

不同晶体形貌 NH₂-MIL-125(Ti)的 制备及光催化性能

马蕊英¹, 马迪², 赵晓霞², 许广², 文平², 张瑛^{2*}

[1. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 116045; 2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249]

摘要:以2-氨基对苯二甲酸(H₂ATA)和钛酸四异丙酯[Ti(C₃H₇O)₄]为原料,采用溶剂热法合成了NH₂-MIL-125(Ti)晶体,通过调变溶剂*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和无水甲醇的体积比,NH₂-MIL-125(Ti)晶体呈现出圆片形、十面体和八面体形貌。采用XRD、SEM、FTIR和BET等手段对不同形貌的NH₂-MIL-125(Ti)晶体进行了物性分析,并将其用于可见光光催化环己烷的氧化反应,探究了催化性能与晶面之间的构效关系。结果表明,环己烷选择性氧化生成环己醇和环己酮目标产物主要反应发生在NH₂-MIL-125(Ti)晶体的{110}晶面族,而{101}晶面族可以进一步氧化环己醇和环己酮产生CO和CO₂。

关键词: NH₂-MIL-125(Ti)晶体; 不同晶面; 光催化; 环己烷氧化; 催化与分离提纯技术

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0481-06

Preparation and Photocatalytic Activity of NH₂-MIL-125(Ti) Crystals with Different Morphologies

MA Rui-ying¹, MA Di², ZHAO Xiao-xia², XU Guang², WEN Ping², ZHANG Ying^{2*}

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec, Fushun 116045, Liaoning, China; 2. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: NH₂-MIL-125(Ti) crystals were prepared using 2-aminoterephthalic acid (H₂ATA) and tetraisopropyl titanate [Ti(C₃H₇O)₄] as raw materials by a solvothermal method. By varying the volume ratio of *N,N*-dimethylformamide (DMF) to methanol (MeOH) in the synthesis system, NH₂-MIL-125(Ti) crystals exhibited circular plate, decahedral or octahedral morphology. XRD, SEM, FTIR and BET characterization techniques were used to study the physical properties of NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies. Then these crystals were used in the photocatalytic oxidation of cyclohexane under visible light irradiation. The structure-activity relationship between catalytic performance and crystal plane was explored. Results showed that the main reaction of selective oxidation of cyclohexane to target products cyclohexanol and cyclohexanone occurs in the {110} crystal face family of NH₂-MIL-125(Ti) crystals, whereas the {101} crystal face family is mainly to further oxidize cyclohexanol and cyclohexanone into CO and CO₂.

Key words: NH₂-MIL-125(Ti) crystals; different crystal planes; photocatalysis; cyclohexane oxidation; catalysis, separation and purification technology

Foundation items: National Basic Research Program of China (2016YFC0303700); National Natural Science Foundation of China (21676296)

可见光催化能够高效利用太阳能,是解决环境问题、减少能源消耗的理想途径之一,近年来受到

了广泛关注。目前研究较多的可见光催化剂主要为铬系光催化剂、含氧酸盐类光催化剂以及贵金属负

载型光催化剂,但这些可见光催化剂的光催化性能偏低。金属有机骨架材料(MOFs)作为一种优异的新型光催化剂被应用在多种光催化反应中,其是由金属离子和桥联配体通过配位键或其他弱相互作用力而形成的具有高度规整网络结构的一类配位化合物。MOFs 具有优异的吸附性能,具有大的比表面积、可调节的结构及丰富的化学官能团等特点,从而被应用于光催化^[1-3]、选择性气体存储^[4-7]、电子传输^[8-11]等方面。光催化环己烷氧化反应是以光源为激发能,在催化剂存在下直接将环己烷氧化的反应,反应所需能耗低且无污染。因此,光催化环己烷氧化技术受到科学家们的广泛关注和深入研究。

