

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20190601

金属有机框架光催化剂微环境调控研究进展

安珂^{1,2}, 杨冬^{3,4}, 赵展烽^{1,2}, 任汉杰^{1,2}, 陈瑶^{1,2}, 周致远³, 姜忠义^{1,2}

(¹ 天津大学化工学院绿色化学化工教育部重点实验室, 天津 300072; ² 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; ³ 天津大学化工学院系统生物工程教育部重点实验室, 天津 300072; ⁴ 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 金属有机框架材料(MOFs)是一类无机金属中心和有机配体自组装形成的晶体多孔材料,既无机材料高结晶度、高电子迁移率等特点,又兼具有机材料高比表面积、高孔隙率、强可修饰性等特点,在光催化领域显示出广阔的应用前景。围绕物理化学微环境调控,对近年来MOFs光催化材料的研究进行了详细综述。其中,物理微环境的调控重点介绍了微观形貌调控、贵金属沉积和异质结构构建三个方面;化学微环境调控重点介绍了金属位点调控与有机配体调控两个方面。此外,对MOFs光催化材料的未来发展进行展望,以期为高性能MOFs光催化剂的理性设计和可控制备等方面的研究提供思路。

关键词: 金属有机框架材料;微环境;催化剂;光化学;太阳能

中图分类号: O 643

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157(2019)10-3776-15



Research progress on microenvironment regulation of metal-organic framework photocatalyst

AN Ke^{1,2}, YANG Dong^{3,4}, ZHAO Zhanfeng^{1,2}, REN Hanjie^{1,2}, CHEN Yao^{1,2}, ZHOU Zhiyuan³,
JIANG Zhongyi^{1,2}

(¹ Key Laboratory for Green Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ² Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China;

³ Key Laboratory of Systems Bioengineering of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ⁴ School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Metal organic framework materials (MOFs) are a class of inorganic metal centers and organic ligands formed by self-assembly of crystalline porous materials. MOFs combine high crystallinity and electron mobility of inorganic materials with high specific surface area, porosity and modifiability of organic materials, thus exhibiting broad application prospects in the field of photocatalysis. The research on MOFs photocatalytic materials in recent years is reviewed centering on the regulation of physical and chemical microenvironment. The regulation of physical microenvironment has been focused on micromorphology regulation, noble metal deposition and heterostructure construction, meanwhile the regulation of chemical microenvironment has been focused on metal site regulation and

收稿日期: 2019-05-31 修回日期: 2019-08-11

通信作者: 姜忠义(1966—),男,博士,教授, zhyjiang@tju.edu.cn

第一作者: 安珂(1996—),男,硕士研究生, sonoflordkirk@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(21621004, 91534126);天津市自然科学基金面上项目(18JCYBJC21000)

引用本文: 安珂, 杨冬, 赵展烽, 任汉杰, 陈瑶, 周致远, 姜忠义. 金属有机框架光催化剂微环境调控研究进展[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3776–3790

Citation: AN Ke, YANG Dong, ZHAO Zhanfeng, REN Hanjie, CHEN Yao, ZHOU Zhiyuan, JIANG Zhongyi. Research progress on microenvironment regulation of metal-organic framework photocatalyst[J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 3776–3790

organic ligand regulation. In addition, in order to provide ideas for rational design and controllable preparation of high-performance MOF photocatalysts, the future development of MOF photocatalytic materials is also prospected.

Key words: metal-organic frameworks; microenvironment; catalyst; photochemistry; solar energy

引言

工业革命以来,能源危机与环境问题一直是人类面临的严峻挑战,寻找清洁高效的可再生能源是人们关注的重点。太阳能对地表的辐射量高达 $1.7 \times 10^{17} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$,是一种绿色、清洁、无污染的可再生能源,利用光催化技术将太阳能转化为化学能是同时解决能源危机和环境问题的一条重要途径^[1-2]。1972年,日本科学家 Fujishima 等^[3]发现以 TiO_2 为催化剂,在光照下可将水分解产生氢气的现象,自此开启了光催化研究的大门,吸引了众多研究者的浓厚兴趣。

金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)又名多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs),是由金属离子或金属簇节点与有机配体自组装形成的网状多孔骨架材料。自20世纪90年代 Yaghi 等^[4]提出后,MOFs独特的结构和性能优势迅速引起了科学界的广泛关注。MOFs拓扑结构特殊,内部排列规则,既有无机材料高结晶度、高电子迁移率等特点,又兼具有机材料高比表面积、高孔隙率、强可修饰性等优点,在吸附^[5-6]、分离^[7-8]、催化^[9-11]、传感^[12-13]、离子交换^[14-15]、气体存储^[16-17]等领域具有广泛的应用。2007年, García 课题组^[18]首次将 MOF-5 引入光催化领域进行苯酚降解,此后,以 IRMOFs、ZIF、MIL、UiO 系列等具有类半导体特性的 MOFs^[19-21]在光催化领域迅速发展(图1^[22]),其中最具代表性的有 Ti 基 MOFs^[23]、Zr 基 MOFs^[24]、Fe 基 MOFs^[25]等。目前,MOFs 材料已被应用于光催化的各个领域,包括光催化产氢^[26]、 CO_2 还原^[27]、污染物降解^[28]和有机合成^[29]等。此外,由于 MOFs 特殊的结构和组成,可自身或与其他物质耦合后,作为多功能催化材料用于不同的光催化反应^[30-33]。

根据光催化活性中心的不同,Duan 等^[34]将本征 MOFs 分为 I 型 MOFs 和 II 型 MOFs。I 型 MOFs 以无机金属簇节点为活性中心,II 型 MOFs 以光敏性有机配体为活性中心。I 型和 II 型 MOFs 的光催化过程均可分为光生载流子的“产生-传递-利用”三步(图2)^[35]。

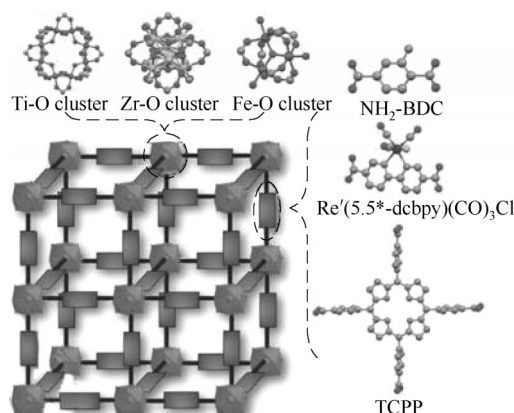


图1 常见 MOFs 结构及组成^[22]

Fig.1 Structure and composition of common MOFs^[22]

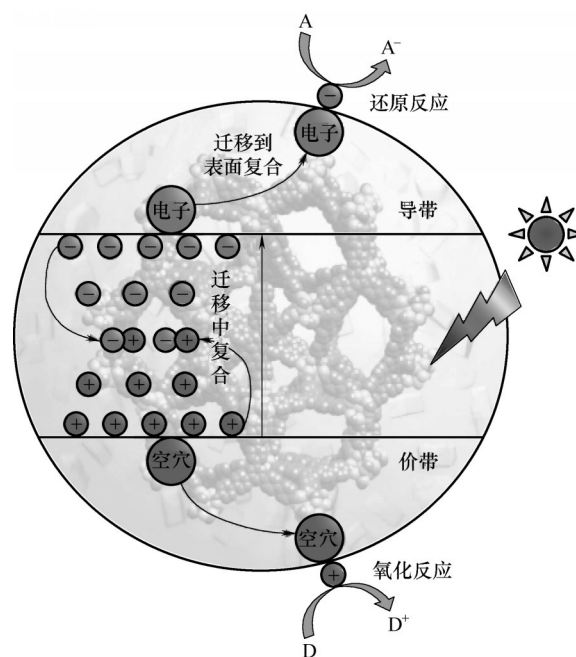


图2 MOFs 光催化过程示意图

Fig.2 Schematic illustration of photocatalytic process by MOFs
D—电子供体;A—电子受体

(1) 光生载流子产生:在光照条件下,MOFs 吸收能量大于带隙的光子,产生光生载流子(包括电子和空穴)。其中电子被激发至最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO),空穴留在最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)。因此,MOFs 的光吸收能力和禁带宽度是影响光生载流子产生的重要因素。

(2) 光生载流子传递: MOFs 光照下产生的光生电子-空穴相互分离, 电子发生金属-配体电荷转移 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 或配体-金属电荷转移 (ligand-to-metal charge transfer, LMCT)。在传递过程中, 电子的迁移速率对分离效率有重要影响。

(3) 光生载流子利用: 光生电子或空穴在 MOFs 活性位点与底物发生氧化还原反应。MOFs 活性位点既能是金属簇节点 (I 型 MOFs), 又能是有机配体 (II 型 MOFs), 活性位点的数目和底物浓度对催化反应过程有至关重要的影响。

从 MOFs 光生载流子“产生-传递-利用”角度来讲, 与传统的半导体催化剂相比, MOFs 通常具有下述优势: (1) MOFs 具有高度可设计性, 利于引入可见光吸收能力强、激发态寿命长的金属位点或有机配体, 进而增加光生电子-空穴对的有效产量; (2) 大多数 MOFs 具有高度有序的结晶性结构, 有利于光生电子快速转移, 且有较少的可作为光生电子-空穴复合的缺陷中心; (3) MOFs 具有大比表面积、高孔隙率的特征, 能使底物与催化活性位点更为充分地接触。同样地, 对 MOFs 光催化活性的提升, 亦可从光生载流子“产生-传递-利用”角度进行优化, 如提高可见光吸收能力、增加激发态寿命、提高电子-空穴对分离效率、增加产物接触面积、增加表面活性位点等。对此, 研究者们采用了许多策略, 如配体功能化、金属离子置换等手段, 对本征 MOFs 进行改性, 以优化光生载流子“产生-传递-利用”过程^[36]。针对这些策略, 已有文献从结构^[37-38]、合成方法^[39-41]、材料^[42-44]、应用领域^[45-47]等角度进行总结, 但从 MOFs 微环境调控角度进行的综述尚未见报道。

