

后合成法构筑钛基金属有机框架及其应用

齐学平 王飞* 张健

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 钛基金属有机框架(Ti-MOFs)因其优异的光催化活性成为当前材料研究领域的热点. 但由于 Ti 离子极高的反应活性和亲氧属性, 在反应过程中极易形成氧化物和其它竞争性的副产物, 使得 Ti-MOFs 的合成极具挑战性. 在 MOFs 发展的初期, 关于 Ti-MOFs 的研究便同步开展, 然而经过二十多年的发展, 已报道的 Ti-MOFs 只有数十种, 在上万种的 MOFs 中占比极其有限. 为了避免或减少钛离子副反应的发生, 通常在已知 MOFs 框架中引入金属 Ti 离子, 来定向合成 Ti-MOFs, 该方法被称为后合成法(PSM), 也是构筑 Ti-MOF 框架的一种有效方法. 对 PSM 构筑 Ti-MOFs 的实例进行了系统的调研和总结. 首先, 依据钛离子引入方式和位置的不同, 分为离子交换、离子插入(金属节点或簇单元位置引入钛离子)和配体修饰(有机配体位置引入钛离子)三种途径, 并通过实例介绍了每种途径构筑的 Ti-MOFs. 随后, 对 PSM 构筑的 Ti-MOFs 及其复合材料的设计与应用进行讨论. 最后, 对 PSM 构筑 Ti-MOFs 的现状进行总结并展望了未来的发展方向.

关键词 金属有机框架; 后合成法; 钛; 光催化

A Post-Synthetic Method for the Construction of Titanium-Based Metal Organic Frameworks and Their Applications

Qi, Xueping Wang, Fei* Zhang, Jian

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract Titanium-based metal organic frameworks (Ti-MOFs) have become a hot topic in current materials research due to their excellent photocatalytic activity. However, due to the extremely high reactivity and oxygenophilic properties of Ti ions, oxides and other competing by-products are easily formed during the reaction process, making the synthesis of Ti-MOFs extremely challenging. The research on Ti-MOFs was carried out simultaneously at the early stage of MOFs development, however, after more than two decades of development, only tens of Ti-MOFs have been reported, accounting for an extremely limited proportion of the tens of thousands of MOFs. In order to avoid or reduce the occurrence of titanium ion side reactions, Ti-MOFs are usually synthesized by introducing metal Ti ions into the framework of known MOFs to orientate the synthesis of Ti-MOFs, which is called post-synthetic method (PSM) and is also an effective method to construct Ti-MOF framework. The examples of PSM for constructing Ti-MOFs are systematically investigated and summarized in a timely manner. Firstly, based on the different ways and positions of titanium ion introduction, three routes are classified as ion exchange, ion insertion (introduction of titanium ion at the position of metal nodes or cluster units) and ligand modification (introduction of titanium ion at the position of organic ligands), and the Ti-MOFs constructed by each route are introduced by examples. Subsequently, the design and application of Ti-MOFs constructed by PSM and their composites are discussed. Finally, the current status of PSM-constructed Ti-MOFs is summarized and the future development direction is foreseen.

Keywords metal organic framework; post-synthetic method (PSM); titanium; photocatalysis

1 引言

金属有机框架(MOFs)是由金属离子/簇单元通过有机配体连接形成的一类晶态多孔材料, 具有超高的孔隙率/比表面积、孔尺寸和孔环境高度可调节及结构可设计和可预测性强等优点. 在吸附分离^[1-3]、催化^[4-6]、电子传输^[7]和抗菌^[8]等诸多方面具有潜在的应用前景. 其中, 钛离子具有光活性、低毒性及丰富储量, 使得钛基金属

有机框架(Ti-MOFs)成为 MOFs 的一个重要分支和当前研究的热点领域之一^[9-12].

Férey 是 Ti-MOFs 研究的先驱, 自 20 世纪 90 年代 MOFs 发展的初期便开始该领域的研究, 先后合成了基于有机磷酸配体的 MIL-22^[13]和 MIL-91(Ti)^[14]. 由于其结构相对致密, 在 MOFs 领域一直没有得到重视. 2009 年, Férey 等^[15]以对苯二甲酸和异丙醇钛为原料, 合成了基于环状 Ti₈O₈(OH)₄ 簇的 Ti-MOF (MIL-125(Ti)), 展现

* E-mail: wangfei04@fjirsm.ac.cn

Received February 20, 2023; published March 28, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971241).

项目受国家自然科学基金(No. 21971241)资助.

出高的比表面积和光活性,成为Ti-MOFs领域的标志性化合物.自此,Ti-MOFs的研究引起了人们的广泛关注.国内外众多的科研团队竞相进入该领域,一系列新颖的Ti-MOFs相继被报道,如NTU-9^[16],PCN-22^[17],MIL-177-LT/HT^[18],DGIST-1^[19],MIL-100(Ti)^[20],ZSTU-1/2/3^[21],MIP-207^[22],FIR-120^[23],FIR-125/126^[24-25]和IEF-11^[26]等.以此为基础,Ti-MOF的性能研究也得到了极大的拓展,特别是在光催化相关领域.

Ti⁴⁺具有高的价态和较小的离子半径,相比其他金属离子反应活性更高,钛离子的亲氧属性使其在反应过程中极易水解成无定形或晶态氧化物,如常见的TiCl₄在潮湿的空气条件下,易形成TiO₂和HCl.早期的Ti-MOFs合成较多选择相对惰性的化合物[Ti(OPr)₄,TiCl₄(THF)₂,TiCl₃(THF)₃,TiCp₂Cl₂等]^[27]作为钛源.在探索合成Ti-MOFs过程中,大量具有明确晶体结构的钛氧簇相继被报道,间接促进了钛氧簇领域的研究^[28].总体来说,由于反应的不可控性导致大量副反应和副产物的生成,产物可能是无定形或是晶态的氧化钛,也可能是结构多变的钛氧簇等,这些副产物和目标Ti-MOFs相互竞争甚至多相共存,给Ti-MOFs的合成和分离纯化带来了极大的挑战.目前报道的Ti-MOFs数量只有几十例,像MIL-125一样兼具高孔隙率、优异稳定性和光活性的Ti-MOFs仍然很少.

尽管如此,科学家们在探索合成新颖Ti-MOFs的过程中进行了大量的尝试并提出了诸多合成方法.常见Ti-MOFs的合成方法可以分为直接法和间接法.直接法有以下几种:

(1)直接合成法: MIL-125(Ti)的合成是直接合成法的典型代表.该方法中,通常是最简单的异丙醇钛等为钛源,以有机羧酸为配体,在常规溶剂热条件下通过快速结晶得到尺寸在百纳米到微米级别的产物.由于尺寸小,无法通过单晶衍射仪确定其结构,因此,通常是通过粉末X射线衍射联合理论模拟,或者其它新颖的表征技术(同步辐射或者旋转电子衍射)确定其结构.除了MIL-125和MIL-125-NH₂外,直接合成法得到的Ti-MOFs还有MIL-101(Ti)^[29],Ti-CAT-5^[30]及MIL-177-LT/HT^[18]等.

(2)调制合成法: 在直接法的基础上,通过引入单齿羧酸作为调制剂来合成Ti-MOFs.该方法在锆基金属有机框架的合成中率先被提出并大获成功^[31].受此启发,周宏才课题组^[17]将该方法引入到Ti-MOFs的合成中,以六核钛氧簇作为钛源与卟啉羧酸反应,并以苯甲酸作为调节剂,合成了新颖的Ti-MOF(PCN-22),并通过单晶XRD对其结构进行表征.基于类似的方法,不同课题组相继报道了Ti-TBP^[32]及DGIST-1^[19]的合成及其单晶结构.另外该方法还得到了多种微纳尺寸的Ti-MOFs,如COK-69(冰乙酸作调节剂)^[33],COK-47(甲

酸作调节剂)^[34],MIL-100(Ti)(乙酸作调节剂)^[20],IEF-11(冰乙酸作调节剂)^[26]和MUV-11(乙酸作调节剂)^[35]等.首个得到的单晶Ti-MOF NTU-9^[16]是以乙酸为溶剂合成的,也可以归属为这一类型;

(3)配位键-共价键协同法: Yaghi等^[36]在2016年合成MOF-901时提出该方法.该方法和以上两种方法均不相同,比如,用于合成六核钛簇的对氨基苯甲酸作为端基配体,与第二桥联配体通过共价键连接定向形成框架.需要指出的是,通过配位键形成钛簇和通过共价键形成MOF-901框架是一步法实现的.作者尝试预先合成钛簇再分步合成框架但是失败了.随后该方法被用于合成同构的MOF-902^[37].最近,兰亚乾课题组改进了该方法,通过优化反应条件,以六核钛簇为钛源,再通过共价键连接合成了MOF-901和两例新的Ti-MOFs(MCOF-Ti₆BTT^[38]和MCOF-Ti₆Cu₃^[39]).钛氧簇的结构在反应过程中不变,实现了Ti-MOFs的分步合成.

除了直接法外,后合成法(post-synthetic method, PSM)作为一种间接合成Ti-MOFs的方法,以其它已知结构的MOFs为母体,通过离子交换等后合成途径引入Ti离子,在不改变母体框架的基础上赋予其新的性能(图1).该方法可以避免直接反应的不可控性,因此,被认为是一种定向合成Ti-MOFs的高效方法.基于此考虑,本综述对PSM构筑Ti-MOFs进行了系统的调研和总结:通过实例介绍了PSM构筑的Ti-MOFs,对PSM构筑的Ti-MOFs及其复合材料的设计与应用进行分类介绍,对PSM构筑Ti-MOFs的现状进行总结并展望了未来的发展方向.

