

晶态多孔材料合成方法的研究进展

陈俊畅 张明星 王爻凹*

(苏州大学放射医学与辐射防护国家重点实验室 放射医学及交叉研究院(RAD-X)
江苏省高等学校医学协同创新中心 苏州 215123)

摘要 晶态多孔材料是一类具有高孔隙率、多样结构、可控功能的功能材料,在客体分子吸附及分离、催化、储能等众多领域具有广阔的应用前景。其中,以沸石分子筛(zeolites)、金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)和共价有机框架材料(covalent-organic frameworks, COFs)最具代表性。随着对晶态多孔材料研究的不断深入,众多新型的合成手段被开发用于材料的基础研究。同时,晶态多孔材料合成方法学的发展与其工业应用密切相关。本综述主要概述了晶态多孔材料的各种合成手段的优缺点和它们的潜在应用。

关键词 晶态多孔材料; 沸石分子筛; 金属有机框架材料; 共价有机框架材料; 合成方法学

Research Progress of Synthesis Methods for Crystalline Porous Materials

Chen, Junchang Zhang, Mingxing Wang, Shuao*

(State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, School for Radiological and Interdisciplinary Sciences (RAD-X) and Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract Crystalline porous materials are a class of functional materials with high porosity, diverse structures, and controllable functions, which have broad application prospects in the adsorption and separation of guest molecules, catalysis, energy storage, and many other fields. Among these, zeolites, metal-organic frameworks (MOFs), and covalent organic frameworks (COFs) are most representative ones. With the continuous deepening research on porous materials, many novel synthesis methods have been explored for the basic research of materials. The development of crystalline porous materials synthesis methodologies is also related to their industrial applications. This review mainly focuses on the various synthesis methods for crystalline porous materials, and provides an overview of the synthesis methods of crystalline porous materials.

Keywords crystalline porous material; zeolites; metal-organic frameworks; covalent organic frameworks; synthesis methodology

1 引言

多孔材料由于其规则的孔道结构及高比表面积已经被广泛研究,并有望应用于客体分子(气体、金属离子、染料分子等)吸附及分离、催化、储能、光电、传感及生物医药等众多领域^[1-7]。根据工业应用中的实际需求,具有高孔隙率、固有孔道的新型晶态多孔材料成为了化学和材料领域内研究工作者的研究热点,主要包括纯无机的沸石分子筛(zeolites)^[8-12]及含有机组分的金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[13-18]、共价有机框架材料(covalent-organic frameworks, COFs)、氢键有机框架材料(hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs)^[19-21]等。近二十年,随着晶态多孔材料跨

学科研究的不断拓展,其合成方法学也不断地发展,取得了一系列重要进展^[22-28]。目前,科研人员对材料合成方法学进行深入研究的主要目的为:(1)对材料合成(产量、粒径及形态等)的影响;(2)合成具有新结构的材料;(3)材料的改性(缺陷、孔径调控等);(4)低廉、高效、绿色合成方法学的研究及应用;(5)可规模化量产的合成方法学研究。其中,沸石分子筛、MOFs和COFs材料主要通过将前驱体置于反应容器中使用辅助手段结晶制备,通常需要外加能量促进结晶过程^[22,29-30]。而HOFs材料主要通过溶剂挥发、不良溶剂扩散至良溶剂及饱和溶液降温等重结晶过程制备,反应条件温和,大部分反应在室温下进行,不需要使用辅助手段即可实现结晶过

* E-mail: shuao.wang@suda.edu.cn; Tel.: 0512-65882573; Fax: 0512-65884380

Received October 31, 2022; published December 5, 2022.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFB3200400), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21825601, 21790374), the fellowship of China National Postdoctoral Program for Innovative Talents (No. BX20220223), the fellowship of China Postdoctoral Science Foundation (No. 2022M710103), and the Jiangsu Postdoctoral Program for Excellence (No. 2022ZB588).

项目受国家重点研发计划(No. 2021YFB3200400)、国家自然科学基金(Nos. 21825601, 21790374)、国家博士后创新人才支持计划(No. BX20220223)、中国博士后科学基金(No. 2022M710103)和江苏省卓越博士后计划(No. 2022ZB588)资助。

程^[20]. 因此, 本文主要围绕沸石分子筛、MOFs 和 COFs 三类材料的合成方法学进行综述. 其中, 沸石分子筛作为最为经典的一类晶态多孔材料, 目前已被作为催化剂、分子筛和离子交换剂在石油催化裂化、环境治理、储能等工业领域广泛使用. 而 MOFs 和 COFs 作为新兴的晶态多孔材料, 由于其结构的有序性及可设计性等优点被作为“明星”材料在众多领域内得到了广泛的关注.

晶态多孔材料合成方法学的研究有助于促进材料的基础研究及实际应用, 已经成为材料领域内的研究热点. 根据活化反应的供能方式不同, 晶态多孔材料的合成方法学从最早的水/溶剂热合成发展至机械化学合成、超声合成、微波合成、电化学合成、光化学及辐射化学合成等新型合成方法. 本综述重点从新型合成手段介绍晶态多孔材料合成的研究进展, 总结了现有晶态多孔材料合成方法的特点.

2 晶态多孔材料的传统合成手段: 水/溶剂热合成

水/溶剂热合成作为晶态多孔材料最常用的合成方法, 起源于 19 世纪末期人们对地壳中天然沸石生长环境的模拟, 其主要步骤就是将反应前驱体置于密闭体系内进行升温促进晶态多孔材料的生长. 从化学反应角度出发, 合成反应的发生需要外界的能量输入. 通常, 晶态多孔材料的合成处于溶剂(水、各类有机溶剂)中, 反应温度范围一般为 100 到 1000 °C. 根据 Rabenau^[31]的定义, 溶剂热合成一般发生在加热的密闭环境中, 导致合成体系中往往存在较高的自生压力. 因此, 溶剂热合成主要利用高温密闭条件下, 反应体系内溶剂形成的高温高压气液两相, 促进化学合成反应在气相或液相中进行. 水/溶剂热合成过程中制备的晶态多孔材料通常具有高纯度、高结晶度、形貌规整等特点.

20 世纪 40 年代末, 晶态多孔材料的人工合成在沸石分子筛中实现, Barrer^[32]研究了矿物在高温盐溶液中的相转变, 首次合成第一例人造沸石. 美国的联合碳化物公司在 20 世纪 50 年代通过水热反应实现了具有广泛工业用途的 A 型分子筛的合成, 沸石分子筛材料的水热合成进入快速发展阶段. 20 世纪 60 年代, 为了满足石油工业对催化剂的需求, 研究工作者通过在水热合成体系内引入有机季胺盐作为模板剂合成了一系列高硅铝比的沸石分子筛. 1972 年, Argauer 等^[33]通过水热成功合成了 ZSM-5 沸石分子筛, 其是目前工业应用最为广泛的催化剂材料. 随着沸石分子筛研究的不断深入, 一系列沸石分子筛通过水热合成被研究工作者所报道, 例如 ZSM 系列(ZSM-11^[34]、ZSM-12^[35]、ZSM-34^[36]等)、SAPO 系列(SAPO-11^[37]、SAPO-34^[38]等)、MeAPO 系列(MeAPO-CJ40^[39]、MeAPO-CJ62^[40]、MeAPO-CJ69^[41]等)及一系列大环沸石分子筛结构(VPI-5^[42]、JDF-20^[43]、ULM-5^[44]等). 水/溶剂热合成作为沸石分子筛最为成熟

的方法, 已实现包括 ZSM-5、SAPO-34 等多种具有工业用途沸石分子筛的工业生产.

20 世纪 90 年代, Robson、Moore、Yaghi、Fujita 和 Zaworotko 根据有机分子和无机金属单元的组装, 参考沸石分子筛的合成方法, 使用水(溶剂)热合成了一系列新型结晶多孔材料, 主要命名为金属有机框架材料(MOFs). 1994 年, Fujita 等^[45]报道了镉离子与 4,4'-联吡啶配位形成的网状结构. 1995 年, Yaghi 等^[46]使用均苯三甲酸(BTC)作为配体与过渡金属 Co 配位, 通过溶剂热反应构筑了一例二维框架配位化合物, 并正式提出了 MOFs 的概念. 1999 年, Yaghi 团队^[47]又报道了通过溶剂热合成具有三维结构的 MOF-5, 其三维孔道结构通过有机配体 1,4-对苯二甲酸与过渡金属 Zn^{2+} 簇构筑, 其在 MOFs 领域内具有里程碑意义. 陈小明等在 2003 年^[48]和 2006 年^[49]分别报道了两个框架材料, 并将这类材料命名为金属多氮唑框架^[50] (metal azolate framework, MAF). 2006 年, Yaghi 团队^[51]也报道了一系列沸石咪唑酯框架(zeolitic imidazolate framework, ZIF)材料, 其中最为著名的 ZIF-8 结构与 MAF-4 相同. 文中主要报道了一种 ZIF 结构的通用合成策略, 即可以通过简单的溶剂热合成一系列不同拓扑结构的 ZIFs 材料. Yaghi 团队^[52-53]在之后的工作中陆续报道了 ZIF-20、ZIF-21、ZIF-23 及 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-70、ZIF-95 和 ZIF-100 等结构的溶剂热合成, 大大拓展了 ZIF 材料的种类并在气体吸附领域取得了一系列重要突破. MOFs 材料主要通过有机配体和二级连接单元(SBU)通过键合的方式连接形成多孔网络结构. 其中, 金属离子和金属团簇均可以作为连接单元, 并且有机配体具有高度灵活的可设计性. 因此, 许多经典的 MOFs 通过改变金属中心和配体在溶剂热条件下进行合成, 例如 HKUST-1^[54]、IRMOFs^[55]、MIL 系列(MIL-53^[56]、MIL-100^[57]、MIL-101^[57]等)、UiO-66^[58]等.

