

综述

Fe 基拉瓦锡骨架材料 (MILs) 的 制备与应用进展

田振华^{1,2,3}, 何静瑄¹, 侯晨^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 兴业皮革科技股份有限公司, 福建 泉州 362000)

摘要: 金属-有机骨架化合物 (MOFs) 是由无机金属离子或离子簇与有机配体配位而成的一类具有周期性网状结构的新型多孔晶体材料。在众多 MOFs 材料中, Fe 基拉瓦锡骨架材料 (MILs) 因具有良好的生物相容性、独特的骨架柔性、突出的比表面积及高度稳定性, 在医学、传感、催化等领域具有广泛的应用前景。研究者们通过合成方法创新、结构修饰以及与其他材料复合等方式对 Fe 基 MILs 的结构与性能进行优化, 进一步提升了 Fe 基 MILs 及相关材料的实际应用效果、扩展了应用范围。该文从 Fe 基 MILs 的种类及其结构特征入手, 重点综述了其常见的合成方法、调控因素及改性方法, 总结了 Fe 基 MILs 在药物载体、传感、吸附和催化方面的应用进展, 在此基础上讨论了 Fe 基 MILs 在上述领域中的应用优势及局限性, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: Fe 基 MILs; 合成方法; 改性方法; 药物载体; 传感; 吸附; 催化

中图分类号: O641.4; TB33 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0038-11

Research progress on preparation and application of Fe-based materials of institute Lavoisier frameworks

TIAN Zhenhua^{1,2,3}, HE Jingxuan¹, HOU Chen^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xingye Leather Technology Co. Ltd., Quanzhou 362000, Fujian, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs), synthesized by the coordination of inorganic metal ions or ionic clusters with organic ligands, are a new class of porous crystalline materials with periodic mesh structures. As one of MOFs materials, Fe-based materials of Institute Lavoisier frameworks (MILs) are widely used in medicine, sensing, catalysis and other fields due to their excellent biocompatibility, unique skeleton flexibility, outstanding specific surface area and high stability. In order to further enhance and expand their practical applications, Fe-based MILs and related materials are generally optimized *via* innovative synthesis methods, structural modifications, and compounding with other materials. Herein, the classification and structural characteristics of Fe-based MILs were discussed, followed by introduction on their common synthesis, regulation factors and modification methods. The applications of Fe-based MILs in drug carriers, sensing, adsorption, and catalysis were then summarized. Finally, the advantages and limitation of Fe-based MILs were discussed, and their development trends were prospected.

Key words: Fe-based materials of Institute Lavoisier frameworks; synthesis methods; modification methods; drug carriers; sensing; adsorption; catalysis

金属-有机骨架化合物 (MOFs) 是一类由无机金属离子或离子簇与有机配体配位而成, 具有多

周期性孔骨架的新型晶体材料^[1], 兼具无机材料的刚性和有机材料的柔性特征。与传统的无机分子筛

收稿日期: 2023-02-21; 定用日期: 2023-06-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230124

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278256); 中国博士后科学基金项目 (2022M722668); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (21JK0549)

作者简介: 田振华 (1989—), 女, 讲师, E-mail: tian_amb@163.com。

或多孔碳材料相比, MOFs 具有高度结晶态、结构多样且高度可设计、高孔隙率和比表面积、柔性以及可功能化改性等优点^[2], 在生物医药、传感、气体吸附、催化等方面具有极大的应用潜力^[3-6]。虽然 MOFs 的研究起步较晚, 但已引起国内外学者的高度关注, 呈现方兴未艾的发展态势。

不同金属离子提供不同的配位节点, 使 MOFs 骨架结构多样化。随着对 MOFs 材料研究的不断深入, 越来越多具有不同分子结构、拓扑结构、孔结构的 MOFs 材料被成功合成。其中, 拉瓦锡骨架材料 (MILs) 是非常引人注目的一类。MILs 系列材料由法国拉瓦锡研究所合成并命名, 以一系列镧 (La) 系金属或过渡金属等作为中心金属离子源, 对苯二甲酸 (H_2BDC)、均苯三甲酸 (H_3BTC) 等有机羧酸作为配体, 通过自组装形成三维骨架结构^[7]。除了展现 MOFs 材料的普遍性能外, 部分 MILs 材料还具有高度的孔结构灵活性, 在外界因素 (客体分子、温度、压力等) 刺激下, 能够可逆有选择性地将其孔隙体积从 10% 增加至 230%^[8]。

由于铁离子可形成四配位或六配位等多种配位方式, 且容易通过有机配体的缺失形成活性位点; 同时可通过引入官能团进行功能化, 因而 Fe 基 MILs 具有良好的催化性能^[9-10]。其次, Fe 是人体中不可缺少的微量元素, 其生物相容性良好^[11]。此外, 大多数以 Fe 为金属中心离子构成的 MILs 在有机溶剂和水中表现出较好的稳定性^[12], 能够有效控制孔径和内部孔隙环境, 从而进一步促进小分子物质的吸附及释放^[13], 奠定了 Fe 基 MILs (Fe-MILs) 材料在催化、生物医药、吸附等领域的发展基础。然而, Fe 基 MILs 材料多为粉末状态, 其分散性、化学稳定性、机械强度等仍存在不足^[14-15]。研究者通过改变中心离子特性、功能化修饰、与其他材料复合等方法对其结构与性能进行优化。本文对 MILs 材料的合成方法进行了综述, 归纳了其在药物载体、吸附、传感以及催化等方面的应用, 并对 Fe 基 MILs 材料未来的发展趋势作出了展望。

1 Fe 基 MILs 的分类

在众多 Fe 基 MILs 中, 最经典的材料是 MIL-53(Fe)、MIL-88(Fe)、MIL-100(Fe) 以及 MIL-101(Fe), 其结构特征各异 (图 1 和表 1)。

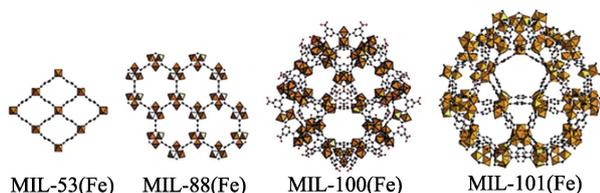


图 1 经典 Fe 基 MILs 的结构示意图^[16]

Fig. 1 Structural diagrams of classic Fe-based MILs^[16]

表 1 不同 Fe 基 MILs 材料的结构特征

Table 1 Structure characteristic of different Fe-based MILs

Material	BET/(m ² /g)	Pore size/nm	Flexibility	Ref.
MIL-53(Fe)	~1000	0.2~1.0	Yes	[16]
MIL-88(Fe)	~1500	12.5	Yes	[17]
MIL-100(Fe)	~3340	2.5、2.9	No	[18]
MIL-101(Fe)	~5900	2.9、3.4	No	[19]

1.1 MIL-53(Fe)

MIL-53(Fe) 是由八面体结构 FeO_6 与二羧酸盐阴离子反式桥连所形成的四面体网状结构, 进一步通过共用氧原子构建的笼状结构, 具有菱形孔道体系^[20]。脱水时 MIL-53(Fe) 处于“窄孔”形态, 但其骨架具有柔性, 通过改变操作条件, 例如: 吸附客体分子、温度或压力等, 柔性框架结构能够发生可逆变化, 通过调节自身孔径来适应主-客体间的作用力, 转变到“宽孔”形式。这种“窄孔”与“宽孔”两种形态间的转变现象, 称为“呼吸效应” (图 2), 该特殊性能使 MIL-53(Fe) 在吸附客体分子后展现出优异的缓释性能^[21-22]。