微环境主要包括物理微环境和化学微环境 (图 3)。物理微环境调控旨在调控 MOFs 的物理结构, 通过微观形貌调控、贵金属沉积、异质结构建、缺陷构造等, 改变能带结构和促进光生载流子分离, 进而提升 MOFs 的光催化性能; 化学微环境调控旨在调控 MOFs 的化学组成, 通过金属位点和有机配体的调控等, 强化可见光吸收能力、提高激发态寿命或促进反应底物在 MOFs 表面的结合, 进而提升 MOFs 的光催化性能。本文重点从微观形貌调控、贵金属沉积、异质结构建、金属位点和有机配体调控等方面, 对近年来 MOFs 光催化剂的研究进行综述, 并对其未来发展进行展望。

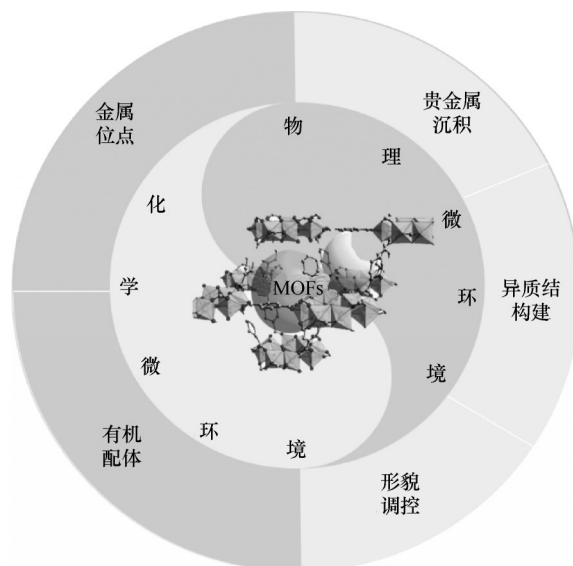


图3 MOFs微环境调控策略

Fig.3 Microenvironment control strategy of MOFs

1 物理微环境调控

为增强 MOFs 的光催化活性, 物理微环境调控是研究者们常用的调控手段 (表 1)。物理微环境调控, 如贵金属沉积、异质结构建、微观形貌调控等, 旨在促进光生载流子的传递与分离。与此同时, 物理微环境的调控亦能从其他方面增强 MOFs 光催化性能, 如异质结构建用以提升 MOFs 稳定性, 贵金属沉积和孔道封装用以增加 MOFs 催化活性位点和可见光吸收能力, 缺陷构造和形貌调控用以增加底物在催化剂表面的浓度等。

1.1 贵金属沉积

通过浸渍等手段沉积 Pt、Pd、Au 等贵金属纳米粒子是改善 MOFs 催化活性常见且有效的方法之一^[48,66]。一方面, MOFs 与金属在连接处形成的肖特基 (Schottky) 势垒能使光生电子从半导体导带转移至金属表面, 有效提升了光生载流子的分离效率; 另一方面, 部分沉积的金属具有表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 效应, 能显著增强 MOFs 对可见光的吸收能力。

为利用 Pt、Au 金属纳米粒子与 MOFs 连接处形成的肖特基势垒提升光催化性能, Sun 等^[48]用湿式浸渍还原法制备了 M/NH₂-MIL-125(Ti) (M=Pt 或 Au) 材料, 用于 CO₂ 还原反应。实验表明, 在可见光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下的饱和 CO₂ 水溶液中, 纯 NH₂-MIL-125(Ti) 催化剂可在 8 h 内产生 10.75 μ mol 甲酸盐, 但无产氢性能, 而 Pt/NH₂-MIL125(Ti) 和 Au/NH₂-

表1 MOFs物理微环境调控及其性能比较

Table 1 Physical microenvironment regulation and performance comparison of MOFs

催化剂种类	物理微环境调控	应用领域	光催化活性	参考文献
NH ₂ -MIL-125	沉积 Pt	CO ₂ 还原	587.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Sun 等 ^[48]
UiO-66	沉积 Au@Pd	产氢	42000 $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Wen 等 ^[49]
Co-ZIF-9	沉积 Ag	CO ₂ 还原	56800 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Chen 等 ^[50]
MIL-125	沉积 Pt 和 Au	产氢	1743.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Xiao 等 ^[51]
UiO-66	复合 g-C ₃ N ₄	产氢	比物理混合性能高 17 倍	Wang 等 ^[52]
MIL-53	复合 g-C ₃ N ₄	Cr(VI)还原	比 MIL-53 性能高 2.0 倍	Huang 等 ^[53]
ZIF-8	复合 g-C ₃ N ₄	CO ₂ 还原	0.75 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Liu 等 ^[54]
NH ₂ -UiO-66	复合 TpPa-1-COF	产氢	23.41 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Zhang 等 ^[55]
NH ₂ -MIL-125 或 NH ₂ -UiO-66	复合 B-CTF-1	产氢	360 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Li 等 ^[56]
NH ₂ -MIL-68	复合 TPA-COF	降解罗丹明 B	降解率 100%(40 min)	Peng 等 ^[57]
NH ₂ -MIL-125	复合 LZU1	苯乙烯加氢	转化率 100%(15 min)	Sun 等 ^[58]
NH ₂ -MIL-125	复合 TTB-TTA	降解甲基橙	降解率 100%(20 min)	He 等 ^[59]
Ru-MOF	形貌调控	CO ₂ 还原	77.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Zhang 等 ^[60]
Cd-TBAPy	形貌调控	全解水	产氧速率 1634 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Xiao 等 ^[61]
Ni-MOF	形貌调控	产氢	45201 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Qiao 等 ^[62]
ZIF-67	形貌调控	CO ₂ 还原	3890 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Wang 等 ^[63]
Ni-MOF	缺陷构造	CO ₂ 还原	16000 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	Niu 等 ^[64]
NH ₂ -MIL-125	孔道封装 Co(II)	产氢	比 NH ₂ -MIL-125 高 32 倍	Jiang 等 ^[65]

MIL125(Ti)均可产生甲酸盐和氢气。值得注意的是, Pt 和 Au 对液相产物甲酸盐的光催化活性表现出截然相反的影响, Pt/NH₂-MIL-125(Ti)在 8 h 内可产生 12.96 μmol 甲酸盐, 比纯 NH₂-MIL-125(Ti)催化剂催化活性增强 21%; Au/NH₂-MIL-125(Ti)在 8 h 内可产生 9.06 μmol 甲酸盐, 比纯 NH₂-MIL-125(Ti)催化剂催化活性降低 16%。究其原因, 一方面金属纳米粒子能有效转移光生电子并作为活性位点产氢, 该反应作为竞争反应使甲酸盐可利用的光生电子减少; 另一方面, 产生的氢气反过来可作为还原剂参与 NH₂-MIL-125(Ti)光催化产甲酸盐的过程, 促进甲酸盐的产生。二者的协同作用使得 Pt 和 Au 对液相甲酸盐产物的催化活性表现出截然相反的影响。类似地形成肖特基能垒的贵金属还有 Pd^[66]、Ag^[67-68]等。

Ag 和 Au 等贵金属纳米粒子具有 SPR 效应, 能显著增强可见光吸收能力。因此, 将 Ag 和 Au 等贵金属纳米粒子沉积至 MOFs 半导体材料表面成为光催化领域的常用改性手段之一^[67-70]。Wen 等^[49]在 NH₂-UiO-66 表面负载 Au@Pd 纳米粒子, 显著增强了甲酸分解制氢的选择性和活性(图 4)。一方面, 由于 Pd 的电负性(2.20)低于 Au(2.54), Au@Pd 纳米粒子中 Au 由 SPR 效应激发的电子将转移至 Pd 表

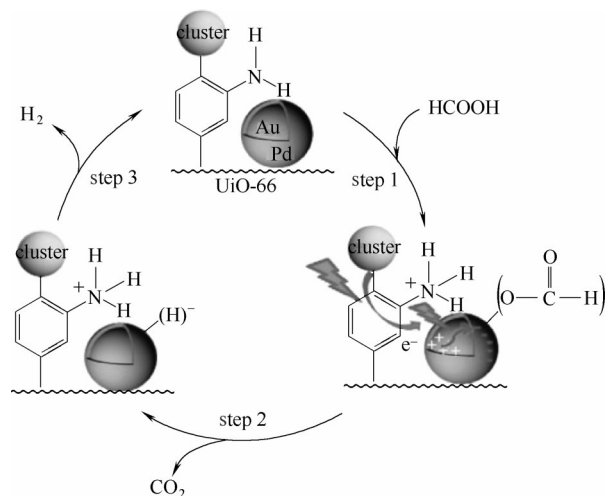


图4 Au@Pd/UiO-66光催化甲酸分解制氢
反应机理示意图^[49]

Fig.4 Schematic illustration of reaction mechanism for H₂ production from formic acid by Au@Pd/UiO-66 catalyst^[49]

面, 使 Pd 表面电子密度增加; 另一方面, NH₂-MOF 纳米孔内的基团对 O—H 键解离具有积极作用。二者的协同作用使得该催化剂催化活性显著提升。在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 通过测定 Au@Pd 纳米粒子沉积 UiO-66 催化剂、AuPd 合金沉积 UiO-66 催化剂、物理混合 Pd/UiO-66 和 Au/UiO-66 催化剂的催化活性, 证明了 Au@Pd/UiO-66 催化剂具有最高