2005 年, Yaghi 团队^[59]首次在 Science 报道了通过溶剂热合成两例硼酸酯共价有机框架材料(COF-1 和 COF-5), 实现了共价键构筑超分子结构, 通过共价键的引入可以显著提升结构的刚性和稳定性, 且合成的多孔 COFs 材料拥有高孔隙率. 2009 年, Yaghi 团队^[60]通过亚胺键构筑了 COFs 多孔结构, 材料通过在溶剂热条件下由四(4-氨基苯基)甲烷和对苯二甲醛缩合形成. 2011 年, Yaghi 团队^[61]报道了溶剂热条件下通过酰肼和醛可逆缩合合成脲类 COFs 材料(COF-42 和 COF-43)的工作, 含脲的 COFs 主要应用于催化及传感等领域. Banerjee 等^[62]发现, 亚胺键构筑的 COFs 材料可通过不可逆的烯醇-酮互变异构形成酮胺键, 此过程可以显著提升 COFs 材料的稳定性. 但是由于反应中不可逆的步骤的存在, 影响了溶剂热合成酮胺 COFs 材料的晶型. 随着对 COFs 材料的深入研究, 其合成技术方面已经取得了一定的进展, 但溶剂热仍是最常用的材料合成方法. 例如, COF-102^[63]、COF-103^[63]、COF-105^[63]、COF-JLU3^[64]、

NTU-COF-1^[65]、NTU-COF-2^[65]等一系列 COFs 材料均是由前驱体与溶剂混合在密闭体系内通过加热制备。

在晶态多孔材料的水/溶剂热合成中,合成条件(起始原料、pH、溶剂等)与工艺参数(反应时间、温度、压力等)的改变会显著影响最终产物。因此,研究工作者需要进行大量的正交实验来确定最佳的反应条件。此外,由于晶态材料对合成条件较为敏感,导致合成材料存在批次之间的差异。随着对材料研究的不断深入,研究工作者基于水/溶剂热合成开发了高通量合成方法,并将其作为一种合成新结构材料和优化材料合成条件的重要筛选工具。总体而言,水/溶剂热合成依旧是目前最有应用前景的方法,已实现大量晶态多孔材料的工业化批量生产。

3 晶态多孔材料的新型合成手段

水/溶剂热作为目前晶态多孔材料最直接传统的合成方法,已经广泛应用于晶态多孔材料的工业化生产。但由于其能耗较大,且反应体系大都处于高温高压状态,存在一定的安全隐患,一定程度上制约了晶态多孔材料的实际应用。因此,越来越多的新型合成手段被开发并应用于晶态多孔材料的合成。Stock 等^[22]在 2012 年的综述中指出,开发不同的晶态多孔材料合成方法具有重要意义:(1)获得新材料;(2)调控合成具有不同形态和粒径的材料;(3)调控材料的结晶速率及各项性能;(4)建立简便、廉价、快速的商业化生产路径。在众多的新型合成手段中,机械化学合成、超声合成、微波合成、电化学合成、光化学合成及辐射化学合成等手段受到了研究工作者广泛的关注。

3.1 机械化学合成

机械力作为特殊的能量输入可以诱导许多物理和化学反应的发生,在合成化学中已有广泛的应用,最初的机械化学合成主要是将固体反应物通过研磨的方法促进反应的发生。在早期的研究中,研究工作者就已经发现通过研磨法可以制备汞和银单质^[66]。近期,机械化学合成已经被广泛应用于无机固态化学、有机合成和聚合物领域中^[67]。根据已报道文献,晶态多孔材料合成反应往往在液相中进行反应,但是众多反应中溶剂的作用并没有得到充分说明。近些年,固态反应的优点在某些晶态多孔材料体系中逐渐被开发,通过机械化学合成材料不仅可以减少溶剂带来的污染,并可以进一步降低成本和简化生产工艺和流程。

在沸石分子筛的合成中,往往需要高温高压来促进材料的晶化过程。因此,使用研磨法直接一步合成沸石分子筛的研究较少,但其可以用于大粒径沸石分子筛晶体的小颗粒化。进一步研究发现,机械研磨可以活化固体反应前驱体,并且可以在无/少量溶剂的条件下辅助加热合成沸石分子筛材料。因此,机械研磨活化的无溶剂合成路径被研究者进一步开发,也被称为机械研磨

法,其关键就是研磨过程对最后产物产生影响,可以得到不同于非研磨条件下的晶化产物。肖丰收团队^[68]首先报道了 S-Si-ZSM-5 的无溶剂机械研磨合成。合成首先需要充分研磨反应前驱体,将硅铝物种与模板剂充分混合,再将研磨所得混合物在密封的反应釜中加热至 180 °C 进行结晶(图 1a)。研究发现,通过机械化学辅助加热后合成得到的沸石分子筛具有高结晶度,且粒径远大于水热法。此外,固体起始物的使用显著提升了合成效率,提升了合成沸石的产率。从 2012 年起,肖丰收团队^[69]报道了一系列具有工业化应用沸石分子筛的无溶剂合成(MFI、SOD、MOR、BEA 和 FAU 等构型),提供了一种沸石分子筛的绿色合成路程。2013 年,肖丰收团队^[70]将这种方法进一步扩展至磷铝分子筛中,通过混合、研磨、加热原料合成了一系列磷铝分子筛(SAPO-34、SAPO-11、SAPO-20、SAPO-43)和杂原子掺杂的磷铝分子筛(M-APO-11、M-SAPO-46)。甲醇转化为烯烃的催化实验表明,通过机械研磨辅助加热制备的 SAPO-34 显示出与水热合成制备沸石相当的催化性能。2014 年,肖丰收团队^[71]报道了机械研磨辅助加热合成 BEA 和 MFI 沸石分子筛的工作,反应可以在无模板剂及无溶剂存在条件下进行。进一步研究发现,前驱体中少量水分的存在是机械研磨辅助加热合成沸石分子筛的关键。同时,这种方法也被进一步拓展到了介孔沸石分子筛的合成中^[72]。

2006 年,James 团队^[73]使用机械化学法合成了一例具有高结晶度的多孔 MOFs 材料,首次报道了无溶剂条件下通过混合研磨金属盐和配体制备 MOFs 的合成方法。2008 年,James 团队^[74]又报道了一系列由不同过渡金属盐和有机配体通过机械化学法制备的 MOFs 材料,他们通过设计一系列正交实验研究了无溶剂条件下机械化学合成 MOFs 材料的机理。结果表明,起始原料的熔点、体系内产生的碱性阴离子、反应副产物(如乙酸等)的生成及起始原料中结晶水或结晶溶剂的存在是 MOFs 机械化学合成的关键因素。2010 年,James 团队^[75]报道了 HKUST-1 的合成,并研究了研磨法制备 MOFs 的反应特性。研究发现,通过机械研磨制备的 HKUST-1 材料经过简单的溶剂洗涤活化就可以得到高比表面积的材料($>1300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。随着研究的进一步深入,许多研究发现少量溶剂的加入有助于分子的扩散,进而可以加快机械化学的反应过程。溶剂辅助研磨相较无溶剂研磨法,不仅有效提高 MOFs 的结晶速率和结晶度,而且有助于提升合成产率和产量。Friščić 团队^[76]实现了微量溶剂辅助机械化学合成 UiO-66 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 。这种新型的机械化学合成法不仅可以加速 Zr-MOFs 的形成,并且提供了一条简单的克级别材料合成新路径(图 1b)。机械化学合成的 Zr-MOFs 材料具有高孔隙率,在模拟神经毒素的降解中表现出与溶剂热合成相当催化活性。溶剂辅助研磨法同时也被应用于双金属 MOFs 材料的合成,

Ayoub 等^[77]报道了多种二价金属混合的 MOF-74 材料, 将机械化学应用于混合金属 MOFs 的合成. 在机械化学合成体系中, 通过离子盐和离子液体的引入, Frišić 团队^[78]进一步实现了使用金属氧化物与有机配体为原料的 MOFs 的合成, 并且机械研磨也会对合成材料的拓扑结构产生影响. 在 ZIFs 体系中, 不同的离子盐和离子液体会显著影响 ZIFs 的拓扑结构, 并且随着研磨的进行, 逐步转变为堆积更为致密的结构.