光催化的本质在于半导体光催化材料表面发生的氧化还原反应,因此催化剂表面的原子排布和电子能带结构都对催化活性产生一定的影响。目前,关于光催化活性具有晶面依赖性的研究主要集中在对无机半导体的研究上,如:TiO₂、Cu₂O、BiVO₄等。Bi Y^[12]等人发现,Ag₃PO₄的(110)晶面不但有利于O₂吸附和光生电子转移过程的进行,而且有利于有机污染物在其表面的吸附及氧化降解反应的进行,从而表现出较高的光催化活性。He Z^[13]等研究发现,在可见光照射下,当TiO₂暴露的(001)与(101)晶面比例为80:20时,由于光生载流子的选择性转移和电荷平衡,延长了光生电子-空穴对的寿命并且提高了对氯苯酚(PCP)氧化和Cr(VI)还原的速率。而目前金属有机骨架材料作为光催化剂,研究其晶面与光催化活性关系的报道很少。Hu S^[14]等将不同形貌的NH₂-MIL-125用于光催化降解有机染料(罗丹明B, RhB),发现圆形片状NH₂-MIL-125由于轴向长度较短而导致有机染料和分解产物的扩散更好,从而表现出很强的染料降解能力。所以晶体材料的光催化效应与其形貌密切相关,构建晶体材料的晶面-活性关系,对于研究晶体材料的催化活性和催化机理具有指导作用。其中,调变晶体形貌,探究晶体晶面的形成条件是研究构效关系的基础。

本文主要通过调变溶剂体积比,获得了不同形貌的NH₂-MIL-125(Ti)晶体。此外,采用各种表征手段对其进行了物性分析。将不同形貌的NH₂-MIL-125(Ti)晶体应用于光催化环己烷选择性氧化反应中,探究了NH₂-MIL-125(Ti)晶体不同晶面对光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-氨基对苯二甲酸(H₂ATA),质量分数≥98%、钛酸四异丙酯[Ti(C₃H₇O)₄],AR,北京百灵威科技

有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇、氯化苄、四氯化碳,AR,天津光复精细化工研究所。

D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;FTS-3000型红外光谱仪,美国Digilab公司;ASAP-2020M+C型物理化学吸附仪,美国Micromeritics公司;TGA/DSC 1型热分析仪,瑞士Mettler Toledo公司。

1.2 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的形貌调控

为研究不同溶剂体积比对NH₂-MIL-125(Ti)晶体生长的影响,设计了如表1所示的配方。称取一定量的H₂ATA溶解于MeOH和DMF混合液中,加入一定量的Ti(C₃H₇O)₄,搅拌30 min后,将液体移至50 mL反应釜中,密封放入恒温干燥箱150 °C晶化24 h。晶化完成后,冷却至室温,将所得的反应物分别用DMF和无水甲醇洗涤2次,将所得产物在真空烘箱60 °C干燥6 h,取出,备用。调节溶剂DMF与MeOH的体积比为3.0:1.0、4.5:1.0、6.0:1.0、9.0:1.0,样品分别标记为S1、S2、S3、S4。

表1 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的原料用量

Table 1 Amounts of raw materials for synthesizing NH₂-MIL-125(Ti) crystals

样品	H ₂ ATA/g	Ti(C ₃ H ₇ O) ₄ /mL	DMF/mL	MeOH/mL
S1	0.816	0.45	11.25	3.75
S2	0.816	0.45	12.30	2.70
S3	0.816	0.45	12.86	2.14
S4	0.816	0.45	13.50	1.50

1.3 光催化环己烷氧化实验

对合成的不同形貌NH₂-MIL-125(Ti)样品进行光催化环己烷氧化实验。准确称取50 mg光催化剂与磁转子一同置于北京泊菲莱科技有限公司定制的石英玻璃仪器中,用夹子密封整个反应器,用真空泵抽真空2~3 min,7 °C下,注入10 mL环己烷、10 mL四氯化碳(溶剂);用鼓泡的方式在反应体系中通入5 min流速为20 mL/min的氧气、25 °C下,PLS-SXE300UV氙灯作为光源反应7 h后,注入1 mL氯化苄(内标物),充分搅拌混合后将反应液取出,即得到环己烷选择性氧化产物。整个反应体系的温度由循环冷却装置控制。环己烷选择性氧化的产物主要包括液相、气相两种,液相产物主要为环己醇和环己酮,气相产物主要是CO和CO₂。气相产物的检测方法如下:采用TCD检测,色谱柱为TDX-01色谱柱(GC, SP-3420),柱长为1 m,柱温为50 °C,检测器的温度为40 °C,气化室温度为100 °C。液相产物的检测方法如下:采用FID火焰离子化检测器,所用色谱柱为OV-101色谱柱,柱长是50 m、内径