的催化活性。当 Pd 掺杂量为 0.6% (质量) 时, H_2 产率达 $42000 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 时间转换频率 (TOF) 达 200 h^{-1} 。类似地, Chen 等^[50]通过光沉积法, 在 Co-ZIF-9 上负载不同质量的 Ag 纳米粒子, 得到 Ag@Co-ZIF-9 光催化剂, 利用 Ag 的 SPR 效应提升了 Co-ZIF-9 可见光吸收能力, 使其在 CO_2 还原反应中表现出较高的催化活性。相比纯 Co-ZIF-9, Ag@Co-ZIF-9 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下生成 CO 的产量提升一倍以上, 选择性提升近 20%。相关的研究还有 Xiao 等^[51]制备的 Pt@MIL-125/Au、Feng 等^[69]制备的 UiO-66/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Ag、Yang 等^[70]制备的 MIL-125/Ag/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 均显著提升了光催化活性。

1.2 半导体异质结构建

由于单组分 MOFs 中光生载流子迁移率低、稳定性差等原因, 更多研究转向构建半导体异质结的复合材料^[71-73]。半导体异质结是将两种或两种以上的材料组合在一起, 利用材料界面处能带差异形成的内电场, 使电子定向传输, 进而促进光生载流子分离。其中, II 型异质结和 Z 型异质结是最典型的两种异质结结构 (图 5)。在 II 型异质结中, 光生电子通过空间电荷层从半导体 1 的导带迁移至半导体 2 的导带, 实现光生电子-空穴对的分离; 而在 Z 型异质结中, 光生电子从半导体 2 上的导带迁移至半导体 1 的价带, 实现光生电子-空穴对的分离。此外, 半导体异质结材料不仅能分离光生电子和空穴, 还能综合多种材料的优势, 如增加催化剂比表面积、提升催化剂稳定性等。构建半导体异质结, 能带匹配是首要条件, 因此具有合适能带的 TiO_2 、

CdS 、 Ag_2CO_3 等无机半导体材料和石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)、共价有机框架材料 (COFs) 等有机半导体材料, 均可与 MOFs 形成异质结结构, 进而提升 MOFs 稳定性和光生载流子的分离效率等。限于篇幅, 本文重点介绍 MOFs 与新兴热点材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 COFs 的异质结构建。

为克服 MOFs 化学稳定性差、可见光吸收能力弱、光生载流子易复合等问题, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[74-75]构建异质结是一种行之有效的改性策略。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种非金属催化剂, 具有适当的禁带宽度和能带位置。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 MOFs 形成异质结结构后, 通过导带和价带形成的内电场能使电子和空穴反向迁移, 进而提升光生载流子的分离效率。此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构稳定, 可见光下有催化活性, 与 MOFs 复合后可提升 MOFs 可见光吸收能力、改善 MOFs 化学稳定性差等问题。目前, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构建异质结的 MOFs 主要集中在 UiO-66^[76-77]、MIL-53^[78-80]、MIL-100^[81-82]、ZIF-8^[83-84] 等种类。

如图 6 所示, Wang 等^[52]利用 UiO-66 表面的柔性结构将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 锚定在其表面, 开发出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /UiO-66 光催化剂 (UG- x , x 为材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比)。该催化剂兼具 UiO-66 高水稳定性和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 高化学稳定性的特点, 且形成的异质结结构能促进电荷在两种组分间的转移, 因而显示出优异的光催化产氢性能。与 UiO-66 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 物理混合材料相比, UG-10 和 UG-50 的产氢性能分别高出 11 倍和 17 倍。此外, UG- x 复合材料 (如 UG-50) 稳定性较好, 在 24 h 内产氢速率没有明显变化。类似地, Huang 等^[53]通

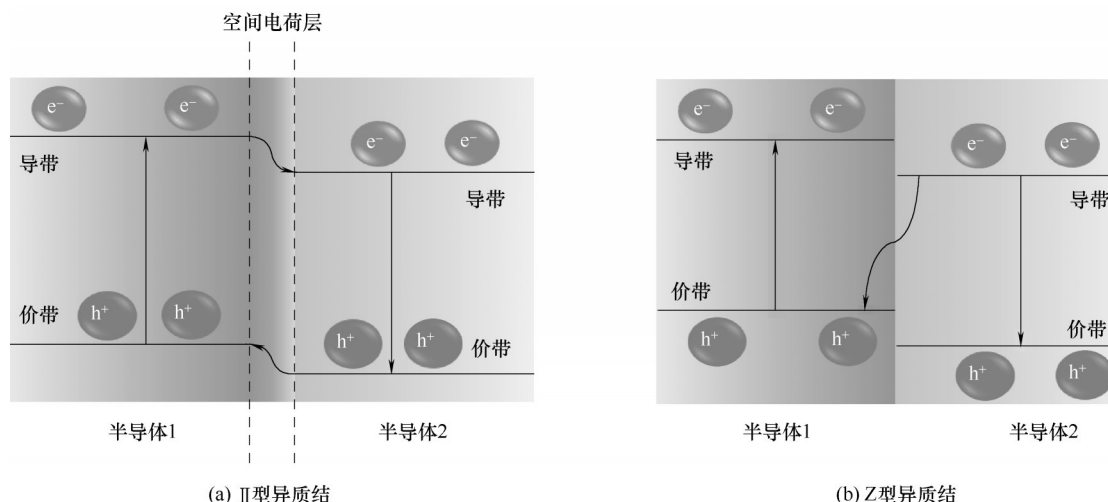


图 5 II 型异质结和 Z 型异质结光生载流子的产生与运输示意图

Fig.5 Schematic illustration of generation and transportation of photo-generated carriers in type II heterojunction and Z-type heterojunction

过溶剂热法,将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 嵌入MIL-53(Fe)表面,形成异质结构,促进光生载流子的分离,对Cr(VI)显示出优异的光催化还原性能。比起单独的MIL-53(Fe)和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MIL-53(Fe)}$ 光催化效率分别提高了2.1和2.0倍。Liu等^[54]通过在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米管(TCN)表面原位生长ZIF-8纳米团簇,合成了TCN/ZIF-8(TCNZ x , x 为TCN与ZIF-8质量比)复合光催化剂。兼具ZIF-8的选择性吸附 CO_2 能力和TCN优异的电荷分离能力,TCNZ x 在光催化 CO_2 还原制甲醇反应中表现出良好的催化活性,其中TCNZ8的甲醇产率可达 $0.75\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

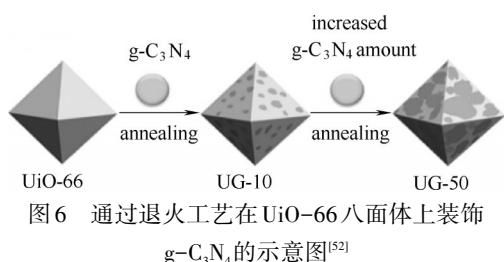
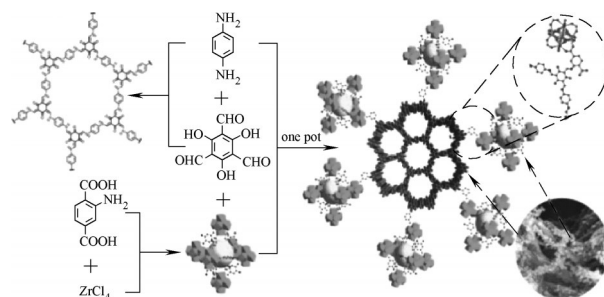


图6 通过退火工艺在UiO-66八面体上装饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的示意图^[52]

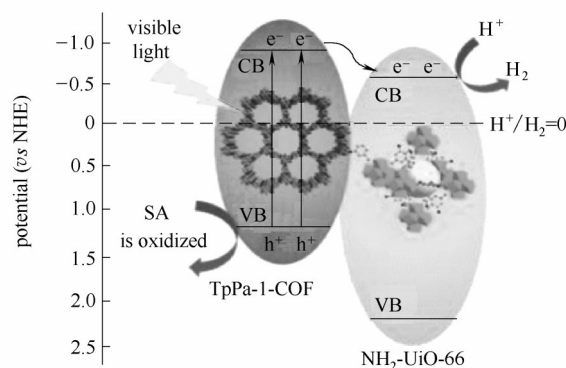
COFs是另一类与MOFs能带匹配的材料,一般可形成II型异质结构用以促进光生电子的传输。COFs主要由轻元素(C、O、N、B等)组成,是一类通过共价键连接的多孔有机晶体材料,通常表现出优异的化学稳定性与可见光捕获能力,可有效改善MOFs化学稳定性差、可见光吸收能力弱等缺点。近年来,关于COFs/MOFs复合的研究逐渐引起研究者的关注。

Zhang等^[55]利用一锅法将 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 引入到TpPa-1-COF合成的反应系统中,首次合成了MOFs/COFs复合光催化剂并用于产氢反应(图7)。由于TpPa-1-COF和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 之间带隙匹配,可形成II型异质结以促进光生电子空穴对的分离。在可见光($\lambda > 420\text{ nm}$)激发下,TpPa-1-COF组分中的光生电子转移到 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 导带,并在助催化剂Pt的帮助下进行产氢反应,光生空穴则被电子供体抗坏血酸钠(SA)消耗。经测试, $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ 最佳产氢速率为 $23.41\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比纯TpPa-1-COF提高20倍左右,是目前基于MOFs和COFs的材料中产氢性能最高的光催化剂。此外,Li等^[56]用缩合剂制备了具有异质结结构的15%(质量) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/B-CTF-1(15TBC)}$ 光催化剂,由于其优异的光生电子分离能力,在可见光下产氢速率

达 $360\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯B-CTF-1的两倍多。类似地,Peng等^[57]采用溶剂热法合成的核壳结构 $\text{NH}_2\text{-MIL-68@TPA-COF}$ 复合材料,用于降解罗丹明B,可在40 min内完全降解。Sun等^[58]利用COF上的杂原子(N原子)锚定 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$,合成了具有核壳结构的MOFs@COFs催化剂,在可见光照射下15 min即可实现苯乙烯加氢制乙苯的完全转化,且具有>99%的高选择性。He等^[59]将 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 与具有可见光活性的COF(TTB-TTA)复合,所制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TTB-TTA}$ 具有良好的光催化活性,可在20 min内使甲基橙完全降解。