2 后合成法(PSM)构筑Ti-MOFs

Ti^{3+/4+}离子电荷高,半径小,相比其它金属离子更易极化;根据软硬酸碱理论(HSAB),低价的金属离子属于软酸,高价的Ti^{3+/4+}属于硬酸,与硬碱(有机羧酸配体)具有更强的结合力,这些是PSM能够成功构筑Ti-MOFs的主要原因. PSM构筑MOFs的方法有:基于金属离子(离子交换、离子插入和离子去除)、基于配体(配体修饰、配体交换、配体去除和配体安装)、基于金属和配体、基于客体(客体交换和客体插入)^[40].部分主要PSM构筑Ti-MOFs及合成条件如表1所示.

2.1 离子交换

离子交换即金属节点与有机配体断键,交换离子与有机配体形成新键的过程.当然,此过程几乎是同时进行的.最早通过离子交换后合成MOFs可追溯至2007年^[41],经过十余年的努力,离子交换合成新型MOFs发展快速^[42].下面我们举例介绍离子交换在构筑Ti-MOFs领域的发展.

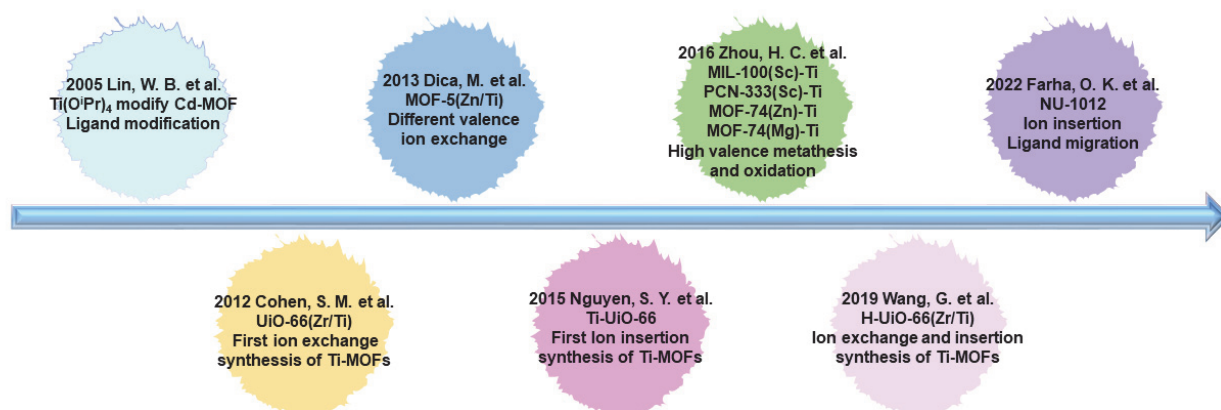


图1 PSM 构筑 Ti-MOFs 重要节点

Figure 1 PSM constructs important nodes of Ti-MOFs

表1 部分主要 PSM 构筑 Ti-MOFs 及合成条件

Table 1 Some major PSM for constructing Ti-MOFs and synthesis conditions

Name	PSM	Ti source	Solvent	Ti percentage (max)	Condition	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Ref.
UiO-66(Zr)	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	w=12.0%	85 °C, 120 h	1259	
		TiCl ₄ (THF) ₂		w=37.9%		1365	[43]
		TiBr ₄		w=1.4%		1291	
UiO-66(Zr/Ce)	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=20.2%	120 °C, 96 h	1019	[47]
UiO-66(Zr)-NH ₂ ,1(Zr)	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=28.4%	85 °C, 120 h	—	[48]
Zr-NDC	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=26.7%	85 °C, 120 h	1062.6	[49]
Zr-DNC-NH ₂	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=28.3%	85 °C, 120 h	1026.7	[49]
UiO-66(Ce)	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	—	100 °C, 3 h	1032.9	[51]
(Ti/Ce)UiO-X@TiO ₂ (X=H, Br, NO ₂ , NH ₂ , N)	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	—	100 °C, 3 h	—	[52]
PCN-224	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	x=38.6%	120 °C, 192 h	—	[53]
UiO-66(Zr)	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	x≤60%	120 °C, 8 h, microwave	965.8	[55]
MOF-5(Zn)	离子交换	TiCl ₃ (THF) ₃	DMF	x=2%	room temperature, 7 d, stir	about 650	[57]
MIL-100(Sc)	离子交换	TiCl ₃ (THF) ₃	DMF	x=88.0%	120 °C, 24 h, N ₂	—	[58]
PCN-333(Sc)	离子交换	TiCl ₃ (THF) ₃	DMF	x=48.8%	120 °C, 24 h, N ₂	—	[58]
MOF-74(Zn)	离子交换	TiCl ₃ (THF) ₃	DMF	x=94.7%	120 °C, 24 h, N ₂	—	[58]
MOF-74(Mg)	离子交换	TiCl ₃ (THF) ₃	DMF	x=37.9%	120 °C, 24 h, N ₂	—	[58]
NU-1200(Zr)	离子插入	Ti(O'Pr) ₄	CH ₂ Cl ₂	x=25%	60 °C, 24 h	—	[59]
NU-1000(Zr)	离子插入	Ti(O'Pr) ₄	Heptane	w=5.16%	overnight, N ₂	1930	[60]
NU-1008(Zr)	离子插入	Ti(O'Pr) ₄	Isopropanol	x=27.3%	80 °C, 40 h	—	[61]
UiO-66(Zr)	离子插入	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	X=21.3%~22.3%	90 °C, 120 h	1200	[63]
2D UiO-67(Hf)-NS	离子插入	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=14.58%	120 °C, 120 h	—	[64]
H-UiO-66(Zr)	离子交换	TiCp ₂ Cl ₂	DMF	x=3.83%	85 °C, 120 h	1220	[65]
		TiCp ₂ Cl ₂		x=6.42%		1031	[65]
		TiO(acac) ₂	MeOH; H ₂ O	x=7.14%	65 °C, 12 h, backflow	1092	
		TiO(Bu) ₄		x=14.47%		1588	
		Ti-Citrate		x=4.93%		859	
IRMOF-3	配体修饰	Ti(O'Pr) ₄	CHCl ₃	w=4.3%	25 °C, 24 h, N ₂	870	[69]
MIL-47-NH ₂	配体修饰	TiO(acac) ₂	Toluene	—	90 °C, 40 h, Ar, stir	—	[71]
UiO-67-bpydc-MoO ₂ Cl ₂	配体修饰和离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=1.15%	120 °C, 144 h	—	[74]
UiO-66(Zr)-NH ₂	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=57%	120 °C, 384 h	787	[75]
MOF-525(Zr)	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=90%	85 °C, 120 h	2780	[77]
UiO-67(Zr)-Ru	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=54.5%	120 °C, 18 h	1694	[80]
UiO-66(Zr)-NH ₂	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=10.4%	120 °C, 96 h	770	[93]
UiO-66(Zr)-NO ₂	离子交换	TiCl ₄ (THF) ₂	DMF	x=10.4%	120 °C, 96 h	590	[93]

2.1.1 同价态交换

2012 年 Cohen 等^[43]将结构稳定的 UiO-66(Zr)浸泡在 Ti⁴⁺盐[TiCp₂Cl₂, TiCl₄(THF)₂及 TiBr₄]的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,部分 Zr⁴⁺被 Ti⁴⁺取代得到 UiO-66(Zr/Ti)并保持原有的框架结构,证实了离子交换

构筑 Ti-MOFs 的可行性. 随后, Lau 等^[44]将合成好的 UiO-66(Zr)纳米颗粒暴露在 TiCl₄(THF)₂的 DMF 溶液中,浸泡 1、5、15 d 得到不同 Ti 占比的 UiO-66(Zr/Ti),表明浸泡时间对后合成 Ti-MOFs 的影响. 在 UiO-66(Zr)离子交换后合成构筑 Ti-MOFs 基础上, Musho 等^[45]采用密

度泛函理论探索了 UiO-66(M) (M=Zr, Ti, Hf) 不同金属比和配体取代基对带隙的影响. 计算结果表明, Ti^{4+} 可以完全取代 UiO-66 中的 Zr^{4+} , 使带隙降至 2.67 eV, 氨基功能化的配体使带隙进一步降低至 1.62 eV. 另外, 2019 年 Cramer 等^[46]向 UiO(Zr)-NDI 的金属节点掺入 Ti、Ce, 计算结果表明, 金属离子的掺入预计将显著降低带隙能量, 尤其是金属 Ce 的掺入. 因此, García 等^[47]尝试把多种金属掺入 UiO-66(Zr) 来调节光吸收区域. UiO-66(Zr) 与 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 金属交换得到 UiO-66(Zr/Ce), 进一步与 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 交换(Zr 和 Ce 金属占比均有所下降), 采用 PSM 构筑三金属 Ti-MOFs. Ti 的引入使带隙值再次减小(由 3.25 eV 降至 3.05 eV), 在可见光照射下, 甲醇作为牺牲剂, UiO-66-(Zr/Ce/Ti) 光催化水解裂解活性高出 UiO-66(Zr) 的 7 倍. 该结果表明, 多金属 MOFs 有利于产生有效的电荷分离和较低的电荷重组, 对于可见光吸收区域调节具有极大的潜力.

