

金属有机骨架材料在催化中的应用

黄刚 陈玉贞 江海龙*

(中国科学技术大学化学系 微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

摘要 金属有机骨架(MOFs)材料是一种相对新型的多孔材料,由于其结构的多样性、可设计性、可剪裁性以及超高的比表面积,近年来吸引了广泛的研究兴趣,并在很多领域展现了潜在的应用前景.特别是在催化方面的应用更受到了强烈的关注.本文的前两部分主要以催化活性位点的来源进行分类,包括配位不饱和金属中心、功能性有机配体、化学修饰接入功能位点以及嵌入在MOFs孔内的金属配合物或金属纳米颗粒等,总结了近几年来MOFs及其复合材料在多相催化方向取得的一些进展.同时在后面两部分也简要地介绍了MOFs在光催化以及以MOFs为模板构筑的多孔纳米材料在催化(特别是电催化)方面的一些应用.最后,对MOFs在催化方面的应用前景做了展望.

关键词 金属有机骨架;多孔材料;多相催化;光催化;电催化

Metal–Organic Frameworks for Catalysis

Huang, Gang Chen, Yuzhen Jiang, Hailong*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Emerging as a relatively new class of porous materials, metal-organic frameworks (MOFs), possessing diversified, designable and tailorable structures as well as ultrahigh surface area, have captured broad research interest and shown potential applications in many fields in recent years. In particular, MOFs have attracted intensive attention in catalysis. In the first two parts of this review, according to the origin of active sites, for examples, coordinatively unsaturated metal centers, functional organic linkers, functional sites chemically grafted onto the framework, as well as metal complexes or metal nanoparticles (MNPs) encapsulated inside the MOFs, *etc.*, we have summarized the recent progress in heterogeneous catalysis over MOFs and their composites in recent several years. In addition, the MOF-based photocatalysis and electrocatalysis have also been briefly introduced in the subsequent two parts. Finally, the further development and challenge in MOF catalysis are discussed.

Keywords metal-organic frameworks; porous materials; heterogeneous catalysis; photocatalysis; electrocatalysis

1 引言

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs),也叫多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs),是由金属离子或金属簇单元与有机配体通过配位作用自组装形成的一类具有周期性多维网络结构的多孔晶态材料^[1~4].用来构筑MOFs的有机配体多种多样,它们多数是含羧基或含N配体,且配体的构型也是种类繁多的(图1).由于金属和有机配体的高度可选择性,且金属与配体间的连接方式各异,使得MOFs呈现了极其丰富的结构多样性.同时MOFs结构还具有高度的有序性,一定程度上的可设计性和可剪裁性,其高度发达的孔结构使得它具有超高的比表面积(多数超过1000 m²/g,甚至已有不少MOFs比表面积超过5000

m²/g).这些独特的性能使得MOFs与一些传统的多孔材料区别开来,比如,沸石和介孔二氧化硅等无机多孔材料缺少合成上的灵活性和结构上的多样性、可剪裁性,而多孔碳材料和多孔有机聚合物等的孔结构多数是无序的.因而,在最近20年内,不仅MOFs的设计合成与其结构引起了巨大的关注,而且它被发现在许多领域都具有潜在的应用前景,主要包括气体存储与分离、催化、传感器、药物输运及质子导体等^[5~41].

在MOFs的功能应用中,催化是发展最为迅速的应用领域之一(图2).MOFs结构中存在高密度的、均匀分散的催化活性位点,同时MOFs的高孔结构保证了每个催化活性中心的可接触性(accessibility);不仅如此,MOFs大的孔道极大地便利了催化反应底物和产物的传输.有人指出,MOFs结合了均相催化剂和普通多相催

* E-mail: jianglab@ustc.edu.cn; Tel.: 0551-63607861; Fax: 0551-63607861

Received August 17, 2015; published November 12, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21371162, 51301159), the 973 Program (No. 2014CB931803), the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 1408085MB23), the Recruitment Program of Global Youth Experts and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. WK2060190026).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21371162, 51301159)、科技部重大科学研究计划(No. 2014CB931803)、安徽省自然科学基金(No. 1408085MB23)及中央高校基本科研业务费(No. WK2060190026)资助.

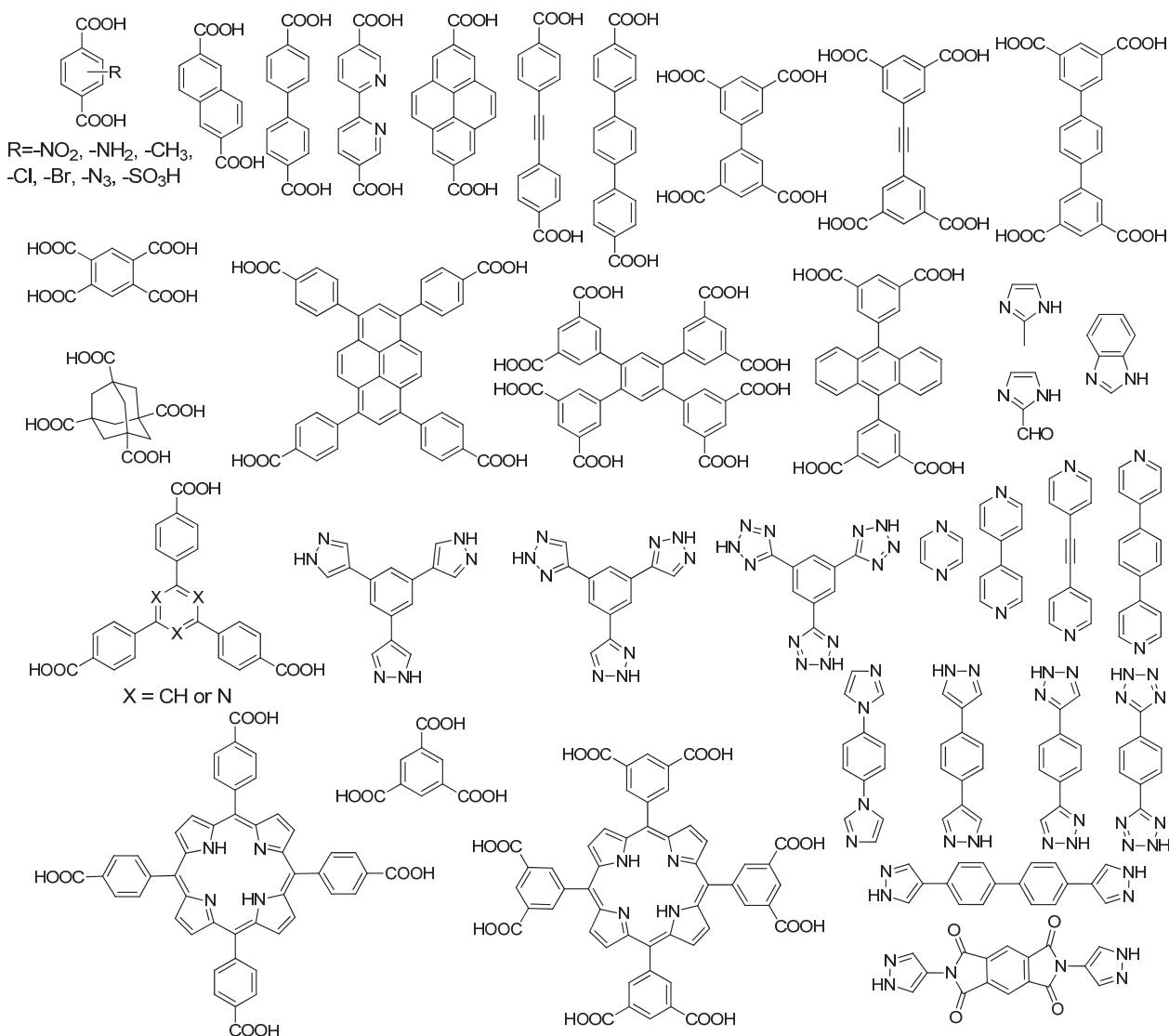


图1 一些代表性的有机配体

Figure 1 Some representative organic ligands

剂的优势(分别为催化反应的高效性和催化剂的可回收利用性)。此外,作为催化剂,MOFs还存在以下优越性:(1)孔洞的形状和大小的可选择性。由于MOFs的有机配体的可调节性,中心金属原子的配位数以及与配体连接形式的多变性,导致MOFs的孔洞大小和形状可以很方便地调节。而这些不同的孔洞可以对催化反应底物,产物进行尺寸甚至形状上的选择。同时,MOFs的孔洞尺寸几乎可以在0~3 nm之间自由调节,因而有报道指出,MOFs是桥连了沸石(微孔)和二氧化硅(介孔)两种(具有完全不同孔尺寸的)孔材料的多孔催化剂^[42]。(2)官能团的多样性。可以通过预先选择含有特定官能团的有机配体,获得具有这些官能团修饰的MOFs,官能团的存在可能会影响催化反应的产率或选择性^[43]。当然,这些特定的官能团也可以通过后合成修饰的方法对MOFs进行功能化^[44]。此外,MOFs的孔结构使得它能与其他催化活性中心方便地复合,从而使得构建新型MOFs复

合材料催化剂成为可能。

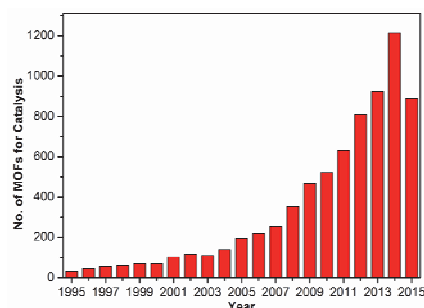


图2 1995~2015年MOFs催化的文章数,数据更新到2015年8月

Figure 2 Number of papers for MOF catalysis reported during 1995~2015
Topic keywords “metal-organic framework or coordination polymer” and “catalysis or catalytic or catalyst” searched from web of knowledge, data updated by August, 2015

在这篇综述中,我们主要先以催化活性位点的来源

进行分类,总结了近几年来 MOFs 在多相催化方向上的一些研究. 随后,我们简要地介绍了 MOFs 及其衍生物材料在光催化以及电催化等方面的一些应用和报道.

2 MOFs 的多相催化

2.1 MOFs 骨架的催化

2.1.1 金属节点的路易斯酸催化

MOFs 是由金属与有机配体通过配位键结合而成的多孔晶体材料. 金属中心除了与有机配体发生配位外,还会与合成中存在的各种溶剂分子(如 DMF, H₂O 等)进行配位. 而这些溶剂分子可以通过加热、真空活化等不同的方法去除,这样就会产生配位不饱和的金属中心,这时 MOFs 往往具有路易斯酸性(Lewis acidity),可以催化各种不同的基于 Lewis 酸催化的反应.

Garcia 等^[45]总结了商业化的 Fe(BTC), HKUST-1, Al-MIL-53 以及 ZIF-8 这四种 MOFs 在多相催化中的应用,其中 HKUST-1 是一种常用的路易斯酸催化剂. HKUST-1 是 1999 年由 Williams 等^[46]报道的由 Cu 离子和均苯三羧酸构筑的 MOF. 如图 3 所示, HKUST-1 主要包含了 0.9 nm 大小的正方形孔洞,其 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积为 692.2 m²/g. 该 MOF 中 Cu 为六配位,两个 Cu 在平面上与四个羧酸配位形成 paddle-wheel 结构. 除此之外,每一个 Cu 原子在轴向上还与一个水分子进行结合,但结合力非常弱,水分子可以很容易地移除掉,得到 Lewis 酸位点从而用于催化反应. Kaskel 等^[47]将 HKUST-1 进行脱水活化得到不饱和和配位的 Cu 中心,催化苯甲醛的硅氰基化反应. 实验表明,将苯甲醛与活化的 HKUST-1 混合后,苯甲醛中的碳氧双键的红外振动发生了偏移,证明苯甲醛与 HKUST-1 是化学吸附. 以戊烷为溶剂进行催化实验,313 K 下反应 72 h 硅氰基化反应产率为 57%,选择性为 88.5%. 在反应进行中将 HKUST-1 过滤移除后反应就会停止,证明该反应为真实的多相催化反应. 作者还研究了不同溶剂对反应的影响,发现只有少部分溶剂适用于该催化反应,并且温度不能高于 313 K. 以庚烷作为溶剂,333 K 下反应 48 h 产率为 55%,但该条件下 HKUST-1 会发生降解;以甲苯作为溶剂,353 K 反应 24 h 后 HKUST-1 就会发生降解,产率只有 20%;而 CH₂Cl₂ 为溶剂的话, HKUST-1 室温搅拌几天也会发生降解,313 K 下 48 h 也会导致 HKUST-1 降解,产率为 50%. 如果使用四氢呋喃作为溶剂,由于四氢呋喃会与 Cu 的不饱和配位点进行配位(活化后变色的 HKUST-1 一旦与四氢呋喃接触后颜色又会变回其原本的颜色为佐证),占据活性位点,致使该反应基本丧失活性(313 K 下反应 72 h 产率为 2%),证明了 Lewis 酸位点是该催化反应的活性中心. 除了苯甲醛的硅氰基化反应,De Vos 等^[48]还利用 HKUST-1 的 Lewis 酸性进行萜的衍生物的异构化反应,如 α -蒎烯氧化物到龙脑烯醛的重排及香茅醛到异蒲勒

醇的环化. 同样,催化剂过滤实验证明了反应的多相催化特性,而且催化剂可以多次循环使用.