2013 年, Banerjee 团队^[79]首次使用机械化学法合成了三例高稳定的二维 COFs 材料, 合成反应在室温无溶剂下进行. 在研磨合成过程中, 同时观察到 COFs 材料的研磨剥层, 与溶剂热合成样品的形貌有着显著差别. 与溶剂热合成相比, 机械合成的合成速率快且不需要溶剂辅助, 但合成材料的结晶度一般较差. 2016 年, 赵丹等^[80]使用溶剂辅助研磨合成了两例磺酸修饰 COFs 材料 (NSU-9 和 NSU-10). 其中, NSU-10 材料不能通过传统的溶剂热合成. NSU-10 的成功合成提供了一种 COFs 的机械化学合成路径, 有望用于结构单元中具有高极性单体材料的合成. 此外, 这些磺酸基修饰的 COFs 材料表现出高本征的质子电导率, 在环境温度和 97% 的相对湿度下可以保持长期稳定. 2017 年, Banerjee 团队^[81]报道了机械化学辅助加热合成一系列 β -酮胺 COFs 的工作. 如图 1c 所示, 其合成反应分为三步: (1)将对苯甲磺酸与 12 种二胺在室温下混合研磨; (2)将 1,3,5-三甲酰间苯三酚添加至步骤 1 中的混合物中并加入微量的水再次混合研磨; (3)将步骤 2 中所得固体混合物在 170 °C 下加热 60 s 得到深红色产物. 通过对产物的进一步分离纯化, 可以得到具有高结晶度的粉末状 COFs 材料, 且材料具有较高的比表面积. 合成的 COFs 材料在吸水性能上优于沸石分子筛材料, 具有良好的可再生能力. 同时, 可以在 COFs 材料原位生长的过程中模拟陶土工艺制备成各种形态.

近十年间, 机械化学合成晶态多孔材料取得了许多进展, 部分研究已被证实具有产业化应用的前景. 与水/溶剂热相比, 机械化学合成结晶速率快、产率较高, 并且具有一定的普适性, 有望应用于一些经典多孔材料的大规模生产. 但是, 其产物结晶性较差, 需要溶剂的辅助或进一步的加热提升结晶度. 随着研究的不断深入, 实用且环境友好的机械化学合成方法成为了晶态多孔材料合成的重要研究方向, 有望为晶态多孔材料的发展做出贡献.

3.2 超声合成

超声波是一种频率在 10~20 kHz 之间机械波, 其波长一般短于 2 cm, 但仍旧显著大于分子尺寸. 因此, 超声合成过程主要通过高能超声波与反应体系内的溶剂反应, 产生一系列循环的高、低压区. 反应在低压区形成众多小气泡, 在不同压力氛围下气泡逐渐长大并随着能量的不断积累而破裂. 这种气泡形成、长大和坍塌

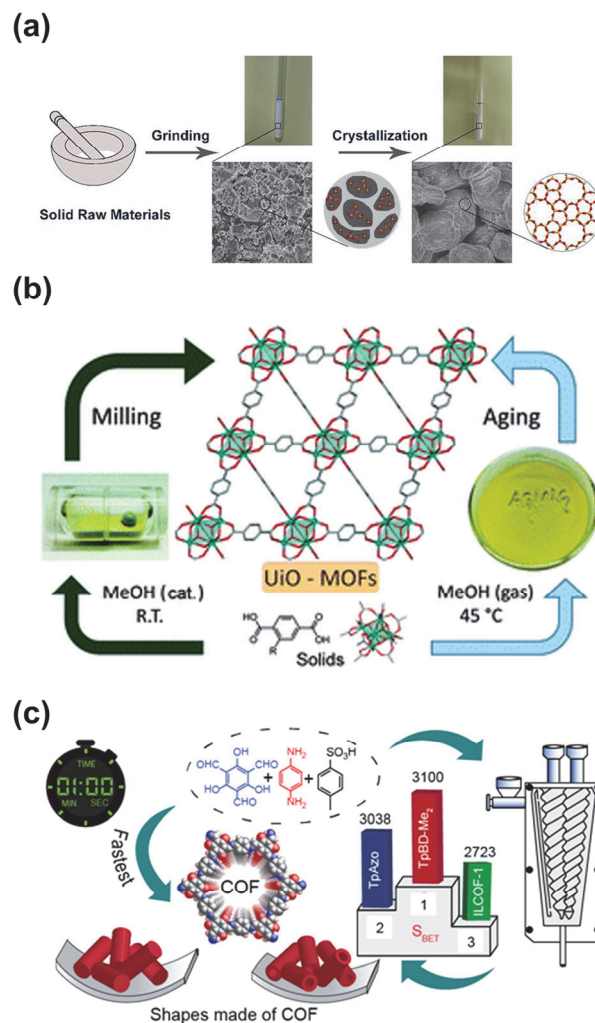


图 1 (a) S-Si-ZSM-5^[68], (b) UiO-MOFs^[76]和(c) β -酮胺 COFs^[81]的机械研磨合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of the mechanical milling synthesis of S-Si-ZSM-5^[68] (a), UiO-MOFs^[76] (b) and β -ketoamine COFs^[81] (c)

的过程被称为空化过程, 导致能量的快速释放. 因此, 超声波会在体系中诱导出极端的瞬时条件, 局部温度会达到 5000 K, 压力会达到 101.325 MPa. 近二十年间, 超声合成在无定形聚合物和晶体材料中取得了一系列进展. 在晶体材料的合成中, 该方法相较于水/溶剂热合成, 其反应流程及设备更简单, 反应速率快, 主要影响晶体的成核过程. 高能超声波的引入对晶态多孔材料的结晶过程具有促进作用, 不仅提升了晶体的生长速度, 还可以进一步调控晶体的粒径和形貌.

2013 年, Pal 等^[82]报道了室温下通过超声快速合成纳米级 Na-P 沸石. 研究发现, 通过超声可以在反应体系中产生大量活性自由基, 可以促进沸石的快速结晶. 2016 年, 沈伟等^[83]也通过超声法合成了一例具有等级孔的 ZSM-5 沸石(图 2a), 超声辅助在 ZSM-5 晶体中产生了大量中孔和活性位点. 与商业 ZSM-5 分子筛相比, 超声辅助合成的多级孔 ZSM-5 沸石在甘油脱水为丙烯

醛的催化反应中具有更长的催化寿命. 此外, 超声法可以辅助水/溶剂热更为高效地合成沸石分子筛材料. 2017年, 郭翠梨等^[84]报道了 SSZ-13 沸石分子筛的超声辅助合成, 相较于水热结晶较长的结晶时间, 通过超声化学预处理可以缩短沸石分子筛的合成时间.

2008 年, 裘灵光等^[85]报道了超声化学合成 $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$. 反应首先将醋酸锌和均苯三酸(H_3BTC)溶于乙醇/水的混合溶液中. 随后, 在室温下将所得混合溶液置于超声波浴中反应特定时间, 即可得到结晶产物. 合成过程不仅降低了反应温度, 还缩短了反应时间. 此外, 通过超声时间的调控, 可以获得不同形态和尺寸的反应产物. Ahn 团队^[86]也报道了粒径在 $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 之间 MOF-5 的超声化学合成, 反应以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 使用喇叭型反应器在超声氛围下反应 30 min 即可获得结晶产物. 相较于溶剂热合成 24 h 的反应时间, 超声合成显著缩短了合成时间. 合成 MOF-5 产物具有更小的粒径, 其物理化学性质与溶剂热合成类似. 同时, HKUST-1 也被证实可以通过超声化学合成, Li 等^[87]报道了在 DMF/乙醇/水的混合溶液中, 以醋酸铜和均苯三酸(H_3BTC)为原料的 HKUST-1 纳米晶的超声化学合成. 超声法制备的 HKUST-1 材料与溶剂热合成材料在比表面积、孔容、储氢量等方面无显著差异. 在超声化学合成机理研究方面, Jung 团队^[88]研究了不同温度下 Fe-MIL-53 的超声合成过程. 研究发现, 在所有合成温度下 Fe-MIL-53 的超声合成过程均展现出高结晶速率. 通过与其他方法的对比研究发现, 合成材料晶体尺寸大小与反应时间及温度的相关度较低, 主要取决于不同的合成方法. 其中, 超声化学合成的结晶产物形态均匀且粒径较小. 2013 年, Ahn 团队^[89]使用 NaOH 和三乙胺 (Triethylamine, TEA) 调节反应体系 pH 值, 并使用超声化学合成了 ZIF-8. 研究进一步发现, 当超声功率降低为 60% 时, 必须要外加 TEA 作为二甲基咪唑的去质子化溶剂来获得 ZIF-8 材料, 进一步验证了超声化学主要促进晶体的成核过程 (图 2b). 目前, 超声化学合成已经成为一种工业上制备 ZIF-8 成熟的技术, 相较于溶剂热合成, 具有超高的时间空间产率 (the space-time yield). 随着超声法在 MOFs 合成中的不断拓展, 研究工作者发现不同功率的超声波对于某些 MOFs 的合成具有显著影响, 有望用于不同穿插结构的 MOFs 的合成. 2011 年, Ahn 团队^[90]通过超声法合成了具有穿插和非穿插结构的 PCN-6/PCN-6' 和 IRMOF-9/IRMOF-10. 在较低功率的超声波氛围下, 结晶产物主要以非穿插结构为主. 随着功率的增大, 结晶产物过渡到非穿插与穿插结构共混. 当功率进一步增大, 结晶产物完全转变为穿插结构. 此外, 合成的四种 MOFs 均具有较好的结晶度, 粒径均在微米级别.

2012 年, 两种硼酸酯类的 COFs 材料 (COF-1、COF-5) 首次通过超声化学合成^[91]. 相较于溶剂热合成,

超声合成显著缩短了合成时间, 为 COFs 材料的快速合成提供了一种新路径. 超声合成的 COF-1 材料比表面积达到了 $719\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与文献中报道的 $711\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 相似. 而 COF-5 材料在超声功率为 50% 条件下合成时具有最高的比表面积, 显著高于溶剂热合成样品, 略高于微波合成样品. 近期, Cooper 团队^[92]报道了水体系中 COFs 材料的超声合成, 拓展了超声化学合成 COFs 材料的种类 (图 2c), 并将合成的 COFs 应用于光催化产氢, 提出了一种简便、普适性强的 COFs 合成路径.