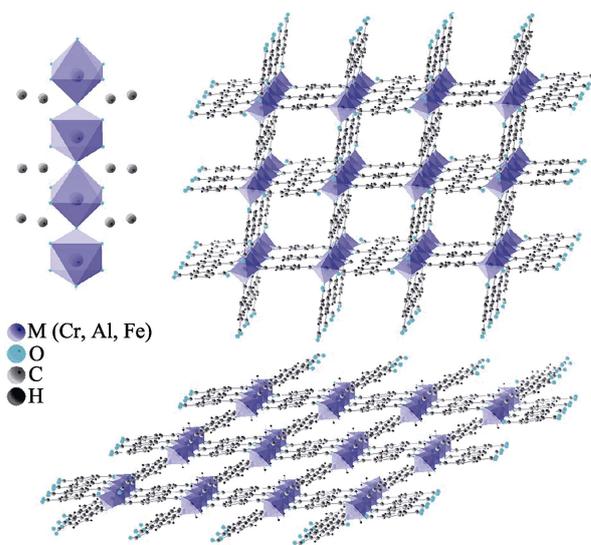


图 2 MIL-53(M) 的结构示意图: 宽孔与窄孔形态^[21]

Fig. 2 Schematic diagram of structure of MIL-53(M): Large pore and narrow pore forms^[21]

1.2 MIL-88(Fe)

MIL-88(Fe) 是由线性二羧酸连接金属八面体氧中心三聚体构成的具有微孔通道和笼的三维多孔网络^[23]。MIL-88(Fe) 多以 Fe^{3+} 为中心离子, 根据有机配体 (富马酸酯、对苯二甲酸二甲酯和 2,6-萘二甲酸酯) 的不同分为 MIL-88(Fe)A、MIL-88(Fe)B 和 MIL-88(Fe)C^[24-25]。其中, MIL-88(Fe) 由于具有生物毒性低、稳定性好、形貌可控、金属表面存在不饱和位点等特征受到关注。此外, MIL-88(Fe) 结构具有与 MIL-53(Fe) 材料相似的柔性骨架, 配合其良好的生物相容性, 可作为结构灵活的三维框架药物

载体^[26]。

1.3 MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe)是由 Fe^{3+} 与 H_3BTC 构成的八面体结构^[27]。MIL-100(Fe)具有优异的热稳定性、吸附性能和光催化性能,即使在沸水中暴露数周后仍保持结构稳定,是热力学稳定的 MOFs 之一。此外,由于其具有高比表面积、高孔隙率、2 种不同的微孔窗口 (2.5 和 2.9 nm) 以及在生物环境中的稳定性而被广泛研究^[28]。最初,为提高 MIL-100(Fe)的纯度和结晶度,通常会加入一定量的氢氟酸 (HF)、四甲基氢氧化铵作为矿化剂,但是矿化剂的引入会造成环境污染,并限制其在生物医药领域的应用。SEO 等^[29]在不使用 HF 的条件下合成了 MIL-100(Fe),并扩大了其生产规模。目前, MIL-100(Fe)的合成方法主要为水 (溶剂) 热法,反应需在高温、高压的环境下完成,且合成的 MIL-100(Fe)多为八面体结构。在无矿化剂辅助且在温和条件下,合成多种形貌的 MIL-100(Fe)仍面临着诸多挑战。

1.4 MIL-101(Fe)

MIL-101(Fe)可用与 MIL-53(Fe)相同的金属源与有机配体制得,不同的是 MIL-101(Fe)具有五边

形和六边形窗口晶胞^[30]。作为一种过渡性晶型结构, MIL-101(Fe)属于动力学产物,合成过程中所需的温度较低,而 MIL-53(Fe)属于热力学产物,合成温度较高,因此, MIL-101(Fe)骨架结构的稳定性不及 MIL-53(Fe)^[31-32]。MIL-101(Fe)最为突出的特点是比表面积和孔体积极大,其比表面积可达 $5900 \text{ m}^2/\text{g}$,具有优异的吸附、药物装载性能^[33]。

MILs 系列材料从 2004 年问世以来除了上述 4 种典型结构外,逐渐出现了 MIL-45、MIL-68、MIL-12 结构。每种构型的 MILs 均具有其独特的特点,如 MIL-53 的呼吸效应、MIL-101(Fe)突出的比表面积和孔体积,使其在催化、吸附等领域具有较好的应用。

2 Fe 基 MILs 的合成方法

由于 Fe 基 MILs 优良的性能与潜在的应用价值,对该材料的设计合成成为研究热点。不同的合成方法会对 MILs 晶型、形貌、孔道等结构产生影响,目前较为常用的合成方法有水 (溶剂) 热法、微波法、超声法、球磨法、室温搅拌法、电化学合成法等,其优缺点列于表 2。

表 2 Fe 基 MILs 材料的合成方法比较
Table 2 Comparison of synthetic methods for Fe-based MILs

合成方法	优点	缺点	文献
水 (溶剂) 热法	结晶好、纯度高、粒径分布窄、形貌可控	耗时长、收率低、反应温度高	[22]
微波法	反应速率高、耗时短、形貌可控、收率有所提高	晶体小、难形成大单晶	[34]
超声法	能耗低、耗时短、环境友好、生产效率高、具有工业化大规模生产前景	晶体小、难形成大单晶	[35]
球磨法	避免了高温反应、产量高、解决了有机溶剂难回收及污染环境等问题	对体系要求较高、晶体形貌具局限性	[36]
室温搅拌法	操作简单、能耗低	合成周期长	[37]
电化学法	耗能低、反应时间短、设备简单可控	工艺不成熟	[38]

2.1 水 (溶剂) 热法

水热法是指以水作为溶剂,将反应原料配成溶液,在水热釜中封装并加热到一定温度,金属离子与有机配体在体系的自产生压力下进行自组装,形成 MILs 晶体^[33]。而溶剂热法则是将溶剂范围由水扩宽到有机胺、乙醇、甲醇等有机溶剂,解决了部分反应物难溶或不溶的问题。NGUYEN 等^[22]将六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 H_2BDC 溶于 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中,然后将混合物转移到内衬聚四氟乙烯的高压釜中, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 6 h, 得到黄色固体 MIL-53(Fe)。此法利于产物的单晶生长,结晶好、纯度高、粒径分布窄且形貌可控、操作不复杂且所需仪器简单。尤其是溶剂热法可利用溶剂官能团、极性、介电常数、沸点及黏度的差异性,增加材料的合成线路及产物结构的多样性,是目前最普遍的合成方法及研究热点之一。但存在耗时长、收率低、

溶剂重复利用难、工业化量产难度大等问题。此外,水 (溶剂) 热反应过程不能及时监测,材料的形成机理尚不明晰。

2.2 微波法

微波法是利用电磁辐射的热效应,使反应体系的温度可在极短的时间内迅速升高,从而提升反应速率。GORDON 等^[34]将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC 溶于 DMF 中,分别利用溶剂热法和微波法制备了 MIL-53(Fe)。结果表明,微波法在 30 min 即可合成 MIL-53(Fe)、结晶更快,且尺寸较小、粒径均匀 ($0.5 \sim 1.5 \text{ } \mu\text{m}$); 而溶剂热法需要约 15 h,且合成的 MIL-53(Fe)形貌不一、粒径不均匀 (2.5 和 $25 \sim 250 \text{ } \mu\text{m}$)。然而,微波法所制备的 MIL-101(Fe)晶体展现出较弱的 XRD 衍射峰,这可能是由于高瞬时微波能量的影响,导致其结晶度轻微降低。此法主要解决了传统水 (溶剂) 热法耗时长的问题,将反应时间

从传统加热的天、小时缩短到分、秒, 同时因具有传统的水(溶剂)热法的部分优势而备受关注^[39]。但微波加热引起的“过热”、“选择性加热”以及其对结晶度等造成的影响仍需研究并改进。