是 0.25 mm, 该色谱柱温的极限温度为 320 °C, 载气 N₂ 流量为 30 mL/min, H₂ 流量 30 mL/min, 空气流量 400 mL/min; 程序升温条件: 气化室温度为 190 °C, 检测口温度为 220 °C, 反应开始时色谱柱初始温度为 60 °C, 随着反应的进行, 色谱柱先以 2 °C/min 的速度升温 5 min 到 70 °C 并在该温度下并保持 2 min, 接着继续以 10 °C/min 的速度升温 14 min 到 150 °C 并在该温度下保持 5 min。

2 结果与讨论

2.1 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 XRD 和 SEM 表征

制备 NH₂-MIL-125(Ti)晶体所用溶剂为 DMF 及 MeOH 的混合物, DMF 起去质子化作用, MeOH 由于拥有较强的氢键供体能力, 同样对晶体的形成有一定影响。为探究混合溶剂体积比对晶体结构的影响, 对其进行了 XRD 和 SEM 表征, 结果如图 1 和图 2 所示。

如图 1 所示, 实验合成的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体与 Zlotea^[15]等合成 MIL-125(Ti)晶体的衍射峰位置一致, 且 NH₂基团的存在不会影响 MIL-125(Ti)的结构^[16]。随着 DMF 与 MeOH 体积比的增加, 所得晶体的结晶度增加, 且都表现出目标晶体的特征峰。由图 2 可见, 随着 DMF 与 MeOH 体积比的增加, 晶体形貌呈现出圆形片状→扁平十面体状→十面体→八面体的变化。Yang^[17]等人报道了混合溶剂体积比对 MOF-5 晶体的影响: DMF 与 MeOH 体积比增加时, DMF 对配体的去质子化能力增强, 从而加速了晶体成核过程, 不仅晶体尺寸会发生改变, 晶体的外观形貌也会发生改变。调控钛源和配体的浓度、钛源和配体体积比、晶化时间等参数也可以改变 NH₂-MIL-125(Ti)纳米晶的晶体形貌。

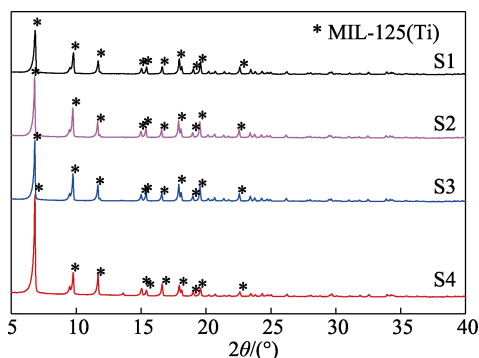


图 1 不同 DMF 与 MeOH 体积比制备 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NH₂-MIL-125(Ti) crystals prepared by different volume ratios of DMF to MeOH

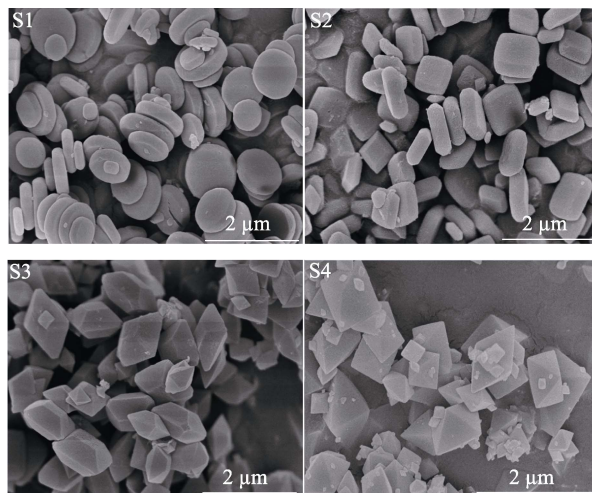


图 2 不同 DMF 与 MeOH 体积比制备 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 SEM 谱图