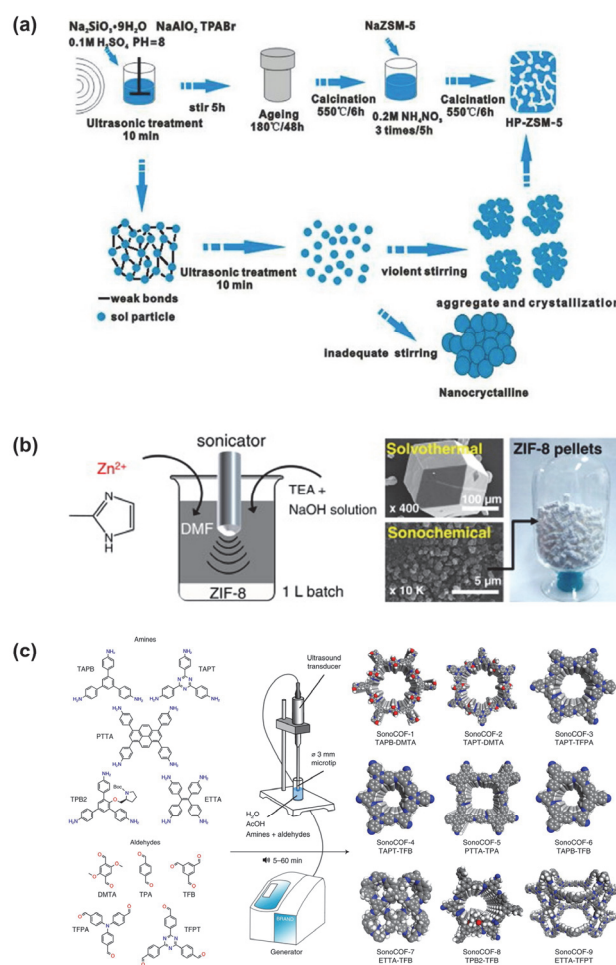


图 2 (a) ZSM-5 沸石^[83], (b) ZIF-8^[89]和 (c) COFs 材料^[92]的超声化学合成示意图

Figure 2 Schematic diagram of the sonochemical synthesis of ZSM-5^[83] (a), ZIF-8^[89] (b) and COFs^[92] (c)

在扩大规模量产的研究中, 超声法作为一种简便、高效的晶态多孔材料的合成方法, 兼具合成能耗低的优势, 已经在部分材料大规模生产中得到应用. 而在基础研究中, 超声法也被作为一种独特手段用于合成新型多孔材料及其复合材料. 此外, 通过调控超声波功率、温度等合成条件, 可以合成一系列理化性质优于溶剂热合成的晶态多孔材料.

3.3 微波合成

微波是一种频率在 300 MHz~300 GHz 的电磁波, 具有波粒二象性. 在化学合成中, 研究工作者使用微波来快速均匀加热反应体系, 并将其作为辅助水/溶剂热的一种高效手段. 微波主要依赖于电磁波与反应体系中移动电荷的相互作用产生热量, 是一种高效且节能的加热方式. 其中, 反应体系的移动电荷主要由溶剂分子和固体中的离子提供. 目前, 微波辐射作为能量来源已经被广泛应用于晶态多孔材料的合成并取得了一系列重大突破.

在沸石分子筛的合成中, 微波合成已经被广泛研究, 并有望替代水/溶剂热合成路径. 美国的 Mobil 公司在 1998 年首次报道了 Na-A 和 ZSM-5 沸石分子筛的微波合成^[93]. 继微波合成沸石分子筛报道后, 众多拓扑结构的硅铝酸盐沸石(SOD、FAU、GIS、BEA 等)通过微波辅助法成功制备^[94]. 同时, 磷铝及一系列杂原子取代的沸石分子筛被证实可以通过微波辅助进行合成. 研究工作者们提出了众多假设, 解释了沸石分子筛微波合成的部分机理. 其中, 徐如人团队^[95]提出, 使用微波加热可以迅速将能量引入反应体系内, 显著提升了反应的升温速率和结晶速率. 研究发现, 微波加热使合成反应体系中的温度分布更为均匀. 进而, Stenzel 等^[96]在水相中使用微波成功合成了 A 型及 VPI-5 沸石分子筛. 此外, 微波反应会在反应体系内产生过热区域, 会显著改变反应物种的关联. 2006 年, 徐云鹏等^[97]报道了在 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐中使用微波辅助合成磷铝沸石分子筛的工作, 这种方法被称为微波辅助离子热合成. 与溶剂热合成所需的 20 至 40 h 反应时间相比, AlPO-11 和 SAPO-11 晶体在微波辅助离子条件下可以将反应时间缩短至 20 至 60 min. 研究发现, 微波辐射的存在可能增强了氟离子与铝物种的反应, 进一步促进了液相中原料的反应速率, 加速了沸石分子筛的结晶. 2010 年, 严玉山等^[98]通过结合离子热合成、干凝胶转化和微波辐射, 成功实现了二氧化硅基 MFI 沸石分子筛的合成. 文中指出这种方法是一种安全、快速、连续的合成手段, 有望应用于沸石分子筛的实际工业生产. 随着研究的不断深入, 沸石分子筛的微波辅助合成有望成为一种安全、快速、绿色的工业化生产路径.

2005 年, Jhung 等^[99]报道了 Cr-MIL-100 的微波辅助合成. 随后的研究中发现, 微波辅助合成 MIL 系列材料的粒径均处于纳米级别, 且随着反应时间的增加, 产物尺寸更为均匀. 研究发现, 微波反应缩短了 MOFs 的合成时间, 并且其产率与溶剂热合成接近. 此外, 一系列以三价金属(Fe、Al、V、Ce)为中心与羧酸配位的 MOFs 也可以通过微波辅助方法合成. 2006 年, Choi 等^[100]报道了 MOF-5 的合成, 合成材料的粒径介于 2~4 μm 之间. 研究发现, 微波合成的材料比表面积与溶剂热合成类似. Ni 等^[101]同样研究了 IRMOF-1 微波合成, 并通过起

始溶液中对苯二甲酸配体浓度的改变, 进一步调控了晶体尺寸. 研究同时发现, 通过延长微波合成反应时间并不会对晶体的尺寸造成影响. 此外, Lu 等^[102]的研究发现: 与溶剂热合成相比, 微波辅助有助于合成高质量的 MOF-5 晶体, 并具有更好的二氧化碳吸附性能. 2009 年, Seo 等^[103]报道了 HKUST-1 的微波合成, 微波反应可以在 1 h 内以接近 90% 的产率合成尺寸在 10~20 μm 之间的 HKUST-1 材料, 并且晶体尺寸随着反应时间和反应物浓度增加而增加. Park 等^[104]报道了沸石咪唑酯骨架 ZIF-8 的微波合成, 发现合成 ZIF-8 材料的比表面积高于溶剂热合成材料. 在 MOFs 的合成中, 微波辅助合成的反应速率相较于水/溶剂热合成更快, 并且合成产物通常粒径更小, 并且已被广泛应用于各类 MOFs 的合成.

在 COFs 的合成中, 微波辅助合成具有结晶速率快、产物结晶度高、产率高等优势, 已应用在硼酸酯、亚胺、烯胺、吡嗪和三嗪 COFs 的合成中. 其中, COF-5 是首例被报道的硼酸酯 COF, 同时也是首例可以使用微波辅助合成的 COFs 材料^[105]. 此外, 微波合成的 COF-5 材料相较于溶剂热合成材料比表面积从 1590 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 2019 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 研究发现, 在开放容器内微波法辅助依旧能得到高结晶度的 COFs 材料, 进而推断微波合成不需要密闭体系产生的自生压力. 2010 年, 裘灵光等^[106]报道了通过微波加热 3,3'-二氯苯甲胺和 ZnCl_2 混合物快速合成三嗪 COFs 的工作. 研究发现, 在低功率微波下合成的材料具有较高的比表面积并具有一定的储氢能力. 2015 年, 魏良明等^[107]报道了烯胺 COFs 材料的微波合成. 通过与溶剂热合成的材料对比, 发现微波法在更短的时间内获得了更多结晶产物. 此外, 材料的比表面积显著提升, 并且表现出高 CO_2/N_2 选择性和出色的 CO_2 吸附性能. 2018 年, 亚胺键连接的 COF-8、COF-9 和 COF-10 通过微波法成功合成^[108], 也展现出微波法合成 COFs 高结晶速率的优势. 在上述三种 COFs 的合成过程中, 仅需要简单地将反应单体与溶剂混合, 再将混合物置于 200 $^\circ\text{C}$ 的微波反应器内反应 2 h 就可以得到结晶的多孔产物. 微波合成的优势同时在吡嗪 COFs 中被报道^[109], 相较于其他方法, 微波合成的 HP-COF 具有更高的比表面积且合成时间可以缩短至 6 h.

