 4a~f)。三者的孔体积理论值依次为 0.45、1.05 和 1.82 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积理论值分别为 1 018、3 071 和 4 239 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [128]。UiO-66 具有超强的化学稳定性, 在水、DMF、苯、丙酮、甲醇和异丙醇等常见溶剂中能保持稳定[39,42]; 骨架能在 pH=1 的强酸溶液中保持稳定[129]。通过修饰氨基或吡啶基能有效提高 UiO-66 对碱溶液的耐受性, 使其在 pH=12 的强碱环境中仍能发挥应用[130]。UiO-66 的

热稳定性也非常突出: 在 375 $^{\circ}\text{C}$ 的空气氛围中, UiO-66 虽经历脱羟基过程但仍保持结晶度不变, 因为此时羟基以 H_2O 的形式脱离导致 Zr 簇由 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4]$ 变成 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_6]$ 。这个过程是可逆的, 当 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_6]$ 处于水溶液或潮湿环境时能恢复为 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4]$ 。当温度达 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右高温时, UiO-66 的骨架才被破坏而坍塌, 表明其具超高热稳定性[131]; 此外, UiO-66 还具有优异的机械加工性能, 在大约 10 000 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力下, 其结晶度未发生变化[42]。如上所述, UiO-66 是目前稳定性最好的 MOFs 材料之一[131-132]。UiO-67 和 UiO-68 所使用的配体尺寸较长, 因此使其具更大的孔径和比表面积, 亦能够容纳更多客体分子。但二者的水稳定性不佳, 原因在于其在吸附-脱附水分子过程容易引起配体弹性振动并断裂, 最终导致骨架坍塌[124-125,133]。



(a) secondary building unit; (b) octahedral cage; (c) tetrahedral cage; (d) UiO-66; (e) UiO-67; (f) UiO-68

图 4 UiO 系列 MOFs 的结构

Fig.4 Structures of UiO series of MOFs

2.2 掺杂

将 MOFs 与一种或多种功能材料(或其它 MOFs)掺杂, 能结合 MOFs 和功能材料的优势(如孔隙率高、光学性能、磁性和催化性能等), 从而使其具有新的物理和化学特性, 有利于进一步推进 MOFs 的实际应用[33,79]。以掺杂金纳米颗粒为例, 将 UiO-66 粉末加入到一定量油氨中, 在氮气氛围下搅拌并加热到 60 $^{\circ}\text{C}$, 然后迅速倒入 HAuCl_4 溶液并在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5 h。此时 Au^{3+} 被油氨还原成为金纳米颗粒。

反应体系冷却到室温后用甲醇清洗产物即可得到复合物 Au@UiO-66 [134]。除贵金属纳米颗粒外, 常见的功能材料还有半导体材料(如 SiO_2 [135])、有机聚合物(如聚氨酯泡沫模板[136])及氧化石墨烯[137]等。

如何将功能材料均匀地分布于 MOFs 结构中是掺杂的重点和难点。值得关注的是, Lin 等[138]在 UiO-68 的 Zr-O 簇上掺杂单位点活性金属位。将去质子化的 $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})$ 与 CoCl_2 或 FeBr_2 反应得到 UiO- CoCl 或 UiO- FeBr , 其活性金属位点不但与 MOF 骨架紧

密结合,且能有效避免团聚,展现出高效催化性与选择性。同时,利用该方法还可制得 UiO-66-CoCl 和 UiO-67-CoCl,表明此法可能具普适性。

2.3 缺陷结构

一般来讲,中心金属离子配位数高使得 MOFs 具有较高的稳定性,但在一定程度上会限制金属节点应发挥的作用,比如催化性能。为增加 MOFs 的催化性能,可去除部分桥连配体(即营造其缺陷结构)^[139-140]来增加金属位点暴露度。乙酸、苯甲酸和三氟乙酸(TFA)等小分子单齿配体常被用作营造结构缺陷的调节剂。调节剂可代替部分桥连配体参与配位,并在热活化过程中分解而使 MOFs 呈现缺陷结构。比如在米尔文催化还原 4-叔丁基环己酮(TCH)实验中^[141],结构完整的 UiO-66-NO₂ 几乎没有催化活性(转化率仅为 7%),而使用 TFA 诱发结构缺陷的 UiO-66-NO₂ 催化转化率可高达 93%,表明结构缺陷增加了 Zr-O 簇的暴露度,从而提高了催化活性。Jiang 等^[142]以十二酸为调节剂制备了具缺陷结构的 UiO-66,产物不但保持了原始结构的稳定性,且在催化 1,3-环己烷与 α,β -不饱和醛加成反应中效率更

高,原因在于结构缺陷的 UiO-66 暴露的 Zr 位点更多,这种缺陷还有利于催化生成物的转移。

2.4 UiO 系列 MOFs 的表征

MOFs 材料的特点之一就是可以培养单晶并利用单晶 X 射线衍射收集晶体学数据(Single Crystal X-Ray Diffraction, SCXRD)。利用晶体学数据可以模拟出该 MOFs 材料的粉末 X 射线衍射图(Powder X-Ray Diffraction, PXRD)。将合成 MOFs 的实测 PXRD 图与模拟 PXRD 图进行对比,通过比对衍射峰位置与强度即可快速判断是否属于同一材料。UiO-MOFs 的 XRD 模拟图如图 5a~c 所示。因此, PXRD 是表征 UiO-MOFs 相纯度和骨架稳定性常用的技术之一,但对于缺陷结构等微观特征则很难精确表征。Wu 等^[143]利用高分辨中子粉末衍射技术首次表征 UiO-66 的缺陷结构。鉴于单晶 X 射线衍射(图 5d)可以清晰地确定 UiO-MOFs 结构, Yaghi 等^[144]利用该技术从分子水平探究了 UiO-66 的缺陷结构。结果显示,缺陷位置被水分子占据, OH⁻与 Zr 簇的 μ_3 -OH 存在氢键作用,从而使 UiO-66 呈电中性。

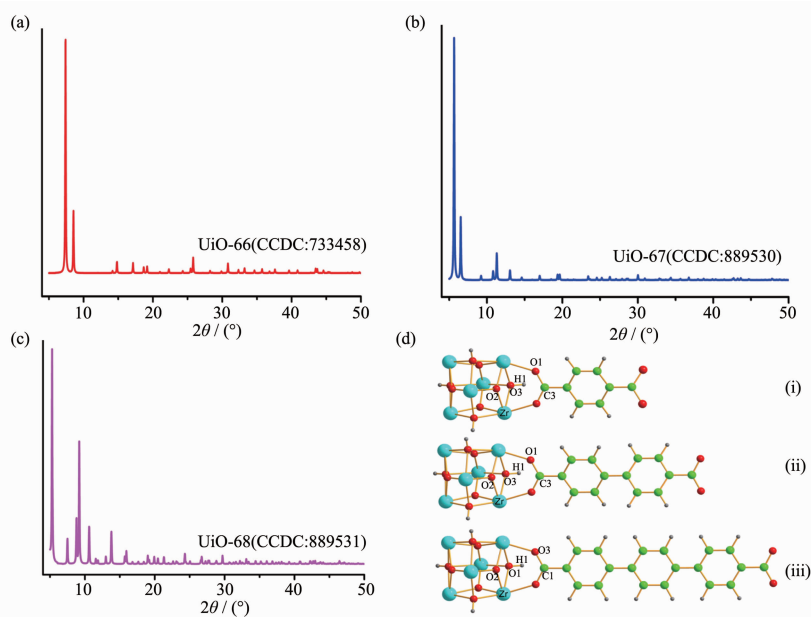


图5 (a)~(c) UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 的 XRD 模拟图;(d)UiO-66 (i)、UiO-67(ii)和 UiO-68(iii)的晶体结构

Fig.5 (a)~(c) PXRD patterns simulated for UiO-66, UiO-67 and UiO-68, respectively; (d) Calculated crystal structures of UiO-66 (i), UiO-67 (ii) and UiO-68(iii)

3 UiO 系列MOFs 的应用

3.1 化学催化

由于 MOFs 材料中含有配位不饱和的金属位点

或含具有催化活性的官能团^[17],所以催化(含催化氧化和催化还原)是 MOFs 的主要研究方向之一^[145-146]。同时, MOFs 拥有较高的结晶度、金属位点的分布高度有序、孔道规整等特点均利于提高其催化反应的

选择性。UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 具有 Zr 的酸性位点,且配体的官能团易于被修饰,因此常被用作一些化学反应的催化剂(表 2)。

Kim 等^[41]研究了多种具有 Lewis 酸/碱位点 MOFs 的催化活性(表 3)。NH₃-和 CO₂-TPD (TPD: temperature programmed desorption, 程序升温脱附)

结果显示,UiO-66-NH₂ 和 IRMOF-3 碱度最高,咪唑环含 N 原子的 ZIF-8 碱度次之。结构中没有 N 原子的 UiO-66、Mg-MOF-74 和 MIL-101 也表现出了一定的碱度,其来源可能是金属-氧共价键。加成反应 1 h 时,UiO-66-NH₂ 催化效率最高 (70%),原因是 UiO-66-NH₂ 除具备高碱度外还具有丰富的酸位点。

表 2 UiO 系列金属-有机骨架材料用于催化反应

Table 2 UiO series of MOFs used as catalysts in different reaction systems

Catalyst	Reactant	Conv. / %	Sel. / %	T / °C	Ref.
UiO-66	CO ₂ and styrene	92	100	100	[147]
UiO-66-NO ₂ (TFA)	meerwein and TCH	93	—	100	[141]
UiO-66-SO ₃ H(solvothermal)	p-xylene and benzoyl chloride	55.7	100	130	[148]
Au@UiO-66	CO	50	100	165	[134]
Au@UiO-66	benzyl alcohol	94	100	120	[122]
Au/UiO-66	cinnamy alcohol	95	>99	70	[149]
Au@UiO-66(NH ₂)	benzyl alcohol	94	100	100	[118]
Fe ₃ O ₄ @UiO-66-NH ₂	ethyl cyanacetate and benzaldehyde	83.6	99.6	100	[150]
UiO-67	soman	97	—	—	[126]
UiO-67-Tz-NH ₂	benzaldehyde and ethyl cyanoacetate	100	—	40	[151]
PtNP@ UiO-67	5-hydroxymethylfurfural	31.2	21.4	90	[152]
Pd(0)@UiO-68-IP	benzyl alcohol	>99	>99	80	[127]

表 3 不同 MOFs 用于催化苯乙烯的 CO₂ 环加成催化氧化^[41]

Table 3 MOFs catalytic activities for cycloaddition of CO₂ to styrene oxide^[41]

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Conversion / %	
			1 h	4 h
UiO-66-NH ₂	970	0.31	70	95
UiO-66	1 121	0.43	48	94
Mg-MOF-74	1 525	0.62	59	94
MIL-101	3 098	1.57	—	63
CuBTC	1 737	0.72	—	48
IRMOF-3	2 580	1.02	—	33
ZIF-8	1 602	0.63	—	11
MOF-5	3 208	1.21	—	1

Chung 等^[148]分别用后合成修饰(post synthesis modification, PSM) 法和溶剂热法将磺基引入 UiO-66,并对比了相应产物的催化活性。NH₃-TPD 分析显示,UiO-66-SO₃H (溶剂热) 酸性位点分别比 UiO-66-SO₃H (PSM)和 UiO-66 高出 1.8 和~1.4 倍。催化实验结果显示,UiO-66-SO₃H (溶剂热)催化对二甲苯与苯甲酰氯效率比 UiO-66(17.2%)提高了 38.5%,原因在于-SO₃H 作为 Brönsted 酸位点被引入具有 Lewis 酸位点的 UiO-66 中,且 Zr 金属位点的不饱和 Lewis

酸位点未减少。催化实验循环 5 次,UiO-66-SO₃H (溶剂热) 活性无明显降低。而对于 UiO-66-SO₃H (PSM),虽然 Brönsted 酸位点较 UiO-66 亦有所增加,但巯基乙胺参与配位造成 Zr 金属位点的 Lewis 酸位点减少,导致其催化效率不及 UiO-66-SO₃H (溶剂热),为 40.8%。

Kutzscher 等^[49]制备了脯氨酸修饰的 UiO-67 (UiO-67-NHPro)和 UiO-68(UiO-68-NHPro)。脯氨酸修饰后,UiO-67 孔径从 1 和 1.28 nm 缩小到~0.88 nm,