而 UiO 系列衍生物同样可作为后合成 Ti-MOFs 的母体框架. Cohen 等^[48]和 Iglesias 等^[49]相继报道了采用混合配体合成 MOFs 母体, 进一步引入 Ti^{4+} 调控 MOFs 的化学性质. 其中, Cohen 等报道了 1(Zr/Ti) 和 UiO-66(Zr/Ti)- NH_2 (图 2), 紫外光电子能谱检测结果表明, 1(Zr/Ti) 含有两个不同的价带, UiO-66(Zr/Ti)- NH_2 中仅拥有一个价带, 以致 1(Zr/Ti) 中有两个导带(-0.84 和 -1.62 eV), 而 UiO-66(Zr/Ti)- NH_2 中仅有一个(-0.79 eV). 少量双氨基混合配体的引入增加了新的能级并改善了对可见光的吸收能力, 促进电荷转移, 进而提高 MOFs 光催化 CO_2 还原为 HCOOH 的能力. 而 Ti^{4+} 的交换使 MOFs 在没有外源光敏剂条件下具有光催化活性.

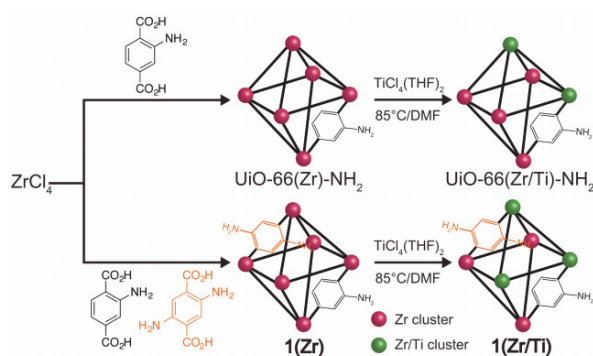


图2 通过 PSE 合成混合配体 MOF1(Zr), 以得到混合金属 MOFs 1(Zr/Ti), UiO-66(Zr/Ti)- NH_2

Figure 2 Synthesis of mixed-ligand MOF 1(Zr) via PSE to obtain mixed-metal MOFs 1(Zr/Ti), UiO-66(Zr/Ti)- NH_2 . Reproduced with permission from ref. [48]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry

2018 年 Truhlar 等^[50]提出 UiO-66(Ce) 具有空的 4f 轨道, 有利于配体到金属的电荷转移, 是一种潜在的高效光催化剂. 此外, 理论计算表明控制金属位点的组成可导致带隙的改变. 在此基础上, Long 等^[51]合成了 UiO-66(Ce) 纳米颗粒与 TiCp_2Cl_2 进行离子交换. Ti^{4+} 的

掺入极大丰富了 Ce-MOFs 的氧空位, 促进 $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}_2^-$ 和还原性电子的生成, 提高了配体与金属之间的电荷分离效率和光催化活性. Zaleska-Medynska 等^[52]进一步系统研究了 UiO-66、67(Ce)、UiO-66-X(Ce) (X=Br, NH_2 , NO_2)、UiO-66-X(Ce) (X=Br, NH_2 , NO_2 , N) 以及被 TiO_2 修饰, 与 Ti^{4+} 交换后对光催化性能的影响. 两种价态可变的 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 金属促进光催化材料表面 Lewis 酸位点的生成, 且 TiO_2 在 MOFs 表面形成的纳米花状金红石外壳, 具有极高的比表面积和孔隙率, 这些特点与 MOFs 电子偶合共同促进光催化活性的提升.

2018 年, Long 等^[53]提出通过 PSM 把 Ti 掺入含卟啉配体的 Zr-MOF 化合物 PCN-224 中. 所合成的 PCN-224(Zr/Ti) 对有机染料展现出优异的可见光催化降解能力[对亚甲基蓝(MB)的降解能力 > 80%]. 基于卟啉结构强的光响应及高的活性氧产量, Jiang 等^[54]将 PCN-224(Zr/Ti) 纳米颗粒用于抗菌(图 3). 在体外抗菌活性实验中, PCN-224(Zr/Ti) 纳米颗粒对革兰氏阳/阴性菌和相应的耐药菌皆具有高达 96.0% 以上的灭活性. 将 PCN-224(Zr/Ti) 纳米颗粒负载到纳米纤维上作伤口敷料, 活体小鼠实验中发现 7 d 后大部分小鼠伤口恢复. 金属 Ti^{4+} 的掺入, 致使电子转移方式发生改变, 光电子促进活性氧特别是超氧阴离子自由基的生成, 改善了以往严重依赖于光敏剂和抗菌剂的做法. PCN-224(Zr/Ti) 高效的光动力疗法抗菌效果, 避免药物长期使用产生的耐药性问题, 是一种理想抗菌药物的候选者.

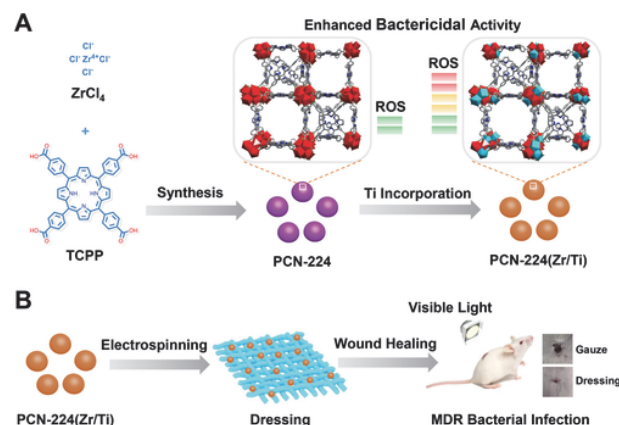


图3 生物相容性的 PCN-224(Zr/Ti) 敷料作为光驱抗菌剂用于治疗细菌感染, 由于 Ti 掺入诱导 ROS 生成增加, PCN-224(Zr/Ti) 杀菌活性增强

Figure 3 Enhanced bactericidal activity of PCN-224(Zr/Ti) due to the increased ROS generation induced by Ti incorporation when biocompatible PCN-224(Zr/Ti)-based dressing was applied as a light driven antibacterial agent for curing bacterial infection. Reproduced with permission from ref. [53]. Copyright 2020 Wiley

上述同价态离子交换均是采用 Ti 盐溶液浸泡 MOFs 前体的方法. 除此之外, Long 等^[55]和 Long 等^[56]采用微波辅助的方法, 成功地将 Ti^{4+} 引入 UiO-66 和 UiO-67. 其中, Long 等^[55]在合成 UiO-66(Zr/Ti) 时发现, 120 °C 条件

下, 反应 4 h 后 UiO-66(Zr/Ti) 中 Ti 占比超过 50%, 与之前所采用的溶液浸泡法相比, 不仅合成效率高, 结晶度好, 光催化活性明显优于常见的 TiO_2 、 ZrO_2 、MIL-125(Ti)、CAU-1 和 MIL-53(Fe), 而且在水和甲酸中也具有较好的稳定性.

2.1.2 不同价态交换

2013 年 Dinca 等^[57]尝试以三价钛离子交换低价态的金属离子构筑 Ti-MOFs. 以基于 Zn^{2+} 的 MOF-5 为母体材料, 将 MOF-5 浸泡在 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 的 DMF 溶液中, 合成了含 Ti^{3+} 的 MOF-5(Zn/Ti). 尽管 Ti 占比仅有 2%, 然而这是不同价态离子交换构筑 Ti-MOFs 的大胆尝试. 2016 年周宏才课题组^[58]发展了一种更加普适的方法即高价交换和氧化法. 先用较低价态 Ti^{3+} 离子交换其它金属离子, 再将其温和氧化为 Ti^{4+} . 基于此方法, 合成了一系列光活性的 Ti-MOFs(图 4). 利用含三价金属离子的 MIL-100(Sc)和 PCN-333(Sc)合成出较高钛含量的 MIL-100(Sc)-Ti (52.0%)和 PCN-333(Sc)-Ti (85.9%). 除了同价态交换, 利用含二价金属离子的 MOF-74(Zn)和 MOF-74(Mg)皆可以实现较高比例的钛离子交换, 尤其是得到的 MOF-74(Zn)-Ti, Ti 的占比高达 94.7%.

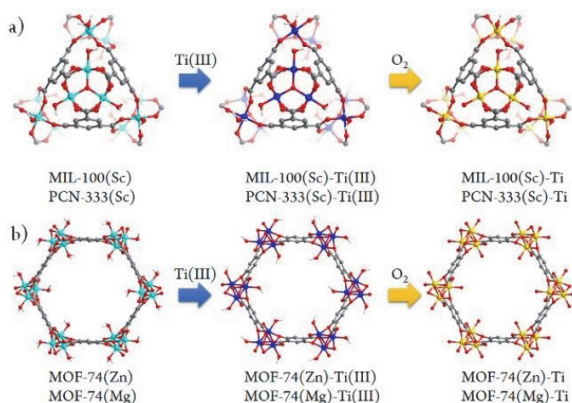


图 4 从模板 MOFs 设计 Ti-MOFs 逐步 HVMO 程序示意图

(a) MIL-100(Sc)和 PCN-333(Sc)与 Ti(III) 金属交换, 然后在空气中金属节点氧化[PCN-333(Sc)和 MIL-100(Sc)具有相同拓扑但结构不同]; (b) MOF-74(Zn)和 MOF-74(Mg)的过程类似

Figure 4 Schematic illustration of the stepwise HVMO procedure for the design of Ti-MOFs from the template MOFs

(a) MIL-100(Sc) and PCN-333(Sc) metal metathesis with Ti(III) , followed by metal node oxidation in the air [PCN-333(Sc) and MIL-100(Sc) have same topology but different structures]; (b) similar process for MOF-74(Zn) and MOF-74(Mg). Reproduced with permission from ref. [58]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry

2.2 离子插入

离子插入是利用 MOFs 中裸露的键合位点与金属离子结合引入新的金属离子. 2016 年 Farha 等^[59]采用该方法将活性 Ti^{4+} 插入 NU-1200 的 Zr_6 簇节点. Ti^{4+} 对 Zr_6 节点的修饰, 证明了 8 连接的不饱和 Zr_6 节点表面 -OH/ H_2O 的不稳定性. 2017 年该课题组^[60]成功地把 Ti-oxo 簇插入到 NU-1000 金属节点之间, 每一个 Zr_6 簇插入了 2.8 ± 0.3 个金属 Ti. Ti-oxo 簇插入在两金属节点之间作为活性

位点引发材料对丙烷氧化脱氢的优异催化活性. 最近, 该课题组^[61]还发现 Ti^{4+} 插入 NU-1000 金属节点时配体迁移现象的发生(图 5), 并且适用于其它 csq 拓扑的 Zr-MOF (NU-1008). Ti^{4+} 的插入使得 NU-1012 光致发光强度大大降低, 配体向金属电荷转移效率提高, 抑制电子-空穴对重组, 促进活性氧生成. 基于此, 他们使用模板诱导生长的方法将 NU-1000 负载到织物(CT)上后掺入 Ti^{4+} , NU-1012/CT 在可见光下, 对病毒及革兰氏细菌具有较强的杀灭性能. 以上结果表明, 相比于具有完整 12 连接的 UiO-MOFs, 低配体连接的 UiO-MOFs (6, 8, 10 连接等)为钛离子插入构筑 Ti-MOFs 提供了理想的平台^[62].