2.3 超声法

超声法是另一种缩短材料合成时间的方法, 能量在溶剂中不断进行气泡的产生、生长和破裂, 形成的声波空穴可产生非常高的局部温度和压力^[40], 有利于提高反应物的活性, 加速 Fe 基 MILs 的合成且成核均匀, 大幅降低晶化时间, 促使形成较小的晶体尺寸^[41]。HAQUE 等^[35]采用超声法和水热法制备了 MIL-53(Fe), 并通过阿伦尼乌斯方程计算了反应活化能及指前因子。结果表明, 超声作用下反应指前因子提高, 因此晶体的成核和生长速率比水热法高近 40 倍。此法成本较低、操作安全、能耗低、耗时短且环境友好, 显示出其在 Fe-MILs 材料工业化大规模生产的潜力。

2.4 球磨法

球磨法即固相合成法属于机械化学合成方法, 是指通过机械搅拌或物质间的碰撞来传递能量, 使物质间发生反应来制备 MILs 材料^[42]。HAN 等^[36]将适量硝酸铁、H₃BTC 与若干直径为 3 mm 的球置于不锈钢研钵中研磨, 而后洗涤离心得到淡橙色样品 MIL-100(Fe), 产物结晶度、热稳定性较好且收率高达 93%。SOUZA 等^[43]对比了手工研磨和涡流研磨对 MIL-100(Fe)性能的影响。结果表明, 手工研磨法所得 MIL-100(Fe)与药物 5-氟尿嘧啶间存在更强的客体-主体作用, 表现出更慢的药物释放, 手动研磨样品和涡旋研磨样品的药物释放分别为 26%和 60%。

球磨法避免了高温反应, 无需使用或少量使用有机溶剂且产量高^[44], 是一种无污染的合成方法, 具有较好的工业化应用前景。但此法对体系要求较高, 如有机配体的熔点较低、金属源存在溶剂活性等; 此外, 球磨法合成过程中机械作用引起的体系温度升高是否可控, 对产物的结构与性能是否会产生影响, 也是值得探讨的问题。

2.5 室温搅拌法

室温搅拌法是在室温下, 金属源与有机配体的混合液经搅拌缓慢反应生成 MILs 晶体。FU 等^[37]将富马酸和 FeCl₃•6H₂O 分别溶解于乙醇和超纯水中, 将 2 种溶液混合后于室温下搅拌 24 h, 除杂后得到纺锤形 MIL-88A(Fe)。该法操作简单且基本不需要特殊仪器的配合、能耗低; 然而, 合成周期长且合成时间对产物结晶度的影响较大^[45]。

2.6 电化学法

电化学法是基于衬底与电之间的相互转换, 在外电场的作用下, 通过阳极溶解或溶液中的金属离

子与有机配体在电极表面自组装形成目标产物^[46]。CAMPAGNOL 等^[38]通过电化学法合成了 MIL-100(Fe), 合成温度低于微波法和溶剂热法, 且合成时间不到 1 h, 具有能耗低、反应时间短、设备简单可控等优点。但该法处于初始研究阶段, 未得到广泛使用。

目前, 合成 Fe 基 MILs 亟需解决的主要问题是缩短合成时间、放大产量、减少有机溶剂的用量。虽然各种合成方法各具优缺点, 还有需要改进之处, 但未来的 Fe 基 MILs 终将实现产业化, 并应用在各个领域。

3 Fe 基 MILs 合成的调控因素

Fe 基 MILs 的自组装依赖于合成条件的控制, 如金属离子浓度、温度、时间、溶剂种类等, 可通过控制上述因素调控材料的形貌及性能。此外, 加入调节剂亦可增加产物的多样性。

3.1 金属离子浓度

金属离子浓度可用于调控 MILs 的形貌、粒径及结晶度^[47]。ZHANG 等^[48]以不同浓度的 FeCl₃•6H₂O 为铁源、2-氨基对苯二甲酸和 2,5-二氯对苯二甲酸为有机配体, 在 DMF 中合成了 Fe-MILs 材料。动力学产物 MIL-101(Fe)只能在低 Fe³⁺浓度下合成; 随 Fe³⁺浓度的升高, MIL-101(Fe)会逐步向热力学产物 MIL-53(Fe)转化, 且结晶度逐渐提高。CHALATI 等^[23]考察了 Fe³⁺浓度对 MIL-88(Fe)粒径的影响, 发现当 Fe³⁺浓度从 0.01 mol/L 降至 0.008 mol/L 时, MIL-88(Fe)的粒径从 740 nm 降至 110 nm; 但当 Fe³⁺浓度低于 0.008 mol/L 时, 无法合成目标产物。

3.2 合成温度

水热法和微波法均需施加温度以催化金属源与有机配体的自组装, 因此, 温度是非常重要的合成条件之一。BAGHERZADEH 等^[49]利用响应面法全面考察了金属源浓度、温度以及时间对 MIL-88A(Fe)粒径的影响, 发现温度的影响最为明显, 表现为成核速率常数和生长速率常数均随温度的升高而增加, 且成核是合成过程中的速率控制阶段。

3.3 合成时间

目前, 合成时间对 MILs 结构的调控主要包括 3 个方面: 形貌、晶型和结晶度。VISWANATHAN 等^[24]以 FeCl₃•6H₂O 和富马酸为原料, 采用水热法合成了 MIL-88A(Fe)并研究了合成时间对其形貌的影响, 4 h 呈钻石状, 12 h 则转变为纺锤状。此外, 延长反应时间还可改变产物的晶型。在较短时间内合成的是过渡晶型 MIL-101 结构, 延长反应时间 MIL-101 可转化成更稳定的 MIL-53 或 MIL-88^[50]。

3.4 溶剂种类

目前, 溶剂种类对材料结构的影响有 2 种理论:

(1)有机配体在溶剂的溶解速率会影响其与金属离子的配位模式,从而影响晶型结构;(2)溶剂在合成体系发生的反应可能会促使中间产物分解而向特定晶型结构转化,从而发挥晶型选择作用^[51]。ZHANG 等^[48]探究了溶剂对 Fe-MILs 结构的选择作用。结果表明,在 DMF 中可合成小尺寸 MIL-101(Fe);而在水中,由于有机配体 2-氨基对苯二甲酸难溶解于水,导致晶体生长缓慢,利于 MIL-53(Fe)的形成;当 DMF/水作溶剂时,水分子插入有机配体分子中,减弱了配体分子羧基的缔合作用,促进其去质子化的同时加速(110)晶面的生长,合成出 MIL-53 晶体。

3.5 调节剂

Fe 基 MILs 的调节剂主要为一元酸,如乙酸^[52]、盐酸^[53]。其作用机理为调节金属离子和有机配体间的配位作用,达到调节骨架延伸和晶体生长速率的目的。ZHENG 等^[52]以 H_2BDC 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为原料、DMF 为溶剂,并以不同体积的乙酸为调节剂,采用溶剂热法合成了不同形貌的 MIL-53(Fe)-xH (x 代表乙酸体积, mL)。随乙酸体积分量的增加, MIL-53(Fe) 从不规则颗粒逐步向六角纺锤形、短六角棱柱形转变(如图 3 所示)。