(a) $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ 杂化材料合成示意图



(b) $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ 杂化材料机理示意图

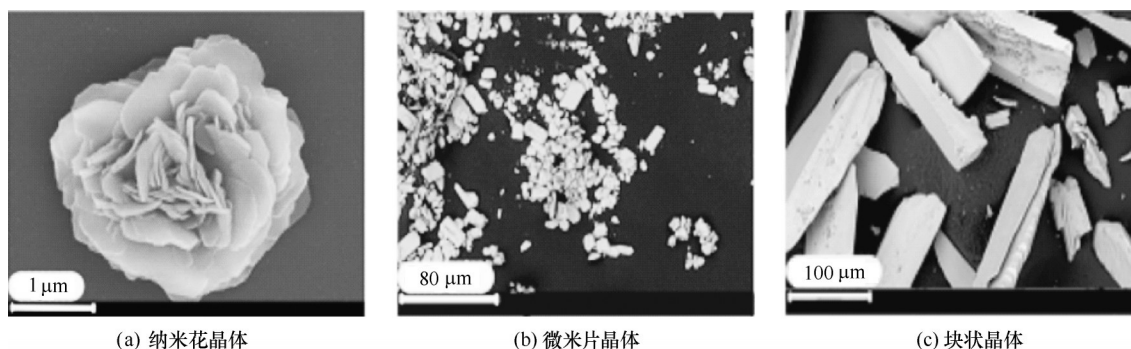
图7 $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ 杂化材料合成示意图及机理示意图^[55]

Fig.7 Schematic illustration of synthesis and mechanism of $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ hybrid material^[55]

1.3 形貌调控

微观形貌是MOFs本征物理微环境特征。特殊形貌的MOFs可协调电子传递过程和分子传递过程,既能促进反应物的吸附,又能促进光生电子空穴对的分离,因而具有较高的光催化效率。

为了保持纳米粒子的稳定性,创造分级结构被认为是一种可行的策略。在各种分级纳米结构中,纳米花结构因为比表面积大、电荷传输能力强等特点,被认为是最适合的光催化剂形态之一。Zhang

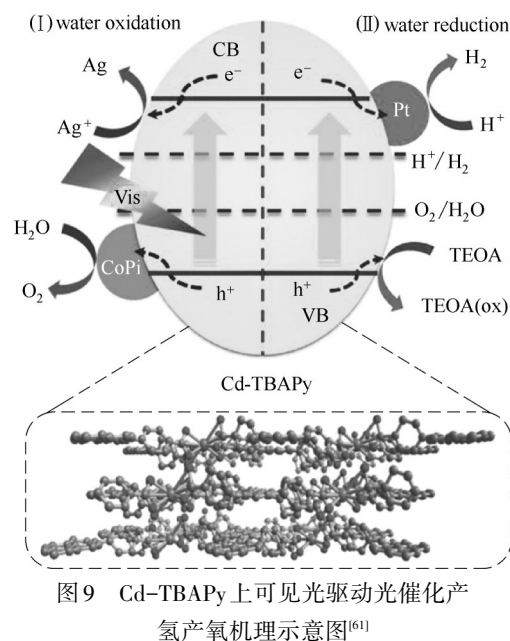
图 8 不同结构的 Ru-MOFs SEM 图^[60]Fig.8 SEM images of different structures of Ru-MOFs^[60]

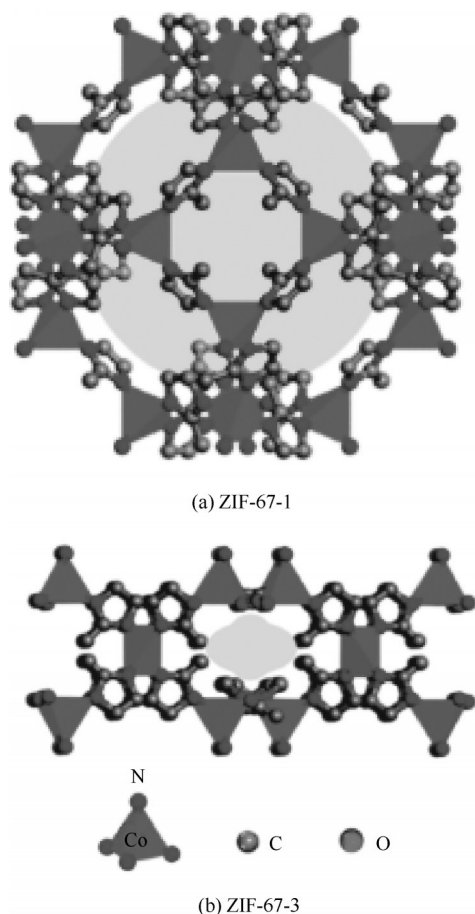
等^[60]采用溶剂热法,制备了块状晶体、微薄片和纳米花三种形貌的 Ru-MOF 用于 CO₂ 还原反应(图 8)。光催化实验表明,CO₂ 还原光催化活性的顺序为纳米花>微米片>块状晶体,甲酸盐产率分别为 77.2、52.7 和 30.6 μmol·h⁻¹·g⁻¹,量子产率分别为 0.67%、0.41% 和 0.23%。纳米花结构 Ru-MOF 的高 CO₂ 还原光催化活性可归因于其高比表面积、高可见光捕获能力和持久的激发状态等因素。氮气吸附脱附测试分析可知,纳米花结构 Ru-MOF 的比表面积(8.08 m²·g⁻¹)远大于块状晶体的比表面积(1.33 m²·g⁻¹)。紫外可见漫反射吸收光谱显示,纳米花结构 Ru-MOF 表现出高可见光吸收,吸收边可延伸至 650 nm 左右。光致发光光谱显示,Ru-MOF 的发光寿命为 5.49 μs,比一般的 Ru-MOF 提升 10 倍以上(483 ns)。

二维金属有机骨架材料(2D-MOFs)具有独特的有机无机复合性质、高长径比、丰富的活性位点等特点,在光催化领域具有良好的应用前景。Xiao 等^[61]为同时实现水的氧化和还原反应,通过溶剂调节对形貌进行调控,合成了一种新型的二维层状纳米片 Cd-TBAPy(TBAPy, 1,3,6,8-四苯甲酸-苣)(图 9)。Cd-TBAPy 为 n 型半导体,具有合适的能带(导带和价带分别为 -0.05 eV 和 2.10 eV),不仅导带和价带位置分别满足全解水产氢和产氧电位,而且带隙较窄,能有效吸收可见光。此外,H₄TBAPy 中的苣部分是具有平面结构的多环芳香族共轭聚合物,含有丰富的 π 电子。不同 2D 层间能形成 π 共轭体系,可促进光生载流子的传输。在可见光(λ>420 nm)照射下,通过负载 Pt 助催化剂,Cd-TBAPy 产氢速率达 86 μmol·h⁻¹·g⁻¹;通过负载 CoPi 助催化剂,Cd-TBAPy 产氧速率达 1634 μmol·h⁻¹·g⁻¹。值得注意的是,Cd-TBAPy 水氧化表观量子效率(apparent quantum efficiency, AQE)在 420 nm 达到 5.6%,是目

前 MOFs 中的最高值。该工作不仅为 MOFs 材料家族增加了新的成员,还为 MOFs 材料光催化全解水领域提供了重要的指导作用。此外,Qiao 等^[62]通过剥片法进行形貌调控,制备出的 2D 镍基 MOF(NMF)具有高比表面积、多活性位点等优点,有利于光生电子在表面与底物发生氧化还原反应。以 NMF 作为多功能基底,能大幅提升金属硫化物半导体(如 CdS 和 Zn_{0.8}Cd_{0.2}S)的光催化产氢活性。当 2D NMF 基底负载 CdS 纳米颗粒时,在乳酸存在下具有 45201 μmol·h⁻¹·g⁻¹ 的超高光催化制氢活性,比同等条件下 Pt 负载 CdS 催化剂高 185%;当 2D NMF 基底与 Zn_{0.8}Cd_{0.2}S 纳米颗粒复合时,光催化制氢活性亦可达 39622 μmol·h⁻¹·g⁻¹。

最近,Wang 等^[63]从形貌调控角度出发,通过改变溶剂,合成了一批不同形貌的 ZIF-67(图 10),证

图 9 Cd-TBAPy 上可见光驱动光催化产氢产氧机理示意图^[61]Fig.9 Schematic illustration of mechanism for visible-light-driven photocatalytic H₂ and O₂ evolution over Cd-TBAPy^[61]

图10 ZIF-67-1和ZIF-67-3的晶体结构^[63]Fig.10 Crystallographic structures of ZIF-67-1 and ZIF-67-3^[63]

明MOFs的形貌效应对光催化 CO_2 还原反应有至关重要的作用。通过改变溶剂中甲醇与水的比例,分别得到菱形十二面体形貌(ZIF-67-1)、火龙果形貌(ZIF-67-2)和二维叶状形貌(ZIF-67-3)的ZIF-67。由于ZIF-67-3二维片层间存在柔性垫状空腔,空腔内 CO_2 分子与ZIF-67框架距离最短,作用力最强,因而表现出最高的 CO_2 吸附能力,进而提升了该催化剂的光反应活性。在ZIF-67-3催化作用下,4 h内CO产率达 $3.89 \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (产量为 $15.57 \mu\text{mol}$)。

除了贵金属沉积、异质结构建和形貌调控外,物理微环境调控还包括缺陷构造、孔道封装等其他手段。Niu等^[64]通过激光化学途径合成了Ni-MOF光催化剂,其晶体网络结构中具有高浓度缺陷,可捕获 CO_2 自由基阴离子(CO_2^-),大幅提升了 CO_2 还原反应活性和选择性。在乙腈-水的混合溶剂中,CO生成速率高达 $1.6 \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,选择性接近100%。Jiang等^[65]利用MOFs的孔道将分子催化剂