而 UiO-68 孔径从 1.77 nm 缩小到 1.64 nm。醇醛缩合反应体系中,UiO-67-NHPro 转化率缓慢增加,6 d 后转化率仅 30%;而相同条件下,UiO-68-NHPro 催化转化率快速上升,6 d 后转化率可达 97%并保持平衡。造成 UiO-67-NHPro 和 UiO-68-NHPro 催化活性存在差异的原因可能在于两者孔径不同,UiO-68-NHPro 具有更大的孔与孔窗口(pore window),有利于催化反应的进行^[49]。

3.2 光催化

最初的研究表明,少数 MOFs 在光照下表现出

半导体性质,表明其是潜在的光催化剂^[153]。后续大量研究显示,MOFs 在紫外、可见或紫外-可见光激发下表现出明显的光催化活性^[154-158]。基于具备丰富的金属位点和多功能的有机配体,MOFs 能吸收并转化光能,在催化活性位点完成等量的(电子和空穴)还原和氧化半反应^[159]。由于氨基化的 UiO-66(即 NH₂-UiO-66)是具有可见光响应的 MOF 材料,因此,NH₂-UiO-66 及其复合物常被用于光催化还原 CO₂、光催化还原 Cr(VI)、光解水制氢及光催化降解有机污染物,如表 4 所示。

表 4 UiO 系列 MOFs 用于光催化反应
Table 4 Photocatalysis using UiO-MOFs materials

Catalyst	Reactant	Product	Light	Efficiency	<i>T</i> / h	Ref.
UiO-66-NH ₂	As(III)	As(V)	Vis	100%	1	[117]
UiO-66-NH ₂	Cr(VI)	Cr(III)	Vis	97%	1.34	[163]
Pd@UiO-66-NH ₂	Cr(VI)	Cr(III)	Vis	99%	1.5	[166]
UiO-66-NH ₂	benzyl alcohol	benzaldehyde	UV	100%	48	[167]
CdS-UiO-66-(NH ₂)	benzyl alcohol	benzaldehyde	Vis	30%	4	[120]
UiO-66(AN)	methyl orange	—	Vis	65%	1.5	[168]
N-K ₂ Ti ₄ O ₉ /UiO-66-NH ₂	RhB	—	Vis	90%	3	[169]
N-K ₂ Ti ₄ O ₉ /UiO-66-NH ₂	methyl blue	—	Vis	94%	3	[169]
Ag/AgCl@NH ₂ UiO-66	RhB	—	Vis	98%	0.23	[170]
N-K ₂ Ti ₄ O ₉ /g-C ₃ N ₄ /UiO-66	RhB	—	Vis	80%	3	[171]
NH ₂ -UiO-66	CO ₂	HCOO ⁻	Vis	13.2 μmol	10	[161]
mixed-NH ₂ -UiO-66	CO ₂	HCOO ⁻	Vis	20.7 μmol	10	[161]
mixed-UiO-66(Zr/Ti)-NH ₂	CO ₂	HCOOH	Vis	(31.57±1.64) μmol	6	[162]
NH ₂ -UiO-66(Zr/Ti)	CO ₂	HCOO ⁻	Vis	5.8 mmol·mol ⁻¹	10	[114]
Pt/NH ₂ -UiO-66(Zr/Ti)	H ₂ O	H ₂	Vis	3.5 mmol·mol ⁻¹	9	[114]
UiO-66	water/methanol	H ₂	UV	0.75 mL	3	[172]
UiO-66/Pt	water/methanol	H ₂	UV	2.4 mL	3	[172]
UiO-66-NH ₂	water/methanol	H ₂	UV	0.79 mL	3	[172]
UiO-66-(NH ₂)/Pt	water/methanol	H ₂	UV	2.8 mL	3	[172]
CdS/UiO-66	water	H ₂	Vis	235 μmol·h ⁻¹	—	[173]
UiO-66/CdS/1%RGO	water	H ₂	Vis	13.8 mmol·g _{CdS} ⁻¹ ·h ⁻¹	—	[121]
SiW ₁₂ @UiO-67/M/G-CdS	water	H ₂	Vis	1.27 mmol·h ⁻¹	—	[174]
MoS ₂ /UiO-66-CdS	water	H ₂	Vis	650 μmol·h ⁻¹	—	[108]
Pt@UiO-66	water/erythrosin B	H ₂	Vis	4.6 μmol·h ⁻¹	—	[175]

3.2.1 光催化还原 CO₂

利用太阳光将 CO₂ 光催化还原成 CH₄、CH₃OH 或 HCOOH 等有机物对缓解温室效应和可持续发展具有重要意义^[160]。Sun 等^[161]探究了 NH₂-UiO-66(Zr)在可见光下对 CO₂ 的还原活性。结果显示,引入氨基能加强 UiO-66 对 CO₂ 的吸附能力,可见光照射 10

h,HCOO⁻产量可达 13.2 μmol,优于相同条件下 NH₂-MIL-125(Ti)的光催化效率(8.14 μmol)。然而,未经氨基修饰的 UiO-66 在 CO₂ 还原反应中未出现催化活性,表明 NH₂-UiO-66 中的氨基使其对可见光产生响应,从而表现出优异的光催化活性。反应机理可解释为,NH₂-UiO-66 在可见光照射下发生电子跃

迁,传递给 Zr-O 簇,Zr(IV)被还原成 Zr(III),后者在三乙醇胺(H 源)环境下将 CO_2 还原成 HCOO^- 。此外,Sun 等^[161]制备混合配体(2-氨基对苯二甲酸和 2,5-二氨基对苯二甲酸) 构筑的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 衍生物-混合配体 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (记作 M- $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$)。相同条件下,在 M- $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的光催化作用下 HCOO^- 产量提高到 $20.7 \mu\text{mol}$ 。另一方面,由于 Zr-O 簇组成的 SBUs 氧化-还原电位能量高于配体 BDC 的最低未占轨道(LUMO),无法接受跃迁的电子,因此在光照条件下不能将 CO_2 还原成 HCOO^- 或分解水产氢。为降低 SBUs 的氧化还原电位能量,可利用 Ti 离子掺杂制备双金属 MOFs^[162]。如图 6a 所示,将 UiO-66-NH_2 与 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 混合物置于 DMF 中保持 85°C 浸泡 5 d,在此过程中,Ti 将置换部分 Zr 得到 $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 。采用类似的方法,将混合配体的 UiO-66 类似物 **1(Zr)** 掺杂 Ti 可得到混合金属、混合配体化合物 $\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ (简称 **1(Zr/Ti)**)。如图 6b 所示,**1(Zr/Ti)** 和 **1(Zr)** 的紫外可见光谱有 2 个宽吸收带,而 UiO-66-NH_2 只能吸收小部分的蓝光。在可见光照射下,分别用 $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 和 **1(Zr/Ti)** 光催化还原 CO_2 。结果表明 **1(Zr/Ti)** 还原 CO_2 的平均转换值为 6.27 ± 0.23 ($(31.57 \pm 1.64) \mu\text{mol}$

HCOOH), $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 的转换值为 4.66 ± 0.17 。然而,以 **1(Zr)** 或 UiO-66(Zr)-NH_2 为光催化剂还原 CO_2 时,未检测到 HCOOH 产生,表明 Ti 掺杂是催化过程的必要因素。Ti 置换 Zr 后,**1(Zr/Ti)** 的荧光光谱(PL)发射强度明显降低(图 6c),表明光生电子-空穴复合率下降,电子转移至 SBUs。紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectrometer,UPS) 和紫外-可见光谱显示 $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 只有单个价带,而双金属、双配体的 **1(Zr/Ti)** 具有 2 个不同的价带。相应地,**1(Zr/Ti)** 也具有 2 个不同的导带,最小值为 -0.84 和 -2.10 eV (vs SHE),且 2 个导带都能够转移电子至 CO_2 (图 6d)。 $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 价带最大值为 1.88 eV ,导带最小值为 -0.79 eV 。拥有 2 个光吸收途径的 **1(Zr/Ti)** 光催化效率更高且稳定性更好。此外,为了评估混合金属的重要性,采用 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 在相同条件下还原 CO_2 ,转换值仅为 1.52,明显低于混合金属 **1(Zr/Ti)** 光催化剂。原因可能是 Ti_8 的 SBUs 氧化还原电位太低,无足够的驱动力催化还原 CO_2 。

3.2.2 光催化还原 Cr(VI)

UiO-66 中的配体易于被修饰且稳定性好,在光催化还原 Cr(VI) 方面展现出十分广阔的应用^[19]。为了弥补 UiO-66 只能被紫外光激发的不足,Shen 等^[163]

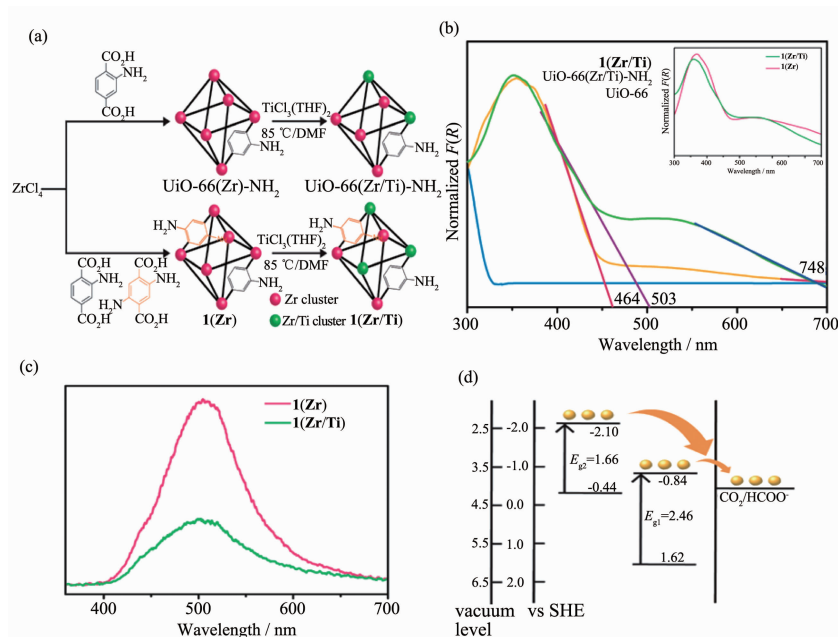
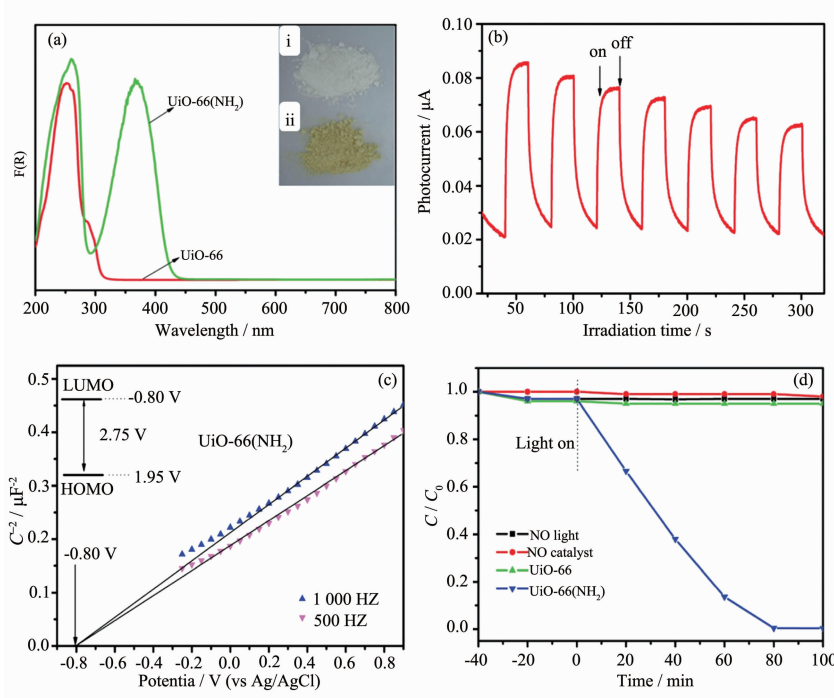


图 6 (a) $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 、**1(Zr)** 和 **1(Zr/Ti)** 的制备; (b) $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$ 、**1(Zr)** 和 **1(Zr/Ti)** 的漫反射光谱; (c) **1(Zr)** 和 **1(Zr/Ti)** 荧光光谱; (d) **1(Zr/Ti)** 能带结构^[162]