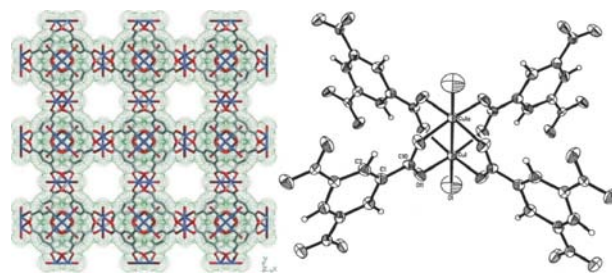


图 3 (左)HKUST-1 沿着[100]方向的结构图和(右)HKUST-1 中 Cu 和均苯三羧酸的连接图^[46]

Figure 3 View of the structure of HKUST-1 via the [100] direction (left) and view of the coordination mode between Cu(II) and benzene-1,3,5-tricarboxylate in HKUST-1 (right)^[46]

Férey 等^[49]在 2005 年报道的 MIL-101 也是一种很好的 Lewis 酸催化剂. MIL-101(Cr)是由 Cr 离子和对苯二羧酸连接组成的三维网络结构,有两种笼子,孔径大小分别为 2.9 和 3.4 nm,而窗口大小分别为 1.2 和 1.6 nm. MIL-101 具有高的比表面积(BET 约为 4100 m²/g)和高的孔体积(大约为 2.0 cm³/g),是一种很好的多相催化剂. Kaskel 等^[50]在 313 K 的环境下,利用 MIL-101(Cr)的 Lewis 酸性催化苯甲醛硅氰基化,3 h 后产率达到 98.5%,远远高于 HKUST-1. 利用粉末 X 射线衍射(powder XRD)测试催化后的 MIL-101,发现谱图与模拟峰基本一致,表明反应后催化剂保持骨架不变. 反应 15 min 后进行过滤移除 MIL-101(Cr),发现反应不再进行,证明该反应为多相催化反应. 三轮循环过程中催化产率基本不变. Ahn 等^[51]还利用 MIL-101(Cr)进行氧化反应,用过氧化叔丁醇(TBHP)或者叔戊醛和氧气分子作为氧化剂,氧化四氢化萘生成四氢化酮,具有高的产率和选择性. 过滤实验显示过滤后的反应速率要远小于过滤之前的速率,五轮循环实验后催化活性和选择性基本保持不变. 以上表明, MIL-101(Cr)不仅具有 Lewis 酸性可催化一些酸催化类型的反应,而且表现出很好的催化活性和优秀的循环稳定性.

除了 MOFs 结构本身所形成的不饱和配位的金属中心外,还可以通过形成结构上的缺陷,获得不饱和配位的金属中心. Jiang 等^[52]合成了一种含不饱和配位的 Al 中心的 MOF, USTC-253,并通过合成上的控制来获得额外的不饱和配位的金属中心. 他们在合成 MOFs 的过程中添加一定量的三氟乙酸(TFA),可以使得三氟乙酸与有机配体产生竞争配位. 而在形成 MOFs 后,三氟乙酸比较容易除去,此时就可以形成额外的不饱和和配位的 Al 中心,获得新的 Lewis 酸性位点. 作者在使用三氟乙酸制造缺陷后发现, USTC-253-TFA 的 CO₂ 吸附要高于 USTC-253. 在催化 CO₂ 和氧化丙烯进行环加成反应时,由于额外 Lewis 酸中心的存在, USTC-253-TFA 表现出了更高的催化反应活性.

2.1.2 功能性有机配体的催化

MOFs 结构中存在各种功能性的有机配体, 这些功能基团可以在 MOFs 合成前预先修饰在配体上, 也可以在获得 MOFs 后通过后合成的方式再目的地修饰上去. 比如说有机配体的苯环上可以修饰上 NH_2 , SO_3H , OH 甚至是 COOH 等, 这些官能团都赋予了相应 MOFs 各种特定的功能性.

Kitagawa 等^[53]曾报道基于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 修饰的对苯二羧酸作配体构筑的 MIL-101. 其骨架上修饰的是 $-\text{SO}_3\text{H}$, 从而可以来催化纤维素水解反应. 最近, Jiang 等^[54]发现用同样的方法一步合成得到的 MIL-101 骨架上实际上主要还是 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 官能团, 其质子酸性非常微弱. 在利用稀盐酸后处理后, 得到了 100% $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团修饰的 MOF, MIL-101- SO_3H , 使得其同时具备 Brønsted 酸和 Lewis 酸两种酸性位点, 并以氧化苯乙烯的开环反应为模型研究 MIL-101- SO_3H 的催化性能(图 4). 研究表明 MIL-101- SO_3H 有着优异的催化活性, 使用微量的催化剂(2 mmol%)在 30 min 内转化率就超过了 99%. 同时表明 MIL-101- SO_3H 中虽然兼备 Brønsted 酸性和 Lewis 酸性位点, 但是 Brønsted 酸的催化活性明显高于 Lewis 酸性位点的催化活性, 也就是说催化主要来自 Brønsted 酸的贡献. 同时, 与其他报道的多相催化剂对比研究显示了 MIL-101- SO_3H 在酸催化方面具有明显的优势. 对比无机酸来说, 催化活性大于磷酸而小于硫酸. 虽然该催化剂的催化活性低于硫酸, 但 MOFs 本身的多相催化的性质, 使其方便回收分离并能多次循环使用. 五次循环测试后 MOFs 反应活性基本保持不变, 粉末衍射谱图也基本不变, 证明该 MOFs 拥有优良的循环稳定性. 在实验过程中进行过滤则反应停止, 证明该催化反应为多相催化. 对比其他已报道的用 MOFs 催化该开环反应的文献, 发现该 MIL-101- SO_3H 拥有最佳的催化反应性能和最大的 TOF 值.

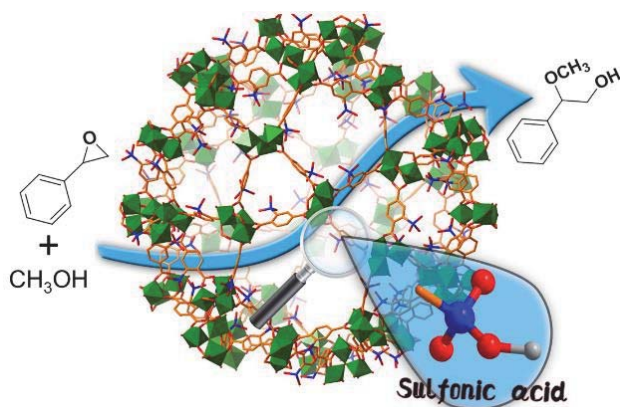


图 4 MIL-101- SO_3H 催化氧化苯乙烯开环反应示意图^[54]
Figure 4 Schematic illustration of the catalytic ring opening of styrene oxide over MIL-101- SO_3H ^[54]

Yaghi 等^[55]合成了一种联吡啶二羧酸构成的 MOF, MOF-253, 该 MOF 的骨架中含有未配位的二齿螯合中

心, 可以与金属离子进行配位. Martín-Matute 等^[56]将 MOF-253 和 Ru 进行配位, 可以得到不同 Ru 负载量的 MOF-253-Ru. 实验发现低负载量的 Ru 不影响 MOF-253 的结晶性和比表面积, 但高负载含量的 Ru 会降低 MOF-253 的比表面积. 使用该催化剂催化氧化醇生成醛或酮, 1~3 h 后产率为 99%, 选择性大于 90%, 并且低负载量的 Ru 的催化剂的活性要高于高负载量的 Ru 的催化剂. 六轮催化实验后, 催化剂的活性, 结晶性和比表面积没有明显降低. De Vos 等^[57]以同样的方法将不同阴离子的 Cu(II)螯合到 MOF-253 上, 并用这些催化剂催化 α -蒎烯氧化物到龙脑烯醛的重排反应. 实验发现将 Cu 离子负载在 MOF-253 后催化活性会降低, 但重排反应的选择性会提高, 并且不同的阴离子也会影响催化活性.

合成 MOFs 的配体可以是简单的有机物, 也可以是复杂的、重要的有机物, 如卟啉. 卟啉在生物学中是一类重要的大分子, 对它的性能的研究报道有很多, 但大多数集中在均相介质中, 这使得卟啉的使用受到了一定的限制. 如果在卟啉环上接上羧酸并与金属离子进行配位, 就可以得到卟啉基 MOFs. 这种 MOFs 既含有卟啉的催化特性又具有 MOFs 的性质, 从而可以利用 MOFs 的孔道结构改善卟啉的催化性能. Zhou 等^[58]合成了一种 Zr-卟啉的 MOFs, PCN-222(Fe), 该 MOFs 结构类似于细胞色素 P450, 可以催化过氧化氢氧化有机物. 由于卟啉环固定在 MOFs 骨架中, 使得卟啉无法自身聚合, 极大地提高了其循环催化性能. PCN-222(Fe)含有 3.7 nm 大的通道, 可以让底物很容易进入孔道并与催化活性中心充分接触. 催化氧化联苯三酚时, PCN-222(Fe)的 K_{cat} 值要比血晶素高几倍, 证明 PCN-222(Fe)的催化性能要高于血晶素. 另外, PCN-222(Fe)的 K_{m} 值要小于自然界中的辣根过氧化物酶, 证明 PCN-222(Fe)与底物有很好的亲和力.

MOFs 不仅使结构中包含的一些功能性的均相有机配体多相化, 同时还可以让一些在均相体系中无法共存的功能基团共存于 MOF 的骨架中, 如 Lewis 酸位点和 Lewis 碱位点. 对于均相催化剂来说, 由于 Lewis 酸和 Lewis 碱容易互相结合而失去酸碱性, 因此 Lewis 酸和 Lewis 碱无法共存. 但是在 MOFs 中, 由于 MOFs 结构的限制而使得 Lewis 酸位点和 Lewis 碱位点无法自由接触, 因此可以实现同一个 MOF 催化剂同时拥有 Lewis 酸性和 Lewis 碱性. De Vos 等^[59]合成了 UiO-66(NH_2). 该 MOF 由于在合成中容易产生结构缺陷形成不饱和的 Zr 中心(Lewis 酸性), 而配体上氨基含有 Lewis 碱性. 作者用该 MOF 催化苯甲醛和庚醛的缩合反应, 发现催化活性比单一 UiO-66 中存在的 Lewis 酸性催化的活性要高, 证明 Lewis 酸位点和 Lewis 碱位点之间的协同催化行为.

2.1.3 嫁接功能性有机分子/配合物用于催化

在 MOFs 的结构设计中, 除了预先设计合成功能性的有机配体作为反应物外, 还可以在 MOFs 生成以后,

通过后合成修饰的方法,再嫁接一些功能性分子,赋予 MOFs 特定的功能特性.同时,后合成引入功能性基团存在自身的优越性:在配体上预先引入的功能性基团要求是惰性的,否则在 MOFs 的合成中容易发生反应,影响 MOFs 的结构形成,而 MOFs 形成后再引入功能性基团不影响 MOFs 自身的合成过程.当然,后合成修饰过程中需要保证 MOFs 的结构稳定.

Férey 等^[60]通过对 MIL-101(Cr)进行后合成修饰嫁接上有机胺分子,利用有机胺分子上的氨基催化 Knoevenagel 反应.在合成 MIL-101 时,Cr 除了与有机配体进行配位外,还与水分子进行配位,高温真空活化后,水分子移去并形成 Cr 的 Lewis 酸性位点,可以连接上有机多功能胺,如乙二胺(ED)、二亚乙基三胺(DETA)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)等.若将脱水活化后的 MIL-101 与 ED 在甲苯中加热回流,则形成 ED 修饰的 MIL-101.粉末衍射和氮气吸附测试证明成功修饰 ED 后,MIL-101 的孔结构不发生变化,红外测试证明了氨基成功嫁接上了 Cr.嫁接的有机分子中,一端连接上了 Cr,另一端氨基可以作为催化位点进行碱性催化.因此,作者用 ED-MIL-101, DETA-MIL-101 和 APS-MIL-101 为催化剂,催化苯甲醛和氰乙酸乙酯进行 Knoevenagel 反应.未修饰的 MIL-101 的催化活性仅仅为 31.5%,而修饰了的催化活性增至 96%以上.

Kim 等^[61]还通过对 MIL-101 后合成修饰连接含手性的有机基团进行手性催化.作者将基于 L-脯氨酸的手性基团连接在 MIL-101 的不饱和配位点处,使得本身没有手性的 MIL-101 产生手性.连接上手性基团后,粉末衍射证明 MIL-101 的结构没有发生变化,氮气吸附证明 MIL-101 的多孔性得到了保持,红外测试进一步证实了手性基团成功嫁接在 MIL-101 上.将具有手性的 MIL-101 用于催化芳香醛和酮的 aldol 缩合反应,催化转化率为 60%~90%,*ee* 值为 55%~80%.对比手性基团的均相催化发现,基于 MIL-101 的多相催化的对映异构体选择性更好,这可能是因为 MIL-101 的多孔性有利于反应底物的运输.作者还做了尺寸选择性的研究,发现大分子的底物基本没有活性.循环性测试表明三轮循环后产率和对映异构体选择性保持不变.因此,MOFs 除了利用不同的官能团进行催化外,还可以利用有机基团的手性来进行手性催化.MOFs 的手性催化是 MOFs 催化中的一个重要组成部分,自从 2000 年 Kim 等第一次将手性催化引入 MOFs 后^[62],就引起了相当一部分科学家的关注^[63,64].

功能性分子除了可以嫁接在不饱和金属中心上,也可以从有机配体上引入.Corma 等^[65]利用 IRMOF-3 配体上的氨基官能团,与 2-羟基苯甲醛进行 Schiff 碱反应,再与 NaAuCl₄ 进行配位,得到含 Au-Schiff 碱配合物的 IRMOF-3, IRMOF-3-SI-Au(图 5).通过元素分析发现,Schiff 碱反应时最多可以功能化 3%的氨基官能团而不影响 IRMOF-3 的骨架.随后与 Au 配位时,3%的功能化

的 Schiff 碱可以接入 2%的 Au.将 IRMOF-3-SI-Au 加热至 300 °C,粉末衍射发现骨架没有发生改变,证明后合成没有改变 MOFs 的热稳定性.随后作者利用 IRMOF-3-SI-Au 进行催化反应,催化 *N*-甲基磺酰基保护的乙炔基苯胺,多聚甲醛和哌啶的多组分的偶联反应.反应 14 h 后,转化率为 93%,反应活性要比其它氧化物负载 Au 的催化剂以及均相的 Au 催化剂要更高,并且对于 1,3-丁二烯的选择性加氢有很高的催化反应活性和选择性.