相较于溶剂热合成, 微波可以诱导微晶的更快成核, 提供更为均匀的晶体成长过程. 此外, 微波合成还具有以下优势: (1)加速晶体的结晶速率, 缩短合成时间; (2)合成纳米级的晶体; (3)提高合成产物的纯度; (4)选择性合成多晶型晶体; (5)调节参数调控晶体的大小及形貌. 反应时间短且产量高的微波合成有望成为晶态多孔材料大规模生产的备选方案. 随着研究的深入, 微波合成已经成为晶态化合物重要的研究手段.

3.4 电化学合成

电化学合成主要使用电场作为能量来源活化反应体系, 是一种在电解池中合成目标产物的合成路径. 19

世纪开始, 电化学合成已在有机合成中得到广泛应用. 目前, 已有数百种化工产品通过电化学合成实现工业化量产. 近二十年来, 电化学合成作为一种新型的绿色合成手段进一步应用于晶态多孔材料中, 具有反应条件温和、能耗低、产物纯度高等优势. 与溶剂热合成相比, 电化学合成可以有效地控制反应体系并有效缩短反应时间, 在晶体化合物的合成中具有广阔应用前景. 但由于电极材料及电解液的局限性, 电化学合成主要应用于具有金属中心 MOFs 材料的合成, 在 COFs 膜的合成中也有少量报道. 此外, 电化学合成并未应用于沸石分子筛合成中, 主要因为沸石分子筛合成体系一般为胶状溶液且需要用到强碱及有机模板剂. 因此, 本节将主要针对 MOFs 及 COFs 膜的电化学合成进行介绍.

2005 年, 巴斯夫的研究人员首次报道了 MOFs 的电化学合成^[110], 通过阳极金属的不断溶解替代金属盐的使用, 排除了合成过程中大量阴离子存在对反应的影响. 进一步地, 将有机配体溶解于电解液中与金属离子配位得到最终 MOFs 产物. 巴斯夫的研究人员主要对过渡金属为中心(锌、铜、镁、钴)的 MOFs 开展了研究, 并选取了不同的羧酸配体深入研究了反应过程. 2006 年, Mueller 等^[111]报道了 HKUST-1 的电化学合成, 并将其应用于天然气中去除四氢噻吩、氢气储存及稀有气体氙氮的分离. 2009 年, Ameloot 等^[112]报道了 HKUST-1 薄膜和图案涂层的电化学合成. 通过一系列反应条件的调控, 使得晶体膜在 2~50 μm 的范围内生长. 进一步延长反应时间, 实现了均匀 HKUST-1 薄膜的生长. 随后, Denayer 等^[113]在不外加金属盐的情况下使用电化学法在多孔铜网上合成了 HKUST-1 膜, 并发现电化学合成可以通过改变合成混合物中的水含量控制晶体尺寸, 可以实现较短的时间内在铜网载体上生长晶体层. 电化学合成也被进一步扩展至 ZIFs 的合成中, Muller 等^[114]报道了 $\text{Zn}(\text{MIm})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{BIm})_2$ 的电化学合成, 合成材料的比表面积分别为 174 和 465 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 近期, 陆广等^[115]也报道了一系列 ZIFs 薄膜的电化学合成, ZIFs 的受控合成有利于高度有序的异质结构的生成. 随着研究的不断深入, MIL 系列的 MOFs 材料也通过电化学法合成, 例如 Al-MIL-100、Al-MIL-53 和 Al-MIL-53- NH_2 ^[116]. 此外, 研究者通过调控溶剂、电压、电流、温度等合成参数对 MOFs 合成进行了系统研究. 2013 年, Kumar 等^[117]报道了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的电化学合成, 并将其用于催化硝基苯酚还原, 在 NaBH_4 存在的条件下具有较高的催化降解效果. 2015 年, Ameloot 等^[118]报道了高稳定性 UiO-66(Zr) 的电化学合成(图 3a). 此工作通过将 Zr 箔浸入配体、酸、溶剂、调节剂的混合溶液中, 并将其加热至 383 K, 通电后即可在阴极上获得 UiO-66 产物. 这也是在阴极合成高价金属 MOFs 材料的首次报道(图 3b). 此外, 电化学合成可以通过沉积合成 UiO-66 吸附剂膜, 用于挥发性有机化合物的分析和浓缩.

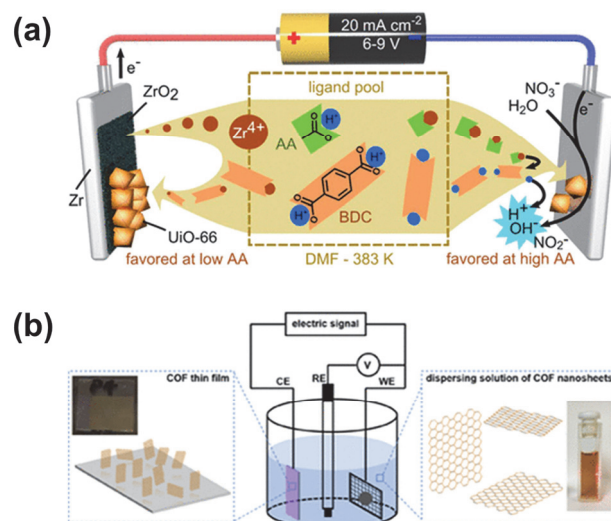


图 3 (a) Zr-UiO-66^[118]和(b) COFs 膜^[120]的电化学合成示意图
Figure 3 Schematic diagram of the electrochemical synthesis of Zr-UiO-66^[118] (a) and COFs films^[120] (b)

COFs 材料由有机配体通过共价键连接形成, 框架结构并不需要通过金属中心进行连接. 因此, 电化学合成 COFs 的研究较少, 主要用于 COFs 膜的合成. Medina 等^[119]在 2019 年报道了具有二维和三维结构 COFs 膜的电泳沉积合成, 包括亚胺键连接的 BDT-ETTA COF、COF-30 和硼酸酯连接的 COF-5. 在外加电场的条件下, 通过将电极浸入 COFs 纳米颗粒悬浮液中即可在正极上获得 COFs 薄膜. 近期, 马於光团队^[120]报道了一种电化学合成 COFs 膜的新方法, 可以在室温下直接在电极上合成亚胺连接的 COFs 薄膜. 反应主要通过阴极的电化学还原及质子化作用将 COFs 粉末剥离并在阳极形成 COFs 膜. 此外, 使用电化学合成的 COFs 膜具有高结晶度和高孔隙率, 并可以拓展至一系列亚胺连接的 COFs 材料. 进一步研究发现, 电化学合成的 COFs 膜具有良好的吸附传质性能, 可以快速吸附碘.

在过去的十年间, 晶态多孔材料的电化学合成已经成为材料科学领域内的研究热点. 相较于其他方法, 电化学合成不需要使用金属盐, 且具有更高的固体产量. 其中, 电化学合成晶态多孔材料薄膜作为一种简便且低成本的合成手段, 已经在实验室规模广泛应用. 通过电化学合成可以在各种导电基材上获得晶态多孔材料薄膜, 但是其工业应用及器件制造方面依旧存在挑战, 如何确保薄膜的化学稳定性和机械稳定性仍是亟待解决的问题. 此外, 对电化学制备薄膜的晶态多孔材料基元微观结构(缺陷、晶面取向等)还需要进一步深入研究.

3.5 光化学合成

光化学主要研究光与物质相互作用引发的一系列化学反应, 其涉及光的波长主要从 100~1000 nm, 即紫外至近红外波段. 光化学在合成化学领域有着广泛应用. 近期, 光化学被应用于晶态多孔材料的合成中, 相

较于溶剂热合成在合成速率上显示出独特的优势。

2014 年, Bradshaw 等^[121]报道了 UiO-66 材料的直接光照羟基化, 相较于溶剂热条件下的配体交换具有一定的优势, 有望克服框架材料功能化过程中部分有机配体不相容性、框架材料稳定性等问题。2016 年, 于吉红团队^[122]首次报道了紫外线合成 Na-A、Na-X 和 silicalite-1 沸石分子筛的工作。反应通过紫外线照射进而在体系内产生大量羟基自由基, 而羟基自由基的存在显著加速了沸石分子筛的结晶过程。此外, 使用芬顿试剂代替紫外线作为羟基自由基的来源依旧可以观察到沸石分子筛的快速结晶, 进一步验证反应的机理。2018 年, Choi 等^[123]报道了亚胺连接 COFs 材料的光化学合成, 可以将 COFs 合成时间缩短至 1 h。合成反应主要通过调控前体溶液的极性使反应前驱体漂浮于水面之上, 进而使用光照促进亚胺键的缩合合成 COFs 材料。光合成的 COFs 材料在光电探测器或湿度探测器器件中有潜在的应用。2019 年, Choi 等^[124]又报道了 hcc-COF 薄膜的光化学合成, 合成的 COFs 薄膜显示出高电导率, 是当时高度共轭有机物中具有最高电导率的材料。

从基础研究出发, 光化学合成作为晶态多孔材料的新兴合成方法, 不仅拓宽了材料合成路径, 而且是晶态材料生成机理研究的重要突破。

3.6 辐射化学合成

辐射化学主要研究电离辐射与物质相互作用引发的一系列化学效应。电离辐射具有波长短、频率高、能量高等特点, 是一类具有波粒二象性的射线, 主要包括高速带电粒子(α 、 β 粒子、质子)和不带电粒子(中子、X、 γ 射线)。20 世纪 60 年代以来, 电离辐射已经广泛应用于无机纳米材料及有机聚合物的合成和改性, 与水/溶剂热法相比, 显示出独特的优势。电离辐射的能量显著高于材料中化学键的能量, 所以在辐照过程中能够产生大量的高活性反应中间产物, 加速并促进化学反应的发生。