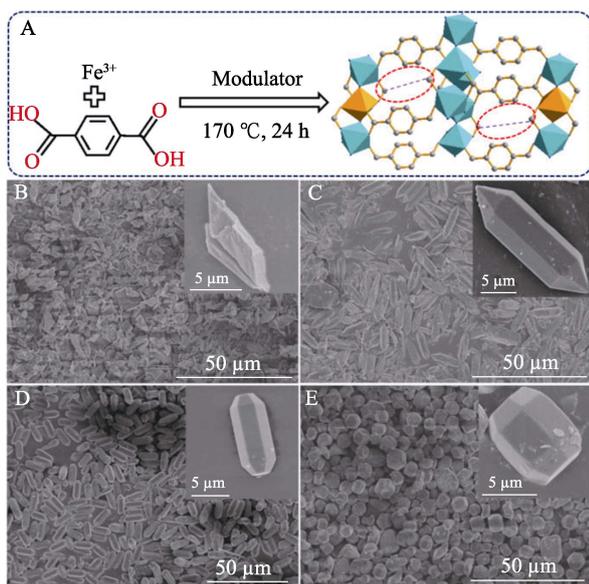


图 3 MIL-53(Fe)-xH 的制备示意图(A); MIL-53(Fe)(B)、MIL-53(Fe)-3H(C)、MIL-53(Fe)-5H(D)和 MIL-53(Fe)-10H(E)的 SEM 图^[52]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of MIL-53(Fe)-xH (A); SEM images of MIL-53(Fe) (B), MIL-53(Fe)-3H (C), MIL-53(Fe)-5H (D) and MIL-53(Fe)-10H (E)^[52]

4 Fe 基 MILs 的改性方法

尽管 Fe 基 MILs 展现出一定的吸附性及光催化性能,但仍存在吸附量有限、催化活性弱、活性位

点少等不足。为了弥补以上缺陷,进一步提升 Fe 基 MILs 的性能,需对 Fe-MILs 进行改性。目前,常见的 Fe 基 MILs 改性方法有中心离子掺杂、引入缺陷位、功能化修饰以及与其他材料复合等。

4.1 中心离子掺杂

与单一中心金属离子的 Fe-MILs 相比,经离子掺杂改性的 Fe-MILs 由于金属簇之间强烈的相互作用,与金属簇结合的官能团比与有机配体结合的官能团更为活跃,配位方式更多,从而表现出更好的催化性能。常见的离子掺杂方式有同类元素掺杂,如 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 掺杂^[54];不同元素掺杂,如 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 掺杂^[55-56]。

XIE 等^[55]在泡沫镍(NF)上制备了 Co^{2+} 掺杂 MIL-53 (Co-Fe)/NF,在 100 mA/cm² 下过电位低至 262 mV,远低于 MIL-53(Fe)/NF,表现出优异的催化析氧能力,在电化学领域中有良好的应用前景。DUAN 等^[56]对 Co^{2+} 或 Cu^{2+} 掺杂改性 MIL-101(Fe)活化过硫酸盐(PS)去除酸性橙(AO7)的能力进行了研究。结果显示,在 Cu-MIL-101(Fe)/PS 和 Co-MIL-101(Fe)/PS 的作用下,AO7 的去除率分别为 92%和 98%,高于 MIL-101(Fe)/PS (66%)。但 Co^{2+} 掺杂在一定程度上影响了 MIL-101(Fe)的晶体结构,降低了其结构稳定性。

4.2 缺陷位引入法

最常见的缺陷位引入法是在合成 Fe 基 MILs 的过程中加入盐酸、HF、乙酸、苯甲酸等调节剂或减少有机配体用量,通过去除/替代与中心离子结合的部分有机配体或由于有机配体不足而使金属离子的局部不饱和和配位点暴露,从而形成缺陷。缺陷位的存在不仅增加了材料的活性位点,并且孔道中自由体积的增加使材料具有更大的比表面积和更高的孔隙率,大大地提高了 Fe 基 MILs 的反应性、吸附性及催化性能^[57]。TANG 等^[54]以 HF 为调节剂,成功制备了具有缺陷位的 MIL-100(Fe)材料。活性位点和比表面积的提升促使含缺陷位的 MIL-100(Fe)在磺胺甲噁唑(SMT)降解方面表现出良好的催化性能和重复使用性,180 min 内 SMT 降解率约 100%,且经再活化处理后 5 次循环仍可保持良好催化性。

4.3 功能化修饰法

目前,常用的功能化修饰方法可分为直接功能化与后功能化修饰。直接功能化修饰法是指使用带有不同官能团的有机配体,赋予 Fe 基 MILs 材料功能性。然而,此法可能会引起空间位阻及金属配位等问题,导致 Fe 基 MILs 材料的结构变化,影响其性能。2010 年,DEVIC 等^[21]成功地将不同极性和酸度的有机配体引入 MIL-53(Fe)中,制备了 MIL-53(Fe)-X_n 固体(X 代表不同基团,n 代表配体

中侧基的数量,如图 4 所示)。改性后的 MIL-53(Fe) 在吸附/解吸过程中均保持了其柔韧性,但官能团的差异导致空间位阻及框架内相互作用复杂化,使呼吸特性略有不同。

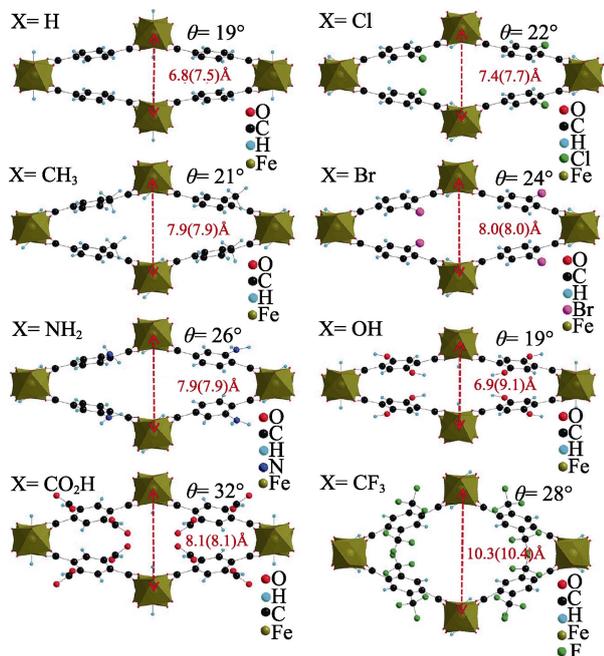


图 4 MIL-53(Fe)-X_n 固体的模拟晶体结构的投影图^[21]
Fig. 4 Projection of simulated crystal structures of MIL-53(Fe)-X_n solids^[21] (1 Å = 0.1 nm)

后功能化修饰法是在 MILs 形成之后对有机配体进行修饰,从而制备功能化 MILs 材料。此法无需调整 MILs 材料的合成条件,不影响其原有结构特征且反应过程属多相反应,易分离纯化^[58]。LI 等^[59]用水热法合成了 NH₂-MIL-101(Fe)并成功嫁接 2-蒽醌磺酸 (AQS),得到的 AQS-NH₂-MIL-101(Fe)具有良好的降解双酚 A 效果,去除率与 NH₂-MIL-101(Fe)相比增加了约 22.8%,达到 97.7%;且降解速率常数是 NH₂-MIL-101(Fe)的 9 倍。

4.4 复合改性法

复合改性法通过将 Fe 基 MILs 材料与其他功能材料复合,形成兼具 2 种材料独特性质的复合材料。该方法可选择性广,极大拓宽了 Fe 基 MILs 材料的应用领域。DARVISHI 等^[60]将 MIL-88(Fe)与羧甲基纤维素纤维 (CMC) 复合制成水凝胶,成功得到一种四环素 (TC) 高缓释载体。构建的水凝胶复合网络有效改善了 MIL-88(Fe)的结晶度、孔隙率及释放性能;同时,CMC 和 MIL-88(Fe)的协同作用可增强 TC 和 CMC/MIL-88(Fe)复合材料间的相互作用,从而提高了复合材料的 TC 负载量,并实现其持续释放。ZHANG 等^[61]采用原位生长法合成了 MIL-101(Fe)/壳聚糖吸附剂,克服 MIL-101(Fe)难回收、不可重复利用的局限性的同时对磷酸盐具有较高吸附能力。