Fig. 2 SEM images of NH₂-MIL-125(Ti) crystals prepared by different volume ratios of DMF to MeOH

2.2 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 FTIR 表征

为了更加清晰地了解不同形貌样品之间的差别, 进行了 FTIR 表征, 结果如图 3 所示。可以看出, 不同晶体形貌的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体具有相同的 FTIR 吸收峰, 说明它们具有相同的化学键和官能团, 其中 1258 和 1662 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是由芳香胺中 N—C 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动所产生^[18-19]。在所有样品中都存在 2524~3059 cm⁻¹ 处属于二氨基对苯二甲酸 (H₂ATA) 二聚合体中—COOH 基团明显的振动吸收峰, 且不同晶体形貌的 NH₂-MIL-125(Ti)在 3450 和 3348 cm⁻¹ 处都有两个振动吸收峰, 这两个振动吸收峰是由配体中—NH₂ 的对称和不对称伸缩振动产生^[18,20], 说明 H₂ATA 分子中的—NH₂ 仍然保留。773 cm⁻¹ 处 O—Ti—O 的特定吸收峰也十分明显^[21], —COOH 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生了 1539 和 1385 cm⁻¹ 处的吸收峰^[22]。因此, SEM 和 FTIR 谱图的结果都表明, S1、S2、S3 和 S4 这 4 种 NH₂-MIL-125(Ti)晶体虽然形貌不一样, 但是它们却具有相同的 XRD 特征峰和相同的 FTIR 吸收峰, 说明它们仍是同一种物质, 区别在于每个晶面所占的面积比例不同。

2.3 不同形貌的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 TG 表征

不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 TG 分析如图 4 所示, 在整个温度范围内, 所有样品都具有相似的质量损失步骤: 第一步 30~100 °C, 这部分损失主要是由于 MOF 材料分子内的甲醇分子挥发所导致; 第二步 100~340 °C, 这部分的损失主要是 MOF 材料未反应配体脱附所致; 第三步 340~700 °C, 这部分损失主要是 MOF 材料高温分解生成 TiO₂ 所致。且不同晶体形貌的 NH₂-MIL-125(Ti)在测试前后质

量损失率相差不大,只是不同样品在第二步的热损失中有一定差别。由曲线变化趋势可明显得知, S1 样品的热损失较多, S2 样品的热损失较少,这可能是由于 S1 样品孔道中未反应的配体较多造成的。