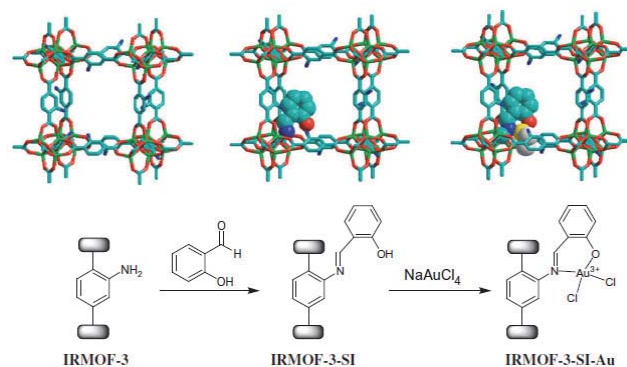


图 5 引入含 Au(III) Schiff 碱配合物的 MOFs 的后合成修饰过程^[65]
Figure 5 Post-synthesis modification procedure for MOFs by introducing Au(III) Schiff base complex
Zn: green; O: red; N: deep blue; Au: yellow; Cl: white. H atoms are omitted for clarity^[65]

2.2 基于客体的催化

MOFs 是一种多孔晶体材料,它可以将各种不同的客体分子或金属纳米颗粒等限域在其孔内.含有催化活性位点的客体在被引入 MOFs 孔内后,可以方便地用于催化反应,MOFs 的孔结构既起到限域客体的功能,同时也便利了催化反应底物和产物的传输.

2.2.1 金属配合物/大分子

Eddaoudi 等^[66]在合成 MOFs 的过程中加入一定量的卟啉,可以将卟啉分子封装在 MOFs 的孔洞内(图 6).作者合成的 rho-ZMOF 带有负电荷,带正电荷的卟啉阳离子可以通过静电吸附作用,在 MOFs 合成过程中进入 MOFs 孔里,而且该 MOFs 的孔洞大于卟啉分子,保证卟啉位于孔洞内;同时 MOFs 的窗口尺寸又小于卟啉分子,使得卟啉分子限域在 MOFs 的孔洞内.利用该方法

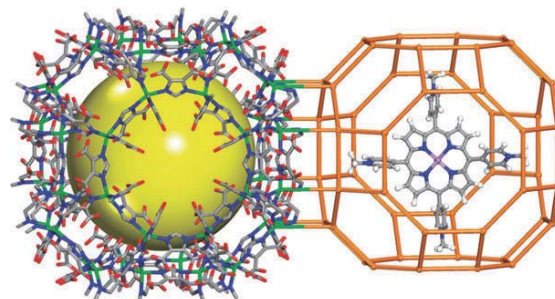


图 6 卟啉分子封装在 rho-ZMOF 笼中示意图^[66]
Figure 6 Crystal structure of rho-ZMOF (left), and the [H₂TMPyP]⁴⁺ porphyrin encapsulated inside the rho-ZMOF R-cage (right)^[66]

可以装填 60 wt% 的卟啉. 另外, 位于 MOFs 孔洞内的卟啉可以很方便地金属化, 其中心 N 原子与 Mn, Co, Zn 或者 Cu 等金属配位, 得到嵌入各种金属的卟啉, 而这些金属卟啉可以进行各种催化反应. 作者利用内含 Mn 卟啉的 MOFs 作催化剂, TBHP 作为氧化剂, 成功催化环己烷氧化反应生成环己醇和环己酮.

在合成过程中加入客体分子, 可以将客体分子封装在 MOFs 孔内, 但是由于合成的无序性, 可能会导致大部分的客体分子存在于 MOFs 外表面. 而且, 加入客体分子可能会影响 MOFs 自身的生长过程, 甚至有时候会导致某些 MOFs 无法生长. 因此, Ma 等^[67]探究了另一种后合成的方法, 如图 7 所示. 作者先合成一种带负电荷骨架的 MOFs 进行阳离子交换, 利用静电吸附作用使得金属离子进入 MOFs 的孔内, 然后将合成酞菁的小分子前驱体加入, 控制合成条件合成酞菁. 由于酞菁的合成前驱体为小分子, 可以自由进入 MOFs, 而合成后的酞菁尺寸要大于 MOFs 窗口, 无法通过窗口, 因此得到的酞菁分子封装于 MOFs 孔洞内. 基于该方法可以将不同金属的酞菁封装在 MOFs 孔内, 如 Co, Ni 或 Cu 等. 作者用封装了含 Co 酞菁的 MOFs, Co-Pc@bio-MOF-1, 作催化剂用于催化苯乙烯环氧化反应. 以 Co-Pc@bio-MOF-1 为催化剂, 反应在 60 °C 下进行 16 h 后, 反应转化率为 72%, 苯乙烯的环氧化产物选择性为 65%. 而均相催化剂 Co-酞菁在相同反应条件下转化率为 38%, 选择性为 60%, 这可能是由于 Co-酞菁分子通过 π - π 作用形成了低聚物, 降低了催化活性. 而纯 MOFs, bio-MOF-1, 只有 8% 的催化转化率, 证明 Co-Pc@bio-MOF-1 的催化活性主要来源于 Co-Pc. 三轮催化循环性测试显示活性基本保持不变. 将苯乙烯替换成更大的分子, 如顺-1,2-二苯乙烯, 转化率降至 13.7%, 再次证明了 Co-Pc 很好地嵌入在 MOFs 孔洞内并且反应具有尺寸选择性.

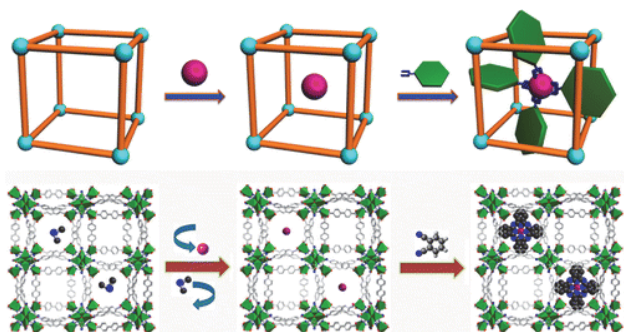


图 7 设计合成 Co-Pc@bio-MOF-1 的示意图^[67]

Figure 7 Schematic presentation of de novo assembly of Co-Pc@bio-MOF-1^[67]

2.2.2 金属纳米颗粒

用 MOFs 限域或稳定金属纳米颗粒, 可以在没有表面活性剂保护的条件下有效地防止金属纳米颗粒的迁移和团聚, 从而让金属纳米颗粒呈现出优越的催化性

能. 常见的用来稳定金属纳米粒子的 MOFs 有 MIL-101(Cr), MIL-53, ZIF-8, UiO-66/67 等化学上较为稳定的 MOFs. 关于金属@MOFs 的合成与催化应用的工作, 已有几篇综述^[26,68-70], 我们在这里主要介绍一下最新的研究进展. 一般来说, 合成 MOFs 限域/负载金属颗粒有两种方法, 一是预先合成 MOFs, 随后在其孔道中嵌入纳米粒子. 这种方法又分为多种途径, 如 Fischer 等^[71]用化学气相沉淀法(CVD)将金属(Au/Pd/Cu)有机前驱物扩散进入 MOF-5 孔洞内, 再将前驱物还原得到 Au/Pd/Cu@MOF-5 催化剂用于催化烯烃加氢、甲醇重整等反应; Haruta 等^[72]报道的用固相研磨法将 Au 的金属有机前驱体($\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$)引入不同 MOFs (MOF-5, Al-MIL-53 等)的孔内, 随后用氢气还原, 得到的催化剂催化芳香醇的氧化, 表现出较好的活性和选择性; Férey 等^[60]用传统浸渍法巧妙地将金属前驱物引入到氨基修饰的 MIL-101 孔道中还原并进行催化测试; Li 等^[73,74]也用湿法浸渍的手段基于 MOFs 稳定金属纳米颗粒做了深入的催化研究. 特别是后来 Xu 等^[75]又理性地通过双溶剂法将金属前驱体引入到 MIL-101(Cr)孔内, 还原后得到超精细尺寸的金纳米颗粒. 另一种方法是预先合成金属纳米材料, 再在合成 MOFs 的过程中进行包覆. 这两种方法各有优缺点, 第一种方法嵌入的金属粒子形貌相对难以控制, 但其尺寸可以控制得很小. 第二种方法可以有效地预先控制金属纳米材料的形貌, 比如棒状, 球状, 多面体等, 然而目前报道的金属纳米材料尺寸往往相对较大, 这对于催化本身来说则是不利的. 下面将进行具体论述.

使用气相扩散法可以避免金属前驱物和溶剂的竞争, 因此可以负载更多的金属, 多的甚至可以达到 40 wt%. 然而气相法使用的金属前驱物通常对空气敏感, 并且操作过程复杂. Fischer 等^[76]将一种 Ru 的配合物与 MOF-5 在真空的条件下放置 6 d, 使得 Ru 的配合物扩散进入 MOF-5 的孔洞, 再将复合物在氢气的条件下还原得到 Ru@MOF-5, 其中 Ru 的负载量达到 30 wt%. 透射电镜测试发现 Ru 纳米颗粒的尺寸为 1.5~1.7 nm. 氮气吸附测试显示了 I 类型的等温吸附线, Langmuir 比表面积为 860 m^2/g . Ru@MOF-5 可以用来催化苯的加氢反应, 在 75 °C, 3 bar H_2 的条件下反应 20 h 后 25% 的苯转化为环己烷.

气相法的操作相对复杂, 因而需要探究更有效、更简单的方法, 固态研磨法即为其中一种. Xu 等^[77]将一定量的 Au 的前驱物(0.5, 1.0, 2.0 和 5.0 wt% 的 Au 负载量)与 ZIF-8 一起在玛瑙研钵中研磨 35 min, 使得 Au 前驱物进入 ZIF-8 孔洞, 再在氢气气氛中 230 °C 条件下还原 2.5 h, 得到的 Au@ZIF-8 可以有效地催化 CO 氧化反应. 透射电镜观察发现, 1.0 wt% Au 负载量的 Au@ZIF-8 中的 Au 纳米颗粒尺寸为 (3.4 ± 1.4) nm, 而 5.0 wt% 的 Au@ZIF-8 中的 Au 纳米颗粒尺寸为 (4.2 ± 2.6) nm, 反应

后, 颗粒大小分别为 (3.1 ± 0.9) 和 (3.5 ± 2.4) nm, 表明 ZIF-8 对纳米颗粒具有一定的限域效应, 反应后 Au 纳米颗粒没有团聚发生. 粉末衍射证明担载 Au 纳米颗粒后和催化反应后 ZIF-8 的骨架均保持不变.

固态研磨法操作简单, 但是由透射电镜图可以看出, 得到的金属颗粒相对较大, 均匀性和可控性也不好. 因此, 有人也探索湿法浸渍法合成. Latroche 等^[78]将 H_2PdCl_4 与 MIL-100(Al) 混合在一起搅拌 3 h, 使得 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 离子进入 MOFs 孔洞内, 再将混合物分离干燥并用氢气还原, 可以得到 Pd/MIL-100(Al) 的复合物, 担载量为 10 wt%. 粉末衍射证明担载前后 MIL-100(Al) 的结构没有发生变化. 透射电镜图显示 Pd 纳米颗粒的平均尺寸为 2.5 nm. 引入 Pd 纳米颗粒前后 MIL-101 比表面积由 1200 降至 380 m^2/g , 微孔体积由 0.65 降至 0.33 cm^3/g .

Xu 等^[79]首次用液相浸渍法获得 ZIF-8 稳定的具有核壳结构的双金属纳米颗粒. 如图 8 所示, 他们先还原 Au 前驱体, 再引入 Ag 前驱体并还原, 得到核壳结构 Au@Ag 纳米颗粒. 反之, 先引入 Ag 纳米颗粒后再引入 Au 前驱体, 由于金属间的置换反应, 会导致形成核壳结构的 Au@AuAg 纳米颗粒. 这些颗粒大小为 2~6 nm, 比 ZIF-8 的孔洞要大, 证明尽管 ZIF-8 对纳米颗粒起到一定的稳定作用, 但是可能相当一部分金属纳米颗粒处在 MOF 的外表面并有少量的团聚. Au@Ag/ZIF-8 可以在水体系中催化 NaBH_4 还原 4-硝基苯酚成为 4-氨基苯酚. Au/ZIF-8 基本没有活性, 而 Ag/ZIF-8 反应速率很慢, 但是 Au@Ag/ZIF-8 则展现出非常好的双金属协同效应和高的催化反应活性.

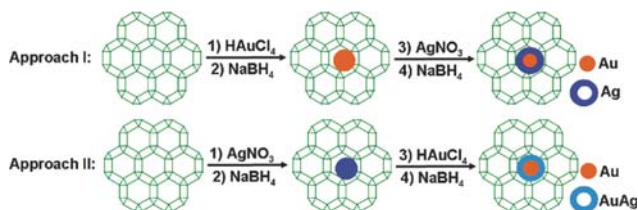


图 8 合成 Au@Ag/ZIF-8 和 Au@AuAg/ZIF-8 的不同策略^[79]
Figure 8 Different synthetic routes towards the formation of Au@Ag/ZIF-8 and Au@AuAg/ZIF-8, respectively^[79]

液相浸渍法可以得到各种金属和 MOFs 的复合物, 但是也难以保证所得的金属纳米颗粒都被限域在 MOFs 的孔洞内. 为此, Férey 等^[60]将有机胺预先嫁接到 MIL-101 不饱和配位的金属位点上, 然后将 Pd 前驱物加入. 基于氨基的靶向功能, 可以使得 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 处于氨基附近, 从而让还原后的 Pd 纳米颗粒尽可能的被限域在 MOFs 孔洞内. 粉末衍射测试证明, 整个过程中 MIL-101 的结构没有发生变化. 透射电镜观察表明, 1 wt% Pd 引入到 MIL-101 时 Pd 纳米颗粒的尺寸为 2~4 nm, 这较好地匹配了 MIL-101 的孔洞大小(3.4 nm). 最终基于 Pd 和 MIL-101 的纳米复合材料被用来催化碘苯和丙烯酸的 Heck 反应, 反应活性可以与 1 wt% Pd/C 催

化剂相媲美. 循环性测试证明在催化过程中 Pd 几乎不会从 MIL-101 中掉落. 类似地, Xu 等^[80]利用乙二胺修饰的 MIL-101 为载体, 合成了 AuPd 双金属纳米颗粒与 MIL-101 的复合物. 透射电镜测试表明, AuPd/ED-MIL-101 中的金属颗粒大小要远小于 AuPd 前驱体直接引入未经修饰 MIL-101 而获得的纳米颗粒尺寸. Au-Pd/ED-MIL-101 用来催化甲酸降解产氢结果表明, AuPd/ED-MIL-101 的性能要远高于相应单金属担载的催化剂, 证明 Au 和 Pd 之间对于催化甲酸的产氢反应存在协同催化作用.