$[\text{Co} \text{ II} (\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (TPA=三(2-吡啶基甲基)胺)包覆到 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 的空腔中,得到 $\text{Co}(\text{II})@\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 光催化剂,利用 $\text{Co}(\text{II})$ 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 的协同效应,促进光生载流子的传递和利用。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 的空腔直径为 $12 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),孔道直径为 $6 \text{ \AA}$,而 $\text{Co}[\text{Co} \text{ II} (\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$ 颗粒大小为 $10 \text{ \AA}$,因此 $\text{Co}[\text{Co} \text{ II} (\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$ 能被较好地包覆在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 中。该催化剂表现出优异的光催化产氢性能,产氢速率比纯 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 催化剂高32倍。

2 化学微环境调控

除了物理微环境的调控,还有诸多研究从优化MOFs化学组成的角度进行化学微环境调控(表2)。化学微环境的调控主要集中在促进MOFs可见光吸收和载流子生成方面。对于以无机金属簇节点为活性中心的I型MOFs,通过金属交换将具有强可见光吸收的金属离子置换至MOFs金属位点处,可提升I型MOFs光催化活性。对以有机配体为活性中心的II型MOFs,将具有吸光效应的基团负载在有机配体上,或直接将部分有机配体替换为可增加载流子激发态寿命的光活性物质,可实现II型MOFs光催化活性的提升。

2.1 金属位点调控

在I型MOFs中,无机金属簇节点可视为零维半导体点光催化剂,在MOFs框架内有规律地隔离分布;有机配体则充当光生载流子传递的通道。与传统半导体相比,半导体点光催化剂可以更有效降低载流子复合速率。I型MOFs可存在两种光激发的途径,一种是直接激发金属簇,另一种是通过激发有机配体后,发生有机配体-金属电荷跃迁过程^[97]。传统MOFs大多为I型MOFs,但由于部分MOFs结构中,无机金属簇节点与有机物框架配位饱和,金属簇节点仅为框架节点,不具备光催化性能^[98]。因此,通过化学微环境的调控,以金属交换的方式,将具有光催化活性的金属置换至MOFs金属簇节点,增强MOFs对可见光的吸收能力,近年来逐渐引起研究者的关注^[99]。

Ti-MOFs中的Ti-O簇可被视为 TiO_2 纳米粒子,赋予Ti-MOFs额外的光催化性能。但一般的Ti-MOFs合成困难且水解严重。对此,Zou等^[85]采用高价金属置换氧化法(high valence metathesis and

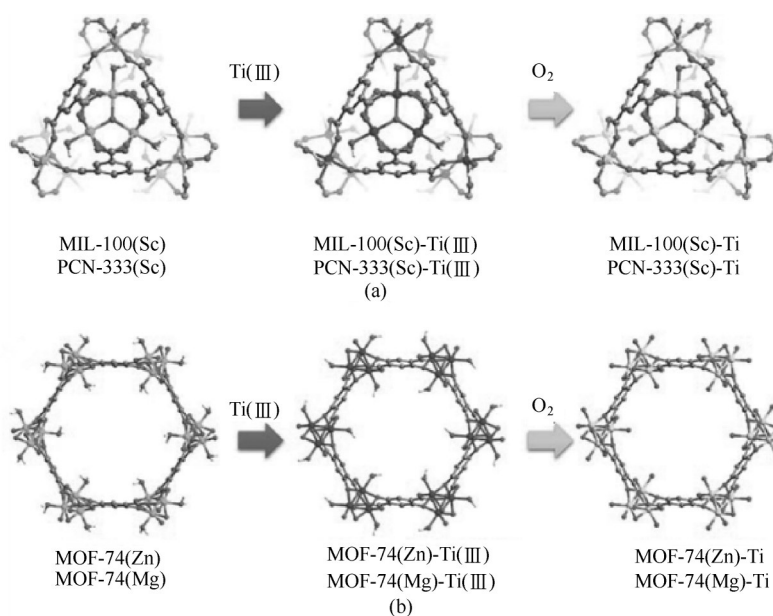
表 2 MOFs 化学微环境调控及其性能比较

Table 2 Chemical microenvironment regulation and performance comparison of MOFs

催化剂种类	化学微环境调控	应用领域	光催化活性	参考文献
MIL100、MOF-74	Sc、Zn、Mg 与 Ti 离子交换	降解亚甲基蓝	降解率 > 98% (3 min)	Zou 等 ^[85]
NH ₂ -UiO-66	Ti、Zr 离子交换	CO ₂ 还原	最高转换数为 6.50	Lee 等 ^[86]
NH ₂ -UiO-66	Ti、Zr 离子交换	产氢	389 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Sun 等 ^[87]
NH ₂ -UiO-66	Ti、Zr 离子交换	还原 Se(VI)	还原率 100%	Tu 等 ^[88]
M(tpbpc) _{0.5} (bdc) _{0.5} ·H ₂ O	Co、Zn 离子交换	降解甲基橙	降解率 100% (1.5 h)	Liu 等 ^[89]
Pd/MIL-101	Ce、Cr 离子交换	产氢	495 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Wen 等 ^[90]
UiO-66	Zr、Ga 离子交换	CO ₂ 还原	9.06 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	Lee 等 ^[91]
UiO-68	配体 H ₂ mtpdc 引入 H ₂ etpdc	CDC 反应	产率 93%	Li 等 ^[92]
Zn-PYIs	配体 BCIP 转换 PYIs	醛 α -烷基化	转化率 74%	Wu 等 ^[93]
NH ₂ -MIL-125	配体 ATA 中引入氨基	CO ₂ 还原	16.28 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Fu 等 ^[94]
NH ₂ -UiO-66	配体 ATA 中混合 DTA	CO ₂ 还原	41.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Sun 等 ^[95]
UiO-67	配体 H ₂ bpdc 引入 Mn(bpy)(CO) ₃ Br	CO ₂ 还原	量子产率 13.8%	Fei 等 ^[96]

oxidation, HVMO) 成功合成一批具有良好催化效果的 Ti-MOFs (图 11)。实验以 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (THF, 四氢呋喃) 为钛源, PCN-333-Sc、MIL-100-Sc、MOF-74-Zn 和 MOF-74-Mg 为模板 MOFs, 通过 Sc(III)、Zn(II)、Mg(II) 与 Ti(III) 发生置换反应, 再经温和有效的氧化作用将 Ti(III) 氧化至 Ti(IV), 即得到所需 Ti 基 MOFs: PCN-333(Sc)-Ti、MIL-100(Sc)-Ti、MOF-74(Zn)-Ti 和 MOF-74(Mg)-Ti。为检验 Ti 基 MOFs 的光催化效果, 在可见光 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) 照射下, 对亚甲基蓝 (MB) 进行光降解反应。实验表明, MOF-74(Zn)-Ti 和 MOF-74(Mg)-Ti 具有优良的降解效果, 3 min 内对 MB 的降解率高达 98% 以上。但 PCN-333(Sc)-Ti

和 MIL-100(Sc)-Ti 的降解效果一般, 9 min 内降解率分别为 35% 和 64%。紫外可见漫反射吸收光谱和光致发光荧光光谱表明, MOF-74-Ti 优异的光催化性能可归因于更宽的可见光吸收范围和更长的载流子激发寿命。此外, 高孔隙率和高比表面积的特性使得 MOF-74-Ti 与 MB 充分接触, 对光催化性能的提升也有积极作用。MOFs 中通过金属交换引入 Ti-O 簇的研究, 还有 Lee 等^[86]、Sun 等^[87]、Tu 等^[88] 的工作, 制备出的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr/Ti})$ 均具有良好的可见光吸收能力和较长的载流子激发寿命, 进而表现出优异的光催化 CO_2 还原、产氢和 Se(VI) 还原性能。

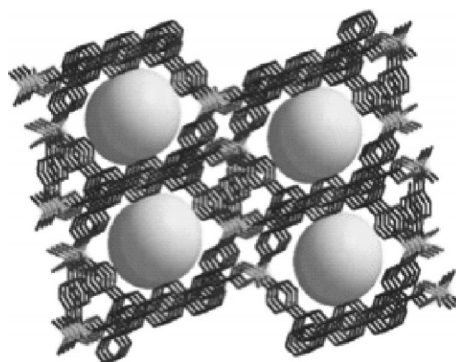
图 11 高价氧化置换法设计 Ti-MOFs 流程示意图^[85]Fig. 11 Schematic illustration of HVMO procedure for design of Ti-MOFs^[85]

除了Ti金属交换, I型MOFs化学微环境调控还有Zn、Ce、Ga等金属交换的研究。Liu等^[89]在溶剂热条件下成功合成了一系列二维同晶 $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 金属掺杂MOFs: $[\text{M}(\text{tpbpc})_{0.5}(\text{bdc})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [$\text{M}=\text{Co}$ (1), $\text{Co}_{0.545}\text{Zn}_{0.455}$ (2), $\text{Co}_{0.2165}\text{Zn}_{0.7835}$ (3), $\text{Co}_{0.0258}\text{Zn}_{0.9742}$ (4), Zn (5), $\text{H}_2\text{tpbpc}=4'-[4,2';6',4'']$ 三联吡啶-4'-联苯-4-羧酸, $\text{H}_2\text{bdc}=1,4$ -苯二甲酸], 分别记作MOF 1~5。由于MOF 1~5均为同构MOFs, 结构组成类似, 因此, 以MOF 5为代表描述该系列MOFs具体结构(图12)。研究发现, 对于降解甲基橙(MO)溶液, MOF 1光催化活性较差, 在可见光照射90 min内, MO的降解率仅为30%。但随着Zn(II)逐渐取代Co(II), MOF在可见光照射下降解MO的催化能力逐渐改善, 相同条件下MOF 5催化下的MO降解率达到100%。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获实验表明, $\cdot\text{OH}$ 是降解MO的主要物质, 而 $\cdot\text{OH}$ 可由光生电子与氧气反应得到, 也可由光生空穴与水反应得到。随着Zn(II)不断增多, MOF 1~5光吸收带宽不断加宽, 可见光吸收能力随之增强, 光生载流子数量的增加使 $\cdot\text{OH}$ 生成量不断增加, 从而提高了MO降解的光催化活性。此外, 还有Wen等^[90]合成的Pd/Ce MIL-101(Cr)和Lee等^[91]合成的UiO-66-Ga, 均能通过促进可见光吸收提升催化剂的光催化活性。前者通过氨硼烷催化产氢, 比单独的Pd/MIL-101催化活性提高4倍; 后者通过 CO_2 还原产甲酸盐, 6 h内产率达 $(51.73 \pm 2.64) \mu\text{mol}$ 。