综上可知,Fe-MILs 材料由于易修饰的特点,经中心离子掺杂、缺陷位引入、功能化修饰以及与其他材料复合后,在吸附、催化等方面的性能得到了显著改善。

5 Fe 基 MILs 的应用

5.1 药物载体

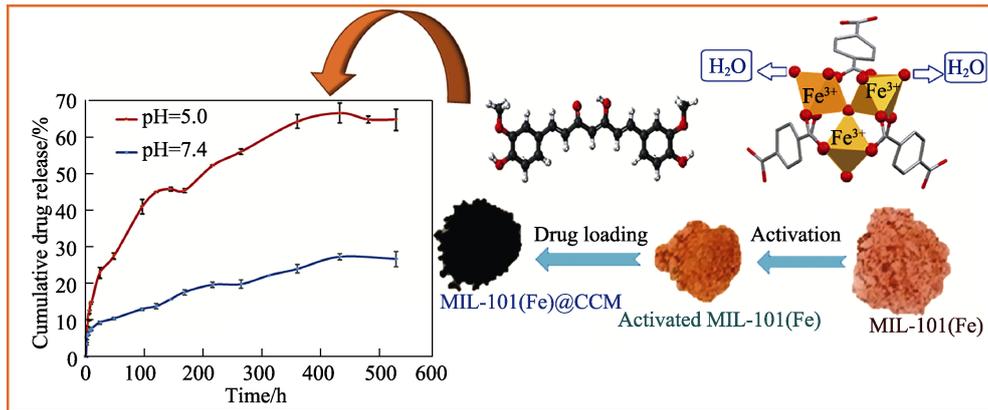
在生物医药领域,使用无毒载体在体内有效输送药物是一个重要挑战。目前,常见的药物载体主要包括有机载体(如脂质体和聚合物微球)和无机载体(如金纳米粒、量子点和介孔二氧化硅等)。有机载体具有良好的生物相容性,但载药量较低且缺乏药物传递的控制率;而无机载体可提供高载药量且具控释能力,但生物相容性差、降解率低,积累在肝脏、肾脏和脾脏等器官中可能会产生毒性和副作用。Fe 基 MILs 作为有机-无机杂化材料,兼具了两类载体的优势,具有无毒、优异生物相容性、大孔径、突出比表面积和骨架稳定性等优点,且对药物具有有效负载和一定的控释作用,被认为是一种潜在的药物传递载体。

HORCAJADA 等^[62]研究了 MIL-53(Fe)、MIL-88(Fe)、MIL-100(Fe)和 MIL-101(Fe)等材料对多种抗癌药物的载药能力。结果发现,所有的 MILs 材料均能高效装载药物,其中 NH₂-MIL-101(Fe)表现出最佳载药率,对西多福韦的载药量达到 42%。ALAVIJEH 等^[62]研究了 MIL-101(Fe)对药物姜黄素 (CCM) 的负载及其在不同 pH 下的释药性能。MIL-101(Fe)的载药量为 56.3%且缓药时间超过 22 d。此外,与中性条件相比,CCM 在类似癌细胞的酸性条件下表现出较高的释放率(如图 5 所示)。

5.2 传感领域

电化学传感器是一种将电分析技术和传感技术相结合的特殊装置,它可以将待测物的生物变化或化学变化转化为电化学信号,对于生物、环境监测观察具有重要意义^[63]。Fe 基 MILs 材料的多孔结构及具有强共轭的有机配体有利于检测物质在电极表面和电解液之间的迁移,因此,具有良好的化学和生物传感应用前景。

过氧化氢 (H₂O₂) 被认为是生物体内代谢过程中产生的肿瘤细胞生理和病理的重要信使分子。虽然近年来研发了大量的 H₂O₂ 传感器^[64],但为了深入了解单个细胞的氧代谢,构建低成本的定量分析方法,对单细胞水平的 H₂O₂ 进行敏感分析至关重要^[65]。JIAN 等^[66]利用 MIL-88B(Fe)和 Ti 微丝制成的 H₂O₂ 传感器 MIL-88B(Fe)@TiO₂ 具有超高的灵敏度,且得益于异质结结构,传感器在可见光范围内具有良好的光催化自清洁功能。

图 5 负载姜黄素的 MIL-101(Fe)的释药性能^[62]Fig. 5 Drug release properties of MIL-101(Fe) loading curcumin^[62]

SONG 等^[67]通过在 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 中掺杂不同剂量的酞菁钴纳米粒子 (CoPc), 并将其滴加在金电极 (AE), 随后将适配体 (Apt) 固定在上述复合材料上, 构建了剧毒赭曲霉毒素 A (OTA) 检测用电化学生物传感器 [Apt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}\text{@CoPc/AE}$], 协同发挥了 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的多孔结构、电催化活性及 CoPc 的物化稳定性、生物亲和性, 表现出良好的 OTA 检测灵敏性。如图 6 所示, 在众多污染物 [OTA、黄曲霉毒素 (AFB1)、博莱霉素 (BLM)、西拉丙烯酮 (F-2)、卡那霉素 (KANA)、土四环素 (OTC)、恩诺沙星 (ENR)、氨苄西林 (AMP)、妥布霉素 (TOB) 和盐酸阿霉素 (ADR)] 中, 材料对 OTA 具有高选择性; 而且通过材料的电荷转移电阻 (ΔR_{ct}) 检测结果表明, 该传感器具有良好的重现性、稳定性和可再生性。

5.3 吸附领域

Fe 基 MILs 由于具有良好的稳定性, 较高的孔隙率及结构可设计性, 作为吸附剂具有巨大的潜力。Fe 基 MILs 在气体吸附及存储领域应用非常广泛。MAHDIPOOR 等^[68]采用溶剂热法合成了比表面积为 $915 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$, 并考察了其对 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气体的吸附性。结果表明, $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 在 4 MPa 和 298 K 条件下对 CO_2 、 N_2 和 CH_4 的吸附量分别为 13.0、3.8 和 5.0 mmol/g, 表明此材料在选择性气体吸附领域有较大的发展空间。PENG 等^[69]将 Cu(I) 与 MIL-100(Fe) 掺杂, 制备了一种 $\text{Cu(I)}\text{@MIL-100(Fe)}$ 吸附剂, 该吸附剂具有较高的 CO 吸附能力和 CO/N_2 选择性吸附能力。在 298 K 和 100 kPa 下对 CO 的吸附量达到 2.78 mmol/g, 是 MIL-100(Fe) 的 7 倍; 对 CO/N_2 的选择性是 MIL-100(Fe) 的 112 倍。

重金属离子和有机污染物去除技术包括生物、化学和物理技术等, 存在能耗高、效率低等不足, 而吸附是一种经济可行的有效方法^[70]。抗生素 [如 TC、双氯芬酸钠 (DCF)、庆大霉素等] 污染正成为全人类面临的水污染难题之一^[71]。DONG 等^[72]

研究了 MIL-101(Fe) 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 对废水中 TC 的吸附效果, 吸附量分别达到 332 和 378 mg/g。ZHUANG 等^[73]制备了具有六边形和五边形孔隙结构的 MIL-100(Fe) 吸附剂, 该吸附剂对 DCF 的吸附量达 773 mg/g, 且 2 种孔隙结构对 DCF 的吸附作用不同。DCF 通过六边形孔隙进入 MIL-100 内部的同时被五边形孔隙优先吸附。