Huang 等^[81]合成了氨基修饰的 MOFs, UiO-66-NH₂, 由于氨基的存在, 金属离子容易进入 MOFs 的孔洞内, 最后还原得到的 Pt 纳米颗粒基本保留在 MOFs 孔内. 透射电镜测试表明, 0.97 wt% 的 Pt 纳米颗粒的大小为 1.2 nm 左右, 小于 UiO-66-NH₂ 的孔径. 将担载量由 0.97 wt% 增至 10.7 wt%, Pt 颗粒大小仍为 1.16 nm 左右, 可以认为增加担载量不影响 Pt 纳米颗粒的大小, 这是少见的高担载量而小尺寸、高分散性的金属限域在 MOFs 孔内的报道. 为了证明 Pt@UiO-66-NH₂ 的尺寸选择性, 作者选用了不同尺寸的烯烃为底物进行催化加氢. 结果表明, 底物尺寸越小活性越高; 相反, 用 Pt/SiO₂ 为催化剂时则没有这种现象. 作者还尝试催化肉桂醛加氢, 由于 Pt 纳米颗粒基本处在 MOFs 孔洞内部, 而肉桂醛必须要扩散进入 MOFs 才能与活性位点接触实现加氢, 因此端基上的醛基可以被加氢, 而中间的双键很难被加氢, 醛基加氢的选择性为 91.7%. 循环测试表明, 10 轮循环后催化活性基本没有降低.

除了用氨基等官能团来靶向引入金属前驱体外, 最近双溶剂法被发现是合成 MOFs 限域小尺寸金属颗粒的重要手段. 双溶剂法是利用了毛细作用以及 MOFs 的内部和外部不同的亲水性, 使得金属前驱体被完全引入 MOFs 的孔洞. 一般选用孔内部亲水的 MOFs 为主体, 先高分散在非极性有机溶剂中, 再加入溶解了金属前驱体的水溶液. 由于 MOFs 内部为亲水环境, 同时基于毛细作用, 水溶液会优先进入 MOFs 的孔洞内. 只要所加入的水溶液的体积不大于 MOFs 的孔体积, 理论上就能让所有的金属前驱体进入 MOFs 的孔洞内. Xu 等^[75]率先利用双溶剂法合成了 Pt@MIL-101, 所得金属颗粒都生长在 MIL-101 孔道内, 而不在外表面团聚. 他们选用正己烷为疏水溶剂, 将 H_2PtCl_6 引入 MIL-101 孔内, 用氢气在 200 °C 下还原 5 h 后, 可以得到小尺寸的 Pt 纳米颗粒. 透射电镜测试结果表明, 所得的 Pt 纳米颗粒为 1.8 nm 左右. Pt@MIL-101 在不同的三相反应中都有很好的催化活性, 包括液相中的氨硼烷水解、固相中的氨硼烷热解和气相中的 CO 氧化反应等.

利用双溶剂法将金属前驱体引入 MOFs 孔洞后, 除了用氢气还原金属外, 也可以用其它还原剂进行还原. 而且使用的还原剂还可以同时用于别的目的, 将金属还原和催化反应同步进行. Jiang 等^[82]就用氨硼烷作为还

原剂, 原位还原 Pd 离子合成 Pd@MIL-101, 同时还催化硝基还原成氨基(图 9). 通过这种方法可以得到 2.5 nm 左右大小的 Pd 纳米颗粒. Pd@MIL-101 的比表面积为 1597 m²/g, 比 MIL-101 的比表面积(3660 m²/g)要低, 这是因为 Pd 纳米颗粒生长在 MIL-101 孔洞内堵塞孔洞而降低了比表面积. 在还原过程中加入硝基化合物, 氨硼烷原位水解产生的氢气可以迅速还原硝基化合物生成氨基化合物, 实现一锅串联催化反应. 作者对比使用外界供给的 1 atm 下的氢气来还原硝基化合物, 其反应速率比氨硼烷原位产生的 H₂ 供给还原反应速率要降低 20 倍. 循环测试发现, 六轮循环后催化活性基本保持不变, Pd 纳米颗粒的分散性和大小也基本保持不变, 表明了 MIL-101 很好的限域效应.

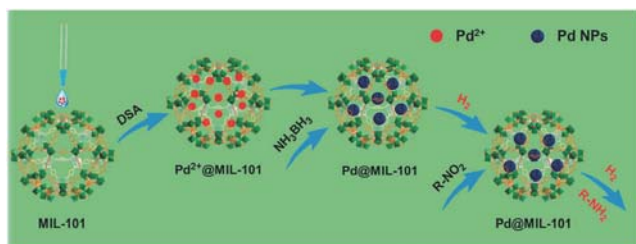


图 9 示意性显示氨硼烷原位还原 MIL-101 孔内的 Pd²⁺, 同时产生的 Pd 纳米颗粒串联催化氨硼烷产氢和还原硝基化合物^[82]

Figure 9 Schematic illustration showing the *in situ* reduction of Pd²⁺ incorporated into MIL-101 and the subsequent tandem catalysis of the dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro compounds^[82]

为了降低贵金属消耗, 同时提高催化反应效率, Jiang 等^[83]引入过渡金属利用双溶剂法首次合成了 MOFs 限域的双金属纳米颗粒. 通过将 PdCo 双金属纳米颗粒生长在 MIL-101(Cr)孔内或孔外, 研究了其对催化反应性能的影响. 如图 10 所示, 通过双溶剂法将金属前驱体引入到 MIL-101 的孔内, 利用 Pd²⁺/Pd 和 Co²⁺/Co 不同的氧化还原电势及合适的还原剂(NH₃BH₃), 在温和的条件下原位还原金属前驱体, 获得 Pd@Co@MIL-101. 具有很小尺寸(2.5 nm)的核壳结构的 Pd@Co 纳米颗粒(NPs), 因其 Pd 核和 Co 壳的协同作用, 在非常温和的条件下可以高效地催化 NH₃BH₃ 水解放氢, 而且其活

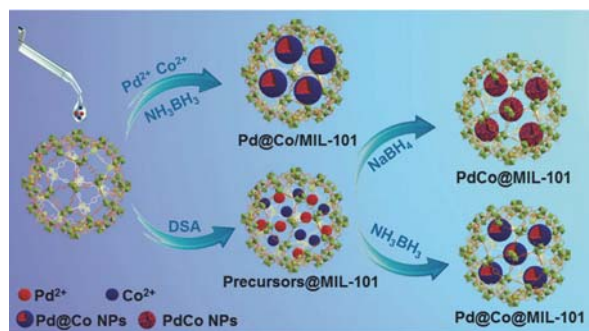


图 10 用不同的策略和不同的还原剂合成 Pd@Co@MIL-101, Pd@Co/MIL-101 和 PdCo@MIL-101^[83]

Figure 10 Synthesis of Pd@Co@MIL-101, Pd@Co/MIL-101, and PdCo@MIL-101 catalysts by different procedures and reducing agents^[83]

性比 Pd, Co 单金属及 PdCo 合金都要好很多. 此外, 由于 MIL-101 的孔对于金属纳米颗粒具有很好的限域效应, 抑制催化过程中金属纳米颗粒的团聚, Pd@Co NPs 限域在 MIL-101 孔内比担载在其外表面的催化活性和循环稳定性都好很多. 结果表明, MIL-101 的限域效应和 Pd@Co 双金属的协同作用在催化中起着重要的作用.

在合成金属/MOFs 纳米复合物时, 往往都是使用贵金属, 但是其高成本和低储量都限制了它们在工业上的应用. 而另一方面, 单纯非贵金属的还原通常都需要强的还原剂或者更苛刻的还原条件, 这是 MOFs 难以承受的. 面对这些问题, Jiang 等^[84]用极少量贵金属(Au, Ag, Pd, Pt)作为种子, 温和条件下原位合成了 MIL-101 稳定的非贵金属(Fe, Co, Ni)纳米颗粒. 在合成过程中, 由于贵金属的还原势要高于非贵金属, 因此, 贵金属容易先被氨硼烷还原, 形成的 M-H 物种具有强的还原性, 从而诱导非贵金属的还原, 其中贵金属和非贵金属的物质的量之比大约为 1/100~1/200. 透射电镜表征可以发现, 所得的金属纳米颗粒尺寸较为均匀, 颗粒大小为 2~3 nm. 将所得的金属/MIL-101 纳米复合物催化氨硼烷放氢, 显示了很高的催化活性, 不仅比单纯过渡金属纳米颗粒效果好得多, 甚至比某些单纯的贵金属纳米颗粒催化效果也要好.

除了上述利用还原剂还原金属前驱体得到金属颗粒外, 最近 Zhang 等^[85]还开发了一种利用 MOFs 自身的还原性还原金属离子生成金属纳米颗粒的方法. 他们合成了一种硼-咪唑类 MOF (BIF-20), 该 MOF 中硼除了与 2-甲基咪唑配位外, 还与氢原子配位形成 B—H 键, 这种 B—H 键具有还原性, 可以还原金属离子. 作者利用该方法合成了 Ag@BIF-20 和 Au@BIF-20, 并用这两种催化剂证实了对还原对硝基苯酚的催化活性.

以上研究中都只是利用到客体的金属纳米颗粒作为催化活性中心, 而主体 MOF 只起到对金属纳米颗粒的限域作用. 如前所述, MOF 本身也可以作为很好的催化剂, 但是基于 MOF 和限域金属纳米颗粒间(也就是主客体之间)的协同催化作用并用于串联反应的研究, 目前还非常少. 最近 Jiang 等^[86]首次将 MOFs 自身的 Lewis 酸催化作用和双金属纳米颗粒催化活性结合起来实现了一锅多步反应的催化转化(图 11). 他们首先通过理性的双溶剂法将 Pd NPs 限域在 MIL-101 孔内, 并利用 MIL-101 的路易斯酸性和 Pd NPs 的催化加氢特性完成两步串联反应. 随后, 将超精细的 PdAg 合金纳米颗粒(约 1.6 nm)包覆在 MIL-101 孔内, 获得了 PdAg@MIL-101 纳米复合材料. MIL-101 的路易斯酸性, Pd 的加氢特性以及 Ag 对加氢产物的选择性之间的协同功效, 类似“三足鼎立”的方式, 在室温下可以催化一锅多步反应, 展现了其优异的催化反应活性和选择性. 这是首例双金属纳米颗粒@MOF 作为多功能催化剂, 基于其多重反应活性位点来协同催化一锅多步反应. 在催化硝基苯和

苯甲醛的反应中, 硝基苯先被 PdAg 还原成苯胺, 再在 Lewis 酸催化下与苯甲醛形成碳氮双键, 最后再被 PdAg 还原成单键. 在这个多步催化反应中, 硝基的还原和双键的还原需要 Pd 的催化, 而氨基和醛基的反应需要 MIL-101 的 Lewis 酸催化, 同时 Ag 的存在可以减少苯甲醛被还原成苯甲醇(副反应), 使更多的苯甲醛参与生成目标产物, 提高目标产物的选择性, 从而利用到 Pd, Ag 和 MIL-101 三者之间的协同作用. 循环测试可以发现, 三轮循环后催化反应活性保持不变, 金属纳米颗粒大小维持不变, 同时 MOF 骨架维持完整.