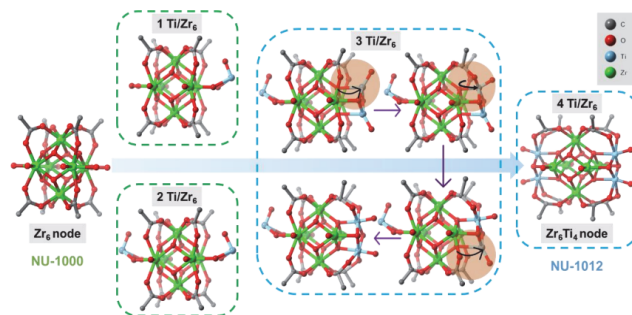


图 5 不同 Ti 负载条件下 Zr_6 节点上的转换路线
注意, 当负载 3Ti/ Zr_6 时, 所提出的结构可能同时存在

Figure 5 Proposed transformation route on Zr_6 node with different Ti loading

Noted, when the loading is 3Ti/ Zr_6 , all proposed structures might exist at the same time. Reproduced with permission from ref. [61]. Copyright 2022 American Chemical Society

2015 年 Farha 等^[63]将 Ti^{4+} 插入 UiO-66(Zr) 中, 以环己烯氧化为模型反应研究催化活性、选择性及钛离子配位环境之间的关系(图 6). 尽管 Ti^{4+} 均由氧基配体支撑, 然而钛离子插入位置和配位构型的差异导致催化活性和选择性差别很大. 观察到催化活性顺序为 $\text{Ti-UiO-66} \gg \text{UiO-66-Cat-Ti} > \text{UiO-66-Tiex}$, 即四面体的 Ti^{4+} 比八面体的 Ti^{4+} 有更高的催化活性, 这一结果表明, 在构筑 MOFs 基催化剂时考虑催化活性支撑位点的重要性.

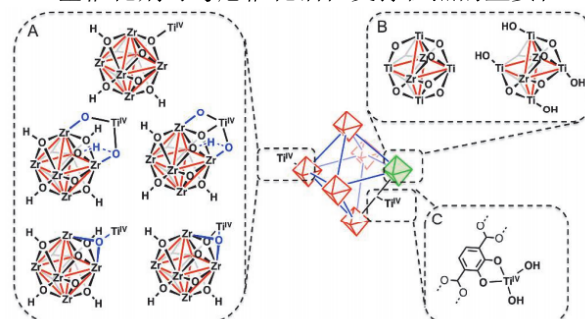


图 6 UiO-66 中支撑在节点(A), 节点(B)和支柱(C)上的 Ti^{IV} 离子结构 (这些离子周围的配体是不清楚的, 因此被省略)

Figure 6 Proposed structures for Ti^{IV} ions supported on the nodes (A), as the nodes (B), and on the struts (C) of UiO-66 (the ligands surrounding these ions are unidentified and thus are omitted)

Reproduced with permission from ref. [63]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry

2018 年 Zhao 等^[64]利用 UiO-67(Hf)-NS 二维(2D)纳米层作为母体,以 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 为 Ti 源进行离子插入得到 UiO-67(Hf)-NS-Ti 来研究材料的维度对催化性能的影响.与 2D UiO-67(Hf)-NS 和块体 3D UiO-67(Hf)框架相比,UiO-67(Hf)-NS-Ti 的光催化析氢性能显著增强,析氢效率达到 $393 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,可与 Ti-MOFs [$\text{Co}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, $\text{Pt/MIL-125}(\text{Ti})$, MIL-167 等]相媲美.2D 与 3D-MOFs 相比,氧化还原位点与光催化剂之间更接近,促进光诱导电子转移,提升了析 H_2 效率,而且证明了基于 3D 到 2D MOFs 降维策略提高催化活性的可行性.

2.3 离子交换和插入

除了以上报道的离子交换和离子插入途径构筑 Ti-MOFs,离子交换和离子插入也可以在同一 MOFs 进行后合成,构筑 Ti-MOFs. Wang 等^[65]以原位自组装的策略制备了多级孔 H-UiO-66(Zr),然后依次离子交换和插入 Ti(不同钛源)/H-UiO-66(Zr/Ti) (物质的量之比为 0.2 : 1),把 Ti^{4+} 固定在金属节点和 OH 位点上(图 7).离子交换得到的 H-UiO-66(Zr/Ti)存在的介孔缺陷和点缺陷(配体空位和 M-OH),为进一步离子插入提供了条件.采用钛功能化的 Ti-MOFs 作为异相催化乙酸苯酯(PA)和碳酸二甲酯进行酯交换合成碳酸二苯酯,其中,20% $\text{TiO}(\text{acac})_2\text{-H-UiO-66}(\text{Zr/Ti})$ (81.32%)与 H-UiO-66(Zr/Ti) (51.24%)相比催化 PA 的转化率高出 30% 以上, H-UiO-66(Zr)仅有 42.19%,这主要是四配位的 Ti^{4+} 比八配位的 Ti^{4+} 具有更高的催化活性,且介孔的存在改善了以往 MOFs 催化剂扩散阻力大以及催化活性位点利用率不足的缺陷.

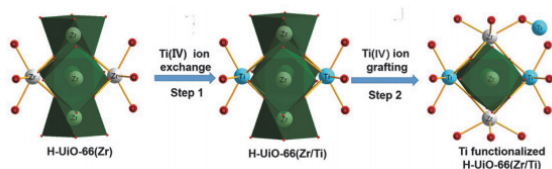


图 7 Ti 功能化的 H-UiO-66(Zr/Ti)制备示意图

Figure 7 Schematic representation for the preparation of Ti functionalized H-UiO-66(Zr/Ti)
Reproduced with permission from ref. [65]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry

2.4 配体修饰

2005 年 Lin 等^[66]以含联萘酚结构的手性配体合成的手性 MOF 为母体,利用手性配体上的双羟基与 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 反应,得到复合型 Lewis 酸催化剂.由于临近的两配体之间的强氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用,仅有 1/3 的配体有钛离子修饰.尽管如此,通过在有机配体创建均匀的活性位点,该材料在催化芳香醛转化为手性仲醇反应中表现出较高的活性和对映选择性.类似的,2010 年该课题组^[67]利用配体上的手性二羟基接枝合成了 8 种结构类似、孔道大小不同的介孔手性 MOFs. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 功能

化后得到手性 Lewis 酸催化剂,催化诱导二乙基锌、乙基(苯基炔基)锌与芳香醛反应转化为手性仲醇.另外,发现对映体选择性还严重依赖开放孔道的大小.

除上述 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 修饰配体后合成手性 Ti-MOFs 外,2012 年 Kim 等^[68]以(三乙醇胺酸根)异丙醇钛(IV)和四苄基钛为钛源,对改性的 IRMOF-16[由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1,4-二(4-羧基-2-羟基苯)苯合成]进行配体修饰.显然较大分子四苄基钛在 MOFs 内部的扩散是缓慢的,充分修饰 MOFs 内部较困难.转而他们选用较小分子体积的 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 修饰 IRMOF-3,进一步碳热还原得到金属氧化物纳米颗粒,用于催化二苯并噻吩(DBT)氧化^[69]和木质纤维素生物质转化^[70].此外,不同钛源配体修饰构筑的 Ti-MOFs 可直接用于环己烯催化转化^[71]、 H_2 吸附^[72]、醛及酮氢硼化^[73]等.

2.5 配体修饰和离子交换

2020 年 Bravo-Sanabria 等^[74]选择孔隙较大的 UiO-67 型为母体,经配体修饰和离子交换得到 UiO-67-bpydc $\cdot \text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Ti}$ 复合材料(图 8). MoO_2Cl_2 的引入造成比表面积有所下降, Ti^{4+} 与 Zr^{4+} 交换后 MoO_2Cl_2 的络合量有所下降,这种变化可能是六配位的 Ti^{4+} 强制交换八配位的 Zr^{4+} 所造成的结构缺陷^[63].另外, Ti^{4+} 的引入改变了原有 MOFs 的光学性质, MoO_2Cl_2 可作为氧化活性中心,因此, UiO-67-bpydc $\cdot \text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Ti}$ 具有潜在的光催化氧化烯烃的能力.