5.4 催化领域

5.4.1 光催化技术

光催化技术是近年来迅速发展起来利用太阳能进行环境净化和能源转化的新技术, 对于化学领域的各方面都有着非常重要的作用。Fe 基 MILs 的金属离子和有机配体具有丰富的催化活性位点^[74], 但由于其光吸收和电荷分离性能有限, 导致光催化过程中量子效率较低。研究者们通过对 Fe-MILs 材料加以改性, 提升其光催化性能^[75]。MA 等^[76]利用界面共轭技术制备了具空心核-壳结构的复合光催化剂 $\text{TiO}_2\text{@NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 。 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 与 TiO_2 之间产生的共轭效应增强电子转移能力的同时降低了空穴-电子对的复合效率, 因此, 在可见光下 30 min 内亚甲基蓝降解率达到 96%, 表现出优异的光催化性能。YI 等^[77]采用浸涂法将 MIL-88A(Fe) 负载于聚氨酯海绵上制备了复合材料, 此材料在低功率 LED 紫外光和太阳光照射下, 加入 0.4 mmol/L 酒石酸可去除 100% Cr(VI)。

5.4.2 芬顿催化技术

Fe 基 MILs 材料作为异相催化剂, 不仅可被可见光/紫外光激发产生光生电子和空穴, 显示出光催化性能, 而且可与 H_2O_2 构建类芬顿 (Fenton) 体系, 催化 H_2O_2 快速分解产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 进而降解有机污染物。WANG 等^[78]采用室温搅拌法成功制备了 MIL-88A(Fe) , 并与 H_2O_2 光芬顿催化降解氧氟沙星, 结果表明, 光芬顿活性物质为 $\cdot\text{OH}$, 在 50 min 内氧氟沙星被完全降解。WU 等^[79]采用球磨法制备了 MIL-100(Fe)/CoS 复合材料。与单独的 MIL-100(Fe)

和 CoS 相比, 复合材料对双酚 A (BPA) 的类 Fenton 催化降解活性较高, 主要归因于两组分界面形成的 Fe—S 键, 提高了 Co 到 Fe 和 S 到 Fe 的电子转移, 进而促进了 Fe³⁺与 Fe²⁺的循环 (见图 7)。

综上所述, Fe-MILs 不仅具有超高孔隙率和大比表面积, 还拥有柔性骨架、生物相容性和多功能性。在生物医药、传感、气体吸附与分离和光催化等领域都有重要的应用 (如表 3 所示)。

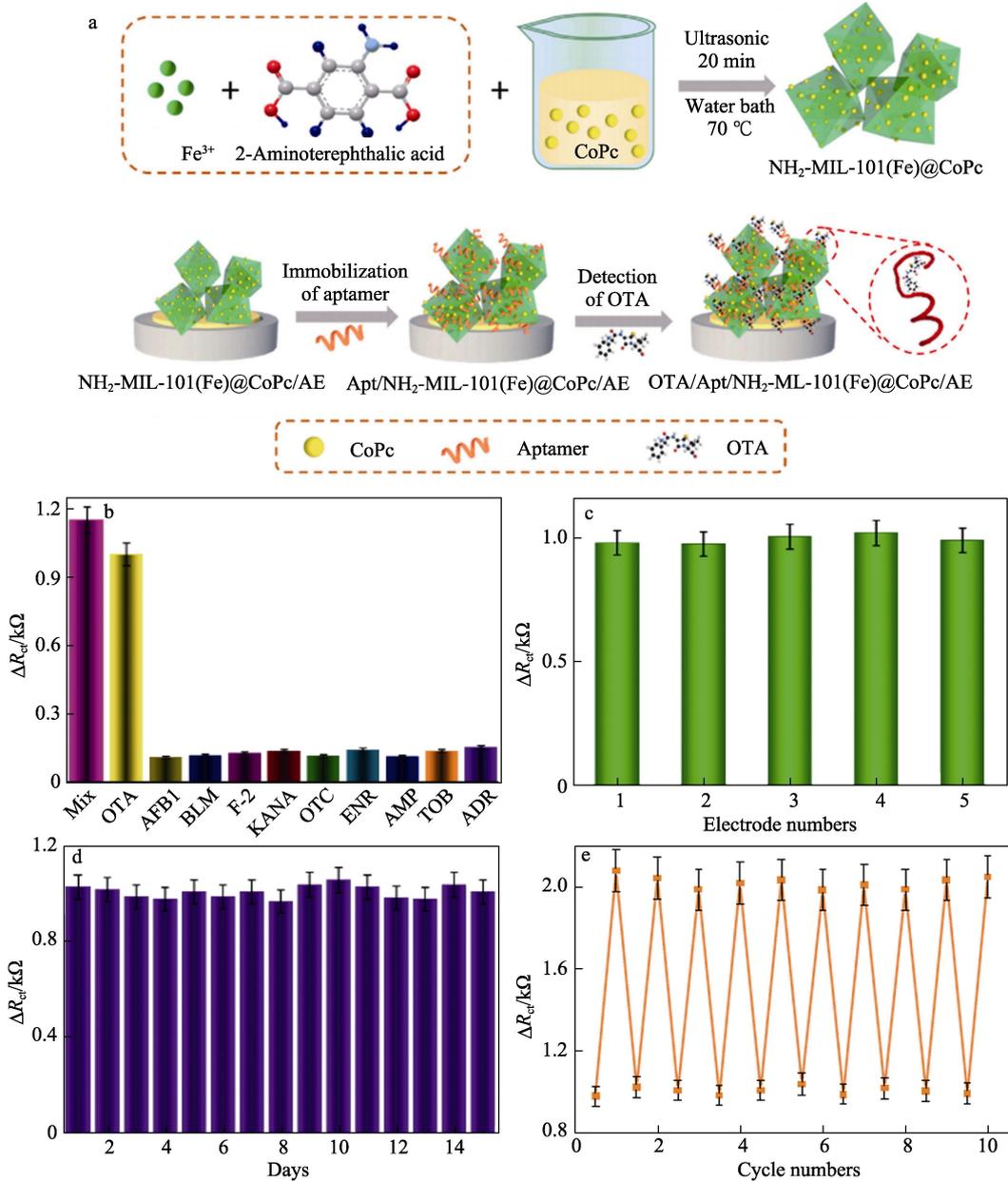


图 6 OTA 检测用传感器的制备示意图 (a) 及其选择性 (b)、重现性 (c)、稳定性 (d) 和可再生性 (e) [67]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation (a) of the aptasensor for OTA detection and its selectivity (b), reproducibility (c), stability (d) and regenerability (e) [67]

表 3 Fe 基 MILs 材料的应用领域
Table 3 Applications for Fe-based MILs

应用领域	目标物	文献
药物载体	布洛芬、尼美舒利等非甾体类抗炎药物	[80-82]
	姜黄素、5-氟尿嘧啶等抗肿瘤药物	[16,43,62,83]
传感	H ₂ O ₂ 等人体信使分子	[66]
	OTA、H ₂ S 等有毒物质	[67,84]

续表 3

应用领域	目标物	文献
吸附/分离	H ₂ 、CH ₄ 、NO 等气体	[68-69,85]
	Hg ⁰ 、Pb(II)、Sr(II)等放射性核素及重金属、染料	[86-87]
催化降解/还原	染料、药物、油污、双酚 A、甲醛、甲苯等污染物	[76-79,88-89]
	Cr(VI)、U(VI)等毒性离子	[77,90]

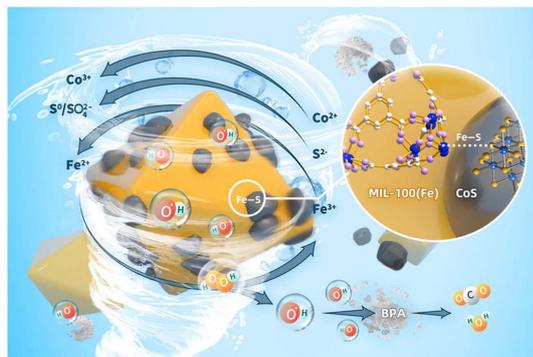


图 7 MIL-100(Fe)/CoS 复合材料类 Fenton 催化降解 BPA 示意图^[79]