在晶态多孔材料领域, 电子束和 X 射线已经被广泛应用于材料结构的精细表征。然而, 晶态多孔材料一般均为射线敏感材料。目前已有大量文献报道, 在高能射线的照射下, 辐射会对晶体材料产生辐射损伤, 导致材料逐渐非晶化。近期, 我们课题组^[125]率先将辐射化学与晶态多孔材料相结合, 成功实现了辐射活化合成与辐射损伤材料结构的平衡, 进一步拓展了电离辐射在新领域中的应用。在 COFs 的合成中, 通过高能电子束辐照可以实现室温常压下材料的快速合成。此外, 辐射合成路径不仅适用于经典刚性 COFs 的合成, 同时适用于水/溶剂热难以合成的柔性 COFs(图 4a)。辐射合成提供了一条低活化能的反应路径, 有效克服了溶剂热制备 COFs 材料过程中高温高压导致的安全问题及反应时间长、产量低等难题, 显著降低了反应过程中的能耗, 为 COFs 材料规模化生产和工业应用提供了保障。同时,

通过对不同剂量下合成样品的分析表征, 发现材料在高剂量下存在明显的辐射损伤。如图 4b 所示, 在沸石分子筛的合成中, 高能电子束的引入不仅加速了结晶过程, 并且在材料中产生了丰富的缺陷位点和等级孔结构, 显著提升了材料的吸附传质能力, 对金属离子及二氧化碳吸附均有较大提升^[126]。通过固体核磁技术深入对比分析, 验证了 Si—OH 缺陷位点的存在。此外, 与 COFs 材料的电子束合成类似, 其反应过程可以在室温常压下进行, 相较于水热合成降低了近一个数量级的能耗并具有良好的普适性。其中, 辐射合成的 Na-A 沸石分子筛静态水吸附量达到了国家优等品标准, 有望作为沸石分子筛的工业化绿色合成路径。如图 4c 所示, 在 MOFs 材料的合成中, 我们率先使用 1.5 MeV 电子加速器, 在室温常压下快速合成了 MOFs 材料, 并通过调控吸收剂量原位一步合成多级孔 MOFs@金属氧化物异质结材料^[127]。相较于 MOFs 及其复合物的溶剂热合成, 辐射合成

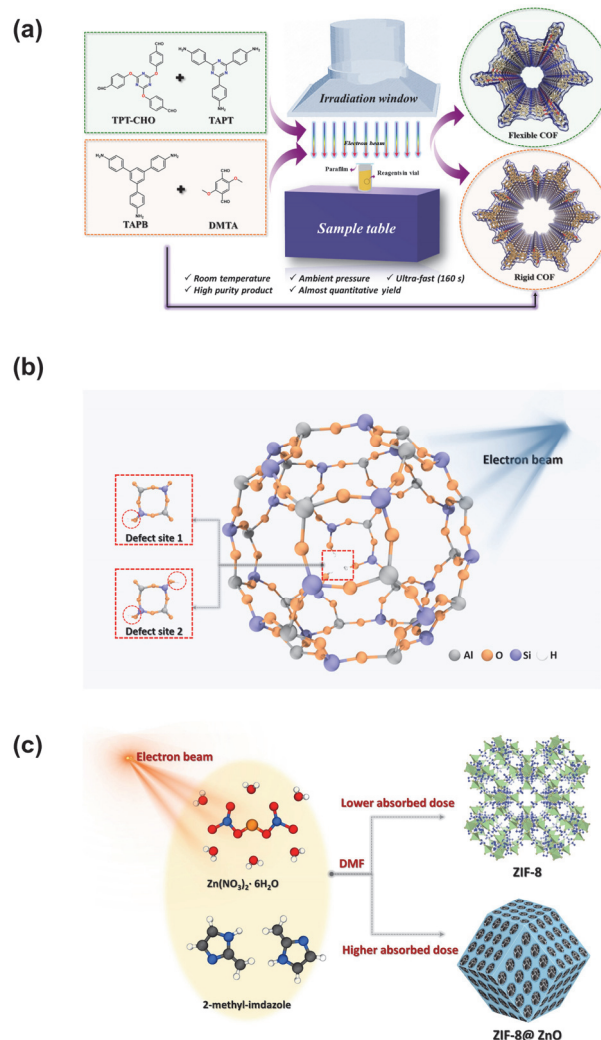


图 4 电子束辐射合成 COFs^[125] (a), Na-A 沸石分子筛^[126] (b), ZIFs^[127] (c)示意图

Figure 4 The synthesis schematic diagram of COFs^[125] (a), Na-A^[126] (b) and ZIFs^[127] (c) through electron beam irradiation

具有更低的反应能垒,可以降低近两个数量级的合成能耗,并具有更高的时间空间产率.此外,辐射合成的 MOFs@金属氧化物异质结材料可以在模拟太阳光下限域催化降解有毒染料,相较于物理混合与溶剂热合成材料,降解效率提升近 2~4 倍.同时,我们实现了十余种 MOFs 材料的电子束辐射合成,验证了辐射合成路径的普适性.2020 年,陈新庆等^[128]也报道了伽马射线合成沸石分子筛的工作.该工作主要通过伽马射线辐照在合成体系内产生大量羟基自由基,一定程度加速了沸石分子筛的结晶速率.此外,使用伽马射线合成的 Na-A 分子筛具有介孔结构,提升了其对二氧化碳的吸附能力.

辐射化学合成策略具有良好的普适性,且反应条件温和,具有良好的工业化应用前景.此外,高能射线对物质辐照过程中同时存在辐射刻蚀作用,导致产物中形成大量缺陷,有助于提升材料的吸附及催化性能.随着研究的不断深入,辐射化学还将作为一种全新的晶态材料合成手段进一步筛选合成一系列具有新颖、奇特结构的材料.

3.7 其他新型合成手段

除了上述合成方法外,研究工作者们还开发了一系列新型活化反应的合成手段,从合成新材料、材料的改性、材料的可控合成等多方面用于探索晶态多孔材料的合成.

在沸石分子筛合成中,于吉红等^[129]通过不同阴离子的引入加速了沸石分子筛的结晶过程,在分子水平上部分揭示了阴离子在沸石结晶中的作用.Maspoch 等^[130]报道了一种喷雾干燥合成功能化 MOFs 的新方法,在保证转换效率的同时具有更快的合成速度.侯贤灯等报道了等离子体合成 MOFs^[131]、COFs^[132]材料的研究,提出了一种快速、节能的新材料绿色合成路径.此外,等离子体催化合成在 MOFs、COFs 材料合成中具有较好的普适性,可以在更为温和的条件下诱导反应体系的结晶,但其装置较为复杂,目前仍处于实验室研究阶段.2018 年, Huang 等^[133]报道了等离子体在合成纯硅沸石分子筛膜中的应用,合成 low-k 薄膜整体性能要显著优于当时已报道的纯二氧化硅的 low-k 薄膜.近期,许群等^[134]报道了一种由二氧化碳配位驱动的自上而下合成二维非层状金属-有机骨架的新方法,其主要使用超临界二氧化碳装置将三维 Cu-BTC 晶体转变为二维结构.进一步地,魏大程等^[135]将超临界二氧化碳引入了 COFs 的合成中,实现了在分钟级别合成二维 COFs 材料.2022 年,张振杰等^[136-137]将“熔融聚合”策略引入 COFs 材料合成中,通过添加助熔剂,可以实现一步热成型制备 COFs.此外,该方法可以合成溶剂热法无法合成的新 COFs (NKCOF-12),实现了乙炔/二氧化碳的高效分离.该方法有望应用于 COFs 材料的绿色合成并进一步实现大规模生产.

本节中提到的新型合成手段均处于实验研究阶段,其普适性及机理方面研究仍需要进一步深入探索.

4 结论

晶态多孔材料研究的蓬勃发展,解决了众多领域内的关键问题.无论是经典的沸石分子筛材料,还是新兴的金属有机框架材料、共价有机框架材料,它们具有的独特性质使得其愈发受到科研工作者的关注.分别以沸石分子筛、金属有机框架材料、共价有机框架材料为关键词通过 Web of science 数据库搜索,以三者为主题 SCI 收录的论文数量总和已经超过了 5 万篇.庞大的论文数量不仅验证了晶态多孔材料的研究重要性,也为研究工作者们提出了新的挑战:如何将晶态多孔材料进一步应用于实际场景中.其中,制约其工业应用的主要问题有以下几点:(1)合成中大量有机溶剂的使用.从材料的规模化生产出发,其毒性、成本、可燃性等因素成为重大问题.(2)合成中大量金属盐的使用.原料中使用的硝酸盐具有一定安全性风险,而氯化物可能具有一定腐蚀性,并且大量金属盐的使用会对环境造成较大污染.(3)模板剂、配体的可用性.目前许多晶态多孔材料的合成需要定制模板剂或配体,并且定制成本较高,很大程度上制约了其产业化前景.(4)粒径及形貌的控制.在实际应用环境中需要材料以膜或大晶体等多种形式存在,不同的应用场景对材料的需求不同.(5)活化过程.大部分晶态多孔材料需要通过进一步活化清除孔道中的溶剂与未反应的起始物.(6)材料器件的制备.因此,合成方法学的不断创新有助于为其进一步工业化提供备选方案.