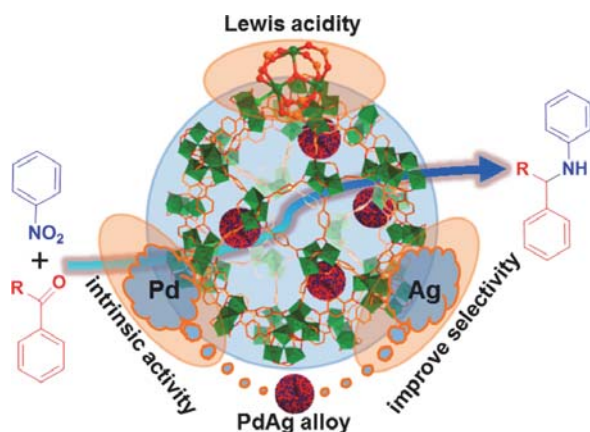


图 11 示意性显示 PdAg@MIL-101 中 Lewis 酸性和 Pd/Ag 位点之间的协同催化, 实现一锅多步反应过程^[86]

Figure 11 Schematic illustration showing the multistep reaction over PdAg@MIL-101 involving Lewis acid and Pd/Ag sites^[86]

如前所述, 除了预先合成 MOFs 再在其孔道内引入金属纳米颗粒的策略外, 也可以预先生成纳米材料, 再在其外表面包覆 MOFs. 这种方法获得的材料, 可以通过控制纳米材料的合成条件, 得到具有不同形貌、尺寸以及成分的纳米材料, 而且还可以保证颗粒完全包裹在 MOFs 内部. Huo 和 Hupp 等^[87]通过这种方法将不同的纳米材料包裹在 ZIF-8 内部. 如图 12 所示, 作者先合成了不同尺寸、不同形貌和不同成分的金属纳米颗粒, 该纳米颗粒被聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包裹. 加入 Zn 离子和 2-甲基咪唑后, 由于 PVP 的存在, 使得 Zn 离子和 2-甲基咪唑吸附在纳米颗粒表面, 因此 ZIF-8 围绕纳米颗粒生长, 最终将纳米颗粒完全包裹在 ZIF-8 里面. 同时, 作者还发现, 如果在合成 ZIF-8 的开始阶段就加入 PVP 修饰的纳米颗粒的话, 可以使纳米颗粒完全存在于 ZIF-8 颗粒的中间位置, 而在合成 ZIF-8 的中间某个时间段再加, 会使纳米颗粒存在于 ZIF-8 颗粒中间以外的区域. 因此可以通过控制纳米颗粒的加入时间, 使得相同纳米颗粒包裹在不同的区域, 也可以将不同的纳米颗粒包裹在不同的区域. 通过这种方法, 作者合成了 Pt, CdTe, Fe₃O₄, La-doped 的 NaYF₄, Ag 立方体、聚苯乙烯小球、β-FeOOH 纳米棒和 La-doped 的 NaYF₄ 纳米棒封装于 ZIF-8 内部. 作者探究了所获得的部分纳米复合材料的

性质: Pt/PVP/ZIF-8 可以进行气相反应, 催化 CO 氧化或液相催化烯烃加氢, 对比正己烯和环辛烯的加氢转换率, 发现环辛烯无法加氢, 表明了 ZIF-8 孔道的尺寸选择性, 同时也证明 Pt 完全包裹在 ZIF-8 内部; 包裹了 Fe₃O₄ 的 ZIF-8 表现出磁性; 包裹了 La-doped 的 NaYF₄ 和 CdTe 具有荧光性. 特别要指出的是, 相比于第一种方法得到小尺寸的金属纳米颗粒, 这种方法包裹的金属纳米颗粒并不是限域在 MOFs 的孔道内. 最近, Yaghi 等^[43]也用类似方法在 MOF 中嵌入 Pt, 通过 MOF 骨架上配体中官能团的变化, 探究 Pt 周围化学环境对 Pt 催化的反应选择性的影响.

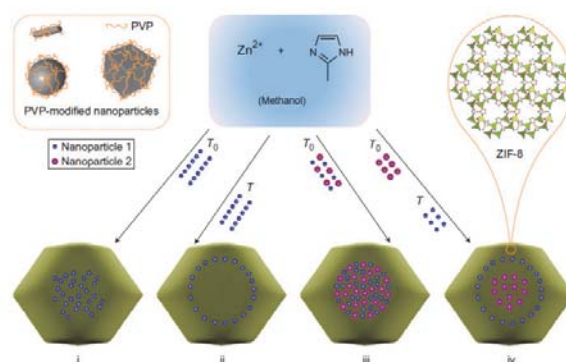


图 12 控制纳米颗粒封装在 ZIF-8 晶体内的示意图^[87]

Figure 12 Schematic illustration of the controlled encapsulation of nanoparticles in ZIF-8 crystals^[87]

通过在纳米颗粒外围形成 MOFs 的超结构来实现包覆, 形成 core-shell 或 yolk-shell 结构, 也是一种重要的策略和方法. Tsung 等^[88]通过牺牲模板法生成了 Pd 纳米晶@ZIF-8 的 yolk-shell 结构. 如图 13 所示, 先将 Pd 纳米晶表面包裹一层 Cu₂O, 然后再加入 ZIF-8 的合成原料. Cu₂O 的存在帮助 ZIF-8 的生长, 同时 ZIF-8 的形成过程中会释放出氢离子, 这些氢离子可以刻蚀掉 Cu₂O, 最后形成 yolk-shell 结构的 Pd 八面体@ZIF-8, 其中空腔为 230 nm, 外面的 ZIF-8 层厚 100 nm. 作者用合成的催化剂对乙烯、环己烯和环辛烯分别进行气相催化加氢, 催化结果显示环辛烯基本没有活性, 体现了 ZIF-8 的尺寸选择性并证明 Pd 完全被包裹在 ZIF-8 壳层内. 作者还合成了 Pd@ZIF-8 的核壳结构, 发现核壳结构的活化能明显小于 yolk-shell 结构, 这充分说明了空腔的存在有

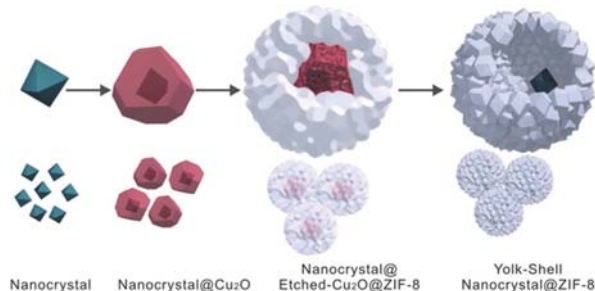


图 13 示意性显示纳米晶体@ZIF-8 的 yolk-shell 结构的生长过程^[88]

Figure 13 Growth procedure for the nanocrystal@ZIF-8 yolk-shell nanostructures^[88]

利于催化反应底物/产物的传输,从而有利于催化反应性能。

除了使用牺牲模板法合成 yolk-shell 结构外,最近 Liu, Jiang 和 Xu 等^[89]还发展出了微乳液法制备 yolk-shell 结构的 Pd@ZIF-8。作者用 PVP 作为稳定剂,1-辛醇作为油相,形成油包水的微乳液体系。将 Zn 离子加入水相,2-甲基咪唑加入油相,在球状的乳液液体的界面处向外生成 ZIF-8 纳米晶,形成 ZIF-8 空心球超结构。延长反应时间或者提高 2-甲基咪唑的浓度,可以增加 ZIF-8 壳层的厚度,直至形成 ZIF-8 的实心球。同时,在水相中加入预先合成好的 Pd 纳米立方体,就可以将 Pd 纳米立方体包裹在 ZIF-8 壳层中,形成 yolk-shell 结构的 Pd@ZIF-8。将得到的 Pd@ZIF-8 进行烯烃的加氢催化,研究发现,由于催化反应底物穿透 ZIF-8 壳层需要时间,因而厚的 ZIF-8 壳层会降低催化反应的效率;同时,正己烯有很高的活性,反式-二苯乙烯表现很低的活性,而四苯乙烯完全没有活性,体现了 ZIF-8 优越的尺寸选择性。

2.3 MOFs 为模板热解得到的纳米复合材料在催化中的应用

MOFs 是由金属和有机配体组成的,因而 MOFs 在高温煅烧条件下,其金属(簇)部分可以转化为金属纳米颗粒或者金属氧化物纳米颗粒,而有机部分则形成(掺杂的)多孔碳材料。生成的纳米复合材料中,金属(氧化物)纳米颗粒被多孔碳所包覆,呈现出高分散的特性,且不易发生团聚;同时多孔碳允许催化反应的底物和产物有效的传输,从而也在催化上有着重要的应用。特别是获得的催化剂具有着比 MOFs 更优越的稳定性,可以方便地实现催化循环利用。

Chou 等^[90]将 Al 的前驱物浸入 Cr-MIL-101 内,再将此固体在空气中高温煅烧 4 h,可以得到介孔 Cr₂O₃/Al₂O₃ 复合物,该复合物能有效地催化异丁烯脱氢。催化活性和选择性与 Cr³⁺/Cr⁶⁺ 的比例有关,该比例也容易调控。作者制备了一系列无序的介孔 Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂,它们的比表面为 149.4~381.6 m²/g,孔体积为 0.77~1.24 cm³/g。增加 Cr 的量和煅烧温度,比表面积降低,而表面 Cr³⁺ 的含量和 Cr³⁺/Cr⁶⁺ 的比例增加。10 wt% Cr₂O₃ 含量和 800 °C 的煅烧温度下所制得的催化剂拥有最高的催化活性,转化率为 60.1%,异丁烯的选择性为 93.2%。在催化剂中添加钾元素可以增加异丁烯的选择性,并提高催化剂的稳定性。循环性测试结果显示,10 轮循环后依然保持很好的活性,表明了催化剂优良的循环稳定性。

Jiang 等^[91]将 ZIF-67 在氮气条件下高温煅烧,得到 Co-CoO@N-doped carbon(简称为 NC-T-t),该催化剂在催化甲醇直接酯化反应中显示了极其优越的催化性能(图 14)。氮气吸附测试表明,700 °C 3 h 煅烧的产物 NC-700-3h 的 BET 比表面积为 291 m²/g,孔径分布为

1~2.5 nm。扫描电镜测试表明材料煅烧前后形貌基本维持,只是有些许凹陷,尺寸较原来的 MOF 也有稍许收缩,多孔碳材料中均匀分散了 5~20 nm 大小的 Co 颗粒。XPS 的 Ar⁺刻蚀实验表明,颗粒主要成分为零价 Co,而外表面的薄层为部分氧化的二价 Co,可能是源于空气氧化所致。将该催化剂用于苯甲醇和甲醇的酯化反应,在氧气氛围下 80 °C 反应 12 h 后,NC-700-3h 可以完全催化转化原料,酯化产物苯甲酸甲酯的选择性为 100%。由于该材料含有 Co 元素,可以很容易地在外界磁场的条件下与液相分离并实现磁性回收,因此该催化剂可以很容易进行循环使用,6 轮循环测试后,活性和选择性基本保持不变。特别指出的是,一锅反应实现从醇到酯的转变之前几乎都是基于贵金属催化剂来完成的,本工作是非常稀有的基于过渡金属催化剂来实现该转变,且该 MOF 衍生的催化剂拥有非常优越的催化性能。

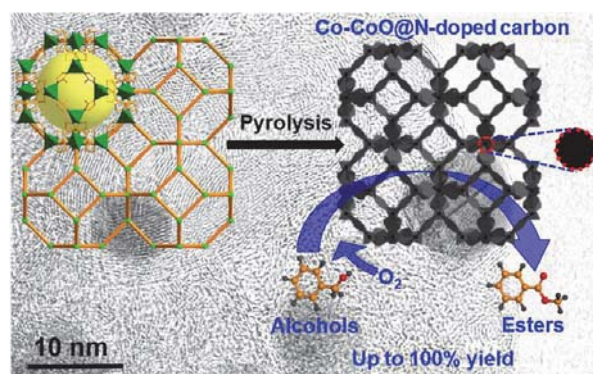


图 14 高温热解 ZIF-67 制备 Co-CoO@N-doped 纳米复合物示意图^[91]
Figure 14 Schematic illustration of the synthesis of Co-CoO@N-doped porous carbon nanocomposites via the pyrolysis of ZIF-67^[91]

3 MOFs 的光催化

MOFs 结构中的金属簇被认为可以扮演半导体量子点的角色,同时其有机配体基于“天线效应”,在光激发条件下用来活化这些金属簇^[92,93],从而使得 MOFs 成为可能的光催化剂,并用于光催化反应。这里仅对 MOFs 作为光催化剂在以下不同类型的反应中的应用做简要的举例介绍。

3.1 光催化降解有机染料

有机污染物的移除和分解是重要的研究课题。传统上,通过吸附、聚沉和膜分离等手段都存在各自的弊端,也存在高能耗的问题,甚至有些还会产生二次污染物,而光催化降解是一种有效的解决手段。最近 20 年里,MOFs 由于其自身特殊的性质,在光催化降解染料方面引起了研究人员的广泛兴趣^[94]。

Yuan 和 Qiu 等^[95]用一种水稳定的 MOFs, MIL-53,来进行光降解染料。MIL-53 存在三种不同的中心原子,分别为 Al, Cr 和 Fe,这三种 MOFs 的结构拓扑完全一样,但中心原子的不同导致对光的吸收不一样,降解效率也

有细微差别. 以 MIL-53(Fe)为例, Fe(III)离子有空的 3d 轨道, 可以在光照条件下激发电子形成电子-空穴对, 因此 MIL-53(Fe)可以在紫外-可见或者可见光的条件下降解亚甲基蓝(MB). 研究发现光降解速率不是太高, 可能是因为光照产生的电子-空穴对再次复合, 从而降低了降解效率. 因此, 可以添加一些其它的无机氧化剂, 如 H_2O_2 , KBrO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为电子接受体来结合电子, 抑制电子-空穴对的复合, 促进光催化降解效率. 在紫外-可见光条件下, 三种氧化剂(浓度均为 10^{-5} mol/L)的促进效率顺序为 $\text{H}_2\text{O}_2 > (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{KBrO}_3$; 而在可见光条件下, 促进效率顺序则为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{KBrO}_3$. 此外, 循环性测试表明五轮循环后活性基本保持不变, 粉末衍射和 XPS 证明了催化后 MIL-53(Fe)的结构和化学状态保持不变.

对 MOFs 进行掺杂可能改变 MOFs 的光学性质, 增强光催化活性. Zhang 等^[96]合成了 Cu 掺杂的 ZIF-67 (Cu/ZIF-67), 在可见光照射下光降解甲基橙. 在水热合成 ZIF-67 时加入一定量的醋酸铜, 可以得到 Cu/ZIF-67 复合物. ZIF-67 和 Cu/ZIF-67 的粉末衍射和氮气吸附测试证明了 Cu 掺杂不影响 ZIF-67 的结构. 电子顺磁共振(EPR)证实了 Cu/ZIF-67 中没有 Cu^{2+} 的存在, 因此在 Cu/ZIF-67 中是 Cu^+ 替代了部分的 Co^{2+} 与氮进行配位.

为了平衡电荷, Cu/ZIF-67 的骨架中还有部分游离的 Cu^+ . 用 Cu/ZIF-67 在可见光下降解甲基橙, 25 min 后甲基橙基本消失. Cu/ZIF-67 多次循环后活性基本保持不变, 扫描电镜和粉末衍射也证实了反应后 Cu/ZIF-67 的形貌和结构保持不变. 以 ZIF-67 为催化剂做对比实验, 光照 25 min 后甲基橙还残留 80%, 证明 Cu 掺杂可以增强 ZIF-67 的光催化活性.