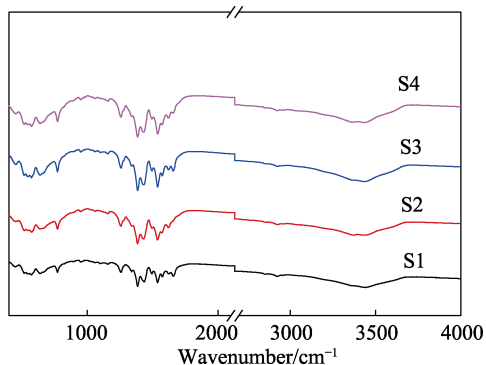


图 3 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies

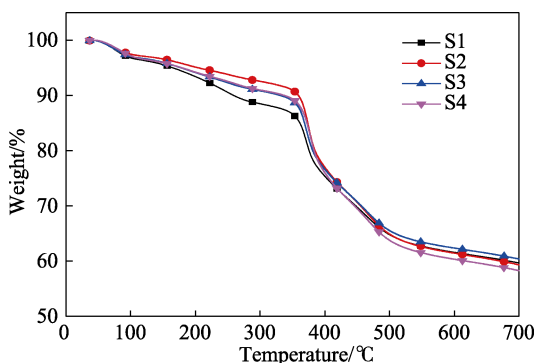


图 4 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies

2.4 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 BET 表征

图 5 是不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的 BET 等温曲线。从等温线形状来看,这 4 种等温线都为 IV 型等温线,说明 4 个样品具有相似的孔结构组织。当相对压力 $p/p_0 > 0.2$ 时,所有样品都出现滞后环。在相对压力较低时,材料主要发生单分子层吸附,随着相对压力的增加,材料由单分子层吸附逐渐变为多层吸附,而当相对压力大到足以发生毛细管凝聚时,材料的吸附等温线呈现出一个突跃。样品 S1、S2、S3 和 S4 的平均孔径分别为 2.19、2.12、2.11 和 2.23 nm, 单点吸附孔容分别为 0.60、0.57、0.53 和 0.59 cm³/g, 这说明 NH₂-MIL-125(Ti)晶体中存在介孔。四者的 BET 比表面积分别为 1089、1072、1068 和 1053 m²/g, 结合扫描电镜结果可知,随着 NH₂-MIL-125(Ti)晶体从圆片状逐渐变为扁平十面体、十面体和八面体,晶体的 BET 比表面积随之降低,但是降低量很小。

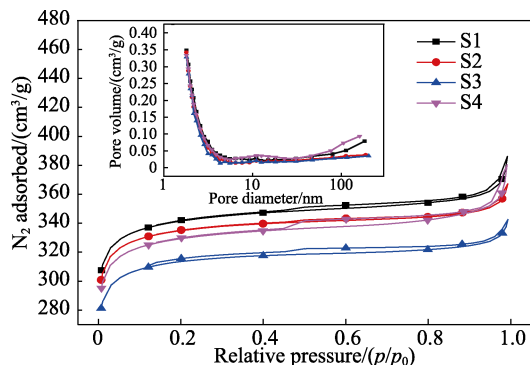
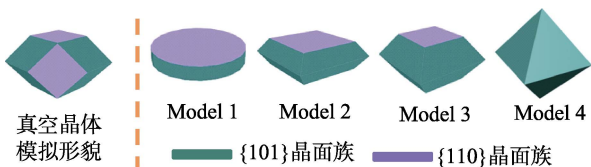
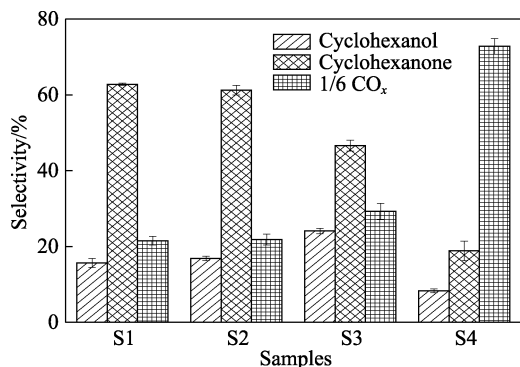


图 5 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的氮气吸附-脱附曲线
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies

2.5 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的光催化环己烷氧化性能

He Z^[13]等用 Diamond 软件模拟了真空状态下 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的生长情况,如图 6 所示。真空条件下模拟的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体主要包括 {110}和{101}两个晶面族,而{110}晶面族为快生长面,所以在晶体形成过程中优先生长,然后消失或者面积变小,而{101}晶面族为慢生长面,在晶体形成过程中面积所占比例越来越大^[22]。因此, NH₂-MIL-125(Ti)晶体在实验中,控制不同合成条件可以形成圆片状、扁平十面体、十面体和八面体形貌。不同形貌的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体在可见光下光催化环己烷选择性氧化性能评价结果如图 7 和表 2 所示。由图 7 和表 2 可知,当晶体形貌发生由圆形片状→十面体→八面体的转变时,光催化样品的环己烷转化率由 0.270%降低到 0.067%,转化率从大到小排序为 S1>S2>S3>S4,而目标产物环己酮的选择性由 63%降低至 19%,选择性从大到小排序为 S1>S2>S3>S4,这与环己烷转化率大小顺序一致;而目标产物环己醇的选择性与之不同,从大到小顺序为: S3>S2>S1>S4;同时,副产物 CO_x的选择性由 21%增加到 73%,选择性从大到小顺序为 S1<S2<S3<S4,这与环己烷转化率的顺序相反。结合图 6 可以看出,不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的主要区别在于{110}和{101}晶面族所占的面积不同。随着 NH₂-MIL-125(Ti)晶体从 Model 1(S1)变为 Model 2(S2)、Model 3(S3),最终变为 Model 4(S4), {101}晶面族所占的面积逐渐增加,而{110}晶面族所占的面积逐渐降低,并且 S4{110}晶面族占晶面族总面积的 25.452%, {101}晶面族占晶面族总面积的 64.548%^[23],因此,认为{110}晶面族是 NH₂-MIL-125(Ti)晶体光催化环己烷选择性氧化产生目标产物环己醇和环己酮的主要反应晶面族,而在{101}晶面族上主要进行环己醇和环己酮的进一步氧化。