Fig.6 (a) Synthesis of $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$, **1(Zr)** and **1(Zr/Ti)**; (b) Diffuse reflectance spectra of $\text{UiO-66(Zr/Ti)-NH}_2$, **1(Zr)** and **1(Zr/Ti)**; (c) Photoluminescence spectra of both **1(Zr)** and **1(Zr/Ti)**; (d) Energy band structure of **1(Zr/Ti)** derived from UPS and $F(R)$ results^[162]

引入氨基得到黄色的 UiO-66-NH₂,其光吸收带扩大至可见光区域(图 7a)。UiO-66-NH₂ 的瞬时光电流测试结果(图 7b)表明,UiO-66-NH₂ 受可见光激发可产生电子-空穴。Mott-Schottky 曲线表明 UiO-66-NH₂ 为 n 型半导体,其平带电势 V_{fb} 约-0.8 V(vs Ag/AgCl),低于 O_2^-/O_2 (-0.28 eV)^[164]和 $Cr(VI)/Cr(III)$ (+1.15 V, pH 3.0)^[165]

的电势。UiO-66-NH₂ 的导带电势(V_{CB})计算值为 1.95 V(vs Ag/AgCl)(图 7c)。因此从热力学角度可解释为:光生电子能迁移至吸附在光催化剂表面的 O_2 而形成超氧自由基,进而实现了对 $Cr(VI)$ 的还原。从图 7d 看出,UiO-66-NH₂ 具有很高的光催化还原速率,在可见光照射 80 min 后 $Cr(VI)$ 还原效率达 97%。



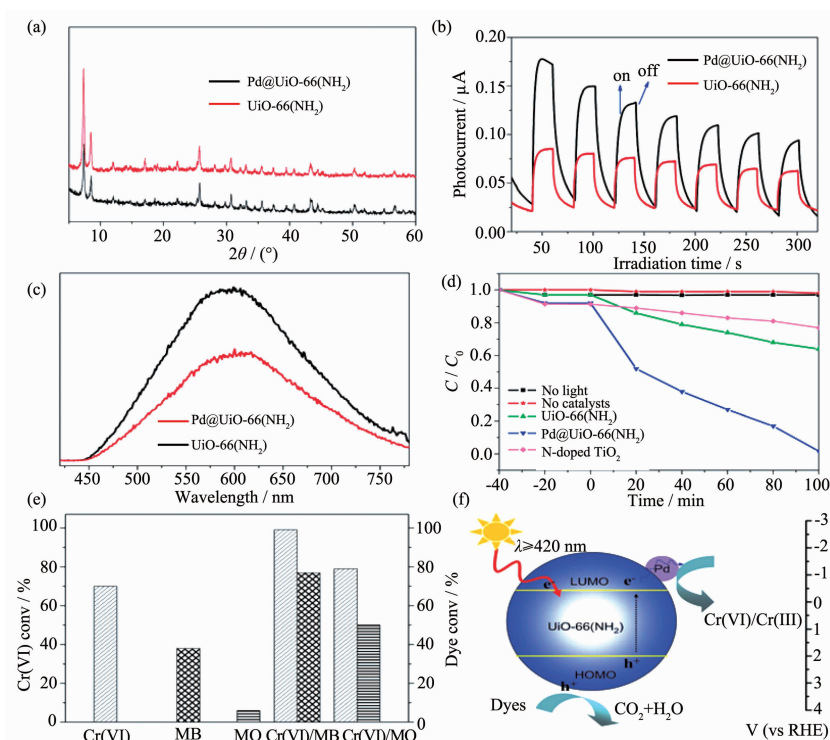
Inset: photographs of UiO-66 (i) and UiO-66 (NH₂) (ii); Reaction conditions for (d): 20 mg photocatalyst, 40 mL of 0.01% $Cr(VI)$, 100 μ L methanol, reaction temperature 30 $^{\circ}C$, pH=2

图 7 (a)UiO-66和 UiO-66(NH₂)的紫外-可见光谱;(b)可见光($\lambda \geq 420$ nm)下,UiO-66(NH₂)在 0.2 mol·L⁻¹ NaSO₄ 中的瞬时光电响应;(c)UiO-66(NH₂)在 0.2 mol·L⁻¹ NaSO₄ 中的 Mott-Schottky 曲线(pH=6.8);(d) $Cr(VI)$ 光催化反应曲线^[163]

Fig.7 (a) UV-Vis spectra of UiO-66 and UiO-66(NH₂); (b) Transient photocurrent response of UiO-66(NH₂) in 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solution without bias vs Ag/AgCl under visible light($\lambda \geq 420$ nm); (c) Mott-Schottky plots of UiO-66(NH₂) in 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solution (pH=6.8); (d) Photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ ^[163]

贵金属纳米颗粒引入到 MOFs 中能增强其光催化活性,同时多孔 MOFs 能控制贵金属纳米颗粒的大小^[19]。Shen 等^[166]将 Pd 纳米颗粒(NPs)高度分散固定在 UiO-66(NH₂)骨架表面,有效提高了其光催化性能。实验结果表明,UiO-66(NH₂)和 Pd@UiO-66(NH₂)的 PXRD 衍射峰完全一致(图 8a),这是因为 Pd 纳米颗粒含量低(0.93%, w/w)且粒径小, Pd 纳米颗粒进入后对 UiO-66(NH₂)的结晶度无影响。从图 8b~c 可看出,在可见光激发下, Pd@UiO-66(NH₂)表面产生的光电流强于 UiO-66(NH₂),表明光生电子-空穴分离效率提高且光生电子寿命延长。引入 Pd 纳米颗粒后, Pd@UiO-66(NH₂)的 BET 比表面积从 756 m²·g⁻¹ 增加

至 837 m²·g⁻¹,原因可能在于样品在热处理过程中将孔道中的有机溶剂客体分子驱赶,且引入的 Pd 纳米颗粒主要分布在 UiO-66(NH₂)表面而并未占据其孔道^[166]。经可见光($\lambda = 420$ nm)照射 90 min 后, Pd@UiO-66(NH₂)对 $Cr(VI)$ 的还原效率可达 99%。此外,实验结果表明,当反应体系中存在有机物时, Pd@UiO-66(NH₂)光催化还原 $Cr(VI)$ 的效率会得到进一步提高。研究者分别将 2 种典型染料(亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO))与 $Cr(VI)$ 溶液混合,同等条件下测试 Pd@UiO-66 (NH₂) 的光催化活性。结果表明, 60 min 后,混合体系 $Cr(VI)/MO$ 和 $Cr(VI)/MB$ 中 $Cr(VI)$ 还原效率分别为 79%和 100%,均高于无有机物体



Reaction conditions for (e): 20 mg photocatalyst, 40 mL of Cr(VI) (0.01%), 30 °C, 60 min

图 8 (a) UiO-66(NH₂)和 Pd@UiO-66(NH₂) PXRD 对比;(b),(c)UiO-66(NH₂)、Pd@UiO-66(NH₂)瞬时光电响应和光致发光(PL)光谱;(d)光催化还原 Cr(VI)反应曲线;(e) Pd@UiO-66(NH₂)在可见光(λ ≥ 420 nm)下同时光催化还原 Cr(VI)与降解染料(0.01%);(f) Pd@UiO-66(NH₂)光催化还原 Cr(VI)机理^[166]

Fig.8 (a) PXRD patterns of the UiO-66(NH₂) and Pd@UiO-66(NH₂); (b) Transient photocurrent response and (c) Photoluminescence (PL) spectrum of UiO-66(NH₂) and Pd@UiO-66(NH₂); (d) Photocatalytic reduction of Cr(VI); (e) Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and degradation of dyes (0.01%) on Pd@UiO-66(NH₂) under the irradiation of visible light(λ ≥ 420 nm); (f) Possible mechanism of photocatalytic reduction of Cr(VI) over Pd@UiO-66(NH₂)^[166]

系 Cr(VI)的还原效率(70%);另一方面,Cr(VI)的存在同样促进了染料的降解效率(图 8d~e)。原因在于光催化氧化染料和还原 Cr(VI)的过程分别消耗了光生电子和空穴,避免光生电子与空穴复合。因此可认为,Pd@UiO-66(NH₂)在 Cr(VI)和有机物共存体系中光催化活性得到改善的原因在于光吸收强度增大、光生电子寿命延长和 BET 比表面积增加的综合效果。该反应的机理如图 8f 所示,Pd@UiO-66(NH₂)受到可见光激发,电子从最高已占轨道(HOMO)跃迁到最低未占轨道(LUMO)。跃迁的电子被 Pd 捕获后传递给 Cr(VI)而未返回 HOMO;HOMO 上形成空穴 h⁺,亟需电子回到基态,此时有机物 MB 或 MO 充当了供电子剂而导致自身被氧化降解,最终增强了 Cr(VI)的还原效率。

3.2.3 光解水制氢

光催化分解水是清洁环保的产氢途径,但传统的半导体材料光稳定性差、光能转化率偏低,难以实

际应用^[175]。为提高光催化剂对可见光的利用率,Shen 等^[108]制备含有 UiO-66、MoS₂ 和 CdS 的复合材料 MoS₂/UiO-66-CdS。在可见光照射下,复合材料 MoS₂/UiO-66-CdS 产氢速率可达 650 μmol·h⁻¹,比 CdS 快 60 倍,且光稳定性及可重复性优异。MoS₂/UiO-66-CdS 光解水制氢机理的机理可理解为: CdS 价带(VB)电子受到可见光激发跃迁至导带(CB),产生电子-空穴。因为 UiO-66 的 LUMO 能级水平与 CdS 的 CB 能级水平匹配,所以跃迁的电子可转移至 UiO-66。聚集的电子将 H⁺还原成氢气,或再次转移至下一个活性位点^[121,173];另外,电子还可以由 CdS 的 CB 直接转移到 MoS₂,最终与 MoS₂ 吸附的 H⁺结合生成氢气。VB 的空穴被 UiO-66 晶格的酸位点占据,能有效抑制光腐蚀。

此外,利用染料敏化实现可见光高效响应是光解水产氢的常见手段^[176]。Yuan 等^[175]以赤藓红 B(ErB)染料敏化 Pt@UiO-66 光解水产氢。经 ErB 敏化后,

Pt@UiO-66 复合材料的紫外-可见光谱中出现了该染料特征吸收峰,如图 9a 和 b 所示。可见光照射下,Pt@UiO-66 体系无 H_2 产生;经 30 mg ErB 敏化后, H_2 产率达到最大,为 $4.6 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ (图 9c)。该过程的反应机理如图 9d 所示,UiO-66 具有 n 型半导体性质,其平带电势约 0.6 V(vs SCE, ~0.4 V vs NHE)。

n 型半导体导带电势比平带电势高约 0.2 V^[177]。因此 UiO-66 的导带电势为 ~0.6 V(vs NHE),高于 H^+/H_2 的电势(~0.42 V (vs NHE), pH=7)。ErB 的 LUMO 电势约 0.9 V(vs NHE)^[178],因此,电子能从 ErB 转移到 UiO-66,经过 Pt 传递到 H^+ ,最终产生 H_2 。

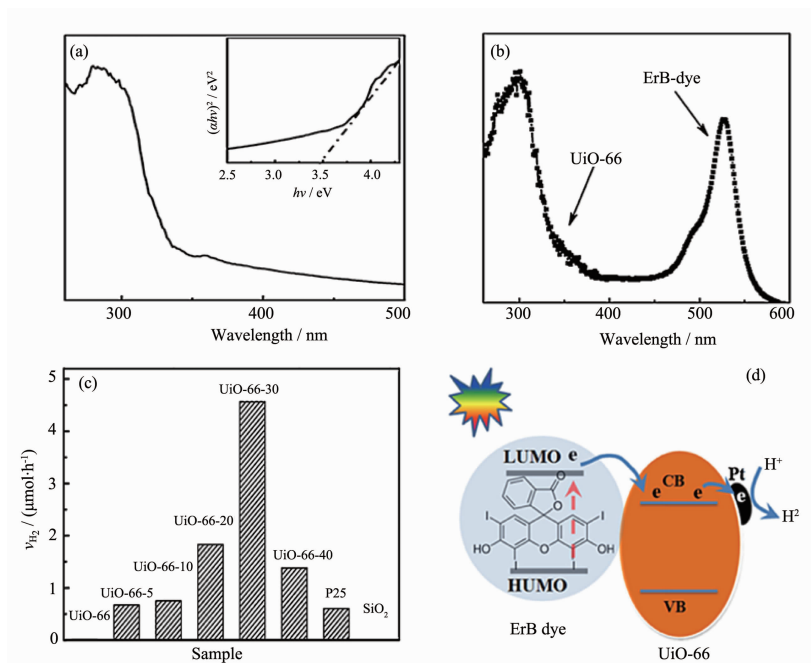


图9 UiO-66(a)和 UiO-66 与 ErB (b)的紫外-可见光谱;(c)不同 ErB 用量对 Pt@UiO-66 光催化产氢的影响^[175]