3.2 光催化有机反应

相对于上述光催化染料降解反应, 在 MOFs 作为催化剂的情况下, 通过光催化实现有机转变的研究目前相对较少.

Lin 等^[97]在合成 UiO-67 的反应物中加入一定量的修饰过的配体, 将功能化的 Ir, Ru 或 Re 的配合物引入到 MOFs 体系中(图 15). 这些 Ir, Ru 和 Re 配合物可以吸收光子并用于催化多种有机反应. 粉末衍射表明引入这些功能化的配体不影响 UiO-67 的结构, 氮气吸附测得这些 MOFs 的比表面积为 $1092 \sim 1497 \text{ m}^2/\text{g}$, 比纯的 UiO-67 的比表面积要低(UiO-67 的比表面积为 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$). 可以看出, 功能化配体的引入会部分占据 UiO-67 的孔道. 作者选择了 Aza-Henry 反应, Aerobic amine coupling 反应和光氧化硫化物为模型反应, 研究

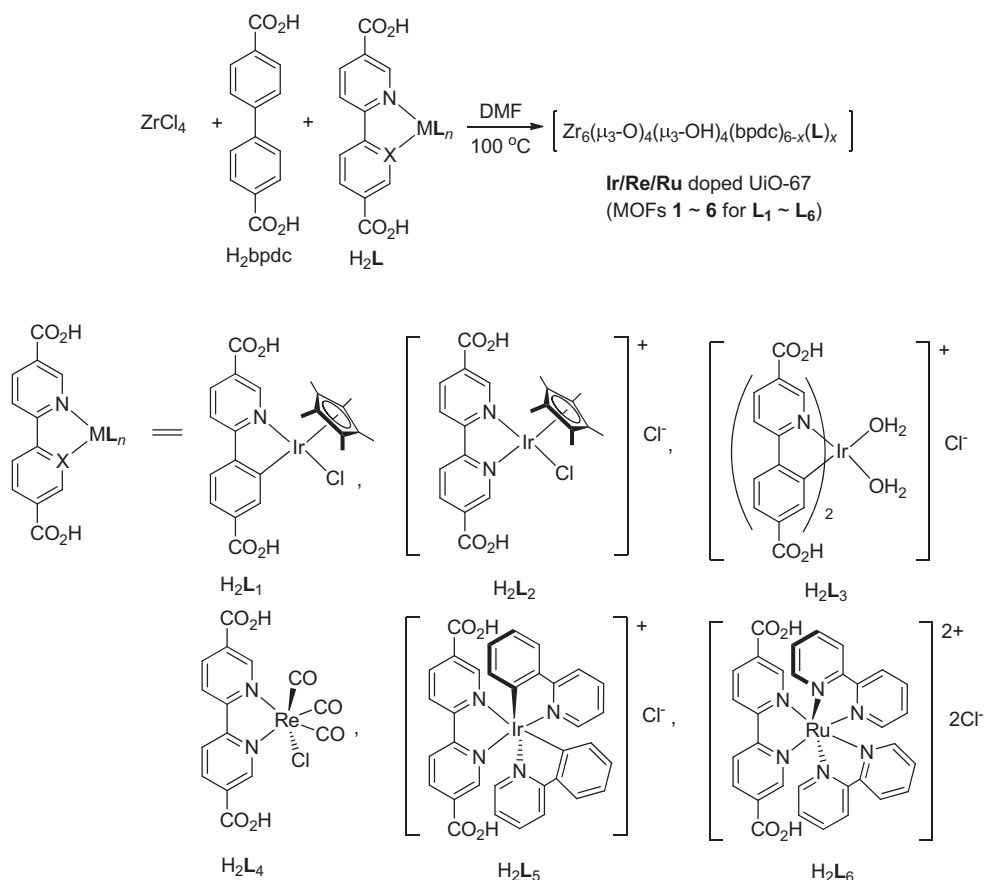


图 15 合成功能化有机配体修饰的 UiO-67^[97]
Figure 15 Synthesis of UiO-67 with functionalized organic linkers^[97]

了该催化剂的催化反应性能. 结果表明, 功能化配体修饰的 UiO-67 催化剂对不同反应有着很好的光催化活性, 并且在光催化后 MOF 还保持高结晶性, 可循环使用.

Long 等^[98]合成了氨基修饰的 Zr-MOF, UiO-66-NH₂, 并以分子氧为氧化剂, 可见光照射下氧化醇类, 烯烃和环烷烃. ¹⁸O 同位素标记实验证明产物中的氧原子来源于氧气分子. 电子顺磁共振(EPR)证实了在光催化反应时产生的活性基团为超氧自由基. 作者推测的催化机理为: 在光照条件下, 在最高的已占据分子轨道(HOMO)上的电子受激发跃迁到最低的未占据分子轨道(LUMO), 然后转移到吸附在 Zr³⁺上的氧气形成超氧自由基; 同时, 光照产生的空穴氧化吸附在氨基上的有机底物形成带正电荷的碳离子, 随后超氧自由基与带正电荷的碳离子反应生成最终产物.

3.3 光催化裂解水制氢

光催化裂解水一般基于无机半导体作为催化剂, 但是近年来出现了越来越多的 MOFs 作为光催化剂用于分解水的相关研究. 由于 MOFs 具有多孔特性和高的比表面积, 使活性基团的利用率大大提高. 同时通过不同的手段, 可以将具有不同功能的基团, 如光敏剂、共催化剂等引入到 MOFs 的孔道中或通过不同的方式与 MOFs 复合, 进一步改善 MOFs 的光催化反应性能.

Mori 等^[99]合成一种 Ru 与对苯二羧酸构成的 MOF, 以该 MOF 为催化剂, 三联吡啶钌为光敏剂, MV²⁺为电子传递剂, Na₂EDTA 为电子牺牲剂, 在可见光催化下实现光解水产氢. 光照 4 h 后, 产氢的 TON 值为 8.16. 作者还对一种与 Ru-MOF 结构相似的无孔的配合物进行光催化性能对比, 发现催化活性大大降低, TON 降至 2.52, 证明 MOFs 的多孔结构有利于光催化. Garcia 等^[100]利用 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 为催化剂, 在波长大于 300 nm 的光照条件下, 利用甲醇为牺牲剂, 实现光催化产氢. UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 的结构拓扑相同, 但氨基的存在使得 UiO-66 在可见区多出一个吸收峰, 具有更高的光吸收能力, 从而有利于催化制氢效率. 更重要的是, UiO-66 只能吸收紫外光, 而 UiO-66-NH₂ 可以吸收部分可见光, 使得 UiO-66-NH₂ 在实际应用中拥有更高的价值.

为了提高产氢效率, 通常需要添加共催化剂, 如贵金属纳米颗粒, 来促进电荷空穴分离. 而 MOFs 的高孔结构有助于获得小尺寸高分散的贵金属纳米颗粒. Lin 等^[101]通过混合配体的合成策略, 将光敏剂 Ir 的配合物引入到 MOFs 的结构中, 再用原位光还原的方法将共催化剂 Pt 限域在 MOFs 的孔洞中(图 16). 通过原位光还原的方法, 所获得的 Pt 纳米颗粒大小在 Pt@1 和 Pt@2 中分别为 2~3 nm 和 5~6 nm, 并且均匀分散. 在最终的光催化剂 Pt@1 和 Pt@2 中, 由于 MOFs 自身的结构特点, 使得催化剂、共催化剂和光敏剂三者均匀混合, 而且 MOFs 的多孔性也有助于反应底物的传输. 光照 48 h

后, Pt@1 和 Pt@2 的 TON 分别为 3400 和 7000, 比类似的均相催化剂要高. 测试发现, 在光照后 Pt@2 中只有 2.0% 的 Ir 和 0.5% 的 Pt 进入液体中, 表明了催化剂具有一定的稳定性, 该催化剂也可以循环使用.

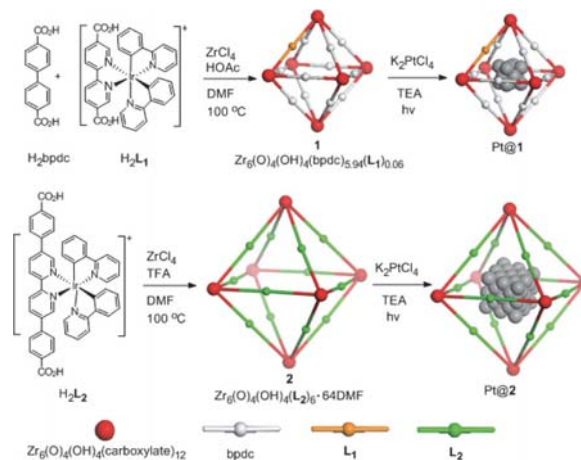


图 16 Zr-羧酸 MOFs 的合成及随后的 Pt 纳米颗粒限域形成 Pt@1 和 Pt@2^[101]

Figure 16 Synthesis of phosphorescent zirconium carboxylate MOFs and subsequent loading of Pt NPs inside MOFs 1 and 2^[101]

除了使用 MOFs 作为催化剂光催化产氢外, 还可以将 MOFs 与传统的半导体复合增强产氢效率. Wang 等^[102]将 CdS 与 MIL-101 复合, 并引入 Pt 纳米颗粒为共催化剂, 可见光照射下光催化产氢. 纯 CdS 的紫外可见吸收峰在 550 nm 以下, 而复合物在 600 nm 处多了一个吸收峰, 这使得复合物拥有更好的可见光捕获能力. 从固体的颜色也可以看到, MIL-101 的颜色为绿色, CdS 的颜色为黄色, 复合物的颜色为中间色, 而且不同担载量的颜色不一样. 催化产氢实验显示, 纯的 MIL-101 没有光催化活性, 而担载上不同量的 CdS 后产氢效率不一样, 当担载量为 10 wt% 时产氢效率最高, 效率是纯的 CdS 的两倍. 这可能是 MIL-101 的多孔结构更有效地分散 CdS 颗粒, 使得复合物拥有更多的活性吸附位点和光催化活性中心, 增强光催化活性. 四轮循环测试可以证明复合物的稳定性, 反应后的粉末衍射谱图与反应前基本一致.

3.4 光催化 CO₂ 还原

大气中 CO₂ 含量的升高导致温室效应, 同时如果能够利用 CO₂ 作为 C1 源在太阳光照下通过催化反应来合成得到高附加值化学品或者燃料, 将是一举两得的选择.

Li 等^[103]利用由 Ti 和氨基对苯二羧酸构成的 MOFs, NH₂-MIL-125(Ti), 为催化剂, 在可见光照射下还原 CO₂, 产物为甲酸根离子. 与 UiO-66-NH₂ 类似, 配体中氨基的存在不会改变 MIL-125 的结构, 但是会使其颜色由白色变为黄色, 并在 350~550 nm 的可见光范围内有个额外的吸收峰(图 17). 氮气吸附发现, NH₂-MIL-125(Ti) 的比表面积要小于 MIL-125(Ti), 但是 NH₂-MIL-

MIL-125(Ti)的 CO_2 吸附要高于 MIL-125(Ti). 因此, 氨基的存在不仅使得 MOFs 拥有更宽的光吸收特性, 还可以更好地富集 CO_2 . 反应以乙腈为溶剂, 三乙醇胺为电子牺牲剂, 光照时, 配体接受光子后受激发将电子转移给中心金属原子, 使得 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} , Ti^{3+} 可以还原体系中的 CO_2 成为甲酸根离子. 同时三乙醇胺作为电子牺牲剂将电子传导给配体, 实现循环. 研究结果证实 MOFs 的结构在光还原 CO_2 后能够保持不变.

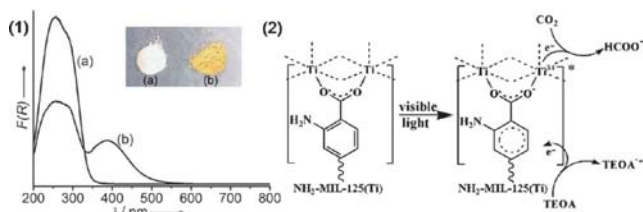


图 17 (1) MIL-125(Ti)和 NH_2 -MIL-125(Ti)的紫外可见吸收光谱及(2) NH_2 -MIL-125(Ti)光催化还原 CO_2 的机理^[103]

Figure 17 (1) UV-vis absorption spectra of MIL-125(Ti) (curve a) and NH_2 -MIL-125(Ti) (curve b) and (2) proposed mechanism for photocatalytic CO_2 reduction of NH_2 -MIL-125(Ti)^[103]

Xiong 等^[104]合成了 HKUST-1@TiO_2 的核壳结构, 在紫外光照射下选择性还原 CO_2 . 作者合成的 HKUST-1@TiO_2 内部的 HKUST-1 为 $1 \mu\text{m}$ 大小的八面体晶体, 外壳为 210 nm 厚的 TiO_2 层, 而且是由 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 大小的 TiO_2 纳米晶构成的多孔的外层. CO_2 吸附证实 TiO_2 的存在不影响内部 HKUST-1 对于 CO_2 的吸附作用, 因此 HKUST-1@TiO_2 复合物可以有效富集 CO_2 . 在紫外光照射下催化还原 CO_2 , 发现纯的 HKUST-1 没有光催化活性, 纯的 TiO_2 产生了少部分的 CH_4 和大部分 H_2 , 而 HKUST-1@TiO_2 复合物只产生 CH_4 而不产生 H_2 , 且 CH_4 产率是 TiO_2 催化时的 5 倍. 超快光谱实验证明光激发 TiO_2 产生的电子会传递到 HKUST-1 上, 分离了 TiO_2 的电子-空穴对, 提供了更多的电子还原吸附在 HKUST-1 表面的 CO_2 分子. 三轮循环测试活性保持基本不变, 证明了 HKUST-1@TiO_2 复合物的稳定性.