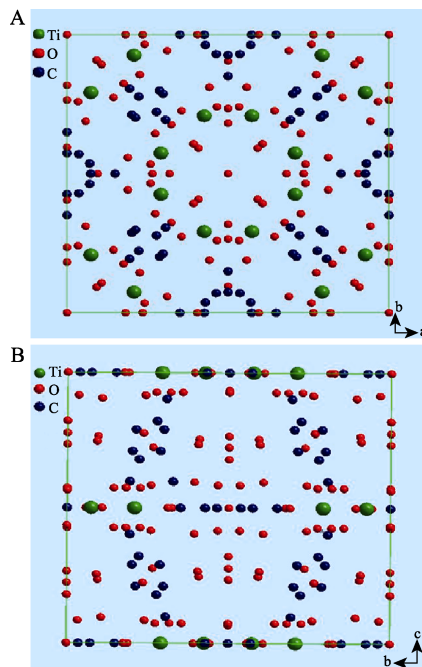
图 6 NH₂-MIL-125(Ti)晶面比例的演变示意图Fig. 6 Evolution of facet percentages in NH₂-MIL-125(Ti) nanocrystals图 7 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体光催化环己烷选择性氧化性能Fig. 7 Photocatalytic selective oxidation performances of cyclohexane over NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies表 2 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体光催化环己烷的转化率和产物选择性Table 2 Photocatalytic conversion of cyclohexane and selectivity of products over NH₂-MIL-125(Ti) crystals with different morphologies

晶体形貌	转化率/%	产物选择性/%		
		环己醇	环己酮	碳氧化物
S1 圆形片状	0.270	16	63	21
S2 扁平十面体	0.200	17	61	22
S3 十面体	0.097	24	47	29
S4 八面体	0.067	8	19	73

2.6 不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的光催化环己烷氧化机理探究

不同形貌 NH₂-MIL-125(Ti)晶体最大的区别在于不同形貌中 {110} 和 {101} 晶面族所占的面积不同, 进一步导致在可见光下光催化环己烷选择性氧化的性能不同。通过研究不同晶面族的原子排布, 从原子角度探究了每个晶面族在光催化过程中的作用和对产物选择性的影响。在忽略外在因素影响下, 晶体在一定物理化学条件下所表现出的形态特征服从 Bravais-Friedel-Donnay-Hacker (BFDH) 法则^[23], 因此运用 BFDH 法则预测了 NH₂-MIL-125(Ti)晶体形貌。图 8 为用 Diamond 作图得到的 NH₂-MIL-125(Ti)晶体分别在 {110} 晶面族和 {101} 晶面族的原子排布, 其中绿色为 Ti 原子, 红色为 O 原子, 蓝色为 C 原子。从图中可以看出, {110} 晶面族的原子密度高

于 {101} 晶面族的原子密度。其中, 金属中心 Ti 原子在 {110} 晶面族的数量明显多于在 {101} 晶面族数量, 而 O 原子在 {101} 晶面族所占的比重明显高于在 {110} 晶面族所占的比重。