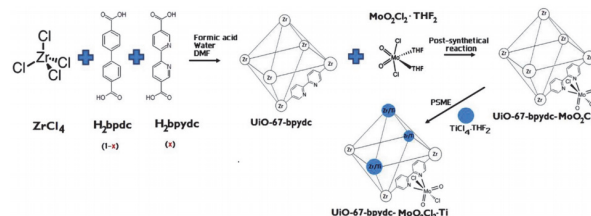


图 8 UiO-67-bpydc-MoO₂Cl₂-Ti 合成过程示意图

Figure 8 Schematic procedure representation of UiO-67-bpydc-MoO₂Cl₂-Ti synthesis

Reproduced with permission from ref. [74]. Copyright 2020 Elsevier

3 后合成法(PSM)构筑 Ti-MOFs 的性能研究

3.1 光催化

3.1.1 光催化 CO₂ 转化

在沸石中构建异金属组件,被认为是一种增强光催化活性的有效方法,这对于 PSM 构筑 Ti-MOFs 也同样可行.其中,通过离子交换所构建的 UiO-66-NH₂(Zr/Ti) 在可见光照射下,三乙醇胺既作为电子供体,又作为氢供体,光催化为 CO_2 还原为 HCOO^- ^[75]. Ti^{4+} 的掺入, CO_2 吸附量提升,而且形成 $\text{Zr}^{4+}\text{-O-Ti}^{4+}$ 的桥接结构能够显著改善电子的传递速率.其实,光催化活性的提升主要是电子跃迁方式的改变,从原来的 L-L 迁移转为 L-M 迁移,带隙变窄^[76].2020 年 Ma 等^[77]选择含有卟啉结构的

Zr-MOF-525, 进一步金属取代后得到 Ti/Zr 离子个数比为 9 : 1 的双金属 Ti/Zr-MOF-525, 不需要牺牲剂即可高效地将 CO_2 还原为 CH_4 . 通过电子顺磁共振和同位素标记 $^{13}\text{CO}_2$, 提出了 Ti/Zr-MOF-525 催化 CO_2 和 H_2O 转化为 CO 和 CH_4 的初步机制(图 9).

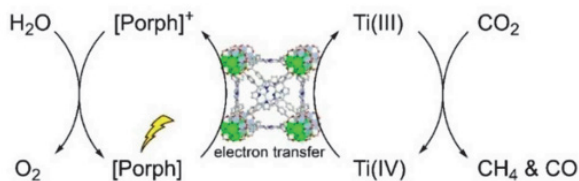


图 9 基于对该过程产生 Ti(III)和 O_2 的观察, 可见光激发 Ti/Zr-MOF-525 电子转移和 CO_2 光还原过程机理

Figure 9 Proposed mechanism of electron transfer and CO_2 photoreduction processes within Ti/Zr-MOF-525 excited by visible-light illumination based on the observation of Ti(III) and O_2 generated in the process. Reproduced with permission from ref. [77]. Copyright 2020 Wiley.

3.1.2 光催化制 H_2

相比于传统的电催化制 H_2 , 光催化分解 H_2O 制 H_2 由于具有清洁、能耗低的特点, 受到广泛的关注. 另外, 近年来 Mxene(二维过渡金属碳化物/氮化物)因具有优异的导电性能、电荷迁移率及丰富的表面活性位点, 被认为是一种新型的光催化共催化剂. 最近, Ma 等^[78]采用一种新颖独特的羧基辅助配位法, 成功构建了 UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr}/\text{Ti})$ /羧基功能化的 Mxene (UZT/CFMX) 复合材料(图 10). 在光照射下, 电子激发从价带(VB)迁移至导带(CB), 进一步迁移至 MX 表面参与 H_2O 还原为 H_2 的反应. 其中, UZT/CFMX-15% 光催化 H_2O 活性最高($2187 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), 是纯 UZT 的 20 倍. 为探索 UZT/CFMX 实际应用价值, 他们选用黄海水进行制 H_2 , 产出速率达到 $1929 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 与去离子水几乎相同. UZT/CFMX 的构建过程中, UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr}/\text{Ti})$ 与 MX 之间巧妙构建强相互作用是关键一环, 作为桥梁增加了电子-空穴对的迁移分离途径.

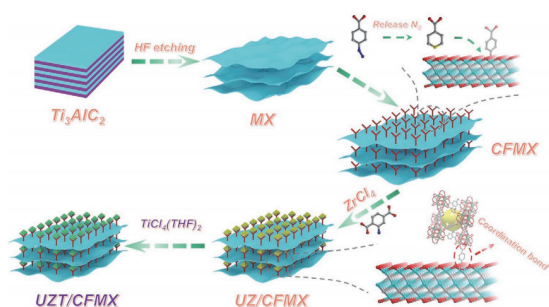


图 10 构建 UZT/CFMX 异质结构示意图

Figure 10 Schematic illustration for constructing UZT/CFMX heterostructure. Reproduced with permission from ref. [82]. Copyright 2022 Wiley.

3.1.3 光催化有机染料降解

Liu 等^[79]通过离子交换合成了不同物质的量比的

UiO-66($n\text{Ti}$) (n 为 Ti 离子与 Zr 离子的物质的量之比). 随着 Ti 含量的增加, UiO-66 的结晶度下降, 由于可见光区的光学性质依赖于 MOFs 结构缺陷数量, 因此在可见光区的吸收强度最高, 催化 MB 降解效率达到 87.1%. Ti-MOFs 光活性在一定程度上依赖于结构的缺陷, 结晶度再生, 会导致 MOFs 光活性下降. 而 Carboni 等^[80]则巧妙地选择 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(5,5'\text{-dcbpy})$ 配合物与 4,4'-二羧基联苯(BPDC)作为混合配体合成了 UiO-67-Ru, 进一步与 Ti^{4+} 交换得到 UiO-67-Ru-TiXX (XX 为 Ti 离子与 Zr 离子的物质的量之比). 该 MOFs 能够在水中有效地去除有机污染物, Ru 配合物与催化活性中心协同作用, 使其在可见光下对污染物有较好的降解效果.

3.1.4 光催化金属离子还原

2019 年 Yao 等^[81]以不同的金属前体 ZrCl_4 和 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 制备不同缺陷程度的 UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr})$. 由于 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中存在结晶 H_2O , 配体只能够部分取代配位水和羟基, 相比 ZrCl_4 更容易生成高缺陷程度的 UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr})$. ZrCl_4 和 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 分别合成的 UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr})$ 与 Ti^{4+} 交换后得到 U-Cl-Ti 和 U-OCi-Ti. 金属 Ti 与缺陷位点协同作用, 有利于金属离子的快速吸附, 配体上的氨基对 Cr(VI) 吸附也是有利的. 此外, 高配位缺陷的 U-OCi-Ti 有利于光生电子的存在, 表现出更为优异的 Cr(VI) 吸附能力和光催化还原能力.

最近, Wang 等^[82]为构建高配位缺陷的 MOFs 则从配体的角度入手, UiO-66- $\text{NH}_2(\text{Zr})$ 中一些配体被苯甲酸(ATA)替换, 制备了不同 ATA 比例的 Zr-MOF-X, 进一步与 Ti^{4+} 离子交换(图 11). ATA 作为混配体的掺入, 形成更为开放的孔道和金属位点, Zr/Ti-MOF-25 可见光催化还原 U^{6+} 过程中, UO_2^{2+} 离子快速进入框架内部并与配体配位, 光催化还原和配位的协同效应有利于 MOFs 对 U^{6+} 吸附能力的提升. 而且配体 ATA 的掺入也改变了金属节点的配位环境, 从而改变相应的电子性质, d 轨道能量降低. 交换后金属 Ti 作为中介, 促进电子的转移^[83]. 显著提高缺陷 MOFs 对 U 的吸附能力和催化还原选择性. 考虑到海水中细菌的存在, 在模拟阳光照射下, Zr/Ti-MOF-25 表现出良好的海洋细菌抑制作用. 因此, Zr/Ti-MOF-25 可作为天然海水中 U 提取的候选材料, 实现 MOFs 材料的实际应用.

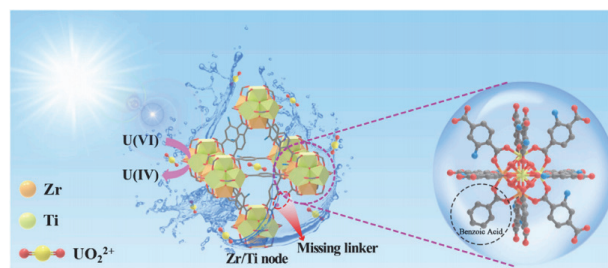


图 11 U(VI)在缺陷 Zr-MOFs 上的光催化还原示意图

Figure 11 Schematic diagram of photocatalytic reduction of U(VI) over defect-engineered Zr-MOFs. Reproduced with permission from ref. [78]. Copyright 2022 Elsevier.

3.1.5 光催化尿素降解

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为一种潜在的水体生态系统杀手, 分解产物对动物和海洋生物生存造成严重的威胁. 2020 年 Ghaedi 等^[84]制备了一种新型的三元可分离可见光催化剂 $\text{BiOI}/\text{BiFeO}_3/\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})\text{-MOF}$. 通过条件优化, 催化剂、流量、pH、时间及浓度依次为 $0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 7, 136 min 和 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对尿素氧化消除率达到 84%. BiOI 和 BiFeO_3 高度分散在 MOFs 表面, 为光诱导电子-空穴快速转移提供途径. 为实现尿素更高效降解, 该课题组采用中心复合材料的办法, 设计了 $\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})\text{-Nfs-Fe}_3\text{O}_4@\text{WO}_3$ ^[85]. 核-壳状 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{WO}_3$ 的设计提高了光催化活性, 这对有效电子和能量转移及载流子分离至关重要. 此外, $\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})$ 纳米片作为高比表面积载体和电子供体也起到了重要作用. 在最佳条件下, 光催化尿素降解高达 90% 以上.