Fig. 7 Schematic illustration of BPA degradation by Fenton-like catalysis of MIL-100(Fe)/CoS composites^[79]

6 结束语与展望

自 2004 年问世, Fe-MILs 在过去二十年快速崛起, 不仅具有超高孔隙率和大比表面积, 还拥有柔性骨架、生物相容性和多功能性。在生物医药、传感、气体吸附与分离和光催化等领域都有重要的应用。随着 MILs 材料结构与功能的进化以及复合材料的逐渐兴起, 其将有不可估量的应用前景。

在生物医学领域, 由于其大孔径、高比表面积、可修饰性和优异生物相容性, 将其作为载体用于药物缓释, 表现出载药量高、靶向运输强且可控释放等优势。因此, 对于在体内不稳定、需长效作用的药物, Fe 基 MILs 是提高药物利用率的良好载体。但材料处于初步研究阶段, 临床实验不成熟, 需不断深入研究, 有望在人类疾病的诊断、治疗等方面发挥重要作用。在吸附方面, 开发高吸附性能的 Fe 基 MILs 用于储氢、有毒气体、重金属及抗生素等的吸附, 对解决人们面临的日益严重的环境污染问题、能源紧缺问题都大有益处。此外, 其亦可光催化降解污染物, 在净化空气、处理污水方面的效果不容小觑。

尽管研究者们不断更新 Fe 基 MILs 材料的结构与功能性, 扩大了其应用范围。但仍存在一些问题亟待解决: 合成方法较少且无法实现工业化生产; 国内对新型 MILs 材料的原创性开发几乎处于空白, 工作重点多为材料的改性; MILs 材料自身尺寸较小, 存在回收难度高、人体中长期滞留诱导毒性且

难清除等问题。此外, 废弃物作为 MOFs 的合成原料已成为研究热点, 但关于 Fe 基 MILs 材料相关的研究几乎处于空白。因此, 未来发展方向主要有以下几个方面:

(1) 合成方法“绿色化”。未来 Fe 基 MILs 的合成方法将更加注重环保、稳定及规模化。球磨法无需使用溶剂, 有望实现绿色化, 具有良好的工业化发展前景, 但如何扩大其适用范围是需解决的问题。

(2) 合成原料“资源化”。废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 塑料瓶可作为配体对苯二甲酸的来源, 搭配含铁废料作为前驱体, 可实现 Fe 基 MILs 所需原料的资源化; 同时解决了 PET 瓶难降解、污染环境的问题。然而, 废物转化成本超过了使用新的化学前体生产 MILs 的经济和环境成本是不可行的, 此资源化利用应符合循环经济、“碳中和”等可持续发展理念。

(3) 系列成员“丰富化”。与 IRMOFs、ZIFs 系列相比, 此系列种类较少, 限制了其应用范围, 因此, 对 MILs 合成和功能化关键特征上的理解仍具有显著改进空间, 在此理论指导的基础上有望加快新型 MILs 的研发进度, 拓展其在新兴领域的应用。

(4) 结构设计“智能化”。基于 Fe 基 MILs 的尺寸可调性及结构可设计性, 可借助模拟技术、智能算法对其进行设计, 使材料具有智能化的功能和优异的性能, 在选择性吸附、环境响应、捕获特定分子等方面有更智能更优异的表现。

(5) 复合材料“多样化”。天然高分子 (如胶原、壳聚糖、纤维素等) 具有良好的生物学性能、可循环再生且绿色环保, 形状可变且含有大量活性官能团, 可作为基质负载 Fe 基 MILs, 解决其难回收、难清除的问题, 使其在吸附、光催化及生物医药领域的应用更广泛。

参考文献:

- [1] LUO Y P (罗燕萍), JIN C J (金彩菊), DING S M (丁顺民), *et al.* Research progress in the application of metal-organic framework materials in hydrosilylation reactions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(5): 968-977.
- [2] KNYAZEVA M K, SHKOLIN A V, FOMKIN A A, *et al.* Synthesis and structural-energy characteristics of Fe-BDC metal-organic frameworks[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, 54(6): 1004-1009.
- [3] HORCAJADA P, SERRE C, VALLET-REGÍ M, *et al.* Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. *Angewandte*