图 8 NH₂-MIL-125(Ti)晶体中 {110} 晶面族的原子排布 (A) 和 {101} 晶面族的原子排布 (B)Fig. 8 Atomic arrangements in (A) {110} and (B) {101} crystal plane family of NH₂-MIL-125(Ti) crystals

NH₂-MIL-125(Ti)在可见光下光催化环己烷氧化机理如图 9 所示。在光催化环己烷选择性氧化的反应中, NH₂-MIL-125(Ti)晶体中的有机配体 H₂ATA 吸收可见光并产生光生电子和空穴对, 随后光生电子转移至 Ti-O 簇中^[24]。Ti-O 簇中的 Ti⁴⁺在光电子的作用下形成 Ti³⁺, 而 Ti³⁺很快被环境中的 O₂重新氧化生成 Ti⁴⁺。与此同时, 吸附在 NH₂-MIL-125(Ti)表面的环己烷被光生空穴氧化产生环己醇、环己酮或 CO_x。因此, 在光催化反应中, Ti⁴⁺的含量直接影响 NH₂-MIL-125(Ti)的光催化性能。NH₂-MIL-125(Ti)晶体中 {110} 晶面族的 Ti⁴⁺含量明显高于 {101} 晶面族中 Ti⁴⁺的含量, 所以 NH₂-MIL-125(Ti)晶体的光催化性能随着 {110} 晶面族所占比例的降低有很大程度的降低。NH₂-MIL-125(Ti)晶体中 O 原子在 {101} 晶面族所占的比重明显高于 {110} 晶面族, 且 {101} 晶面族的原子密度较低, 相对于 {110} 晶面族, {101} 晶面族更容易与极性物质中的 H 原子形成氢键。产物环己醇和环己酮的极性高于反应物环己烷, 相对于反应物环己烷, 环己醇和环己酮更容易吸附在 {101} 晶面族, 从而被深度氧化为 CO_x。因此, 环己醇和环己酮的选择性随着 {101} 晶面族所占比例的增加有很大程度降低。

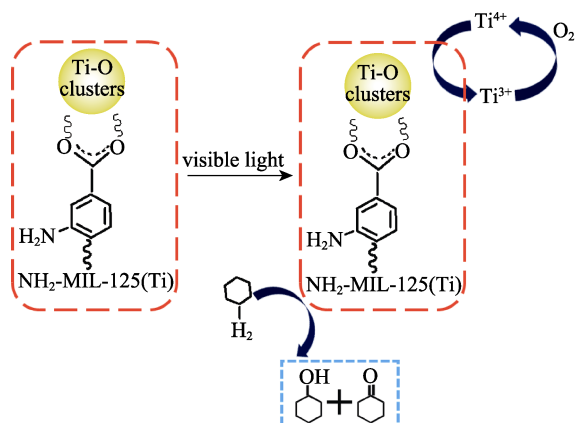


图 9 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可见光下光催化环己烷氧化机理示意图 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)

Fig. 9 Possible mechanism of photocatalytic oxidation of cyclohexane over $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ under visible-light irradiation ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)

3 结论

采用调变反应溶剂体积比获得不同形貌的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 晶体, 随着溶剂 DMF 与 MeOH 体积比从 3.0:1.0 逐渐增加到 9.0:1.0, 晶体的形貌发生圆形片状 \rightarrow 十面体 \rightarrow 八面体改变。将圆形片状、十面体、八面体的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 晶体用于光催化环己烷氧化反应发现, 光催化环己烷转化率由 0.270% 降低到 0.067%, 环己酮的选择性由 63% 降低至 19%, 副产物 CO_x 的选择性由 21% 增加到 73%, 圆形片状 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 光催化剂的催化性能最佳, 而八面体状 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的催化性能最差。结合不同形貌 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 晶体中各个晶面族所占的比例变化, 推测光催化反应主要发生在 $\{110\}$ 晶面族, 而 CO_x 的产生主要是由于 $\{101\}$ 晶面族对环己醇和环己酮的进一步氧化所致。本文为不同晶体形貌 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的制备提供了一定的理论依据, 为下一步选择合适形貌的催化剂应用在光催化领域中奠定了基础。