3.2 气体分离

2015 年 Smith 等^[86]以 PIM-1 聚合物负载 $\text{Ti}_x\text{UiO}-66$ (x 为离子交换天数) 纳米颗粒的方法, 使得复合膜对 CO_2/N_2 选择性能大大提升. Ti^{4+} 的交换, 缩小了框架的孔隙, 尺寸/电荷比减小, 这对 CO_2 的吸附是有利的. 其中, PIM-1 $\text{Ti}_5\text{UiO}-66$ 对 CO_2 渗透性急剧增加, 与原始的 PIM-1 (13500 Barrer) 膜和 $\text{UiO}-66$ (5340 Barrer) 混合基质膜相比分别高出 274% 和 153%, 选择性超过了 CO_2/N_2 Robeson 上限. 后续研究发现, 负载颗粒与聚合物之间的相互作用强烈影响着材料的老化和力学性能^[87].

与之不同的是, Keskin 等^[88]选择 IR-MOFs 和 ZnO-MOFs 各两个与不同的金属 (Cd , Co , Cr , Cu , Mn , Ni , Ti , 和 V) 交换, 通过模拟研究了 32 个 M-MOFs 的 CO_2/H_2 和 CO_2/CH_4 分离性能. 从原子模拟获得的分子水平表明, 交换 Cr 、 V 、 Ni 或 Ti 金属的 MOFs 有更高的 CO_2 吸附能力. 而实验情况下, 部分金属阳离子交换可能会影响原有的晶格结构和孔隙度, 阻碍 M-MOFs 气体吸附分离的潜力. 对筛选出优异的 CO_2/H_2 和 CO_2/CH_4 分离材料具有一定的指导意义.

3.3 金属离子富集

基于 MOFs 膜对不同价态金属离子的渗透选择性, PSM 构筑的 Ti-MOFs 也可以用于金属离子的选择性富集. 2020 年 Xu 等^[89]在真空条件下采用常见的溶剂热金属交换法, TiCl_3 与 $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ 纳米颗粒中的 Zr^{4+} 交换合成了 $\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})\text{-NH}_2$. 交换后的纳米颗粒 Zr/Ti 比 $9:4$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比 $6:5$. 随后将 $\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})\text{-NH}_2$ 纳米颗粒嵌入纳米薄膜复合材料 (TFN) (图 12), Ti^{3+} 离子的掺入, 使得 TFN-(Zr/Ti) 复合膜具有较高的一价阳离子通量和二价阳离子选择性. 性能最好的纳米薄膜复合材料, $\text{P}_{\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}}$ 和 $\text{P}_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$ 的选择性为 13.44 和 11.38, 分别是商业化 CSO 膜的 3.8 倍和 5.1 倍. 这对于在从海水中分离 Na^+ 和 Li^+ 具有极大的潜能.

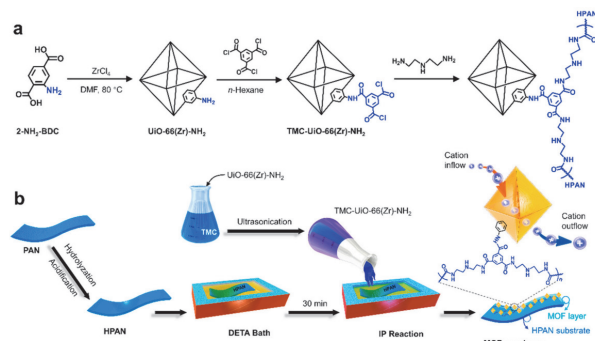


图 12 (a) 合成 $\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$ 和均苯三甲酰氯 (TMC) 功能化 $\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$ 纳米颗粒的反应步骤和 (b) 以金属有机框架 (MOFs) 和 TMC ($\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$) 为例, 通过共价键制备 TFN 膜示意图

Figure 12 (a) Reaction sequence for the synthesis of $\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$ and trimesoyl chloride (TMC)-functionalized $\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$ nanoparticles and (b) schematic diagram for the fabrication of TFN membranes via the covalent bonding between metal organic frameworks (MOFs) using TMC ($\text{UiO}-66(\text{Zr})\text{-NH}_2$ as an example of MOF)

Reproduced with permission from ref. [89]. Copyright 2020 Elsevier

3.4 氧化脱硫

Sun 等^[90]通过金属 Ti 后合成离子交换 $\text{UiO}-66$ 中的 Zr^{4+} , 探究 $\text{Ti-UiO}-66\text{-H}$ 和 $\text{Ti-UiO}-66\text{-D}$ (H : 高结晶度; D : 晶体缺陷) 对 DBT 的催化氧化脱硫性能. Ti^{4+} 与 Zr^{4+} 部分交换后, 在金属 Ti 周围形成配位不饱和位点, $\text{UiO}-66\text{-H}$ 催化 DBT 氧化为 DBTO_2 产率由 5.6% 提升至 66.3%. 而 Ti^{4+} 与 $\text{UiO}-66\text{-D}$ 部分金属 (5.1%) 交换后, 氧化 DBT 产率由 50.7% 提升至 91.7%. 另外, Ti^{4+} 与 Zr^{4+} 交换, $\text{UiO}-66$ 的表面积和孔隙体积均有所增大, 对于分子较大的 DBT 氧化脱硫也是有益的. 而 Piscopo 等^[91]则考虑到 MOFs 基催化剂强烈的催化位点依赖效应, 结合 $\text{UiO}-66$ 金属节点易被修饰的特点^[92], 采用离子插入将金属 Ti 掺入 $\text{UiO}-66\text{-H}$. 选择以硫代苯甲醚作为硫化物进行连续催化实验, 表现出实现生产无硫燃料的可能性, 避免了 $\text{Ti-UiO}-66\text{-D}$ 长期使用不稳定因素的存在.

3.5 Lewis 酸催化

García 等^[93]从金属和有机配体两方面入手改变金属位点的化学环境, 提升母体材料 Lewis 酸催化活性. 首先, 通过离子交换向 $\text{UiO}-66(\text{Zr})$ 中引入 Ti^{4+} , 改变母体 MOFs 在有氧条件下催化环烯烃氧化的非活性, 进而在有机配体位置引入吸电子基团 (NO_2), 诱导金属位点电荷密度降低, 进一步提升 $\text{UiO}-66(\text{Zr}/\text{Ti})$ 的催化活性. Truhlar 等^[94]通过离子 (Ti^{4+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Pd^{2+} 等) 插入 NU-1000, 构筑一系列高度分散的过渡金属单原子催化剂. 应用密度泛函理论, 筛选出潜在的可提高 1-丁烯生产选择性的 Lewis 酸催化剂. 计算表明, $\text{M}^{n+}\text{-NU-1000}$ ($\text{M}^{n+}=\text{Cr}^{2+}$, Ni^{2+} , Pd^{2+}) 是乙烯二聚最佳的催化剂, 其中 $\text{Cr}^{2+}\text{-NU-1000}$ 对丁烯生成的选择性最高.

3.6 抗生素和有机物吸附

目前, 由于抗生素的过度使用, 在水环境中可检测

到抗生素含量达到 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的量级, 这可能会对环境和人体健康造成一定的危害. Zhou 等^[95]通过 Ti-Zr 离子交换调节 UiO-66(Zr) 对头孢哌酮吸附性能, 随着离子交换程度的增加, UiO-66(Zr) 结构缺陷增加, 吸附活性位点增加, 而金属络合和静电吸附是驱动双金属高效吸附头孢哌酮的驱动力. Deng 等^[96]把 Zr-MOF 接枝到聚多巴胺(PDA)包覆的磁性 Fe_3O_4 微球上, 进一步用 Ti^{4+} 取代 Zr^{4+} , 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Zr-Ti-MOFs}$, 以提高内源性磷酸肽的富集效率. 该复合材料中较大的表面积和独特的微孔结构有助于磷酸肽的捕获, 同时排除了复杂生物样品中其他尺寸的蛋白, Fe_3O_4 的磁性则赋予了复合材料外部磁场响应, 简化了分离过程. 另外, 相比于单金属类似的材料, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Zr-Ti-MOFs}$ 能够检测出更多的磷酸肽(单磷酸肽和双磷酸肽), 并且具有更好的选择性和灵敏度, 被成功应用于人类唾液中原性磷酸肽的提取.

4 总结与展望

经过十余年的发展, PSM 在 Ti-MOFs 研究领域日益受到重视, 极大地促进了多功能 Ti-MOFs 的合成及其性能拓展. 本综述中, 我们总结了 PSM 在构筑 Ti-MOFs 领域研究进展, 通过实例总结该方法的优点:

(1) 离子交换: 以已知结构的 MOFs 为母体通过 Ti 离子交换合成 Ti-MOFs, 减少/避免了副反应的发生; Ti 离子的引入, 使原有的电子结构发生变化, 形成双/多金属 MOFs, 在光催化过程中电子转移途径和光吸收区域发生改变, 光催化活性大大提高. 此外, 在气体分离、氧化脱硫及离子富集等方面也均有优异的表现.

(2) 离子插入: 利用金属节点上的羟基/ H_2O 等潜在的配位点, 在原金属节点外形成 $\text{M}^{n+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 桥接结构, 增加金属活性位点. 与离子交换相比, Ti 离子所处的化学环境更为裸露, 增大了化学反应接触概率, 相应具有更高的催化活性.