本综述总结了沸石分子筛、金属有机框架材料、共价有机框架材料的各类合成方法,主要包含水/溶剂热合成、机械化学合成、超声合成、微波合成、电化学合成、光化学及辐射化学合成.其中,水/溶剂热合成仍是目前使用最为广泛且已工业化的方法.而其他新型的合成方法在某些方面改进了水/溶剂热存在的环境污染大、能耗高、反应速率慢等不足,推动了晶态多孔材料的实际应用,但依旧存在自身缺陷.例如,机械化学合成减少了溶剂的使用,但其产物的结晶度有待进一步提升;超声合成加速了反应速率,但大量反应中需要进一步的加热辅助,且普适性需要进一步开发;微波合成加快了反应速率,可以有效控制晶体粒径及形貌,但其较难实现大批量生产;电化学合成主要用于膜的合成,但其器件的制备及工业应用需要进一步深入研究;光化学合成加快了反应速率,但其普适性有待验证;辐射化学合成有望作为一种高效、快速、绿色的合成路径,但其仍需在射线装置、射线能量/剂量等方面进一步优化.综上所述,为了使晶态多孔材料进一步产业化,一方面要深入研究其结晶过程和机理,另一方面更要发展快速、高效、绿色、节能的合成方法.随着晶态多孔材料领域的飞速

发展, 相信在未来的研究中定能克服上述各类方法存在的不足, 而晶态多孔材料也将在基础研究和实际工业应用中扮演更为重要的角色。

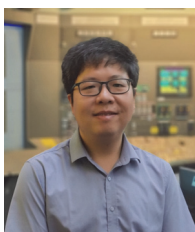
作者简介



陈俊畅, 本科毕业于南华大学, 目前为苏州大学放射医学与防护学院博士研究生, 导师王爻凹教授, 研究方向为辐射化学合成功能材料及核技术应用研究。



张明星, 本科毕业于兰州大学, 2021 年于中国科学院大学获博士学位, 目前为苏州大学放射医学与防护学院博士后, 主要研究方向为辐射法制备功能材料。



王爻凹教授, 苏州大学放射医学与防护学院副院长、放射医学与辐射防护国家重点实验室放射化学研究中心主任、教育部长江学者特聘教授、基金委杰出青年基金获得者。2007 年在中国科学技术大学获理学学士学位, 2012 年在美国圣母大学获得博士学位, 2012~2013 年在美国劳伦斯伯克利国家实验室和加州大学伯克利分校开展博士后研究。现从事面向我国核能可持续发展及核安全重大需求的放射化学与辐射化学研究, 为我国乏燃料后处理、高放废物地质处置、核事故应急等重要任务提供了新思路。近五年作为通讯作者在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*CCS Chemistry* 等国际期刊上发表论文 200 余篇, 总引用 11000 余次。曾获中国青年五四奖章和中国青年科技奖等荣誉。

References

- [1] Davis, M. E. *Nature* **2002**, 417, 813.
- [2] Kitagawa, S. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 514.
- [3] Slater, A. G.; Cooper, A. I. *Science* **2015**, 348, aaa8075.
- [4] Lv, L.; Zhao, Y.; Wei, Y.; Wang, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 869

- (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, 79, 869.)
- [5] Di, J.; Li, L.; Wang, Q.; Yu, J. *CCS Chem.* **2021**, 3, 2280.
- [6] Tao, S.; Jiang, D. *CCS Chem.* **2021**, 3, 2003.
- [7] Sun, Q.; Wang, N.; Yu, J. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2104442.
- [8] Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [9] Li, Y.; Yu, J. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7268.
- [10] He, L.; Yao, Q.; Sun, M.; Ma, X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 180 (in Chinese). (何磊, 么秋香, 孙鸣, 马晓迅, 化学学报, **2022**, 80, 180.)
- [11] Chen, L.; Sun, M.; Wang, Z.; Yang, W.; Xie, Z.; Su, B. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 11194.
- [12] Li, Y.; Yu, J. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, 6, 1156.
- [13] James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276.
- [14] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, 341, 1230444.
- [15] Jiang, J.; Zhao, Y.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3255.
- [16] Feng, L.; Wang, K.; Lv, X.; Yan, T.; Zhou, H. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 1743.
- [17] Zhang, J.; Zhou, H.; Zhou, D.; Liao, P.; Chen, X. *Natl. Sci. Rev.* **2018**, 5, 907.
- [18] Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 461 (in Chinese). (王为, 化学学报, **2015**, 73, 461.)
- [19] Gao, X.; Lu, W.; Wang, Y.; Song, X.; Wang, C.; Kirlikovali, K. O.; Li, P. *Sci. China: Chem.* **2022**, 65, 2077.
- [20] Lin, Z.; Cao, R. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 1309 (in Chinese). (林祖金, 曹荣, 化学学报, **2020**, 78, 1309.)
- [21] Lin, R.; Chen, B. *Chem* **2022**, 8, 2114.
- [22] Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933.
- [23] Li, Y.; Chen, W.; Xing, G.; Jiang, D.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 2852.
- [24] Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A. W.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Hill, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3453.
- [25] Cejka, J.; van Bekkum, H.; Corma, A.; Schueth, F. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Ed.: Yu, J., Elsevier, Amsterdam, **2007**, Chapter 3.
- [26] Zhou, B.; Chen, L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 487 (in Chinese). (周宝龙, 陈龙, 化学学报, **2015**, 73, 487.)
- [27] Wu, Q.; Luan, H.; Xiao, F. *Sci. China: Chem.* **2022**, 65, 1683.
- [28] Sun, Y.; Zhou, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, 16, 054202.
- [29] Yu, J.; Xu, R. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1195.
- [30] Farha, O. K.; Hupp, J. T. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1166.
- [31] Rabenau, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1026.
- [32] Barrer, R. *Trans. Soc. Chem. Ind.* **1945**, 64, 130.
- [33] Argauer, R. J.; Olson, D. H.; Landolt, G. R. *GB 1161974*, **1969** [*Chem. Abstr.* **1983**, 71, 114760].
- [34] Kokotailo, G.; Chu, P.; Lawton, S.; Meier, W. *Nature* **1978**, 275, 119.
- [35] LaPierre, R.; Rohman Jr, A.; Schlenker, J.; Wood, J.; Rubin, M.; Rohrbraugh, W. *Zeolites* **1985**, 5, 346.
- [36] Rubin, M. K.; Rosinski, E. J.; Plank, C. J. *US 4116813*, **1978** [*Chem. Abstr.* **1983**, 90, 41175].
- [37] Mentzen, B. F.; Vadrine, J. C.; Khouzami, R. *C. R. Acad. Sci., Ser. II* **1987**, 304, 11.
- [38] Liang, J.; Li, H. Y.; Zhao, S.; Guo, W. G.; Wang, R. H.; Ying, M. L. *Appl. Catal.* **1990**, 64, 31.
- [39] Song, X.; Li, Y.; Gan, L.; Wang, Z.; Yu, J.; Xu, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 314.
- [40] Shao, L.; Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 225.
- [41] Liu, Z.; Song, X.; Li, J.; Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1969.
- [42] Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C. *Nature* **1988**, 331, 698.
- [43] Huo, Q.; Xu, R.; Li, S.; Ma, Z.; Thomas, J. M.; Jones, R. H.; Chip-pindale, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 875.
- [44] Livage, C.; Millange, F.; Walton, R. I.; Loiseau, T.; Simon, N.; O'Hare, D.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2001**, 994.
- [45] Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 116, 1151.
- [46] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, 378, 703.
- [47] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, 276.
- [48] Huang, X.; Zhang, J.; Chen, X. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, 48, 1531.
- [49] Huang, X. C.; Lin, Y. Y.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1557.
- [50] Zhang, J.; Zhang, Y.; Lin, J.; Chen, X. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1001.
- [51] Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo,