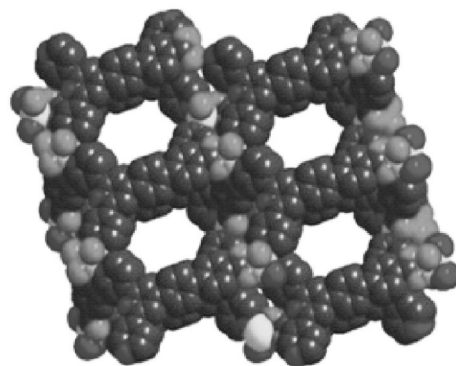
2.2 有机配体调控

在II型MOFs中, 具有吸光活性的有机配体为活性位点, 被无机金属簇节点固结和分离。其中, 钉联吡啶、锰联吡啶和铱联吡啶^[96,100-101]等染料光敏剂和具有聚集诱导发光活性的物质, 可见光吸收能力强, 激发态寿命长, 可作为潜在的MOFs有机配体。当这些物质吸收合适波长的光能后, 电子跃迁至激发态, 且激发态持续时间较长, 因而对光催化反应具有积极的作用。因此, 通过MOFs化学微环境的调控, 将具有光响应的有机物引入到有机配体内, 是另一类有效提升光催化活性的方法。

聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)活性物质可以显著增加光生载流子的激发。Li等^[92]采用混合二羧酸盐支柱的策略, 通过溶剂热反应, 将具有AIE作用的 H_2etpdc (苯并咪唑-四苯基乙烯基二羧酸)与原配体 H_2mtpdc (对-二羧基-2',5'-三联苯)以1:1(摩尔比)组合引入到Zr基MOF UiO-



(a) MOF 5的3D结构



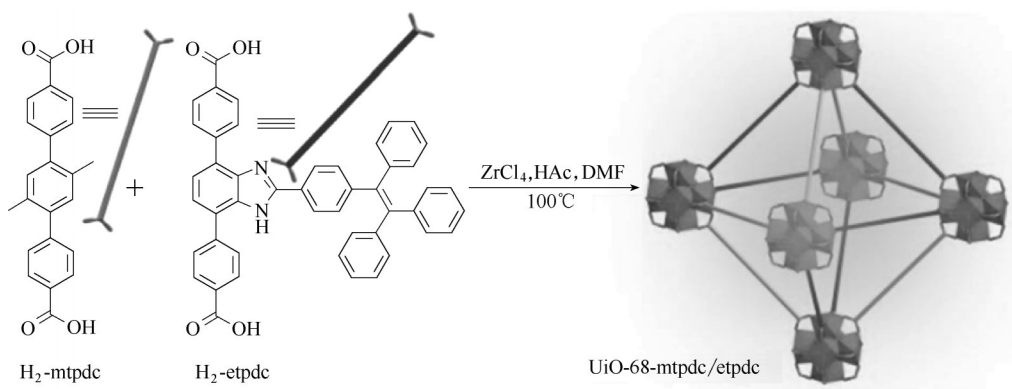
(b) MOF 5的空间填充模型

图12 MOF 5的3D结构和空间填充模型^[89]

Fig.12 3D structures and space-filling models of MOF 5^[89]

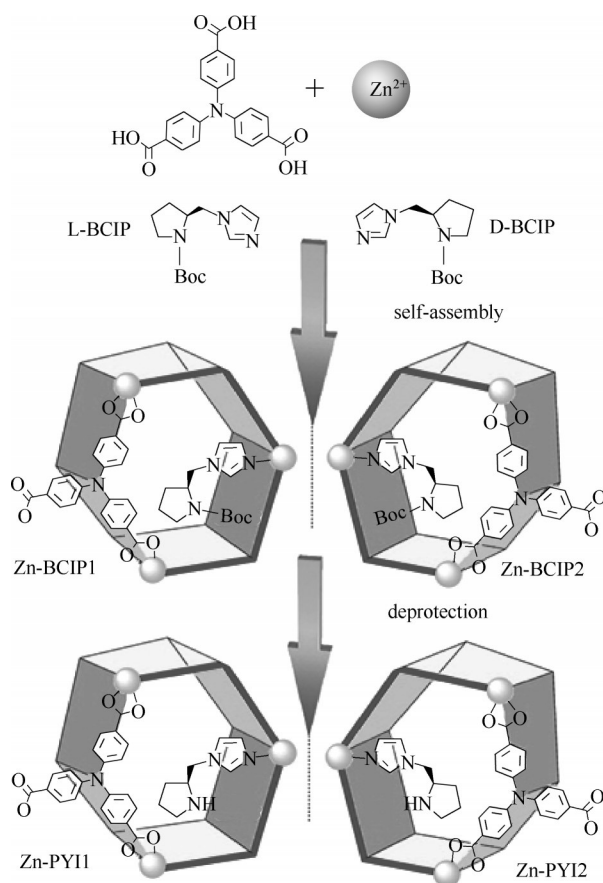
68中(图13), 得到UiO-68的衍生物(UiO-68-mtpdc/etpdc)。该功能化MOF在490 nm处固态量子效率可达48%, 显示出强烈的蓝绿光发光性能。高光致发光率表明, UiO-68-mtpdc/etpdc能生成较多的光生载流子, 是极具应用前景的光催化材料。以UiO-68-mtpdc/etpdc为光催化剂, 催化2-苯基四氢异喹啉与吡啶的交叉脱氢偶联反应(cross dehydrogenative coupling, CDC)时, 产率高达93%。对照实验表明, CDC反应中, 光催化剂、光照和氧气三个条件缺一不可。特别注意的是, 当使用仅含有 H_2mtpdc 配体的UiO-68-mtpdc作为光催化剂时, 未观察到催化活性, 表明单独的配体并不能促使反应发生, 进而证实UiO-68-mtpdc/etpdc中的AIE活性物质是驱动反应的活性位点。

三苯胺基团是一种强还原激发态物质, 可添加至有机配体中用以增强MOFs光催化活性。Wu等^[93]通过将立体选择性有机催化剂L型或D型吡咯烷-2-叶立德唑(PYI)和三苯胺基团结合到单个框架中, 开发出对映体MOFs(Zn-PYI1和Zn-PYI2), 用于催化脂肪醛的非均相不对称 α -烷基化(图14)。在Zn-PYIs的制备中, 由于PYIs不稳定的特性, 目

图 13 混合支柱 MOF UiO-68-mtpdc/etpdc 的合成示意图^[92]Fig.13 Schematic illustration of synthesis of mixed strut MOF UiO-68-mtpdc/etpdc^[92]

标 Zn-PYIs 不能直接通过溶剂热法合成, 因此引入叔丁氧羰基 (Boc) 保护吡咯烷的 N-H 催化活性位点。之后, 将所得前体 MOF (Zn-BCIP) 在二甲基甲酰胺溶液中加热, 即可转化为所需 Zn-PYIs。合成的 Zn-PYIs 中三苯胺的强还原激发态可以引发光诱导电子转移, 为 α -烷基化反应提供了活性中间体; 手性 PYIs 部分作为有机催化活性位点, 以显著的立体选择性驱动不对称催化。二者的协同作用促进了 Zn-PYIs 光催化性能的提升。在醛与 2-溴丙二酸二乙酯的不对称 α -烷基化反应中, Zn-PYI1 和 Zn-PYI2 得到对映手性的不同产物, 且均有高产率和高对映选择性。其中 Zn-PYI1 达到 74% 产率和 92% 的选择性, Zn-PYI2 达到 73% 反应产率和 81% 的选择性, 表明 Zn-PYIs 成为第一个可有效促进醛类物质 α -烷基化的多相不对称光催化剂。

此外, Fu 等^[94]首次将氨基引入 MIL-125(Ti) 的配体对苯二甲酸上, 所制备的 $NH_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 光响应区可拓展至可见光区域。当 $NH_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 应用于光催化 CO_2 还原制甲酸根的反应时, 在可见光 ($\lambda > 420\text{ nm}$) 照射下, 甲酸盐产率高达 $16.28\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Sun 等^[95]在 $NH_2\text{-UiO-66}$ 配体中混合具有光激发特性的 2,5-二氨基对苯二甲酸酯 (DTA) 来增强光吸收能力。结果表明, 改性后的 $NH_2\text{-UiO-66}$ 在光催化 CO_2 还原领域展示出卓越的性能, 可见光 ($\lambda > 420\text{ nm}$) 照射下, 10 h 内甲酸根产量高达 $20.7\text{ }\mu\text{mol}$, 比纯 $NH_2\text{-UiO-66(Zr)}$ 高 13% 以上。Fei 等^[96]将具有可见光吸收能力的染料光敏剂溴羰基锰联吡啶引入 UiO-67 中, 生成 $UiO\text{-}67\text{-Mn(bpy)}(CO)_3Br$ 衍生物, 对 UiO-67 的光吸收能力有显著提升。在可见光 ($\lambda > 470\text{ nm}$) 照射下, 4 h 内生成甲酸根的量产率高达 13.8%。

图 14 Zn-PYI1 和 Zn-PYI2 的合成路线^[93]Fig.14 Schematic illustration of synthesis route of Zn-PYI1 and Zn-PYI2^[93]