Jiang 和 Zhang 等^[105]选择了一种由卟啉四羧酸配体与锆离子构筑的稳定 MOF (PCN-222)作为催化剂, 实现可见光催化还原 CO_2 生成甲酸根离子, 同时讨论了其光催化机制(图 18). 作者选择的 PCN-222 具有广谱吸光的性质, 并且可以选择性地富集 CO_2 , 可以高效和高选择性地还原 CO_2 生成甲酸根离子, 而且活性远高于其卟啉四羧酸配体. 作者还通过解读超快瞬态光谱和稳态/瞬态荧光光谱数据, 发现 PCN-222 骨架中存在的一类长寿命电子陷阱态在有效抑制光生电子-空穴复合方面的微观动力学机制, 从而揭示了该 MOFs 材料光催化转化效率与光生电子-空穴分离效率之间的关系. 该工作不仅有助于加深对 MOFs 光催化过程中光生载流子作用机制的理解, 也为后继研发更为高效的 MOFs 光催化剂开拓了新的视野.

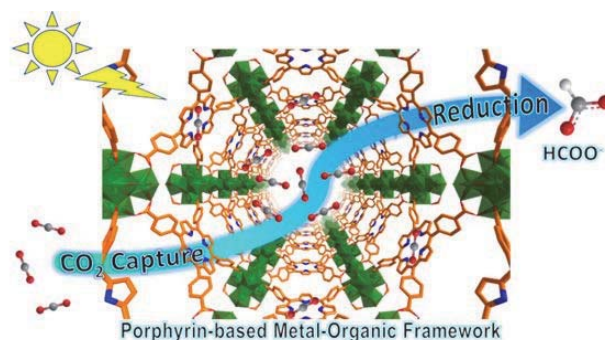


图 18 PCN-222 有效捕集并光催化还原 CO_2 示意图^[105]

Figure 18 Schematic illustration showing the integration of CO_2 capture and photocatalytic reduction over PCN-222^[105]

4 MOFs 为模板构筑多孔碳材料的电催化

在化石资源的不断消耗, 以及其燃烧带来的一系列环境问题的大背景下, 氢燃料电池能够做到“能源转化率高、无污染零排放”, 显然是令人向往的新动力电源. 在燃料电池中, 有燃料氧化和氧气还原两个半反应. 一般来说, 氧化反应要远快于还原反应, 因此提高氧气还原反应(ORR)速率就显得尤为重要了. 当前常用的催化剂是商业化的 Pt/C, 但是由于 Pt 的高价格和低储量, 探究其可供替代的材料是令人期待的. 多孔碳材料因具有高的比表面积、多孔性、高化学稳定性、良好的导电性以及低成本特性一直备受关注并应用在各种领域, 也是潜在的 ORR 催化剂替代材料.

如前所提及, 由于 MOFs 材料主要由有机骨架及金属离子/簇以高度有组织的方式连接而成, 因此在高温热解后将部分维持其原来的多孔骨架, 获得金属(氧化物)纳米颗粒包覆在多孔碳材料中的纳米复合物. 在进一步刻蚀金属(氧化物)之后, 将产生新的孔, 同时 MOFs 结构中的不同原子(如 N, B, P 等)可以高分散在多孔碳材料中, 成为可能的 ORR 反应活性位点; 而且, MOFs 产生的碳材料有着高比表面积的独特优势. 近两年, 以 MOFs 为模板高温热解得到的多孔碳材料应用于电化学领域受到了高度的重视. 然而使用 MOFs 作为前驱体, 获得优异电极材料所需要的诸多优点集于一身的多孔碳材料从而产生优越的电化学性能, 目前仍有很大的挑战性. 例如, ZIF-8 和 ZIF-67 为同构化合物, 它们的框架中除了金属分别为 Zn 和 Co 外, 其余包括配体和连接方式等几乎完全相同. 以它们为模板分别得到的碳材料用于电化学均已有报道, 并且有着各自的优势和不足. 其中, 由 ZIF-8 产生的多孔碳材料虽然有高的比表面积、均匀的 N 掺杂, 但碳材料的石墨化程度很低; 而 ZIF-67 制造的碳材料虽然石墨化程度高、有着均匀掺杂的 N 和 CoN_x 活性位, 但它的比表面积又比较低, 都不是特别理想的电催化剂. 为此, Jiang 等^[106]设计合成了一系列与 ZIF-8 及 ZIF-67 具有相同拓扑构筑的基于不同 Zn 和 Co 比例的双金属 BMZIFs, 以它们为模板高温煅

烧得到的多孔碳材料能够有效结合 ZIF-8 和 ZIF-67 各自碳化产物的优势, 从而同时具备: (1)高的比表面积; (2)高孔特性和分等级大小的孔道(微孔/介孔), 有利于电解液运输和 O_2 的自由扩散; (3)氮杂原子的均匀掺杂, 对电催化很关键; (4) CoN_x 活性位, 对氧还原反应(ORR)有很好的催化活性; (5)高的石墨化程度, 提高了导电性等(图 19). 通过调节 Zn 和 Co 的比例获得了最优比例的 BMZIF-20, 碳化后得到的催化剂呈现了对 ORR 反应优越的催化性能. 随后, 通过进一步掺杂 P 得到的催化剂对 ORR 的催化性能(活性, 稳定性和甲醇耐腐蚀性)甚至超过了商业化的 Pt/C 及几乎所有已报道的基于 MOFs 模板获得的碳电极材料.

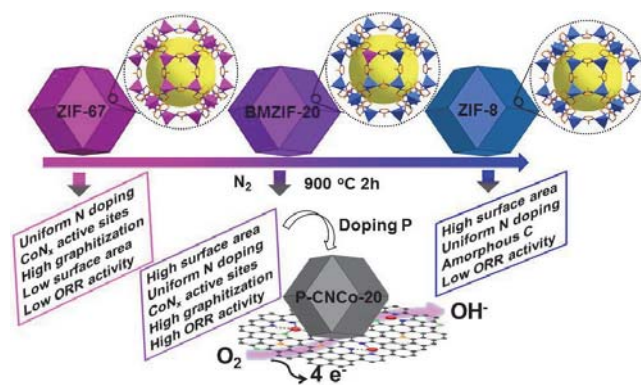


图 19 从 BMZIFs 合成具有高 ORR 活性的多孔碳示意图^[106]
Figure 19 Schematic illustration for the preparation of porous carbon from BMZIFs for highly efficient oxygen reduction reaction^[106]

Yu 等^[107]以超细的 Te 纳米线为模板并在其表面包覆 ZIF-8, 合成了具有 ZIF-8 超结构的纳米纤维, 最后煅烧得到了氮掺杂的碳纳米纤维. 通过调节 ZIF-8 前驱物的浓度可以控制 ZIF-8 的厚度(27~73 nm). 将得到的 Te@ZIF-8 纳米纤维进行高温煅烧, 可以得到氮掺杂的碳材料 Z8-Te-1000. 透射电镜电镜图没有发现 Te 的存在, 可能是在高温下与 Zn 一起发生了汽化. 氮气吸附测得 Z8-Te-1000 的 BET 比表面积为 $2270 \text{ m}^2/\text{g}$, 对比纯的 ZIF-8 得到的材料 Z8-1000, 其比表面积为 $1481 \text{ m}^2/\text{g}$, 而且前者中有介孔(5.5 nm)和大孔(75 nm)的存在. 在碱性条件下测试材料的 ORR 性质, 发现 Z8-Te-1000 的 ORR 性质好于 Z8-1000. 再进一步在 Z8-Te-1000 中掺杂 P 原子, 得到材料的 ORR 性质甚至优于商业化的 Pt/C, 并且该材料有更好的稳定性和耐甲醇腐蚀性.

在燃料电池中需要用到氧气和氢气, 因此电催化产氢(HER)和产氧(OER)反应也同样重要. Su, Lan 和 Zhou 等^[108]合成了两种多酸基 MOFs, NENU-500 和 NENU-501, 并将其直接作为电催化剂进行 HER 测试. 这两种 MOFs 骨架带负电荷, 通过四丁胺离子来平衡. 这些 MOFs 在空气中十分稳定, 在 pH 值为 1~12 的水溶液中都保持结构的稳定存在. 将 NENU-500 进行 HER 测试, 酸性介质中, 开始时的过电势为 180 mV, 塔菲尔

斜率为 $96 \text{ mV}/\text{dec}$, 过电势为 237 mV 时, 催化电流密度接近 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 相比于其它 MOFs, NENU-500 具有最高的电催化活性. 另外, NENU-500 和 NENU-501 循环 2000 次后还保持其电催化活性.

Qiao 等^[109]直接在 Cu 箔上生长 Co 基 MOFs 纳米线阵列, 高温煅烧后得到 Co_3O_4 和碳的复合物阵列, 该材料具有高的 OER 活性. 如图 20 所示, 在 Cu 箔上生长 Co-MOFs 纳米线阵列后, 再在氮气氛围下高温煅烧, 可以得到 Co_3O_4 和碳的复合物, 这些复合物保持了原 MOFs 的形貌, 但会额外生成一些微孔和介孔. 由于 Co_3O_4 -C 复合物与 Cu 箔的紧密连接, 使得催化剂拥有更好的导电性和高的结构稳定性, 在氧气产生的过程中不容易发生电极材料的脱落. 高度有序的纳米线阵列, 高比表面积, 高的传质能力, 好的氧气释放能力和强的结构稳定性, 这些都有利于 OER 反应. 实验表明该材料的 OER 性质接近于 IrO_2/C , 同时其电流密度甚至要高于 IrO_2/C . 此外, 该催化剂也可以有效催化 ORR 反应.

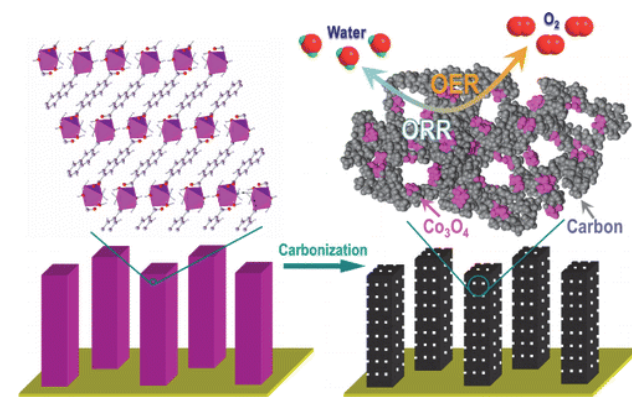


图 20 合成 Co_3O_4 -carbon 多孔复合物阵列^[109]
Figure 20 Fabrication of hybrid Co_3O_4 -carbon porous nanowire arrays^[109]

以上表明, 以 MOFs 为模板高温热解处理后得到的多孔碳材料因其高的比表面积、多孔特性、多组分掺杂等优势可以有效地应用于 ORR, OER, HER 等一些电化学研究中, 是替代 Pt/C 催化剂的潜在选择. 除燃料电池相关催化反应外, MOFs 及其衍生材料还可用于超级电容器和锂离子电池. 如 Xu 等^[110]用 ZIF-8 为模板和前驱体, 在以糠醇为第二碳源的情况下, 高温煅烧得到具有超高比表面积的多孔碳材料($3450 \text{ m}^2/\text{g}$), 该碳材料在电流密度为 $250 \text{ mA}/\text{g}$ 时的电容值为 $200 \text{ F}/\text{g}$. Yamauchi 等^[111]合成了 ZIF-8@ZIF-67 核壳结构, 高温煅烧后可以得到 NC@GC, 该材料在 $2 \text{ A}/\text{g}$ 时, 电容值可以达到 $270 \text{ F}/\text{g}$. Lou 等^[112]煅烧普鲁士蓝立方体, 合成了具有多级结构的空心 Fe_2O_3 纳米盒, 该材料是一种优良的锂离子电池阳极材料. Zhang 等^[113]合成 MIL-88-Fe-三维石墨烯(3DGN)复合物, 再经过两步煅烧, 得到可用于锂离子电池的材料 Fe_2O_3 -3DGN 复合物.

5 结论与展望

简要介绍了 MOFs 及其衍生材料在催化领域的一些应用. 需要指出的是, 催化作为 MOFs 最重要的应用之一, 目前相关报道甚多, 受篇幅所限, 本文只引用部分论文作为例子进行讲解. 最近几年也有不少相关英文综述论文可供进一步参考^[25~29,63,64,68~70,94,114~120]. 我们先按催化活性位点分类, 总结了近年来基于 MOFs 不同活性位点的一些多相催化反应. 基于 MOFs 高度有序的特性, 活性位点高度均匀分散在 MOFs 骨架中; 结合其多孔性, 反应底物容易自由进出 MOFs 孔洞并与活性位点充分接触, 因而 MOFs 有着均相催化剂的特点, 但同时又有着均相催化剂无可比拟的优势: MOFs 可以方便地实现回收和循环利用. 此外, MOFs 高度均一的孔结构和孔尺寸使得它们又表现出优越的尺寸选择性. 同时, MOFs 结构的多样性、高度可调节和可剪裁性, 使我们可以通过简单地通过催化剂结构的精确调控来优化催化剂的性能, 并极大地帮助我们对于催化剂构效关系的深度理解, 这是其他催化剂很难做到的. MOFs 的孔空间给我们提供了无限的可能, 不仅允许我们通过形成化学键的方式嫁接上新的催化活性位点, 同时也可以可以在孔道中引入不同的客体活性位点, 包括金属配合物或者金属纳米颗粒等, 从而大大拓展了 MOFs 在催化反应上的应用. 不仅如此, MOFs 及其复合或衍生材料在光催化和电催化方面的研究虽然是近 5 年内才刚刚起步, 是新兴的研究方向, 然而鉴于 MOFs 本身的结构特点和优势, 它在这些领域显然大有可为. 用 MOFs 基复合或衍生材料有着它自身独特的优势, 比如: 在 CO₂ 光催化还原研究中, 一些半导体材料能够很好地实现其转化, 但是很难实现 CO₂ 的富集, 而 MOFs 基光催化材料则能够在 CO₂ 富集的同时有效地实现 CO₂ 的光催化转化; 在电催化研究中, 如何有效实现活性位点的均匀掺杂是至关重要的, 如氮掺杂, 目前多数报道中是通过将催化剂与氮源搅拌复合然后煅烧来实现, 结果氮位点很难实现均匀掺杂. 而在 MOFs 结构中, 所有原子都是高度有序地位于其周期性骨架之中, 因此能非常容易地从其衍生材料中获得均匀的掺杂.