Fig.9 UV-Vis spectra of UiO-66(a) and suspension of UiO-66 octahedrons and ErB dye(b); (c) Photocatalytic H_2 production over the systems with various amount of ErB dye^[175]

与 UiO-66 相比,UiO-67 的配体尺寸更长,导致其孔结构空间更大,有利于负载多组分功能材料^[174]。Bu 等^[174]用 UiO-67 负载具有较强接受电子能力的 SiW_{12} 生成 $\text{SiW}_{12}@UiO-67$,再以此负载 MoS_2 和还原的氧化石墨烯(M/G)。复合材料 $\text{SiW}_{12}@UiO-67/\text{M/G}-\text{CdS}$ 对可见光(550~800 nm)吸收能力比 CdS 强(图 10a),其带隙值为 2.3 eV。复合材料中 $\text{SiW}_{12}@UiO-67$ 含量为 30%、M/G 含量 5%时光催化活性最高,产氢速率为 $1.27 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ (图 10b)。 $\text{SiW}_{12}@UiO-67$ 的 Mott-Schottky 曲线对应的斜率为正值(图 10c),表明其属 n 型半导体^[174]。光解水制氢机理如图 10d 所示: CdS 在可见光照射下发生电子跃迁,电子转移至 $\text{SiW}_{12}@UiO-67$ 的 LUMO 或 M/G 上,最终分解水产生 H_2 。除实现电子-空穴高效分离外,复合材料 M/G 还能提供活性位点^[179]。因此, $\text{SiW}_{12}@UiO-67/\text{M/G}-\text{CdS}$ 具较高的产氢效率。

3.2.4 光催化降解有机污染物

MOFs 在光催化降解有机污染物方面亦具有十分广阔的应用前景^[20]。为了迅速分离电子空穴,周欣等^[170]将 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和等离子体光催化剂 Ag/AgCl 复合成 $\text{Ag}/\text{AgCl}@NH_2\text{-UiO-66}$ 。SEM(扫描电子显微镜)结果表明亚微米级 Ag/AgCl 立方体在 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 骨架中分散均匀,有效避免了团聚。经可见光照射 14 min, $\text{Ag}/\text{AgCl}@NH_2\text{-UiO-66}$ 对罗丹明 B(RhB)的降解去除率高达 98%。相同条件下 Ag/AgCl 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 及其二者混合物对 RhB 的光催化去除率分别仅为 48%、28%和 40%。复合材料 $\text{Ag}/\text{AgCl}@NH_2\text{-UiO-66}$ 具有独特的异质结结构,能有效吸收可见光,同时可高效分离电子-空穴,从而能有效光催化降解有机污染物。该反应体系中,降解 RhB 的路径可理解为:(1)Ag 纳米颗粒受可见光激发产生电子-空穴,电子转移到 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 CB,并与 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 跃迁的电子共同被溶解氧捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$,继而用于降解 RhB 分子;(2)Ag 纳米颗粒的空穴通过异质结界

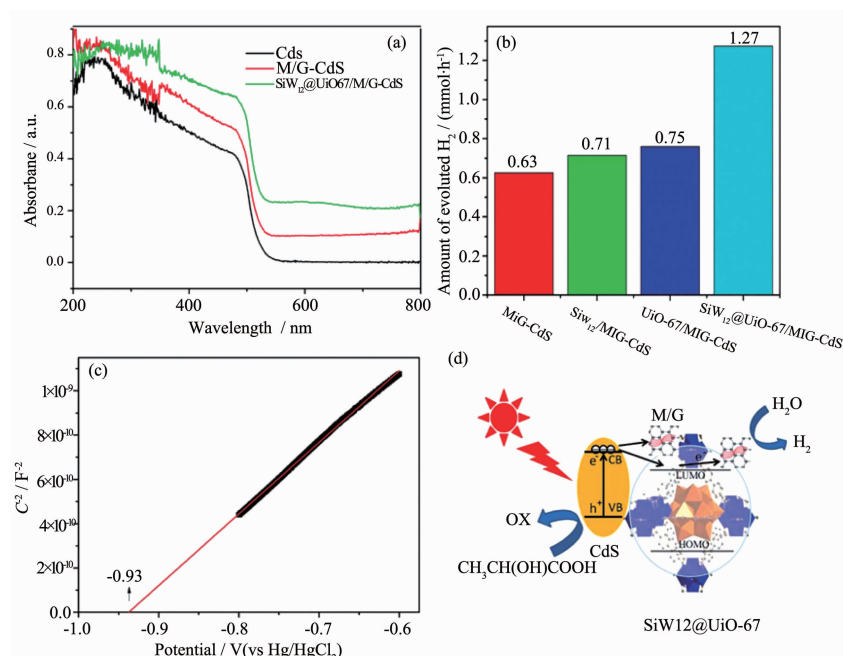


图 10 (a) CdS、M/G-CdS 和 SiW₁₂@UiO-67/M/G-CdS 的紫外-可见光谱;(b) 可见光下不同光催化剂产氢速率;(c) SiW₁₂@UiO-67 的 Mott-Schottky 曲线;(d) SiW₁₂@UiO-67/M/G-CdS 在可见光下光解水产氢机理^[174]

Fig.10 (a) UV-Vis absorption spectra of CdS, M/G-CdS and SiW₁₂@UiO-67/M/G-CdS; (b) H₂ evolution on different photocatalysts under visible light; (c) Mott-Schottky plot of SiW₁₂@UiO-67; (d) Proposed mechanism of photocatalytic H₂ production over SiW₁₂@UiO-67/M/G-CdS under visible-light^[174]

面转移至 AgCl 表面,将 Cl⁻还原成 Cl⁰。Cl⁰ 具有强氧化性,能快速氧化 RhB;(3)NH₂-UiO-66 价带上的空穴能直接参与 RhB 的分解反应。UiO-66 拥有较大的比表面积是上述 3 个反应路径得以实现的重要保障。此外,Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 复合材料具有良好的稳定性和可重复利用性。循环 3 次实验,RhB 去

除率均保持在 95 %左右。

3.3 吸附与分离

MOFs 拥有超高的孔隙度、有序且可调的孔径、超大的内表面积与比表面积,在气体储存、吸附和分离方面的应用发挥了重要作用^[180-182]。UiO 系列 MOFs 在这方面也展现了强大的潜力,如表 5 所示。

表 5 UiO 系列 MOFs 材料的吸附性能
Table 5 Adsorption performance of UiO-MOFs

Adsorbent	Adsorbate	Efficiency	Pressure / kPa	Temperature / K	Ref.
ML-UiO-66-NH ₃ ⁺	CO ₂	3.04 mol·kg ⁻¹	100	298	[190]
UiO-66-(NH ₃) ₂	CO ₂	130 cm ³ ·g ⁻¹	100	273	[191]
UiO-66-(CH ₃) ₂	CO ₂	130 cm ³ ·g ⁻¹	100	273	[119]
UiO-66 (AA)	CO ₂	2.50 mmol·g ⁻¹	100	300	[143]
UiO-66	CO ₂	2.16 mmol·g ⁻¹	100	298	[192]
UiO-66-NH ₄	CO ₂	8.63 mmol·g ⁻¹	987	273	[193]
UiO-66-OH	CO ₂	3.45 mmol·g ⁻¹	100	273	[183]
UiO-66(Hf)-(OH) ₂	CO ₂	1.81 mmol·g ⁻¹	15	298	[194]
UiO-66	H ₂	1.6%(w/w)	100	77	[111]
UiO-66	H ₂	1.6%(w/w)	100	77	[195]
UiO-66	H ₂	4.2 mg·g ⁻¹	6 000	77	[196]
UiO-66-NH ₂	H ₂	25 mg·g ⁻¹	2 000	77	[116]
MIL-101(Cr)@UiO-66	H ₂	2.4%(w/w)	100	77	[197]

Continued Table 5

UiO-66	hexane	4.0 mmol·g ⁻¹	—	303	[198]
UiO-66	propane	4.4 mmol·g ⁻¹	—	303	[198]
UiO-66	<i>n</i> -butane	3.2 mmol·g ⁻¹	—	303	[198]
UiO-66	acid chrome blue K	150 mg·g ⁻¹	—	—	[91]
UiO-66	Rh B	75.850 mg·g ⁻¹	—	323	[199]
UiO-66	fluoride	41.36 mg·g ⁻¹	—	303	[200]
UiO-66	MCP	370 mg·g ⁻¹	—	—	[201]
UiO-66	2,4-D	122.13 mg·g ⁻¹	—	303	[202]
UiO-66-NH ₂	NO ₂	1 400 mg·g ⁻¹	—	—	[203]
UiO-66-ox ^b	NH ₃	2.5 mmol·g ⁻¹	10	298	[204]
UiO-66	ClCN	1.7 mmol·g ⁻¹	10	298	[204]
UiO-66-ox	SO ₂	0.8 mmol·g ⁻¹	10	298	[204]
UiO-66-ox	NO ₂	8.4 mmol·g ⁻¹	10	298	[204]
UiO-66-NH ₂	CNCl	4.1 mol·kg ⁻¹	—	—	[40]
UiO-66-NH ₂	NH ₃	3.3 mol·kg ⁻¹	—	—	[40]
UiO-67	glyphosate	537 mg·g ⁻¹	—	298	[205]
UiO-67	glufosinate	360 mg·g ⁻¹	—	298	[205]
UiO-67-(NH ₂) ₂	water	173 mg·g ⁻¹	—	298	[125]

^a ML-UiO-66-NH₂: mixed ligand UiO-66-NH₂; ^b UiO-66-ox: UiO-66 with free carboxylic acid groups

3.3.1 CO₂ 捕捉

Huang 等^[119]报导了-(CH₃)₂、-NH₂和-NO₂官能化 UiO-66 捕捉 CO₂ 性能研究。在压强为 100 kPa、温度为 273 K 条件下,UiO-66-(CH₃)₂ 对 CO₂ 的吸附量约 130 cm³·g⁻¹(25.6%, *w/w*),比 UiO-66 提高了 33%。原因是 UiO-66-(CH₃)₂ 吸附热较高且孔径较小 (~0.42 nm),有利于提高 CO₂ 与吸附剂骨架的亲密度^[118]。Biswas 等^[183]进一步探究了官能团对 CO₂ 吸附容量的影响。利用溶剂热法合成了 UiO-66-X (X=H、F、F₂、Cl、Cl₂、Br、Br₂、I、CH₃、(CH₃)₂、CF₃、(CF₃)₂、NO₂、NH₂、OH、(OH)₂、OCH₃、(CO₂H)₂、SO₃H 和 C₆H₄)并测试所得产物对 CO₂ 吸附容量。实验结果表明,-NO₂、-NH₂、-CH₃、-(CH₃)₂ 和 -OH 等官能团的引入促进了 UiO-66 在 0 °C、较低压力(10~100 kPa)下对 CO₂ 的吸附能力。其中,UiO-66-OH 吸附量最大,达到 3.45 mmol·g⁻¹。与引入-OH 相反,Wu 等^[143]制备了结构高度缺陷的脱羟基 UiO-66,其孔体积和比表面积比 UiO-66 分别提高了~150%和~60%。相同条件(300 K,100 kPa)下,UiO-66 对 CO₂ 吸附量为 2.50 mmol·g⁻¹,然而脱羟基 UiO-66 对 CO₂ 的吸附容量仅为 1.60 mmol·g⁻¹。这表明-OH 对吸附 CO₂ 具有重要作用。Chevreau 等^[184]认为,UiO-66 的 1 个四面体孔笼能容纳 4 个 CO₂ 分子,其中 2 个与-OH 相互