- F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 10186.
- [52] Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- [53] Wang, H.; Pei, X.; Kalmutzki, M. J.; Yang, J.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 707.
- [54] Chui, S. S.; Lo, S. M.; Charmant, J. P.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [55] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- [56] Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guégan, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- [57] Férey, G.; Mellot-Draznié, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [58] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [59] Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [60] Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klock, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570.
- [61] Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478.
- [62] Kandambeth, S.; Mallick, A.; Lukose, B.; Mane, M. V.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524.
- [63] El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- [64] Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4503.
- [65] Zeng, Y.; Zou, R.; Luo, Z.; Zhang, H.; Yao, X.; Ma, X.; Zou, R.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1020.
- [66] Takacs, L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 81.
- [67] James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
- [68] Ren, L.; Wu, Q.; Yang, C.; Zhu, L.; Li, C.; Zhang, P.; Zhang, H.; Meng, X.; Xiao, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15173.
- [69] Meng, X.; Xiao, F. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1521.
- [70] Jin, Y.; Sun, Q.; Qi, G.; Yang, C.; Xu, J.; Chen, F.; Meng, X.; Deng, F.; Xiao, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9172.
- [71] Wu, Q.; Wang, X.; Qi, G.; Guo, Q.; Pan, S.; Meng, X.; Xu, J.; Deng, F.; Fan, F.; Feng, Z.; Li, C.; Maurer, S.; Muller, U.; Xiao, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4019.
- [72] Meng, X.; Wu, Q.; Chen, F.; Xiao, F. *Sci. China: Chem.* **2015**, *58*, 6.
- [73] Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211.
- [74] Pichon, A.; James, S. L. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1839.
- [75] Yuan, W.; Garay, A. L.; Pichon, A.; Clowes, R.; Wood, C. D.; Cooper, A. I.; James, S. L. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4063.
- [76] Užarević, K.; Wang, T. C.; Moon, S.-Y.; Fidelli, A. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Friščić, T. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2133.
- [77] Ayoub, G.; Karadeniz, B.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Đilović, I.; Germann, L. S.; Dinnebier, R. E.; Užarević, K.; Friščić, T. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 5494.
- [78] Beldon, P. J.; Fábán, L.; Stein, R. S.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A. K.; Friščić, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640.
- [79] Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328.
- [80] Peng, Y.; Xu, G.; Hu, Z.; Cheng, Y.; Chi, C.; Yuan, D.; Cheng, H.; Zhao, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18505.
- [81] Karak, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Sasmal, H. S.; Kumar, S.; Pachfule, P.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1856.
- [82] Pal, P.; Das, J. K.; Das, N.; Bandyopadhyay, S. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 314.
- [83] Huang, L.; Qin, F.; Huang, Z.; Zhuang, Y.; Ma, J.; Xu, H.; Shen, W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7318.
- [84] Mu, Y.; Zhang, Y.; Fan, J.; Guo, C. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *38*, 430.
- [85] Qiu, L.; Li, Z.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. *Chem. Commun.* **2008**, 3642.
- [86] Son, W.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W. *Chem. Commun.* **2008**, 6336.
- [87] Li, Z.; Qiu, L.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.; Jiang, X. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 78.
- [88] Haque, E.; Khan, N. A.; Park, J. H.; Jung, S. H. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1046.
- [89] Cho, H.; Kim, J.; Kim, S.; Ahn, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 180.
- [90] Kim, J.; Yang, S.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3070.
- [91] Yang, S.; Kim, J.; Cho, H.; Kim, S.; Ahn, W. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10179.
- [92] Zhao, W.; Yan, P.; Yang, H.; Bahri, M.; James, A. M.; Chen, H.; Liu, L.; Li, B.; Pang, Z.; Clowes, R.; Browning, N. D.; Ward, J. W.; Wu, Y.; Cooper, A. I. *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 87.
- [93] Chu, P.; Dwyer, F. G.; Vartuli, J. C. *US 4778666*, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, *110*, 10669].
- [94] Zeng, X.; Hu, X.; Song, H.; Xia, G.; Shen, Z.; Yu, R.; Moskovits, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *323*, 111262.
- [95] Xu, R.; Pan, W. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*, Ed.: Xu, R., Science Press, Beijing, **2004**, Chapter 4.2 (in Chinese). (徐如人, 庞文琴, 分子筛与多孔材料化学, 科学出版社, 北京, **2004**, 4.2 章.)
- [96] Stenzel, C.; Brinkmann, M.; Muller, J.; Schertlen, R.; Venot, Y.; Wiesbeck, W. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* **2001**, *36*, 155.
- [97] Hu, Y.; Tian, Z.; Wang, S.; Hu, Y.; Wang, L.; Wang, B.; Ma, Y.; Xou, L.; Yu, J.; Lin, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3965.
- [98] Cai, R.; Liu, Y.; Gu, S.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12776.
- [99] Jung, S.; Lee, J.; Chang, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880.
- [100] Choi, J.; Kim, J.; Jung, S.; Kim, H.; Chang, J.; Chae, H. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1523.
- [101] Ni, Z.; Masel, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394.
- [102] Lu, C.; Liu, J.; Xiao, K.; Harris, A. T. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 465.
- [103] Seo, Y.; Hundal, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.; Chang, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 331.
- [104] Park, J.; Park, S.; Jung, S. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*, 553.
- [105] Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204.
- [106] Zhang, W.; Li, C.; Yuan, Y.; Qiu, L.; Xie, A.; Shen, Y.; Zhu, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6413.
- [107] Wei, H.; Chai, S.; Hu, N.; Yang, Z.; Wei, L.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12178.
- [108] Kuehl, V. A.; Yin, J.; Duong, P. H.; Mastorovich, B.; Newell, B.; Li-Oakey, K. D.; Parkinson, B. A.; Hoberg, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18200.
- [109] Zhu, Y.; Wan, S.; Jin, Y.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13772.
- [110] Mueller, U.; Puetter, H.; Hesse, M.; Wessel, H. *WO 049892*, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 15348].
- [111] Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [112] Ameloot, R.; Stappers, L.; Franssaer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580.
- [113] Van Assche, T. R.; Desmet, G.; Ameloot, R.; De Vos, D. E.; Terryn, H.; Denayer, J. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 209.
- [114] Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [115] Zhang, Q.; Wu, Z.; Lv, Y.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zhang, R.; Xiao, Y.; Shi, X.; Zhang, D.; Hua, R.; Yao, J.; Guo, J.; Huang, R.; Cui, Y.; Kang, Z.; Goswami, S.; Robison, L.; Song, K.; Li, X.; Han, Y.; Chi, L.; Farha, O. K.; Lu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1123.
- [116] Martinez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3489.
- [117] Kumar, R. S.; Kumar, S. S.; Kulandainathan, M. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *168*, 57.
- [118] Stassen, I.; Styles, M.; Van Assche, T.; Campagnol, N.; Franssaer, J.; Denayer, J.; Tan, J.; Falcaro, P.; De Vos, D.; Ameloot, R. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1801.
- [119] Rotter, J.; Weinberger, S.; Kampmann, J.; Sick, T.; Shalom, M.; Bein, T.; Medina, D. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 10008.
- [120] Wang, L.; Xu, C.; Zhang, W.; Zhang, Q.; Zhao, M.; Zeng, C.; Jiang, Q.; Gu, C.; Ma, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8961.
- [121] Aguilera-Sigalat, J.; Fox-Charles, A.; Bradshaw, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15453.
- [122] Feng, G.; Cheng, P.; Yan, W.; Boronat, M.; Li, X.; Su, J. H.; Wang, J.; Li, Y.; Corma, A.; Xu, R.; Yu, J. *Science* **2016**, *351*, 1188.
- [123] Kim, S.; Lim, H.; Lee, J.; Choi, H. C. *Langmuir* **2018**, *34*, 8731.
- [124] Kim, S.; Choi, H. C. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 60.
- [125] Zhang, M.; Chen, J.; Zhang, S.; Zhou, X.; He, L.; Sheridan, M. V.; Yuan, M.; Zhang, M.; Chen, L.; Dai, X.; Ma, F.; Wang, J.; Hu, J.; Wu, G.; Kong, X.; Zhou, R.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Chai, Z.

- Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9169.
- [126] Chen, J.; Zhang, M.; Shu, J.; Yuan, M.; Yan, W.; Bai, P.; He, L.; Shen, N.; Gong, S.; Zhang, D.; Li, J.; Hu, J.; Li, R.; Wu, G.; Chai, Z.; Yu, J.; Wang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14858.
- [127] Chen, J.; Zhang, M.; Zhang, S.; Cao, K.; Mao, X.; Zhang, M.; He, L.; Dong, X.; Shu, J.; Dong, H.; Zhai, F.; Shen, R.; Yuan, M.; Zhao, X.; Wu, G.; Chai, Z.; Wang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202212532.
- [128] Chen, X.; Qiu, M.; Li, S.; Yang, C.; Shi, L.; Zhou, S.; Yu, G.; Ge, L.; Yu, X.; Liu, Z.; Sun, N.; Zhang, K.; Wang, H.; Wang, M.; Zhong, L.; Sun, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 11325.
- [129] Sun, C.; Liu, Z.; Wang, S.; Pang, H.; Bai, R.; Wang, Q.; Chen, W.; Zheng, A.; Yan, W.; Yu, J. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 189.
- [130] Garzón-Tovar, L.; Rodríguez-Hermida, S.; Imaz, I.; Maspoch, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 897.
- [131] Jiang, X.; Zeng, X.; He, J.; Xu, F.; Deng, P.; Jia, J.; Jiang, X.; Hou, X.; Long, Z. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12192.
- [132] He, J.; Jiang, X.; Xu, F.; Li, C.; Long, Z.; Chen, H.; Hou, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 9984.
- [133] Huang, K.; Chi, H.; Kao, P.; Huang, F.; Jian, Q.-M.; Cheng, I.; Lee, W.; Hsu, C.; Kang, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 900.
- [134] Zhou, Y.; Yan, P.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Chang, H.; Zheng, X.; Jiang, J.; Xu, Q. *Fundam. Res.* **2021**, *2*, 674.
- [135] Peng, L.; Guo, Q.; Song, C.; Ghosh, S.; Xu, H.; Wang, L.; Hu, D.; Shi, L.; Zhao, L.; Li, Q.; Sakurai, T.; Yan, H.; Seki, S.; Liu, Y.; Wei, D. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5077.
- [136] Wang, Z.; Zhu, Q.; Wang, J.; Jin, F.; Zhang, P.; Yan, D.; Cheng, P.; Chen, Y.; Zhang, Z. *Sci. China: Chem.* **2022**, *65*, 2144.
- [137] Zhang, P.; Wang, Z.; Wang, S.; Wang, J.; Liu, J.; Wang, T.; Chen, Y.; Cheng, P.; Zhang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202213247.

(Cheng, B.)