3 总结与展望

MOFs 作为一种新兴的半导体材料, 自引入光催化领域便受到研究者的广泛关注。通过物理化学微环境调控, 提高光吸收能力和电子-空穴对分离效率、增加底物接触面积和表面活性位点等方面, 可显著提升 MOFs 光催化活性。然而, 目前

MOFs 光催化剂的催化性能相对较低,且物理化学微环境调控方面的研究不够系统深入,故尝试对未来的研究工作进行如下展望。

(1)目前报道的 MOFs 光催化反应主要集中在利用电子的还原半反应,对空穴的利用相对较少。未来可在带隙理论计算指导下,寻找合适的 MOFs 光催化剂,利用空穴进行氧化反应,提高光生空穴的利用效率。

(2)MOFs 光催化剂在产氢、CO₂还原、染料降解等领域表现出良好的应用前景,但受到稳定性差等因素的限制,工业化应用仍面临着诸多挑战。具有异质结的 MOFs 光催化剂,因稳定性好和催化活性高等优点,是最有希望工业化的 MOFs 光催化剂。如何从构效关系出发,进一步增强其活性和稳定性,尚待进一步深入研究。

(3)MOFs 光催化材料大多为三维结构,二维 MOFs 的研究尚在起步阶段。虽然二维 MOFs 比表面积相对较小,但高纵横比、活性位点丰富、超薄厚度等优点使其成为潜在的高光催化性能材料,值得研究者们更为系统深入的研究。

(4)通过掺杂提升 MOFs 光催化剂性能,目前仅有金属交换等方式进行金属元素的掺杂。非金属元素(B、C、N、P等)的掺杂会影响半导体材料的能带位置,使带隙变窄或形成新的能级,进而提升 MOFs 的可见光吸收能力和光生载流子的迁移效率。MOFs 非金属元素的掺杂目前尚未见报道,有望成为重要研究方向。

(5)II 型 MOFs 化学微环境调控中,常用的染料光敏剂钉联吡啶、锰联吡啶、铱联吡啶等均为贵金属配合物。但由于贵金属的稀缺性、高成本和高毒性,极大程度地限制了此类调控的实用性。开发低毒、经济的染料光敏剂,仍需多学科研究者的共同努力。

总之,随着 MOFs 材料研究的不断深入,结构可调和种类多样的 MOFs 将是实现绿色光催化的重要材料,在光催化领域将会有更为广泛的应用。

参考文献

- [1] Grätzel M. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight[J]. *Chemistry Letters*, 2004, **34**(1): 8-13.
- [2] Ravelli D, Dondi D, Fagnoni M, et al. Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(7): 1999-2011.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.
- [4] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, **378**(6558): 703-706.
- [5] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(5): 1477-1504.
- [6] Wang T, Li X, Dai W, et al. Enhanced adsorption of dibenzothiophene with zinc/copper-based metal-organic frameworks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(42): 21044-21050.
- [7] 张所瀛, 刘红, 刘朋飞, 等. 金属有机骨架材料在 CO₂/CH₄ 吸附分离中的研究进展[J]. *化工学报*, 2014, **65**(5): 1563-1570.
Zhang S Y, Liu H, Liu P F, et al. Progress of adsorption-based CO₂/CH₄ separation by metal organic frameworks[J]. *CIESC Journal*, 2014, **65**(5): 1563-1570.
- [8] Adil K, Belmabkhout Y, Pillai R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: insights into the structure/separation relationship[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(11): 3402-3430.
- [9] Han L, Yu X Y, Lou X W. Formation of prussian-blue-analog nanocages via a direct etching method and their conversion into Ni-Co-mixed oxide for enhanced oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(23): 4601-4605.
- [10] Palaniselvam T, Kashyap V, Bhange S N, et al. Nanoporous graphene enriched with Fe/Co-N active sites as a promising oxygen reduction electrocatalyst for anion exchange membrane fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(13): 2150-2162.
- [11] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(41): 7502-7513.
- [12] Yin Z, Wang Q X, Zeng M H. Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(10): 4857-4863.
- [13] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(11): 3242-3285.
- [14] Yao R X, Xu X, Zhang X M. Magnetic modulation and cation-exchange in a series of isostructural (4, 8)-connected metal-organic frameworks with butterfly-like [M₄(OH)₂(RCO₂)₈] building units[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(2): 303-310.
- [15] Grancha T, Ferrando-Soria J, Zhou H C, et al. Postsynthetic improvement of the physical properties in a metal-organic framework through a single crystal to single crystal transmetalation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(22): 6521-6525.
- [16] He Y, Zhou W, Qian G, et al. Methane storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5657-5678.
- [17] Evans J D, Jelfs K E, Day G M, et al. Application of computational methods to the design and characterisation of porous molecular materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(11): 3286-3301.
- [18] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF) [J]. *Chemistry-A European*

- Journal, 2007, **13**(18): 5106–5112.
- [19] Silva C G, Corma A, García H. Metal–organic frameworks as semiconductors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, **20**(16): 3141–3156.
- [20] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, et al. New photocatalysts based on MIL-53 metal–organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190** (1/2/3): 945–951.
- [21] Gomes S C, Luz I, Llabrés X F X, et al. Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[J]. Chemistry–A European Journal, 2010, **16**(36): 11133–11138.
- [22] Li R, Zhang W, Zhou K. Metal–organic–framework–based catalysts for photoreduction of CO₂[J]. Advanced Materials, 2018, **30**(35): 1705512.
- [23] Assi H, Mouchaham G, Steunou N, et al. Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal–organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2017, **46**(11): 3431–3452.
- [24] Bai Y, Dou Y, Xie L H, et al. Zr–based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, **45**(8): 2327–2367.
- [25] Wang D, Li Z. Iron–based metal–organic frameworks (MOFs) for visible–light–induced photocatalysis[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, **43**(9): 5169–5186.
- [26] Meyer K, Ranocchiari M, Bokhoven J A V. Metal organic frameworks for photo–catalytic water splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2015, **8**(7): 1923–1937.
- [27] Chen Y, Wang D, Deng X, et al. Metal–organic frameworks (MOFs) for photocatalytic CO₂ reduction[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, **7**(21): 4893–4904.
- [28] Wang C C, Li J R, Lü X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks[J]. Energy & Environmental Science, 2014, **7**(9): 2831–2867.
- [29] Deng X, Li Z, García H. Visible light induced organic transformations using metal - organic - frameworks (MOFs) [J]. Chemistry–A European Journal, 2017, **23**(47): 11189–11209.
- [30] Wang D, Pan Y, Xu L, et al. PdAu@ MIL-100 (Fe) cooperatively catalyze tandem reactions between amines and alcohols for efficient *n*-alkyl amines syntheses under visible light[J]. Journal of Catalysis, 2018, **361**: 248–254.
- [31] Wang D, Alberio J, García H, et al. Visible–light–induced tandem reaction of *o*-aminothiophenols and alcohols to benzothiazoles over Fe–based MOFs: influence of the structure elucidated by transient absorption spectroscopy[J]. Journal of Catalysis, 2017, **349**: 156–162.
- [32] Sun D, Li Z. Double–solvent method to Pd nanoclusters encapsulated inside the cavity of NH₂–Uio-66 (Zr) for efficient visible–light–promoted suzuki coupling reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(35): 19744–19750.
- [33] Wang D, Wang M, Li Z. Fe–based metal–organic frameworks for highly selective photocatalytic benzene hydroxylation to phenol[J]. ACS Catalysis, 2015, **5**(11): 6852–6857.
- [34] Zeng L, Guo X, He C, et al. Metal–organic frameworks: versatile materials for heterogeneous photocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(11): 7935–7947.
- [35] 刘芳, 樊丰涛, 吕玉翠, 等. 石墨烯/TiO₂复合材料光催化降解有机污染物的研究进展[J]. 化工学报, 2016, **67**(5): 1635–1643.
- Liu F, Fan F T, Lyu Y C, et al. Research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants by graphene/TiO₂ composite materials[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(5): 1635–1643.
- [36] Deng X, Hao M, Li Z. Engineering metal–organic frameworks (MOFs) for efficient photocatalysis[J]. Current Organic Chemistry, 2018, **22**(18): 1825–1835.
- [37] Li Y, Xu H, Ouyang S, et al. Metal–organic frameworks for photocatalysis[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, **18** (11): 7563–7572.
- [38] Zhang T, Jin Y, Shi Y, et al. Modulating photoelectronic performance of metal–organic frameworks for premium photocatalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, **380**: 201–229.
- [39] Wen M, Mori K, Kuwahara Y, et al. Design of single–site photocatalysts by using metal–organic frameworks as a matrix[J]. Chemistry–An Asian Journal, 2018, **13**(14): 1767–1779.
- [40] Subudhi S, Rath D, Parida K M. A mechanistic approach towards the photocatalytic organic transformations over functionalised metal organic frameworks: a review[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, **8**(3): 679–696.
- [41] Dhakshinamoorthy A, Li Z, García H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2018, **47**(22): 8134–8172.
- [42] Nguyen H L. The chemistry of titanium–based metal–organic frameworks[J]. New Journal of Chemistry, 2017, **41**(23): 14030–14043.
- [43] Tu T N, Nguyen M V, Nguyen H L, et al. Designing bipyridine–functionalized zirconium metal–organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, **364**: 33–50.
- [44] Sun D, Li Z. Robust Ti– and Zr–based metal–organic frameworks for photocatalysis[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2017, **35**(2): 135–147.
- [45] Wen M, Mori K, Kuwahara Y, et al. Design and architecture of metal organic frameworks for visible light enhanced hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **218**: 555–569.
- [46] Cui Y, Zhang J, He H, et al. Photonic functional metal–organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2018, **47**(15): 5740–5785.
- [47] 孙登荣, 李朝晖. 金属有机框架材料 (MOFs) 在光催化有机合成中的应用[J]. 中国材料进展, 2017, **36**(10): 756–764.
- Sun D R, Li Z H. Metal–organic frameworks (MOFs) in photocatalytic organic transformations[J]. Materials China, 2017, **36**(10): 756–764.
- [48] Sun D, Liu W, Fu Y, et al. Noble metals can have different effects on photocatalysis over metal–organic frameworks (MOFs): a case study on M/NH₂–MIL-125(Ti) (M= Pt and Au) [J]. Chemistry–A European Journal, 2014, **20**(16): 4780–4788.
- [49] Wen M, Mori K, Kuwahara Y, et al. Plasmonic Au@ Pd nanoparticles supported on a basic metal–organic framework: synergic boosting of H₂ production from formic acid[J]. ACS Energy Letters, 2016, **2**(1): 1–7.
- [50] Chen M, Han L, Zhou J, et al. Photoreduction of carbon dioxide under visible light by ultra–small Ag nanoparticles doped into Co–ZIF-9[J]. Nanotechnology, 2018, **29**(28): 284003.