作用,1 个附在孔口处,1 个则自寻剩余空间。由此可知,适当引入-OH 官能团能提高 CO₂ 的吸附量。

UiO-MOFs 结构官能化的通常做法是在配体上引入官能团,而通过对 SBU 进行修饰也具有可行性。考虑到 UiO-66 结构能脱羟基与羟基化的特殊性(详见 2.1 部分),Zhang 等^[185]将乙醇胺代替 H₂O 与脱羟基的 UiO-66 反应,从而将乙醇胺分子修饰于 UiO-66 孔表面(UiO-66-EA)。UiO-66-EA 对 CO₂ 的捕捉分离能力更强,吸附焓(66 kJ·mol⁻¹)比 UiO-66 (30 kJ·mol⁻¹)高出一倍。

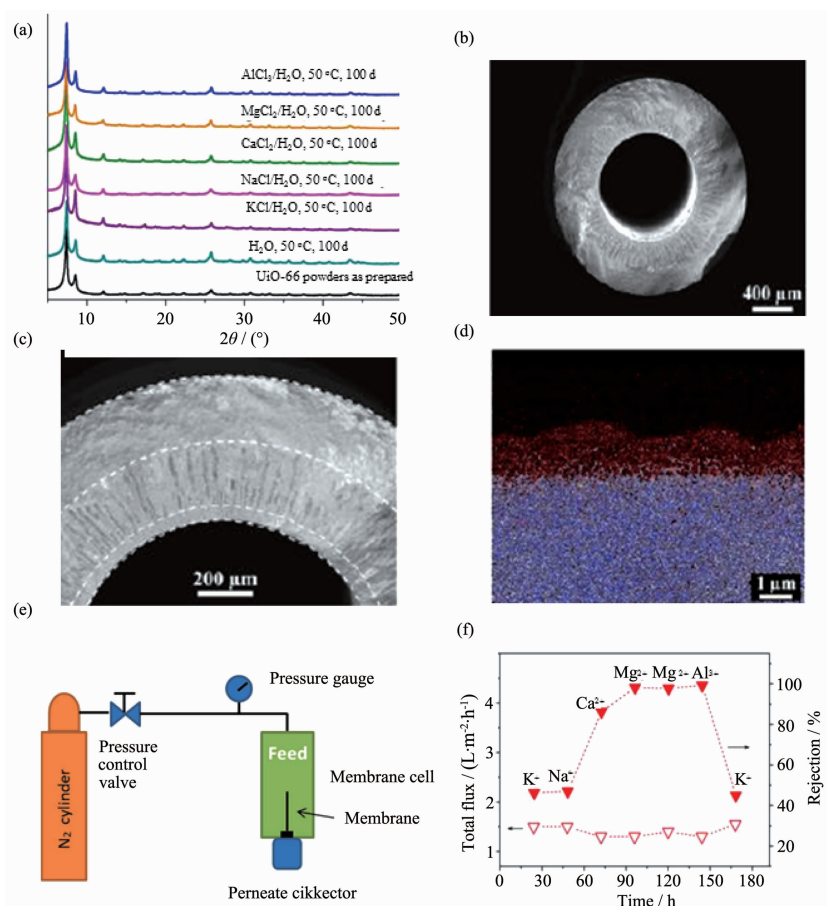
3.3.2 分离

最近,从混合气体(尤其是 CO₂/NH₄ 和 CO₂/N₂)中分离 CO₂ 受到广泛研究。为提高 CO₂ 分离效率,Hu 等^[186-187]使用离子化方法对 UiO-66 进行改性,其中使用的碱盐离子包括 Li⁺、Na⁺、K⁺和 Rb⁺等。在 CO₂/N₂ (298 K,100 kPa)体系中,UiO-66(Zr)-(COONa)₂ 选择效率达 99.6%。在 CO₂/CH₄ 混合气体(298 K,100 kPa)中,Rb 的离子化产物 UiO-66-SO₃Rb-1 选择性比 UiO-66 提高了 789%。此外,UiO-66 膜分离的相关研究也取得一定进展。Smith 等^[188]制作混合基质膜(MMMs)分离 CO₂/N₂。用 Ti 置换 UiO-66 中部分 Zr,根据不同置换时间得到 Ti_xUiO-66(*x*=1,5,10,15 d),与微孔聚合物(PIM-1)结合制得 MMMs。MMMs

具有选择透过性, CO_2 能快速通过而 N_2 被阻挡。少量的 Ti 置换比(5%, *w/w*)能将 CO_2 透过率提高 3 倍而没有影响其选择性。

除了气相分离, UiO-66 在液体环境中的分离性能同样值得关注^[189]。高效液相色谱分离中, MOFs 粉末直接作为填料往往容易导致填充柱反压力增大而影响分离效率。为了克服该问题, Zhang 等^[135]制备 UiO-66@ SiO_2 壳-核微球作为填料来分离二甲苯异构体和乙苯。实验发现, 该色谱柱能高效分离中性、酸性和碱性化合物, 且重复性良好。色谱分离实验循环 400 次后, 依然具有很好的分离性能。UiO-66@ SiO_2 同时具有形状选择性和分子筛效应, 表现出分离同分异构体的潜力。氢键、疏水性和 π - π 作用是影响待测物质停留时间的主要因素。UiO-66 具

有优异的水稳定性和有序的孔径(~ 0.6 nm), 因此在分离水合离子($0.66\sim 0.95$ nm)生产淡水(~ 0.28 nm)方面具备强大的应用潜力。为检验 UiO-66 的稳定性, Liu 等^[206]将 UiO-66 粉末分别在 0.20% (*w/w*) 的 KCl、NaCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 AlCl_3 溶液以及水中浸泡 100 d。对浸泡后的样品进行 PXRD 测试, 发现样品未被腐蚀且保持很好的结晶度(图 11a)。同时, 对浸泡后的 UiO-66 进行 N_2 吸附-脱附实验, 结果表明样品保留完好的多孔性。以氧化铝空心纤维(HF)为基质, 运用原位溶剂热法生成 UiO-66 薄膜覆盖 HF 外表面。SEM 和 EDXS (能量色散 X 射线分光光谱) 测试表明 UiO-66 厚度为 ~ 2.0 μm , 且薄膜无任何裂痕, 亦未出现小孔, 如图 11b~d 所示。在 (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ 、1 MPa 的终端系统(dead end system, 图 11e)中测试了薄膜的海



(d) Red: Zr signal, light blue: Al signal; In (f), the order of water and hydrated ion diameters (in nm) is H_2O (0.28) < Cl^- (0.66) < K^+ (0.66) < Na^+ (0.72) < Ca^{2+} (0.82) < Mg^{2+} (0.86) < Al^{3+} (0.95)

图 11 (a) UiO-66 在不同溶液中浸泡后 PXRD 图; 氧化铝空心纤维(HF)为基质的 UiO-66 膜 SEM 图(b~c)和 EDXS 图(d); (e) 终端系统示意图; (f) UiO-66 薄膜脱盐性能^[206]

Fig.11 (a) PXRD patterns of UiO-66 powders, as-prepared and after stability test; SEM images (b~c) and EDXS mapping (d) of the alumina hollow fiber (HF) supported UiO-66 membranes; (e) Schematic diagram of the dead end system for membrane desalination; (f) Desalination performance of the UiO-66 membrane for five different saline water solutions^[206]

水淡化性能。根据滞留物电导率可判断离子浓度和渗透率。结果如图 11f 所示,薄膜对一价离子 K^+ 和 Na^+ 排斥作用较弱(分别为 45.7% 和 47.0%)。原因可能是 UiO-66 的配体动力学或配体缺失造成的。二价和三价离子因为尺寸大于 UiO-66 有效孔径而被薄膜排斥(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 分别为 86.3%、98.0% 和 99.3%)。

3.3.3 储氢

H_2 作为能源气体,高效储存和安全运输是改善其实际应用而必须解决的问题。 H_2 吸附材料中,与活性碳、沸石相比,MOFs 具有组装灵活和金属性质均匀等优点,因此受到研究者广泛关注^[207]。Abid 等^[196]研究了 UiO-66 对 H_2 和 CO_2 的存储容量。实验前先用溶剂置换法去除了 UiO-66 中残留的 DMF 和未参与配位的 BDC 单体。在 101 kPa 压力下对 H_2 和 CO_2 的吸附量分别为 1.6%(w/w)(77 K) 和 $79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (273 K);压强增大至 6.0 MPa, H_2 吸附容量提高到 4.2 %(w/w) ($4.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。介孔结构(2~50 nm)由于孔径过大而往往不能有效吸附氢气,但嵌入微孔结构(<2 nm)后,孔道几何构型与表面结构均得到优化, H_2 负载量得到明显提高^[208-209]。为此, Ren 等^[197]合成核-壳结构复合材料 MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr), 其 PXRD 衍射峰同时具有 MIL-101($2\theta=2.8^\circ, 3.3^\circ$) 和 UiO-66($2\theta=7.4^\circ, 8.5^\circ$) 的特征峰,说明核-壳结构同时

存在 2 种 MOFs。如图 12a 所示, UiO-66 和 MIL-101 在 77 K 下的 N_2 吸附等温线分别为 I 型和 IV 型,表明其分别具备微孔^[180]和介孔结构^[210]。MIL-101@UiO-66 吸附等温线也是 I 型,与密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算所得孔径分布结果一致。UiO-66 和 MIL-101 孔径分别在 1~2 nm 和 2~4 nm 范围,将两者复合后,核-壳结构的 MIL-101@UiO-66 孔径主要为 1.2 和 1.8 nm(图 12b)。BET 比表面积达到 $2772 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远远大于 MIL-101($1716 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 UiO-66($1186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);微孔体积由 $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-101) 和 $0.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (UiO-66) 增大到 $1.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-101@UiO-66)。热稳定性则介于 MIL-101 和 UiO-66 之间(图 12c)。同等条件下, MIL-101@UiO-66 对 H_2 储量分别比 MIL-101 与 UiO-66 高出 26% 和 60%, 如图 12d 所示。

3.3.4 吸附去除污染物

UiO-MOFs 在吸附去除水中污染物也有一定优势。其次级结构单元的 -OH 官能团与含磷官能团具有很好的亲密度,因此 UiO-67 对草甘膦和草铵膦均具有较好吸附性能,分别为 $537 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $360 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[205]。但由于 UiO-67 水稳定性较差(详见 3.1 部分),其应用受到一定限制。2-甲基-4-氯丙酸甲酯(MCPPP)是一种应用非常广泛的酸性除草剂,具较强毒性,是吸附法最难去除的苯氧酸类物质之一^[211-212]。Seo

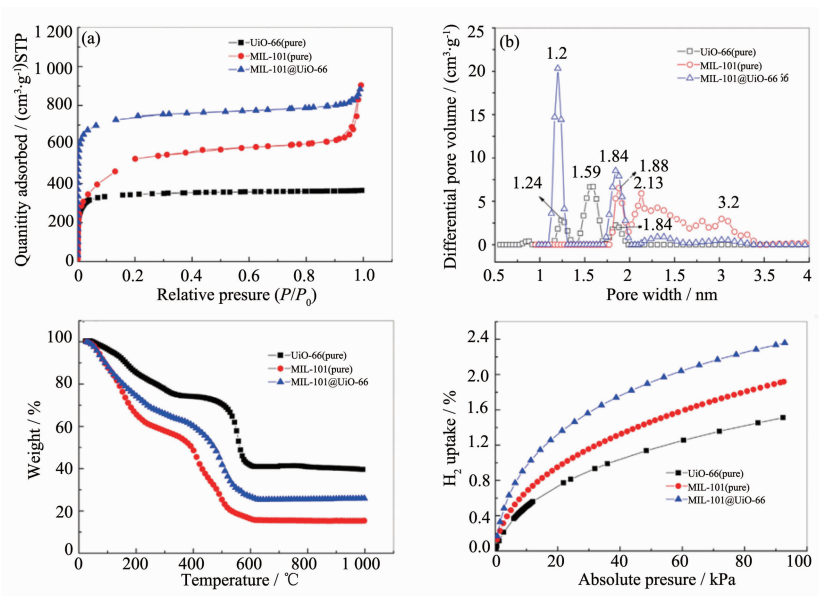


图 12 (a) N_2 吸附等温线; (b) DFT 孔径分布; (c) UiO-66、MIL-101 和 MIL-101@UiO-66 的热重分析; (d) H_2 吸附等温线 (77 K, 100 kPa)^[197]