参考文献:

- [1] Wu P Y, 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.
- [2] Shen L J, Wu W M, Liang R W, *et al.* Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH_2) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9374-9382.
- [3] Shi L, Wang T, Zhang H, *et al.* An amine-functionalized iron (III) metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for Cr (VI) reduction[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(3): 1500006.
- [4] Ferrando-Soria J, Khajavi H, Serra-Crespo, P, *et al.* Highly selective chemical sensing in a luminescent nanoporous magnet[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(41): 5625-5629.
- [5] Kang Z X, Xue M, Fan L L, *et al.* Highly selective sieving of small gas molecules by using an ultra-microporous metal-organic framework membrane[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(12): 4053-4060.
- [6] Nijem N, Wu H H, Canepa P, *et al.* Tuning the gate opening pressure of metal-organic frameworks (MOFs) for the selective separation of hydrocarbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(37): 15201-15204.
- [7] Wannapaiboon S, Tu M, Fischer R A. Liquid phase heteroepitaxial growth of moisture-tolerant MOF-5 isotype thin films and assessment of the sorption properties by quartz crystal microbalance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2696-2705.
- [8] Lu C J, Ben T, Xu S X, *et al.* Electrochemical synthesis of a microporous conductive polymer based on a metal-organic framework thin film[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2014, 53(25): 6454-6458.
- [9] Talin A A, Centrone A, Ford A C, *et al.* Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices[J]. *Science*, 2014, 343(6166): 66-69.
- [10] Yoon S M, Warren S C, Grzybowski B A. Storage of electrical information in metal-organic-framework memristors[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2014, 53(17): 4437-4441.
- [11] Zeng M H, Yin Z, Tan Y X, *et al.* Nanoporous Cobalt (II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(12): 4680-4688.
- [12] Bi Y, Ouyang S, Umezawa N, *et al.* Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(17): 6490-6492.
- [13] He Z, Jiang L, Da W, *et al.* Simultaneous oxidation of *p*-chlorophenol and reduction of Cr (VI) on fluorinated anatase TiO_2 nanosheets with dominant $\{001\}$ facets under visible irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(3): 808-818.
- [14] Hu S, Liu M, Guo X, *et al.* Effect of titanium ester on synthesizing $\text{NH}_2\text{-MIL-125 (Ti)}$: morphology changes from circular plate to octahedron and rhombic dodecahedron[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 262: 237-243.
- [15] Zloteca C, Phanon D, Mazaj M, *et al.* Effect of NH_2 and CF_3 functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(18): 4879-4881.
- [16] Fu Y, Sun D, Chen Y, *et al.* An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO_2 reduction[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(14): 3364-3367.
- [17] Yang J M, Liu Q, Sn W Y, *et al.* Shape and size control and gas adsorption of Ni (II)-doped MOF-5 nano/microcrystals[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 190(15): 26-31.
- [18] Liang R W, Shen L J, Jing F F, *et al.* NH_2 -mediated indium metal-organic framework as a novel visible-light-driven photocatalyst for reduction of the aqueous Cr (VI)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 245-251.
- [19] Shen L J, Ling S J, Wu W M, *et al.* Multifunctional NH_2 -mediated zirconium metal-organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr (VI)[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 13649-13657.
- [20] Zhu W, Liu P J, Xiao S N, *et al.* Microwave-assisted synthesis of Ag-doped MOFs-like organotitanium polymer with high activity in visible-light driven photocatalytic NO oxidization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172/173: 46-51.
- [21] WU J C S, Cheng Y T. In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2): 393-404.
- [22] Yang Z W, Xu X Q, Liang X X, *et al.* MIL-53(Fe)-graphene nanocomposites: Efficient visible-light photocatalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 112-123.
- [23] Xu Jing (许静). Preparation of $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ membrane and study of its separation performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2015.
- [24] Fu Y H, Sun D R, Chen Y J, *et al.* An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO_2 reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(14): 3364-3367.