(3) 配体修饰: 在有机配体位置引入钛离子, 既保持原有的框架结构, 而且可以创建均匀的钛离子位点, 为进一步精准调控 MOFs 的化学性质具有重要意义.

尽管 PSM 在 Ti-MOFs 的合成及其性能研究取得了不错的进展, 在以下几个方面还存在极大的探索空间:

(1) PSM 构筑 Ti-MOFs 主要集中在有限的几种 MOF 结构, 比如 UiO 系列等, 其它高价态 MOFs 通过 PSM 构筑 Ti-MOFs 有待探索; (2) Ti^{3+} 与低价态交换后进一步温和氧化为高价态的离子交换氧化法, 在构筑 Ti-MOFs 方面展示了极大的潜力, 可以有更多的研究拓展其普适性; (3) 结合当前备受关注的单原子催化剂, 离子插入构筑 Ti-MOFs 即是利用 MOF 作为载体负载钛单原子构筑的新型催化剂, 材料类型和性能研究还比较有限; (4) PSM 构筑 Ti-MOFs 作为光催化剂催化 CO_2 还原的产物多为 HCOOH 和 CH_4 , 如何通过结构设计调控生成多碳产物

也有待深入研究; (5) Ti-MOFs 以其优异的生物兼容性和光活性, 在杀菌和光动力等方面已崭露头角, 再结合其多孔性作为药物载体, 有望实现杀菌、化疗和光动力多效合一, 在生物医药领域取得更大的进展. 目前已报道的 MOF 结构有数万种, 而且还在逐年增加, 这为 PSM 构筑 Ti-MOFs 提供了巨大的母体材料库, 我们相信, PSM 在构筑新型 Ti-MOFs 方面将会获得更大的发展.

作者简介



齐学平, 中国科学院福建物质结构研究所无机化学专业在读硕士研究生, 师从王飞研究员. 目前主要研究方向为钛基金属有机框架材料的设计、合成及应用.



王飞, 中国科学院福建物质结构研究所研究员, 博士生导师. 2012 年入选“中科院青年创新促进会”会员. 2014 年获得卢嘉锡青年人才奖, 同年入选中国科学院福建物质结构研究所(海西研究院)“春苗”青年人才. 2019 年获福建省自然科学二等奖(排名第二). 从事金属有机框架材料研究, 在钛基金属有机框架材料、手性金属有机框架材料、沸石型金属有机框架材料的设计合成及其在气体分离、催化/光电催化、手性识别拆分等领域取得系列进展, 已在 *Chem. Soc. Rev.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *ACS Materials Lett.*, *J. Mater. Chem. A* 及 *ACS Appl. Mater. Interfaces* 等期刊以第一和通讯作者发表论文 100 多篇.



张健, 中国科学院福建物质结构研究所研究员, 博士生导师. 现任中国科学院福建物质结构研究所副所长, 结构化学国家重点实验室副主任. 2014 年获国家杰出青年基金资助. 主要研究方向为团簇和多孔催化材料. 目前作为课题负责人

承担有国家杰出青年基金, 中国科学院“先导B”课题, 国家自然科学基金重点项目等多项研究课题. 已在系列国际知名期刊上发表论文 300 多篇, 论文被他人正面引用超过 2 万次, H 因子 82.

References

- [1] Li, X. F.; Yan, B. Y.; Huang, W. Q.; Fu, L. P.; Sun, X. H.; Lü, A. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 459 (in Chinese). (李旭飞, 闫保有, 黄维秋, 浮历沛, 孙宪航, 吕爱华, 化学学报, **2021**, 79, 459.)
- [2] Liu, X. L.; Xiao, Y.; Zhang, Z. Y.; You, Z. F.; Li, J. L.; Ma, D. X.; Li, B. Y. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 3462.
- [3] Yan, X.; Qu, H. M.; Chang, Y.; Duan, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 1183 (in Chinese). (闫续, 屈贺霖, 常烨, 段学欣, 化学学报, **2022**, 80, 1183.)
- [4] Deng, H. L.; Luo, X. S.; Li, Z. H.; Zhao, J. Y.; Huang, M. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 624 (in Chinese). (邓汉林, 罗贤生, 李志华, 赵江颖, 黄木华, 有机化学, **2021**, 41, 624.)
- [5] Mo, G. L.; Wang, Q.; Lu, W. Y.; Wang, C.; Li, P. *Chin. J. Chem.* **2022**, 41, 335.
- [6] Huang, H. L.; Sun, Y. X.; Jia, X. M.; Xue, W. J.; Geng, C. X.; Zhao, X.; Mei, D. H.; Zhong, C. L. *Chin. J. Chem.* **2022**, 39, 1538.
- [7] Dou, J.; Chen, Q. *Chin. J. Chem.* **2023**, 41, 695.
- [8] Qi, Y.; Ren, S. S.; Che, Y.; Yen, J. W.; Ning, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 613 (in Chinese). (齐野, 任双颂, 车颖, 叶俊伟, 宁桂玲, 化学学报, **2020**, 78, 613.)
- [9] Assi, H.; Mouchaham, G.; Steunou, N.; Devic, T.; Serre, C. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3431.
- [10] Li, L.; Wang, X. S.; Liu, T. F.; Ye, J. H. *Small Methods* **2020**, 4, 2000486.
- [11] Yan, Y.; Li, C. Q.; Wu, Y. H.; Gao, J. K.; Zhang, Q. C. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 15245.
- [12] Zhu, J. J.; Li, P. Z.; Guo, W. H.; Zhao, Y. L.; Zou, R. Q. *Coordin. Chem. Rev.* **2018**, 359, 80.
- [13] Serre, C.; Ferey, G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5370.
- [14] Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Ferry, G. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1451.
- [15] Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10857.
- [16] Gao, J. K.; Miao, J. W.; Li, P. Z.; Teng, W. Y.; Yang, L.; Zhao, Y. L.; Liu, B.; Zhang, Q. C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3786.
- [17] Yuan, S.; Liu, T. F.; Feng, D. W.; Tian, J.; Wang, K. C.; Qin, J. S.; Zhang, Q.; Chen, Y. P.; Bosch, M.; Zou, L. F.; Teat, S. J.; Dalgarno, S. J.; Zhou, H. C. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3926.
- [18] Wang, S. J.; Kitao, T.; Guillou, N.; Wahiduzzaman, M.; Martineau Corcos, C.; Nouar, F.; Tissot, A.; Binet, L.; Ramsahye, N.; Devautour-Vinot, S.; Kitagawa, S.; Seki, S.; Tsutsui, Y.; Briois, V.; Steunou, N.; Maurin, G.; Uemura, T.; Serre, C. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1660.
- [19] Keum, Y.; Park, S.; Chen, Y. P.; Park, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 14852.
- [20] Castells-Gil, J.; N, M. P.; Almora-Barrios, N.; da Silva, I.; Mateo, D.; Alberio, J.; Garcia, H.; Marti-Gastaldo, C. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 4313.
- [21] Li, C. Q.; Xu, H.; Gao, J. K.; Du, W. N.; Shangguan, L. Q.; Zhang, X.; Lin, R. B.; Wu, H.; Zhou, W.; Liu, X. F.; Yao, J. M.; Chen, B. L. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 11928.
- [22] Wang, S. J.; Reinsch, H.; Heymans, N.; Wahiduzzaman, M.; Martineau-Corcos, C.; De Weireld, G.; Maurin, G.; Serre, C. *Matter* **2020**, 2, 440.
- [23] Li, H. Z.; Pan, Y.; Li, Q. H.; Lin, Q. P.; Lin, D. Y.; Wang, F.; Xu, G.; Zhang, J. *J. Mater. Chem. A* **2023**, 11, 965.
- [24] Sun, Y. Y.; Gao, M. Y.; Sun, Y. X.; Lu, D. F.; Wang, F.; Zhang, J. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 13955.
- [25] Sun, Y. Y.; Lu, D. F.; Sun, Y. X.; Gao, M. Y.; Zheng, N.; Gu, C.; Wang, F.; Zhang, J. *ACS Mater. Lett.* **2020**, 3, 64.
- [26] Salcedo-Abraira, P.; Babaryk, A. A.; Montero-Lanzuela, E.; Contre-ras-Almendor, O. R.; Cabrero-Antonino, M.; Grape, E. S.; Willhammar, T.; Navalón, S.; Elkaim, E.; Garcia, H.; Horcjada, P. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2106627.
- [27] Yan, Y.; Li, C. Q.; Wu, Y. H.; Gao, J. K.; Zhang, Q. C. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 15245.
- [28] Zhang, L.; Fan, X.; Yi, X.; Lin, X.; Zhang, J. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 3150.
- [29] Mason, J. A.; Darago, L. E.; Lukens, W. W. Jr.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10096.
- [30] Nguyen, N. T.; Furukawa, H.; Gandara, F.; Trickett, C. A.; Jeong, H. M.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15394.
- [31] Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 6643.
- [32] Lan, G. X.; Ni, K. Y.; Veroneau, S. S.; Feng, X. Y.; Nash, G. T.; Luo, T. K.; Xu, Z. W.; Lin, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4204.
- [33] Bueken, B.; Vermoortele, F.; Vanpoucke, D. E.; Reinsch, H.; Tsou, C. C.; Valvekens, P.; De Baerdemaeker, T.; Ameloot, R.; Kirschhock, C. E.; Van Speybroeck, V.; Mayer, J. M.; De Vos, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 13912.
- [34] Smolders, S.; Willhammar, T.; Krajnc, A.; Sentosun, K.; Wharmby, M. T.; Lomachenko, K. A.; Bals, S.; Mali, G.; Roeffaers, M. B. J.; De Vos, D. E.; Bueken, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 9160.
- [35] Padial, N. M.; Castells-Gil, J.; Almora-Barrios, N.; Romero-Angel, M.; da Silva, I.; Barawi, M.; Garcia-Sanchez, A.; de la Pena O'Shea, V. A.; Marti-Gastaldo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13124.
- [36] Nguyen, H. L.; Gándara, F.; Furukawa, H.; Doan, T. L. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4330.
- [37] Nguyen, H. L.; Vu, T. T.; Le, D.; Doan, T. L. H.; Nguyen, V. Q.; Phan, N. T. S. *ACS Catal.* **2016**, 7, 338.
- [38] Chang, J. N.; Li, Q.; Yan, Y.; Shi, J. W.; Zhou, J.; Lu, M.; Zhang, M.; Ding, H. M.; Chen, Y. F.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202209289.
- [39] Zhou, J.; Li, J.; Kan, L.; Zhang, L.; Huang, Q.; Yan, Y.; Chen, Y. F.; Liu, J.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 4681.
- [40] Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 970.
- [41] Mi, L. W.; Hou, H. W.; Song, Z. Y.; Han, H. Y.; Xu, H.; Fan, Y. T.; Ng, S. W. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2553.
- [42] Xu, M. M.; Chen, Q.; Xie, L. H.; Li, J. R. *Coordin. Chem. Rev.* **2020**, 421, 213421.
- [43] Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18082.
- [44] Lau, C. H.; Babarao, R.; Hill, M. R. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3634.
- [45] Yasin, A. S.; Li, J. T.; Wu, N. Q.; Musho, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 12748.
- [46] Pratik, S. M.; Cramer, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 19778.
- [47] Melillo, A.; Cabrero-Antonino, M.; Navalón, S.; Alvaro, M.; Ferrer, B.; García, H. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 278, 119345.
- [48] Lee, Y.; Kim, S.; Kang, J. K.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5735.
- [49] Rasero-Almansa, A. M.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *RSC Adv.* **2016**, 6, 106790.
- [50] Wu, X. P.; Gagliardi, L.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7904.
- [51] Zhang, Y. J.; Chen, H. J.; Pan, Y.; Zeng, X. L.; Jiang, X. F.; Long, Z.; Hou, X. D. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13959.
- [52] Parnicka, P.; Lisowski, W.; Klimczuk, T.; Mikolajczyk, A.; Zaleska-Medynska, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 310, 121349.
- [53] He, J. H.; Zhang, Y. J.; He, J.; Zeng, X. L.; Hou, X. D.; Long, Z. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8610.
- [54] Chen, M.; Long, Z.; Dong, R. H.; Wang, L.; Zhang, J. J.; Li, S. X.; Zhao, X. H.; Hou, X. D.; Shao, H. W.; Jiang, X. Y. *Small* **2020**, 16, 1906240.
- [55] Tu, J. P.; Zeng, X. L.; Xu, F. J.; Wu, X.; Tian, Y. F.; Hou, X. D.; Long, Z. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3361.
- [56] Zhou, Y.; Liu, J. J.; Long, J. L. *J. Solid State Chem.* **2021**, 303, 122510.
- [57] Brozek, C. K.; Dinca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12886.
- [58] Zou, L. F.; Feng, D. W.; Liu, T. F.; Chen, Y. P.; Yuan, S.; Wang, K. C.; Wang, X.; Fordham, S.; Zhou, H. C. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1063.
- [59] Liu, T. F.; Vermeulen, N. A.; Howarth, A. J.; Li, P.; Sarjeant, A. A.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4349.
- [60] Li, Z. Y.; Peters, A. W.; Platero-Prats, A. E.; Liu, J.; Kung, C. W.; Noh, H.; DeStefano, M. R.; Schweitzer, N. M.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15251.
- [61] Wang, X. J.; Ma, K. K.; Goh, T.; Mian, M. R.; Xie, H. M.; Mao, H.; Duan, J.; Kirlikovali, K. O.; Stone, A.; Ray, D.; Wasielewski, M. R.; Gagliardi, L.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 12192.
- [62] Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colon, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9449.