Fig.12 (a) N_2 adsorption isotherms; (b) DFT pore size distribution; (c) Thermogravimetric analysis for the MIL-101 (pure), UiO-66 (pure) and core-shell MIL-101@UiO-66 hybrid sample; (d) H_2 adsorption isotherms at 77 K and 100 kPa^[197]

等^[20]选择 UiO-66 为吸附剂,探究其对污水中 MCPP 吸附行为。如图 13a 所示,吸附 1 h 后,MCPP (初始浓度为 0.02‰) 去除率达到 85%,6 h 后几乎完全吸附。相同条件下,活性炭(AC)对 MCPP 的吸附较为缓慢,12 h 后才能吸附饱和,且吸附量仅为 UiO-66 的~50%。在吸附等温线拟合中,UiO-66 和 AC 的最大吸附量分别为 $370 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $303 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。pH=4 时,UiO-66 对 MCPP 吸附容量最大(图 13b)。MCPP 在 pH<3.8 时显中性,当 pH>3.8 时为阴离子形式。UiO-66 的 ζ 电位表明等电点为 pH $\approx$ 5.5(图 13c)。因

此,UiO-66 对 MCPP 的吸附(尤其在 pH=4~5.5)可解释为阴离子型 MCPP 和表面带正电荷的 UiO-66 之间存在较强的静电作用。UiO-66 在不同 pH 值下吸附 MCPP 的机理如图 13d 所示。pH>6 时,UiO-66 和 MCPP 阴离子静电排斥导致吸附量有所下降,尽管如此,pH=9 时,UiO-66 仍然具有较好的吸附效果($\sim 60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),原因可能是 UiO-66 和 MCPP 除了静电排斥外,还存在强烈的 π - π 堆积作用。用水和乙醇清洗吸附剂后重复实验,发现循环 3 次后吸附无明显降低。

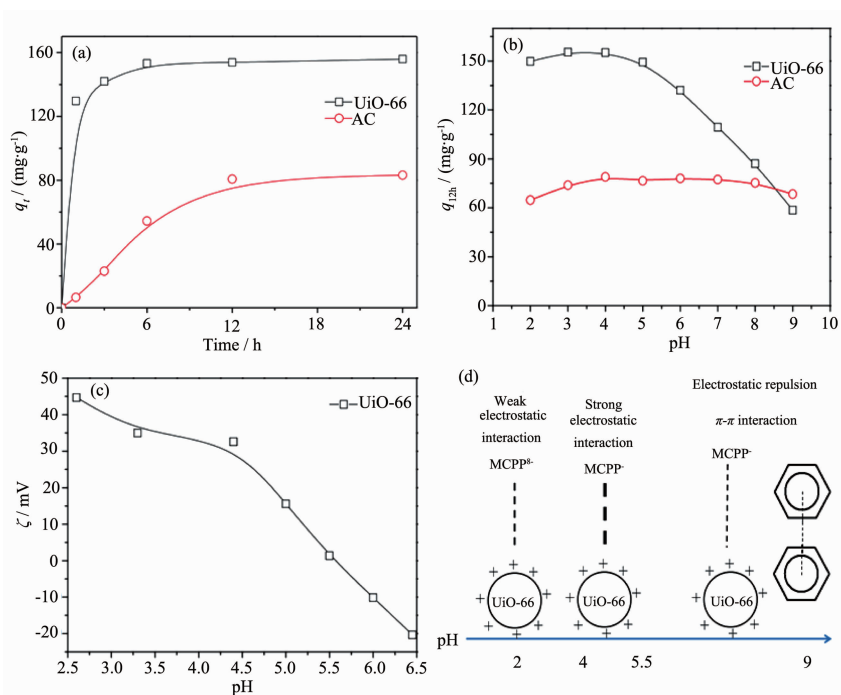


图 13 (a)UiO-66 和 AC 吸附 MCPP(0.02‰)随时间变化曲线;(b)溶液 pH 值对 UiO-66 和 AC 吸附量的影响(0.02‰、12 h);
(c) UiO-66 ζ 电势随 pH 值变化;(d)不同 pH 值下 UiO-66 吸附 MCPP 的机理^[202]

Fig.13 (a) Effect of contact time on the adsorption of MCPP (0.02‰) over UiO-66 and activated carbon; (b) Effect of pH value on the adsorption amount of MCPP(0.02‰) over UiO-66 and activated carbon (adsorption time: 12 h); (c) Change of ζ potential of UiO-66 with pH value; (d) Plausible mechanism of MCPP adsorption over UiO-66^[202]

3.4 传 感

UiO-MOFs 的优异化学稳定性和热稳定性使其成为理想的多孔载体,在负载功能材料后其具有更独特的性能。Shahat 等^[213]在 UiO-66 上负载双硫脲(DZ)作为传感器,检测了水中 Bi(III)、Zn(II)、Pb(II)、Hg(II)和 Cd(II)等 5 种重金属离子。具体做法是:将 UiO-66 置于 DZ 的乙醇溶液中,室温下挥发乙醇,最后用去离子水清洗产物直到洗脱液无色。N₂ 吸附-脱附实验发现,DZ/UiO-66 BET 比表面积($421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)明显小于 UiO-66($839 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),证明 DZ 成功负载

于 UiO-66。该化学传感器首次实现超痕量(重金属离子浓度 $\sim 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)有害金属离子的可视检测,如图 14a 所示。检测 Zn(II)后,DZ/UiO-66 中出现较高含量的 Zn,表明 UiO-66 检测器上附着了 Zn(II)。不同 pH 值下,UiO-66 检测器检测重金属离子敏感性不同,如图 14b 所示。同时,该传感器测定 Bi(III)、Zn(II)、Pb(II)、Hg(II)和 Cd(II)等 5 种重金属离子的最佳 pH 值分别为 3.5、7、8、9.5 和 11.5。为实现传感器的循环重复利用,可采用 ClO₄⁻快速去除传感器上附着的重金属离子。

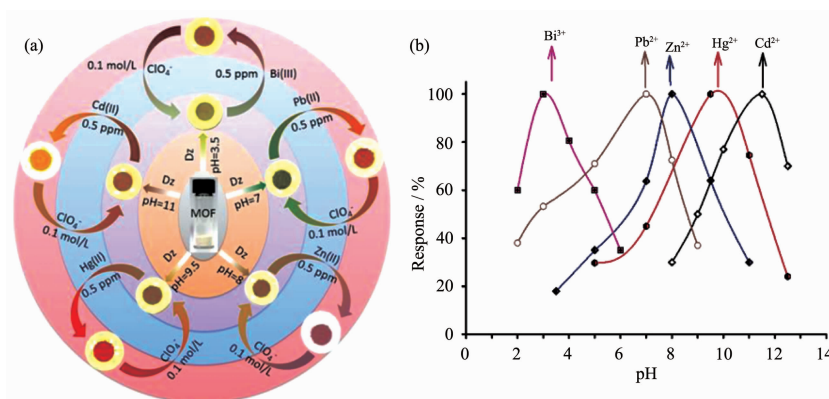


图 14 (a) UiO-66 负载 DZ 传感器的制备与感应 Bi(III)、Zn(II)、Pb(II)、Hg(II) 和 Cd(II) 离子的信号响应, 以及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ClO}_4^-$ 溶液洗涤后重复利用; (b) 五种重金属离子在不同 pH 值下信号响应^[213]

Fig.14 (a) Preparation of the UiO-66 sensor by direct constructing the dithizone (DZ) probe and signals responses of the UiO-66 sensor for Bi(III), Zn(II), Pb(II), Hg(II) 和 Cd(II), respectively, and the reversible process by using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ClO}_4^-$; (b) Signal response of 5 metals detection at different pH values using the UiO-66 sensor^[213]

3.5 医学

UiO-66 拥有突出的化学稳定性, 且以 Zr 为中心金属, 毒性较低。相关毒理实验结果表明, 醋酸铅在老鼠体内致死剂量为 $\text{LD}_{50} \sim 4.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; 人体内含有的 $\sim 300 \text{ mg}$ Zr, 且每天摄入量约 3.5 mg ^[214]。因此 UiO-66 可应用于药物负载与缓释。Orellanataвра 等^[215]报导了钙黄素负载在 UiO-66 上后能使其缓释时效达 30 d。具体做法为: 将 UiO-66 负载钙黄素后球磨使其骨架变成无定形(a_m UiO-66)。钙黄素第 1 h 释放 3.5%, 远低于负载钙黄素但未研磨 UiO-66 释放量($\sim 36\%$)。10 d 后无定形 UiO-66 中的钙黄素含量还有 33%。释放过程如图 15 所示。Tai 等^[216]以 5-氟尿嘧啶(5-Fu)为对象研究 UiO-66-NH₂ 纳米晶对药物的负载和缓释性能。UiO-66-NH₂ 纳米晶对 5-Fu(5-氟尿嘧啶)负载量为 27%(w/w), 释放速率常数 $k=0.27 \text{ h}^{-1}$ 。6 h 后 54.78% (10.35 mg) 的 5-Fu 从 5-Fu@nano-UiO-

66 中释放出来; 24 h 后释放量增加到 75.06% (14.19 mg)。UiO-66 对 5-Fu 的负载能力和释放行为与文献报导的其它 MOFs 类似^[217]。除缓释时间长外, 光控释放药物是 UiO-66 的另一特点。Hill 等^[218]将负载 5-Fu 的 UiO-66 薄膜包裹于光纤表面, 黑暗条件下, 5-Fu 紧密地固定于 UiO-66 骨架中; 光照时, 药物从骨架中释放出来, 且释放量受光波长控制。此外, 研究表明 UiO-66 还具有探测识别 DNA^[219]等性能。

3.6 超级电容器

某些电解质(如全氟磺酸)在较低温度($20 \sim 80^\circ\text{C}$)下有较好的导电性, 然而高温条件下导电性会急剧下降。为解决该问题, Liu 等^[220]选择咪唑为客体分子负载于 UiO-67 上。结果显示, 在 120°C 下负载咪唑的 UiO-77 电导率达到 $1.44 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。尽管 UiO-67 的水稳定性较差, 但复合材料较低的激发能

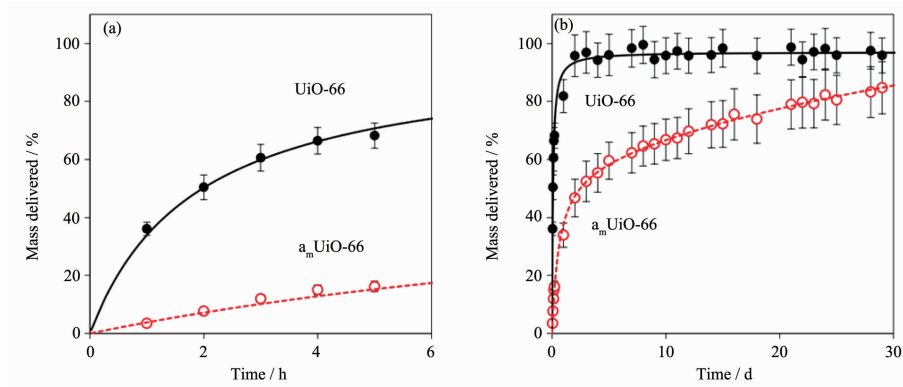


图 15 钙黄素在前 5 h(a)和 30 d(b)的释放动力学^[215]

Fig.15 Kinetics of calcein delivery during the first 5 h (a) and 30 d(b) from UiO-66 and a_m UiO-66^[215]

(0.36 eV)有望为超离子导体提供新机遇。

Tan 等^[109]系统探究了 UiO-66 粒径对比电容的影响。通过调整反应温度得到 4 组形貌不同的样品 (50 °C: Zr-MOF₁; 70 °C: Zr-MOF₂; 90 °C: Zr-MOF₃ 和 110 °C: Zr-MOF₄), 粒径分别为 ~100、200、450 和 500 nm(图 16a~d)。实验发现, 粒径对比电容高达影响很大(图 16e)。粒径为 ~100 nm 的 Zr-MOF₁ 比电容高达 1 144 F·g⁻¹, 而粒径为 500 nm 的 Zr-MOF₄ 的比