- [51] Xiao J D, Han L, Luo J, et al. Integration of plasmonic effects and Schottky junctions into metal-organic framework composites: steering charge flow for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(4): 1103–1107.
- [52] Wang R, Gu L, Zhou J, et al. Quasi-polymeric metal-organic framework UiO-66/g-C₃N₄ heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, **2**(10): 1500037.
- [53] Huang J, Zhang X, Song H, et al. Protonated graphitic carbon nitride coated metal-organic frameworks with enhanced visible-light photocatalytic activity for contaminants degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **441**: 85–98.
- [54] Liu S, Chen F, Li S, et al. Enhanced photocatalytic conversion of greenhouse gas CO₂ into solar fuels over g-C₃N₄ nanotubes with decorated transparent ZIF-8 nanoclusters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 1–10.
- [55] Zhang F M, Sheng J L, Yang Z D, et al. Rational design of MOF/COF hybrid materials for photocatalytic H₂ evolution in the presence of sacrificial electron donors[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, **130**(37): 12282–12286.
- [56] Li F, Wang D, Xing Q J, et al. Design and syntheses of MOF/COF hybrid materials *via* postsynthetic covalent modification: an efficient strategy to boost the visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 621–628.
- [57] Peng Y, Zhao M, Chen B, et al. Hybridization of MOFs and COFs: a new strategy for construction of MOF@COF core-shell hybrid materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(3): 1705454.
- [58] Sun D, Jang S, Yim S J, et al. Metal doped core-shell metal-organic frameworks@covalent organic frameworks (MOFs@COFs) hybrids as a novel photocatalytic platform[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(13): 1707110.
- [59] He S, Rong Q, Niu H, et al. Platform for molecular-material dual regulation: a direct Z-scheme MOF/COF heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **247**: 49–56.
- [60] Zhang S, Li L, Zhao S, et al. Hierarchical metal-organic framework nanoflowers for effective CO₂ transformation driven by visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(30): 15764–15768.
- [61] Xiao Y, Qi Y, Wang X, et al. Visible-light-responsive 2D cadmium-organic framework single crystals with dual functions of water reduction and oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(44): 1803401.
- [62] Ran J, Qu J, Zhang H, et al. 2D metal organic framework nanosheet: a universal platform promoting highly efficient visible-light-induced hydrogen production[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(11): 1803402.
- [63] Wang M, Liu J, Guo C, et al. Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂: the role of the morphology effect[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(11): 4768–4775.
- [64] Niu K, Xu Y, Wang H, et al. A spongy nickel-organic CO₂ reduction photocatalyst for nearly 100% selective CO production[J]. *Science Advances*, 2017, **3**(7): e1700921.
- [65] Li Z, Xiao J D, Jiang H L. Encapsulating a Co (II) molecular photocatalyst in metal-organic framework for visible-light-driven H₂ production: boosting catalytic efficiency *via* spatial charge separation[J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(8): 5359–5365.
- [66] Chen L, Chen H, Li Y. One-pot synthesis of Pd@MOF composites without the addition of stabilizing agents[J]. *Chemical Communications*, 2014, **50**(94): 14752–14755.
- [67] Lajevardi A, Yarak M T, Masjedi A, et al. Green synthesis of MOF@Ag nanocomposites for catalytic reduction of methylene blue[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **276**: 371–378.
- [68] Abdelhameed R M, Simões M M Q, Silva A M S, et al. Enhanced photocatalytic activity of MIL-125 by post-synthetic modification with Cr^{III} and Ag nanoparticles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, **21**(31): 11072–11081.
- [69] Feng S, Wang R, Feng S, et al. Synthesis of Zr-based MOF nanocomposites for efficient visible-light photocatalytic degradation of contaminants[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, **45**(3): 1263–1279.
- [70] Yang Z, Xu X, Liang X, et al. Construction of heterostructured MIL-125/Ag/g-C₃N₄ nanocomposite as an efficient bifunctional visible light photocatalyst for the organic oxidation and reduction reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **205**: 42–54.
- [71] Bai S, Ge J, Wang L, et al. A unique semiconductor-metal-graphene stack design to harness charge flow for photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(32): 5689–5695.
- [72] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(1): 253–278.
- [73] Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(15): 5234–5244.
- [74] Tong Z, Yang D, Li Z, et al. Thylakoid-inspired multishell g-C₃N₄ nanocapsules with enhanced visible-light harvesting and electron transfer properties for high-efficiency photocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(1): 1103–1112.
- [75] Tong Z, Yang D, Sun Y, et al. Tubular g-C₃N₄ isotype heterojunction: enhanced visible-light photocatalytic activity through cooperative manipulation of oriented electron and hole transfer[J]. *Small*, 2016, **12**(30): 4093–4101.
- [76] Shi L, Wang T, Zhang H, et al. Electrostatic self-assembly of nanosized carbon nitride nanosheet onto a zirconium metal-organic framework for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(33): 5360–5367.
- [77] Zhang X, Yang Y, Huang W, et al. G-C₃N₄/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, **99**: 349–358.
- [78] Huang W, Liu N, Zhang X, et al. Metal organic framework g-C₃N₄/MIL-53 (Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr (VI) reduction under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **425**: 107–116.
- [79] Bai C, Bi J, Wu J, et al. Fabrication of noble-metal-free g-C₃N₄-MIL53 (Fe) composite for enhanced photocatalytic H₂-generation performance[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, **32**(12): e4597.
- [80] Guo D, Wen R, Liu M, et al. Facile fabrication of g-C₃N₄/MIL-53

- (Al) composite with enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2015, **29**(10): 690–697.
- [81] Hong J, Chen C, Bedoya F E, et al. Carbon nitride nanosheet/metal-organic framework nanocomposites with synergistic photocatalytic activities[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(13): 5042–5051.
- [82] Du X, Yi X, Wang P, et al. Enhanced photocatalytic Cr (VI) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100 (Fe)/g-C₃N₄ heterojunctions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40**(1): 70–79.
- [83] Tian L, Yang X, Liu Q, et al. Anchoring metal-organic framework nanoparticles on graphitic carbon nitrides for solar-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **455**: 403–409.
- [84] Panneri S, Thomas M, Ganguly P, et al. C₃N₄ anchored ZIF 8 composites: photo-regenerable, high capacity sorbents as adsorptive photocatalysts for the effective removal of tetracycline from water[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7**(10): 2118–2128.
- [85] Zou L, Feng D, Liu T F, et al. A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks[J]. *Chemical Science*, 2016, **7**(2): 1063–1069.
- [86] Lee Y, Kim S, Kang J K, et al. Photocatalytic CO₂ reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(26): 5735–5738.
- [87] Sun D, Liu W, Qiu M, et al. Introduction of a mediator for enhancing photocatalytic performance *via* post-synthetic metal exchange in metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(11): 2056–2059.
- [88] Tu J, Zeng X, Xu F, et al. Microwave-induced fast incorporation of titanium into UiO-66 metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic properties[J]. *Chemical Communications*, 2017, **53**(23): 3361–3364.
- [89] Liu J, Xiao J, Wang D, et al. Construction and photocatalytic activities of a series of isostructural Co²⁺/Zn²⁺ metal-doped metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**(3): 1096–1102.
- [90] Wen M, Kuwahara Y, Mori K, et al. Synthesis of Ce ions doped metal-organic framework for promoting catalytic H₂ production from ammonia borane under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(27): 14134–14141.
- [91] Lee Y, Kim S, Fei H, et al. Photocatalytic CO₂ reduction using visible light by metal-monocatecholato species in a metal-organic framework[J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(92): 16549–16552.
- [92] Li Q Y, Ma Z, Zhang W Q, et al. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2016, **52**(75): 11284–11287.
- [93] Wu P, He C, Wang J, et al. Photoactive chiral metal-organic frameworks for light-driven asymmetric α -alkylation of aldehydes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(36): 14991–14999.
- [94] Fu Y, Sun D, Chen Y, et al. An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(14): 3364–3367.
- [95] Sun D, Fu Y, Liu W, et al. Studies on photocatalytic CO₂ reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, **19**(42): 14279–14285.
- [96] Fei H, Sampson M D, Lee Y, et al. Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn (I) molecular catalyst in a robust metal-organic framework[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(14): 6821–6828.
- [97] Wang D, Huang R, Liu W, et al. Fe-based MOFs for photocatalytic CO₂ reduction: role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways[J]. *ACS Catalysis*, 2014, **4**(12): 4254–4260.
- [98] Bhattacharjee S, Lee Y R, Puthiaraj P, et al. Metal-organic frameworks for catalysis[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, **19**(4): 203–222.
- [99] Lei Z, Xue Y, Chen W, et al. MOFs-based heterogeneous catalysts: new opportunities for energy-related CO₂ conversion[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(32): 1801587.
- [100] Zhang S, Han L, Li L, et al. A highly symmetric metal-organic framework based on a propeller-like Ru-organic metalloligand for photocatalysis and explosives detection[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**(12): 5466–5472.
- [101] Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: robust molecular system for photocatalytic H₂ evolution from water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(28): 8698–8701.