- [63] Nguyen, H. G. T.; Mao, L.; Peters, A. W.; Audu, C. O.; Brown, Z. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4444.
- [64] Wang, J.; Zhang, J.; Peh, S. B.; Zhai, L. Z.; Ying, Y. P.; Liu, G. L.; Cheng, Y. D.; Zhao, D. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *2*, 298.
- [65] Jia, B. Y.; Wu, M. J.; Zhang, H.; Zeng, Y.; Wang, G. Y. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 16981.
- [66] Wu, C. D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940.
- [67] Ma, L. Q.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W. B. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838.
- [68] Kim, J.; Kim, D. O.; Kim, D. W.; Park, J.; Jung, M. S. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 22.
- [69] Kim, J.; McNamara, N. D.; Her, T. H.; Hicks, J. C. *ACS Appl. Mater. Interface* **2013**, *5*, 11479.
- [70] Kim, J.; Neumann, G. T.; McNamara, N. D.; Hicks, J. C. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14014.
- [71] Leus, K.; Vanhaelewyn, G.; Bogaerts, T.; Liu, Y. Y.; Esquivel, D.; Callens, F.; Marin, G. B.; Van Speybroeck, V.; Vrielinck, H.; Van Der Voort, P. *Catal. Today* **2013**, *208*, 97.
- [72] Kim, J.; Ok Kim, D.; Wook Kim, D.; Sagong, K. *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 110.
- [73] Huang, Z. Y.; Liu, D.; Camacho-Bunquin, J.; Zhang, G. H.; Yang, D. L.; López-Encarnación, J. M.; Xu, Y. J.; Ferrandon, M. S.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Jellinek, J.; Lei, A.; Bunel, E. E.; Delferro, M. *Organometallics* **2017**, *36*, 3921.
- [74] Bravo-Sanabria, C. A.; Solano-Delgado, L. C.; Ospina-Ospina, R.; Martínez-Ortega, F.; Ramírez-Caballero, G. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *305*, 110359.
- [75] Sun, D.; Liu, W. J.; Qiu, M.; Zhang, Y. F.; Li, Z. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2056.
- [76] Zeama, M.; Morsy, M.; Abdel-Azeim, S.; Abdelnaby, M.; Alloush, A.; Yamani, Z. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *501*, 119287.
- [77] Gao, W. Y.; Ngo, H. T.; Niu, Z.; Zhang, W. J.; Pan, Y. X.; Yang, Z. Y.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B.; Aguila, B.; Ma, S. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 6273.
- [78] Shi, L. T.; Wu, C. C.; Wang, Y.; Dou, Y. H.; Yuan, D.; Li, H.; Huang, H. W.; Zhang, Y.; Gates, I. D.; Sun, X. D.; Ma, T. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2202571.
- [79] Wang, A.; Zhou, Y. J.; Wang, Z. L.; Chen, M.; Sun, L. Y.; Liu, X. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3671.
- [80] Navarro Amador, R.; Carboni, M.; Meyer, D. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 195.
- [81] Feng, Y.; Chen, Q.; Cao, M. J.; Ling, N.; Yao, J. F. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 5973.
- [82] Liu, T.; Tang, S.; Wei, T.; Chen, M. W.; Xie, Z. J.; Zhang, R. Q.; Liu, Y. J.; Wang, N. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 100892.
- [83] Santiago Portillo, A.; Baldoví, H. G.; García Fernández, M. T.; Navalón, S.; Atienzar, P.; Ferrer, B.; Alvaro, M.; García, H.; Li, Z. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7015.
- [84] Bahmani, M.; Mowla, D.; Esmailzadeh, F.; Ghaedi, M. *J. Solid State Chem.* **2020**, *286*, 121304.
- [85] Bahmani, M.; Dashtian, K.; Mowla, D.; Esmailzadeh, F.; Ghaedi, M. *Chemosphere* **2021**, *267*, 129206.
- [86] Smith, S. J. D.; Ladewig, B. P.; Hill, A. J.; Lau, C. H.; Hill, M. R. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7823.
- [87] Smith, S. J. D.; Lau, C. H.; Mardel, J. I.; Kitchin, M.; Konstas, K.; Ladewig, B. P.; Hill, M. R. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10627.
- [88] Avci, G.; Altintas, C.; Keskin, S. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 17311.
- [89] Xu, T. T.; Sheng, F. M.; Wu, B.; Shehzad, M. A.; Yasmin, A.; Wang, X. X.; He, Y.; Ge, L.; Zheng, X. S.; Xu, T. W. *J. Membrane Sci.* **2020**, *615*, 118608.
- [90] Ye, G.; Qi, H.; Li, X. L.; Leng, K. Y.; Sun, Y. Y.; Xu, W. *Chem-PhysChem* **2017**, *18*, 1903.
- [91] Piscopo, C. G.; Voellinger, L.; Schwarzer, M.; Polyzoidis, A.; Bošković, D.; Loebbecke, S. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 2806.
- [92] Nguyen, H. G. T.; Schweitzer, N. M.; Chang, C. Y.; Drake, T. L.; So, M. C.; Stair, P. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2496.
- [93] Santiago-Portillo, A.; Navalón, S.; Alvaro, M.; García, H. *J. Catal.* **2018**, *365*, 450.
- [94] Ye, J. Y.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Catal.* **2018**, *360*, 160.
- [95] Qin, M. H.; Shi, Y. M.; Lu, D. K.; Deng, J. J.; Shi, G. Y.; Zhou, T. S. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *595*, 153494.
- [96] Liu, Q. J.; Sun, N. R.; Gao, M. X.; Deng, C. H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 4382.

(Zhao, C.)