电容仅 207 F·g⁻¹。原因在于粒径小的 Zr-MOF₁ 电极比表面积更大, 能有效容纳更多电荷。对 Zr-MOF₁ 进行重复实验, 发现循环 2 000 次后, 比电容依然保持较高水平(654 F·g⁻¹)。恒电流充-放电过程显示 UiO-66 具赝电容性(图 16f)。UiO-66 电极的比电容明显高于文献报导的 ZIF-8 电极(~99 F·g⁻¹)^[221]和 Co-MOF 电极(206.76 F·g⁻¹)^[222]。

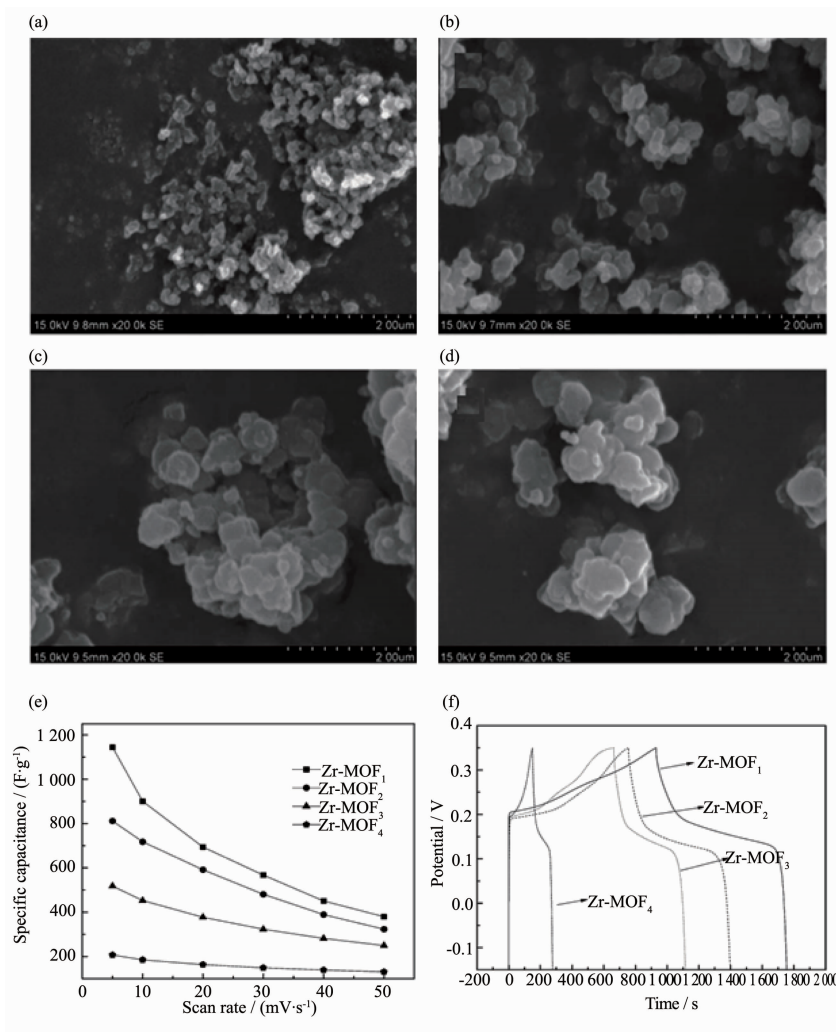


图 16 (a)~(d)不同温度下 Zr-MOFs 的 SEM 图; (e)不同扫描速率的比电容; (f)恒电流充-放电曲线(电流密度为 5 mA·cm⁻²)^[109]

Fig.16 (a)~(d) SEM images of Zr-MOFs obtained at different temperatures; (e) Specific capacitance as a function of scan rate of different samples; (f) Galvanostatic charge/discharge curves of different samples at a current density of 5 mA·cm⁻² ^[109]

4 总结与展望

UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 是以锆氧簇次级结构单元[Zr₆O₄(OH)₄]₄为中心的系列 MOFs。其中, 配体尺寸最小的 UiO-66 具有超强的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性。UiO-67 和 UiO-68 结构虽与 UiO-

66 极为相似, 但稳定性欠佳。UiO-66 为代表的 UiO 系列 MOFs 材料在吸附、分离、光催化、传感、药物缓释和超级电容器等多个领域皆表现出具有潜力的应用前景。与 ZIFs(以 ZIF-8 为代表)、MILs(以 MIL-53、MIL-101 等为代表)和 IRMOF(以 MOF-5 等为代表)系列 MOFs 相比, UiO-66 的研究还处在初始阶段。

目前,UiO-66的合成几乎离不开DMF和HCl等极性溶剂,这些溶剂会对环境产生安全隐患。虽然机械研磨法合成过程不需DMF和HCl,但该方法难以保证产物的纯度和产物骨架不发生畸变。因此完善绿色、环保的合成方法仍是今后UiO-MOFs研究所面临的一个挑战;溶剂热法是当前获得UiO-66的主要途径,但此方法往往需要几天时间,不利于连续工业生产。虽然文献报导的微波法、持续流法有望大批量合成,但至今只停留在理论计算或实验室阶段。因此,开发或改进合成方法,缩短合成时间,实现短时间内公斤级生产是亟待解决的问题。通过官能团修饰或引入贵金属纳米颗粒、半导体材料(TiO_2 或CdS等)、石墨烯等优化其光催化、吸附、分离、导电等性能也是UiO系列MOFs材料今后的研究热点。

参考文献:

- [1] Furukawa H, Miller M A, Yaghi O M. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3197-3204
- [2] An J, Rosi N L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132** (16):5578-5579
- [3] And Y L, Yang R T. *Langmuir*, **2007**,**23**:12937
- [4] Mulder F M, Dingemans T J, Wagemaker M, et al. *Chem. Phys.*, **2005**,**317**(2/3):113-118
- [5] Li J R, Yu J, Lu W, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**(2):66-78
- [6] JIA Chao(贾超), YUAN Xian-Xia(原鲜霞), MA Zi-Feng(马紫峰). *Prog. Chem.*(化学进展), **2009**,**21**(9):1954-1962
- [7] Rowsell J L, Yaghi O M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44** (30):4670-4679
- [8] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**,**300** (5622):1127-1129
- [9] Wang Z, Zheng B, Liu H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13** (13):5001-5002
- [10] Mu L, Liu B, Liu H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22** (24):12246-12252
- [11] Ma S Q, Zhou H C. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:44-53
- [12] Li S L, Xu Q. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**:1656-1683
- [13] ZHUANG Chang-Fu(庄长福), LIU Jian-Lu(刘建路), DAI Wen(戴文), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2014**,**26**(2):277-292
- [14] QIU Jian-Hao(邱健豪), HE Ming(何明), JIA Ming-Min(贾明民), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**,**28**(7):1016-1028
- [15] LIU Li-Li(刘丽丽), ZHANG Xin(张鑫), XU Chun-Ming(徐春明). *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**,**22**(11):2089-2098
- [16] LI Qing-Yuan(李庆远), JI Sheng-Fu(季生福), HAO Zhi-Mou(郝志谋). *Prog. Chem.*(化学进展), **2012**,**24**(8):1506-1518
- [17] GUO Rui-Mei(郭瑞梅), BAI Jin-Quan(白金泉), ZHANG Heng(张恒), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**,**28**(2):232-243
- [18] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [19] Wang C C, Du X D, Li J, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**193**:198-216
- [20] Wang C C, Li J R, Lü X L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, **7**(9):2831-2867
- [21] Wang X S, Ma S, Sun D, Parkin S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(51):16474-16475
- [22] Shultz A M, Farha O K, Hupp J T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(12):4024-4025
- [23] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. *Nat. Mater.*, **2010**,**9** (2):172-178
- [24] Zheng H, Zhang Y, Liu L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(3):962-968
- [25] Wang X L, Luan J, Sui F F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**(8):3561-3576
- [26] Gole B, Bar A K, Mukherjee P S. *Chem. Commun.*, **2011**,**47** (44):12137-12139
- [27] Yan W, Wang L, Yang X K, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45** (11):4518-4521
- [28] Hou Y N, Xing Y H, Bai F Y, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2014**,**123**(7):267-272
- [29] Gomez-Aguirre L C, Pato-Doldan B, Mira J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**138**(4):1122-1125
- [30] Wu Y P, Li D S, Duan Y P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**36**:137-140
- [31] Chen Y Q, Liu S J, Li Y W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(12):5426-5431
- [32] WANG Rui-Ying(王瑞莹), ZHANG Chao-Yan(张超艳), WANG Shu-Ping(王淑萍), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2015**,**27**(7):945-952
- [33] Wang C C, Ho Y S. *Scientometrics*, **2016**,**109**(1):481-513
- [34] XIE Sheng-Ming(谢生明), YUAN Li-Ming(袁黎明). *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**,**25**(10):1763-1770
- [35] TONG Mian-Man(童敏曼), ZHAO Xu-Dong(赵旭东), XIE Li-Ting(解丽婷), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2012**,**24**(9):1646-1655
- [36] Gadipelli S, Guo Z X. *Chem. Mater.*, **2014**,**26** (22):6333-6338
- [37] Yoo Y, Varela-Guerrero V, Jeong H K. *Langmuir*, **2011**,**27**(6):2652-2657
- [38] Taylor J M, Vaidhyanathan R, Iremonger S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(35):14338-14340
- [39] Decoste J B. *J. Mater. Chem.*, **2013**,**1**(18):5642-5650

- [40] Peterson G W, Decoste J B, Fatollahi-Fard F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **53**(2):701-707
- [41] Kim J, Kim S N, Jang H G, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **453**(6):175-180
- [42] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(42):13850-13851
- [43] Wang B, Lü X L, Feng D W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(19):6204-6216
- [44] Bai Y, Dou Y, Xie L H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **47**(22):2327-2367
- [45] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(24):6632-6640
- [46] Morris W, Doonan C J, Yaghi O M. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(15):6853-6855
- [47] Min K, Cahill J F, Su Y, et al. *Chem. Sci.*, **2012**, **3**(1):126-130
- [48] Li Y A, Zhao C W, Zhu N X, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(100):17672-17675
- [49] Kutzscher C, Nickler G, Senkovska I, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(8):2573-2580
- [50] HAN Yi-Tong(韩易潼), LIU Min(刘民), LI Ke-Yan(李克艳), et al. *Appl. Chem.*(应用化学), **2016**, **33**(4):367-378
- [51] Klinowski J, Paz F A A, Silva P, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**(23):321-330
- [52] Deshpande M S, Kumbhar A S, Puranik V G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**(3):743-748
- [53] Zeng Q, Wu D, Ma H, et al. *CrystEngComm*, **2006**, **8**(2):189-201
- [54] Tomar K, Rajak R, Sanda S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, **15**(6):2732-2741
- [55] Pachfule P, Das R, Poddar P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**(4):1215-1222
- [56] Choi S, Kim T, Ji H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(43):14434-14440
- [57] Hausdorf S, Baitalow F, Seidel J, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**(20):4259-4266
- [58] Li H, Wei S, Zhao K, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(17):9200-9207
- [59] Crees R S, Cole M L, Hanton L R, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**(4):1712-1719
- [60] Jhung S H, Lee J H, Yoon J W, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **19**(1):121-124
- [61] Albuquerque G H, Herman G S. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, **17**(1):156-162
- [62] Bux H, Liang F, Li Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(44):16000-16001
- [63] Liang W, Babarao R, D' Alessandro D M. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**(22):12878-12880
- [64] Sahu R K, Ray A K, Mishra T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(10):3754-3760
- [65] Son W J. *Chem. Commun.*, **2008**, **47**(47):6336-6338
- [66] Carson C G, Brown A J, Sholl D S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**(10):4505-4510
- [67] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, **31**(31):3642-3644
- [68] Jung D W, Yang D A, Kim J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**(11):2883-2887
- [69] Joaristi A M, Juanalcañiz J, Serracrespo P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(7):3489-3498
- [70] Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**:626-636
- [71] Li M, Dinc M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(33):12926-12929
- [72] Dario B, Marco C, Anna J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**(1):142-146
- [73] Julien P A, Uarevi K, Katsenis A D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(9):2929-2932
- [74] Klimakow M, Klobes P, Thünemann A F, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(18):5216-5221
- [75] Chen Y, Li S, Pei X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**(10):3419-3423
- [76] Ameloot R, Stappers L, Franssaer J, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(13):2580-2582
- [77] Denny M S, Cohen S M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **54**(31):9029-9032
- [78] Ahrenholtz S R, Epley C C, Morris A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(6):2464-2472
- [79] Zhu Q L, Xu Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(16):5468-5512
- [80] He L, Liu Y, Liu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**(13):3741-3745
- [81] López-Maya E, Montoro C, Rodríguez-Albelo L M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **54**(23):6790-6794
- [82] Petit C, Mendoza B, Bandosz T J. *Langmuir*, **2010**, **26**(19):15302-15309
- [83] Zhao Y, Seredych M, Zhong Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(11):4951-4959
- [84] Shearer G C, Forselv S, Chavan S, et al. *Top. Catal.*, **2013**, **56**(9/10):770-782
- [85] Takaaki T, Shuhei F, Yohei T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**(26):4739-4743
- [86] Schaate A, Roy P, Godt A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17**(24):6643-6651
- [87] Larabi C, Quadrelli E A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, **2012**(18):3014-3022
- [88] Lu C M, Liu J, Xiao K, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **156**(2):465-470