然而, MOFs 催化方面的应用也存在一定的局限, 比如: 目前大部分 MOFs 稳定性较差, 这大大限制了其在催化中的实际应用. 目前只有少数经典、易于合成且相对稳定的 MOFs 被广泛应用在催化研究中, 如 HKUST-1, ZIF 系列, Zr 基 MOF 系列, MIL 系列等. 所以, 一方面, 非常期待合成化学家多孔稳定 MOFs 的设计合成上获得更大的成功. 最近 Zhou 和其他课题组在基于 Zr-卟啉稳定高孔 MOFs 上做了很多的努力, 多功能卟啉的存在使得这些 MOFs 在催化方面有着重要的应用前景^[58,121~124]. 另一方面, 我们可以通过各种策略和手段, 改善既有高孔 MOFs 的稳定性. 如 Jiang 和 Yu 课题组^[125]最近通过在不同 MOFs 的外表面方便地修饰上疏

水性高分子 PDMS 涂层, 使得 MOFs 在水/湿气条件下变得更加的稳定.

总之, MOFs 在催化上的应用存在着自身独特的优越性. 开展 MOFs 及其复合/衍生材料在包括有机反应多相催化、光催化甚至电催化中的应用, 不仅对于进一步拓展 MOFs 的功能应用有重要意义, 也将对理解催化反应中的构效关系以及推动催化领域前进有着重要的价值.

作者简介



黄刚, 男, 中国科学技术大学 2013 级在读博士生. 2011 年获中国科学技术大学学士学位. 研究方向为基于金属有机骨架材料的催化应用研究.



陈玉贞, 女, 中国科学技术大学 2013 级在读博士生. 2011 年毕业于聊城大学, 获学士学位. 研究方向为金属有机骨架纳米复合材料在多相催化中的应用.



江海龙, 博士, 教授, 博士生导师. 2003 年毕业于安徽师范大学, 获学士学位, 2008 年毕业于中国科学院福建物质结构研究所获无机化学博士学位. 2008~2011 年在日本国立产业技术综合研究所任产综研特别研究员和 JSPS fellow. 2011~2013 年在美国德克萨斯农工大学从事博士后研究. 2013 年加入中国科学技术大学工作, 同年入选中组部青年千人计划. 目前主要研究方向: 金属有机骨架材料的合成、修饰及其功能应用探索, 特别是在催化和能源相关方面的应用研究.

References

- [1] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [2] Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- [3] Férey, G.; Mellot-Drazniécs, C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
- [4] Hill, R. J.; Long, D.-L.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 335.
- [5] Zhou, Z.; Xue, C.; Yang, Q.; Zhong, C. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 477. (周子娥, 薛春瑜, 阳庆元, 仲崇立, 化学学报, **2009**, *67*, 477.)
- [6] Zhang, X.; An, X.; Liu, D.; Yang, Q.; Yang, Z.; Zhong, C.; Lu, X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 84. (张秀芳, 安晓辉, 刘大欢, 阳庆元, 杨祝红, 仲崇立, 陆小华, 化学学报, **2011**, *69*, 84.)
- [7] Liu, B.; Tang, L.; Lian, Y.; Li, Z.; Sun, C.; Chen, G. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 920. (刘蓓, 唐李兴, 廉源会, 李智, 孙长宇, 陈光进, 化学学报, **2013**, *71*, 920.)
- [8] Jia, J.; Wang, L.; Zhao, Q.; Sun, F.; Zhu, G. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1492. (贾江涛, 王蕾, 赵晴, 孙福兴, 朱广山, 化学学报, **2013**, *71*, 1492.)
- [9] He, Y.; Tan, Y.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1228. (何燕萍, 谭衍曦, 张健, 化学学报, **2014**, *72*, 1228.)
- [10] Wang, W.; Yuan, Y.; Sun, F.-X.; Zhu, G.-S. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1407.
- [11] Wen, R.-M.; Han, S.-D.; Wang, H.; Zhang, Y.-H. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 854.
- [12] Zhao, J.-A.; Chen, S.-F.; Zhao, D.-D.; Guo, Y.; Peng, K.; Hu, J.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 483.
- [13] Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
- [14] Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.
- [15] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 974.
- [16] Zhou, H.-C.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415.
- [17] Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
- [18] Ma, S.; Zhou, H.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44.
- [19] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.
- [20] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- [21] Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J. *Nature* **2013**, *495*, 80.
- [22] Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [23] He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
- [24] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [25] Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606.
- [26] Jiang, H.-L.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3351.
- [27] Gascon, J.; Corma, A.; Kaptejin, F.; Llabrés i Xamena, F. X. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361.
- [28] Zhang, T.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5982.
- [29] Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011.
- [30] Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8530.
- [31] Chen, B.; Xiang, S.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115.
- [32] Takashima, Y.; Martinez, V. M.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Shimomura, S.; Uehara, H.; Nakahama, M.; Sugimoto, K.; Kitagawa, S. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168.
- [33] Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [34] Lin, R.-B.; Li, F.; Liu, S.-Y.; Qi, X.-L.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13429.
- [35] Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815.
- [36] Zhang, M.; Feng, G.; Song, Z.; Zhou, Y.-P.; Chao, H.-Y.; Yuan, D.; Tan, T. T. Y.; Guo, Z.; Hu, Z.; Tang, B. Z.; Liu, B.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7241.
- [37] An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376.
- [38] Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.
- [39] Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913.
- [40] Mallick, A.; Garai, B.; Díaz, D. D.; Banerjee, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13755.
- [41] Kitagawa, H. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 689.
- [42] Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502.
- [43] Choi, K. M.; Na, K.; Somorjai, G. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7810.
- [44] Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.
- [45] Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11275.
- [46] Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [47] Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- [48] Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353.
- [49] Férey, G.; Mellot-Drazniécs, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [50] Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. *Chem. Commun.* **2008**, 4192.
- [51] Kim, J.; Bhattacharjee, S.; Jeong, K.-E.; Jeong, S.-Y.; Ahn, W.-S. *Chem. Commun.* **2009**, 3904.
- [52] Jiang, Z.-R.; Wang, H.; Hu, Y.; Lu, J.; Jiang, H.-L. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 878.
- [53] Akiyama, G.; Matsuda, R.; Sato, H.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3294.
- [54] Zhou, Y.-X.; Chen, Y.-Z.; Hu, Y.; Huang, G.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14976.
- [55] Bloch, E. D.; Britt, D.; Lee, C.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Furukawa, H.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382.
- [56] Carson, F.; Agrawal, S.; Gustafsson, M.; Bartoszewicz, A.; Moraga, F.; Zou, X.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15337.
- [57] Valvekens, P.; Bloch, E. D.; Long, J. R.; Ameloot, R.; De Vos, D. E. *Catal. Today* **2015**, *246*, 55.
- [58] Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307.
- [59] Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Vimont, A.; Serre, C.; De Vos, D. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1521.
- [60] Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhuang, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.
- [61] Banerjee, M.; Das, S.; Yoon, M.; Choi, H. J.; Hyun, M. H.; Park, S. M.; Seo, G.; Kim, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524.
- [62] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [63] Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [64] Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196.
- [65] Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A. *J. Catal.* **2009**, *265*, 155.
- [66] Alkordi, M. H.; Liu, Y.; Larsen, R. W.; Eubank, J. F.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12639.
- [67] Li, B.; Zhang, Y.; Ma, D.; Ma, T.; Shi, Z.; Ma, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1202.
- [68] Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262.
- [69] Moon, H. R.; Lim, D.-W.; Suh, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1807.
- [70] Meilikhov, M.; Yusenko, K.; Esken, D.; Turner, S.; Tendeloo, G. V.; Fischer, R. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701.
- [71] Hermes, S.; Schröter, M.-K.; Schmid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler, A.; Fischer, R. W.; Fischer, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
- [72] Ishida, T.; Nagaoka, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456.
- [73] Yuan, B.; Pan, Y.; Li, Y.; Yin, B.; Jiang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4054.
- [74] Long, J.; Liu, H.; Wu, S.; Liao, S.; Li, Y. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 647.
- [75] Aijaz, A.; Karkamkar, A.; Choi, Y. J.; Tsumori, N.; Rönnebro, E.; Autrey, T.; Shioyama, H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13926.
- [76] Schröder, F.; Esken, D.; Cokoja, M.; van den Berg, M. W. E.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Walaszek, B.; Buntkowsky, G.; Limbach, H.-H.; Chaudret, B.; Fischer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119.

- [77] Jiang, H.-L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11302.
- [78] Zlotea, C.; Campesi, R.; Cuevas, F.; Leroy, E.; Dibandji, P.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Latroche, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2991.
- [79] Jiang, H.-L.; Akita, T.; Ishida, T.; Haruta, M.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1304.
- [80] Gu, X.; Lu, Z.-H.; Jiang, H.-L.; Akita, T.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11822.
- [81] Guo, Z.; Xiao, C.; Maligal-Ganesh, R. V.; Zhou, L.; Goh, T. W.; Li, X.; Tesfagaber, D.; Thiel, A.; Huang, W. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1340.
- [82] Yang, Q.; Chen, Y.-Z.; Wang, Z. U.; Xu, Q.; Jiang, H.-L. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10419.
- [83] Chen, Y.-Z.; Xu, Q.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Small* **2015**, *11*, 71.
- [84] Chen, Y.-Z.; Liang, L.; Yang, Q.; Hong, M.; Xu, Q.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 606.
- [85] Zhang, H.-X.; Liu, M.; Bu, X.; Zhang, J. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3923.
- [86] Chen, Y.-Z.; Zhou, Y.-X.; Wang, H.; Lu, J.; Uchida, T.; Xu, Q.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2062.
- [87] Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; Duchene, J. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Loo, S. C. J.; Wei, W. D.; Yang, Y.; Hupp, J. T.; Huo, F. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 310.
- [88] Kuo, C.-H.; Tang, Y.; Chou, L.-Y.; Sneed, B. T.; Brodsky, C. N.; Zhao, Z.; Tsung, C.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14345.
- [89] Yang, Y.; Wang, F.; Yang, Q.; Hu, Y.; Yang, H.; Chen, Y.-Z.; Liu, H.; Zhang, G.; Lu, J.; Jiang, H.-L.; Xu, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18163.
- [90] Zhao, H.; Song, H.; Xu, L.; Chou, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *456*, 188.
- [91] Zhou, Y.-X.; Chen, Y.-Z.; Cao, L.; Lu, J.; Jiang, H.-L. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8292.
- [92] Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- [93] Tachikawa, T.; Choi, J. R.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14090.
- [94] Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2831.
- [95] Du, J.-J.; Yuan, Y.-P.; Sun, J.-X.; Peng, F.-M.; Jiang, X.; Qiu, L.-G.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 945.
- [96] Yang, H.; He, X.-W.; Wang, F.; Kang, Y.; Zhang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21849.
- [97] Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445.
- [98] Long, J.; Wang, S.; Ding, Z.; Wang, S.; Zhou, Y.; Huang, L.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11656.
- [99] Kataoka, Y.; Sato, K.; Miyazaki, Y.; Masuda, K.; Tanaka, H.; Naito, S.; Mori, W. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 397.
- [100] Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11133.
- [101] Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211.
- [102] He, J.; Yan, Z.; Wang, J.; Xie, J.; Jiang, L.; Shi, Y.; Yuan, F.; Yu, F.; Sun, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6761.
- [103] Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364.
- [104] Li, R.; Deng, M.; Wang, H.; Wang, X.; Hu, Y.; Jiang, H.-L.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Xie, Y.; Xiong, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4783.
- [105] Xu, H.-Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13440.
- [106] Chen, Y.-Z.; Wang, C.; Wu, Z.-Y.; Xiong, Y.; Xu, Q.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5010.
- [107] Zhang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, H.-L.; Yu, S.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14385.
- [108] Qin, J.-S.; Du, D.-Y.; Guan, W.; Bo, X.-J.; Li, Y.-F.; Guo, L.-P.; Su, Z.-M.; Wang, Y.-Y.; Lan, Y.-Q.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7169.
- [109] Ma, T. Y.; Dai, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13925.
- [110] Jiang, H.-L.; Liu, B.; Lan, Y.-Q.; Kuratani, K.; Akita, T.; Shioyama, H.; Zong, F.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11854.
- [111] Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1572.
- [112] Zhang, L.; Wu, H. B.; Madhavi, S.; Hng, H. H.; Lou, X. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17388.
- [113] Cao, X.; Zheng, B.; Rui, X.; Shi, W.; Yan, Q.; Zhang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *126*, 1428.
- [114] Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [115] Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6388.
- [116] Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1435.
- [117] Song, Y.; Li, X.; Sun, L.; Wang, L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 7267.
- [118] Wang, J.-L.; Wang, C.; Lin, W. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630.
- [119] Morozan, A.; Jaouen, F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9269.
- [120] Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1837.
- [121] Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Chen, Y.-P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17714.
- [122] Feng, D.; Chung, W.-C.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Jiang, H.-L.; Chen, Y.-P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17105.
- [123] Jiang, H.-L.; Feng, D.; Wang, K.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Chen, Y.-P.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13934.
- [124] Mondloch, J. E.; Bury, W.; Fairen-Jimenez, D.; Kwon, S.; DeMarco, E. J.; Weston, M. H.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Stair, P. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10294.
- [125] Zhang, W.; Hu, Y.; Ge, J.; Jiang, H.-L.; Yu, S.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16978.

(Zhao, C.)