- [89]Ni Z, Masel R I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(38):12394-12395
- [90]Babu R, Roshan R, Kathalikkattil A C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(49):33723-33731
- [91]Li Y, Liu Y, Gao W, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(30):7037-7042
- [92]Antonio D L H, Angel D O, Andres M. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, **34**(21):164-178
- [93]Taddei M, Dau P V, Cohen S M, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(31):14019-14026
- [94]Katsenis A D, Puškaric A, Štrukil V, et al. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**:6662(8 pages)
- [95]Tomislav F. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc., **2014**.
- [96]Crawford D E, Casaban J. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(27):5747-5754
- [97]Uarevi K, Wang T C, Moon S Y, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**52**(10):2133-2136
- [98]Batten M P, Rubio-Martinez M, Hadley T, et al. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2015**,**8**:55-59
- [99]Taddei M, Steitz D A, Van Bokhoven J A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2016**,**22**(10):3245-3249
- [100]Rubiomartinez M, Batten M P, Polyzos A, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:5443
- [101]Campagnol N, Vanassche T, Boudewijns T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(19):5827-5830
- [102]Shekhah O, Liu J, Fischer R A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:1081-1106
- [103]Shah M, McCarthy M C, Sachdeva S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**(5):2179-2199
- [104]Miyamoto M, Kohmura S, Iwatsuka H, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(18):3422-3425
- [105]Fei H, Pullen S, Wagner A, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **51**(1):66-69
- [106]Stassen I, Styles M, Assche T V, et al. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**(5):76-78
- [107]Nguyen H G T, Mao L, Peters A W, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**(9):4444-4451
- [108]Shen L, Luo M, Liu Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**166**-**167**:445-453
- [109]Tan Y, Zhang W, Gao Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(23):17601-17605
- [110]Zhang W, Lu G, Cui C, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(24):4056-4060
- [111]Ren J, Segakweng T, Langmi H, et al. *Int. J. Mater. Res.*, **2014**,**105**(5):516-519
- [112]Katz M J, Brown Z J, Colón Y J, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(82):9449-9451
- [113]Rechac V L, Cirujano F G, Corma A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**,**2016**(27):4512-4516
- [114]Sun D, Liu W, Qiu M, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**51**(11):2056-2059
- [115]Panchenko V N, Matrosova M M, Jeon J, et al. *J. Catal.*, **2014**,**316**(3):251-259
- [116]Žunkovi E, Mazaj M, Mali G, et al. *J. Solid State Chem.*, **2015**,**225**:209-215
- [117]Shen L, Liang R, Luo M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**17**(1):117-121
- [118]Luan Y, Qi Y, Gao H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(48):20588-20596
- [119]Huang Y, Qin W, Li Z, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(31):9283-9285
- [120]Shen L, Liang S, Wu W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2013**,**1**(37):11473-11482
- [121]Lin R, Shen L, Ren Z, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(62):8533-8535
- [122]Leus K, Concepcion P, Vandichel M, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(34):22334-22342
- [123]Yang X L, Qiao L M, Dai W L. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**211**:73-81
- [124]DeCoste J B, Peterson G W, Jasuja H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(18):5642-5650
- [125]Ko N, Hong J, Sung S, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(5):2047-2051
- [126]Peterson G W, Moon S Y, Wagner G W, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(20):9684-9686
- [127]Li Y A, Yang S, Liu Q K, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(39):6517-6520
- [128]Yang Q, Guillerme V, Ragon F, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(79):9831-9833
- [129]Piscopo C G, Polyzoidis A, Schwarzer M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**208**:30-35
- [130]Aguilera-Sigalat J, Bradshaw D. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:4711-4713
- [131]Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(7):1700-1718
- [132]Yot P G, Yang K, Ragon F, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**45**(2):226-227
- [133]Mondloch J E, Katz M J, Planas N, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(64):8944-8946
- [134]Wu R, Qian X, Zhou K, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(45):14294-14299
- [135]Zhang X, Han Q, Ding M. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(2):1043-1050
- [136]Pinto M L, Dias S, Pires J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(7):2360-2363
- [137]Cao Y, Zhao Y, Lü Z, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**27**

- (25):102-107
- [138]Manna K, Ji P, Lin Z, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:12610-12621
- [139]Cheng P, Hu Y H. *Int. J. Energy Res.*, **2016**,**40**(6):846-852
- [140]Shearier E, Cheng P, Bao J, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(5):4128-4135
- [141]Vermoortele F, Bueken B, Le B G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(31):11465-11468
- [142]Cai G R, Jiang H L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**129**:578-582
- [143]Wu H, Yong S C, Krungleviciute V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(28):10525-10532
- [144]Trickett C A, Gagnon K J, Lee S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**127**:11314-11319
- [145]Ranocchiari M, Ja V B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**(14):6388-6396
- [146]Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**121**(41):7638-7649
- [147]Kim S N, Lee Y R, Hong S H, et al. *Catal. Today*, **2015**,**245**:54-60
- [148]Chung Y M, Kim H Y, Ahn W S. *Catal. Lett.*, **2014**,**144**(5):817-824
- [149]Hinde C S, Webb W R, Chew B K, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(39):6557-6560
- [150]DAI Tian-Lin(戴田霖), ZHANG Yan-Mei(张艳梅), CHU Gang(储刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4):609-616
- [151]Yi X C, Xi F G, Qi Y, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**5**(2):893-900
- [152]Hester P, Xu S, Liang W, et al. *J. Catal.*, **2016**,**340**:85-94
- [153]Silva C G, Corma A, García H. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(16):3141-3156
- [154]Wang J L, Wang C, Lin W. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(2):2630-2640
- [155]Zeng L, Guo X, He C, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(11):7935-7947
- [156]Wang C, Xie Z, Dekrafft K E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(34):13445-13454
- [157]Deenadayalan M S, Sharma N, Verma P K, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(11):5320-5327
- [158]Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, García H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(18):5414-5445
- [159]Zhang T, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(16):5982-5993
- [160]Wang C C, Zhang Y Q, Li J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2015**,**1083**:127-136
- [161]Sun D, Fu D Y, Liu W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**,**19**(42):14279-14285
- [162]Lee Y, Kim S, Kang J K, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(26):5735-5738
- [163]Shen L, Liang S, Wu W, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**(37):13649-13657
- [164]Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**,**1**(1):1-21
- [165]Wang L, Li X, Wei T, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**244-245**(2):681-688
- [166]Shen L, Wu W, Liang R, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(19):9374-9382
- [167]Toyao T, Saito M, Yu H, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**,**4**(3):625-628
- [168]Pu S, Xu L, Sun L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**52**:50-52
- [169]Li S, Wang X, He Q, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**(3):367-377
- [170]ZHOU Xin(周欣), FENG Tao(冯涛), GAO Shu-Tao(高书涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(5):769-776
- [171]LIU Fei-Yang(刘飞扬), PENG Zhen(彭真), WANG Jie-Yi(汪结义), et al. *Chin. J. Environ. Eng.*(环境工程学报), **2016**,**10**(10):5682-5688
- [172]Cláudia G S, Ignacio L, Avelino C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**(36):11133-11138
- [173]Zhou J J, Wang R, Liu X L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**346**(4):278-283
- [174]Bu Y, Li F, Zhang Y, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(46):40560-40566
- [175]Yuan Y P, Yin L S, Cao S W, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**168-169**:572-576
- [176]Youngblood W J, Lee S H, Maeda K, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2009**,**41**(12):1966-1973
- [177]Luo W, Li Z, Yu T, et al. *J. Phys. Chem., C*, **2012**,**116**(8):5076-5081
- [178]Wang Y, Hong J, Zhang W, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**,**3**(7):1703-1711
- [179]Liu M, Li F, Sun Z, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(75):11004-11007
- [180]Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**(6757):276-279
- [181]Yaghi O M, Li G, Li H. *Nature*, **1995**,**378**(6558):703-706
- [182]Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(29):1477-1504
- [183]Biswas S, Voort P V D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**,**2013**(12):2154-2160
- [184]Chevreau H, Liang W, Kearley G J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(13):6980-6987
- [185]Hu Z, Zhang K, Zhang M, et al. *ChemSusChem*, **2014**,**7**(10):2791-2955
- [186]Li L J, Liao P Q, He C T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:21849-21855

- [187]Hu Z, Khurana M, Yong H S, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, **124**(1):61-69
- [188]Smith S J, Ladewig B P, Hill A J, et al. *Sci. Rep.*, **2015**, **5**: 7823-7823
- [189]Ethiraj J, Albanese E, Civalieri B, et al. *ChemSusChem*, **2014**, **7**(12):3382-3388
- [190]Arrua R D, Peristyy A, Nesterenko P N, et al. *Analyst*, **2017**, **142**:517-524
- [191]Zhao Y, Wu H, Emge T J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17** (18):5101-5109
- [192]Liang W B, Campbell J C, Florence R, et al. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**:4496-4500
- [193]Abid H R, Ang H M, Wang S. *Nanoscale*, **2012**, **4** (10): 3089-3094
- [194]Hu Z G, Nalaparaju A, Peng Y W, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**(3):1134-1141
- [195]Ren J, Langmi H W, North B C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(2):890-895
- [196]Abid H R, Tian H, Ang H M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **187**(2):415-420
- [197]Ren J, Musyoka N M, Langmi H W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(27):14912-14917
- [198]Ramsahye N A, Gao J, Jobic H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(47):27470-27482
- [199]He Q Q, Chen Q, Lü M M, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2014**, **22**(z1):1285-1290
- [200]Zhao X, Liu D, Huang H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, **185**(185):72-78
- [201]Seo Y S, Khan N A, Jhung S H. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **270**: 22-27
- [202]REN Tian-Hao(任天昊), YANG Zhi-Lin(杨智临), GUO Lin (郭琳), et al. *J. Environ. Sci.*(环境科学), **2016**, **37**(6):2202-2210
- [203]Peterson G W, Mahle J J, Decoste J B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**(21):6235-6238
- [204]Decoste J B, Demasky T J, Katz M J, et al. *New J. Chem.*, **2015**, **39**(4):2396-2399
- [205]Zhu X, Li B, Yang J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**(1):223-231
- [206]Liu X, Demir N K, Wu Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(22):6999-7002
- [207]Vitillo J G, Regli L, Chavan S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(26):8386-8396
- [208]Rallapalli P B S, Raj M C, Patil D V, et al. *Int. J. Energy Res.*, **2013**, **37**(7):746-753
- [209]Yang S J, Choi J Y, Chae H K, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(9):1893-1897
- [210]Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**(5743):2040-2042
- [211]Hedegaard M J, Arvin E, Corfitzen C B, et al. *Sci. Total Environ.*, **2014**, **499**:257-264
- [212]Ignatowicz K. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **169**(1/2/3):953-957
- [213]Shahat A, Hassan H M A, Azzazy H M E. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, **793**:90-98
- [214]Greim H. *The MAK Collection for Occupational Health and Safety*. New York: Wiley, **1999**:12
- [215]Orellanativra C, Baxter E F, Tian T, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(73):13878-13881
- [216]Tai S, Zhang W, Zhang J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, **220**:148-154
- [217]Sun C Y, Qin C, Wang C G, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23** (47):5629-5632
- [218]Nazari M, Rubio-Martinez M, Tobias G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(19):3244-3249
- [219]Zhang H T, Zhang J W, Huang G, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(81):12069-12072
- [220]Liu S, Yue Z, Liu Y. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(29):12976-12980
- [221]Gao Y, Wu J, Zhang W, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **128**(10): 208-211
- [222]Lee D Y, Yoon S Y, Shrestha N K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, **153**(3):163-165