- Chemie International Edition, 2006, 45(36): 5974-5978.
- [4] GHANBARIAN M, ZEINALI S, MOSTAFAVI A. A novel MIL-53(Cr-Fe)/Ag/CNT nanocomposite based resistive sensor for sensing of volatile organic compounds[J]. *Sensors and Actuators B*, 2018, 267: 381-391.
- [5] MARTI A M, VENNA S R, ROTH E A, *et al.* Simple fabrication method for mixed matrix membranes with *in situ* MOF growth for gas separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24784-24790.
- [6] HUANG C W, NGUYEN V H, ZHOU S R, *et al.* Metal-organic frameworks: Preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(2): 504-521.
- [7] ABID H R, RADA Z H, SHANG J, *et al.* Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53[J]. *Polyhedron*, 2016, 120: 103-111.
- [8] HSIEH J O, BALKUS J R J K, FERRARIS J P, *et al.* MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 196: 165-174.
- [9] LIANG R W, CHEN R, JING F F, *et al.* Multifunctional polyoxometalates encapsulated in MIL-100(Fe): Highly efficient photocatalysts for selective transformation under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(41): 18227-18236.
- [10] HUANG S, YANG K L, LIU X F, *et al.* MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(10): 5621-5627.
- [11] LAURA E M K. Iron supplementation in early life and child health[J]. *The Lancet Global Health*, 2013, 1(2): e56-e57.
- [12] KUZNICKI A, LORZING G R, BLOCH E D. Tuning water adsorption, stability, and phase in Fe-MIL-101 and Fe-MIL-88 analogs with amide functionalization[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(67): 8312-8315.
- [13] QUIJIA C R, LIMA C, SILVA C, *et al.* Application of MIL-100(Fe) in drug delivery and biomedicine[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2021, 61: 102217.
- [14] WU Q, LIU Y N, JING H C, *et al.* Peculiar synergetic effect of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and graphene oxide on MIL-53(Fe) for boosting photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124615.
- [15] CHEN Y F, LI S Q, PEI X K, *et al.* A solvent-free hot-pressing method for preparing metal-organic-framework coatings[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(10): 3419-3423.
- [16] HORCAJADA P, CHALATI T, SERRE C, *et al.* Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 172-178.
- [17] ZANGO Z U, JUMBRI K, SAMBUDI N S, *et al.* Removal of anthracene in water by MIL-88(Fe), NH₂-MIL-88(Fe), and mixed-MIL-88(Fe) metal-organic frameworks[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(71): 41490-41501.
- [18] ZHANG F M, SHI J, JIN Y, *et al.* Facile synthesis of MIL-100(Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 183-190.
- [19] GORDON J, KAZEMIAN H, ROHANI S. MIL-53(Fe), MIL-101, and SBA-15 porous materials: Potential platforms for drug delivery[J]. *Materials Science Engineering: C*, 2015, 47: 172-179.
- [20] LENG X, DONG X X, WANG W P, *et al.* Biocompatible Fe-based micropore metal-organic frameworks as sustained-release anticancer drug carriers[J]. *Molecules*, 2018, 23(10): 2490.
- [21] DEVIC T, HORCAJADA P, SERRE C, *et al.* Functionalization in flexible porous solids: Effects on the pore opening and the host-guest interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 1127-1136.
- [22] NGUYEN D T C, LE H T N, DO T S, *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Fe) as an adsorbent for ibuprofen drug removal from aqueous solutions: Response surface modeling and optimization[J]. *Journal of Chemistry*, 2019: 5602957.
- [23] CHALATI T, HORCAJADA P, GREF R, *et al.* Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(7): 2220-2227.
- [24] VISWANATHAN V P, MATHEW S V, DUBAL D P, *et al.* Exploring the effect of morphologies of Fe(III) metal-organic framework MIL-88A(Fe) on the photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(25): 7534-7542.
- [25] AHN Y, CHOI S, KWAK S Y. Remarkable effect of deprotonation on adsorption of 3-MCPD and glycidol on carboxylated Fe-MIL-88s[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104456.
- [26] ZANGO Z U, BAKAR N H H A, SAMBUDI N S, *et al.* Adsorption of chrysene in aqueous solution onto MIL-88(Fe) and NH₂-MIL-88(Fe) metal-organic frameworks: Kinetics, isotherms, thermodynamics and docking simulation studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103544.
- [27] BHATTACHARJEE A, PURKAIT M K, GUMMA S. Doxorubicin loading capacity of MIL-100(Fe): Effect of synthesis conditions[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(7): 2366-2375.
- [28] CHEN M L, ZHOU S Y, XU Z, *et al.* Metal-organic frameworks of MIL-100(Fe,Cr) and MIL-101(Cr) for aromatic amines adsorption from aqueous solutions[J]. *Molecules*, 2019, 24(20): 3718.
- [29] SEO Y K, YOON J W, LEE J S, *et al.* Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 157: 137-145.
- [30] CHEN H (陈恒). Synthesis and CO₂ Adsorption property of metal-organic framework MIL-101 by an imidazole-assistant route[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2014.
- [31] GUO J T (郭锦涛). Synthesis optimization and characterization of metal-organic framework MIL-101[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology (南京工业大学), 2012.
- [32] ZHANG W, LI N, XIAO T, *et al.* Removal of antimonite and antimonate from water using Fe-based metal-organic frameworks: The relationship between framework structure and adsorption performance[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 86(12): 213-224.
- [33] VINOGRADOV V V, DROZDOV A S, MINGABUDINOVA L R, *et al.* Composites based on heparin and MIL-101(Fe): The drug releasing depot for anticoagulant therapy and advanced medical nanofabrication[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(16): 2450-2459.
- [34] GORDON J, KAZEMIAN H, ROHANI S. Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 162: 36-43.
- [35] HAQUE E, KHAN N A, PARK J H, *et al.* Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: A kinetic study[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(3): 1046-1052.
- [36] HAN L, QI H, ZHANG D, *et al.* Facile and green synthesis of MIL-100(Fe) with high-yield and its catalytic performance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(22): 13504-13509.
- [37] FU H, SONG X X, WU L, *et al.* Room-temperature preparation of MIL-88A as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of Rhodamine B and bisphenol A under visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 125: 110806.
- [38] CAMPAGNOL N, VAN ASSCHE T, BOUDEWIJNS T, *et al.* High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: Films of MIL-100(Fe) and HKUST-1 in different morphologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5827-5830.
- [39] LI X C, ZHANG Z H, XIAO W M, *et al.* Mechanochemistry-assisted encapsulation of metal nanoparticles in MOF matrices: *Via* a sacrificial strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14504-14509.
- [40] ASGHAR A, IQBAL N, NOOR T. Ultrasonication treatment enhances MOF surface area and gas uptake capacity[J]. *Polyhedron*, 2020, 181: 114463.
- [41] XIANG X, PANG H Q, MA T, *et al.* Ultrasound targeted microbubble destruction combined with Fe-MOF based bio-/enzyme-mimics nanoparticles for treating of cancer[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021, 19(1): 92.

- [42] WANG F W, XUE R X, MA Y J, *et al.* Study on the performance of a MOF-808-based photocatalyst prepared by a microwave-assisted method for the degradation of antibiotics[J]. RSC Advances, 2021, 11(52): 32955-32964.
- [43] SOUZA B E, TAN J C. Mechanochemical approaches towards the *in situ* confinement of 5-FU anti-cancer drug within MIL-100(Fe) metal-organic framework[J]. CrystEngComm, 2020, 22(27): 4526.
- [44] PILLONI M, PADELLA F, ENNAS G, *et al.* Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate metal organic framework and its evaluation in diesel fuel desulfurization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 213: 14-21.
- [45] GUESH K, CAIUBY C A D, MAYORAL Á, *et al.* Sustainable preparation of MIL-100(Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17: 1806-1813.
- [46] KHAN S, GUAN Q, LIU Q, *et al.* Synthesis, modifications and applications of MILs metal-organic frameworks for environmental remediation: The cutting-edge review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 810: 152279.
- [47] BROMBERG L, KLICHKO Y, CHANG E P, *et al.* Alkylaminopyridine-modified aluminum aminoterephthalate metal-organic frameworks as components of reactive self-detoxifying materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 4595-4602.
- [48] ZHANG Y, WAN J, WANG Y, *et al.* Synthesis of phosphotungstic acid-supported versatile metal-organic framework PTA@MIL-101(Fe)-NH₂-Cl[J]. RSC Advances, 2015, 5: 97589-97597.
- [49] BAGHERZADEH E, ZEBARJAD S M, HOSSEINI H R M, *et al.* Preparation, optimization and evolution of the kinetic mechanism of an Fe-MIL-88A metal-organic framework[J]. CrystEngComm, 2019, 21: 544-553.
- [50] ZHANG Y S (张颖诗). Investigation of functionalized metal-organic frameworks PTA@MIL-101-NH₂-Cl applied to selective conversion of cellulose into glucose[D]. Guangdong: South China University of Technology (华南理工大学), 2016.
- [51] BAUER S, SERRE C, DEVIC T, *et al.* High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron(III) aminoterephthalate solvothermal system[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47: 7568-7576.
- [52] ZHENG X, QI S, CAO Y, *et al.* Morphology evolution of acetic acid-modulated MIL-53(Fe) for efficient selective oxidation of H₂S[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42: 279-287.
- [53] DONG Y H, DUAN C Q, ZHENG J B. Controlled synthesis of Material of Institute Lavoisier-53(Fe) for amperometric determination of hydrazine[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 873: 114407.
- [54] TANG J T, WANG J L. Metal organic framework with coordinatively unsaturated sites as efficient Fenton-like catalyst for enhanced degradation of sulfamethazine[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 5367-5377.
- [55] XIE M W, MA Y, LIN D M, *et al.* Bimetal-organic framework MIL-53(Co-Fe): An efficient and robust electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2020, 12(1): 67.
- [56] DUAN M J, GUAN Z Y, MA Y W, *et al.* A novel catalyst of MIL-101(Fe) doped with Co and Cu as persulfate activator: Synthesis, characterization, and catalytic performance[J]. Chemical Papers, 2018, 72(1): 235-250.
- [57] GUO J D, ZHANG A Q, PEI Z, *et al.* Efficient photo-Fenton degradation performance, mechanism, and pathways of tetracycline hydrochloride over missing-linker metal-organic framework with mix-valence coordinatively unsaturated metal sites[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287: 120568.
- [58] WANG X S, CHEN G J, WANG H J, *et al.* Imide modification coupling with NH₂-MIL-53(Fe) boosts the photocatalytic performance of graphitic carbon nitride for efficient water remediation[J]. Journal of Catalysis, 2021, 399: 192-200.
- [59] LI X H, GUO W L, LIU Z H, *et al.* Quinone-modified NH₂-MIL-101(Fe) composite as a redox mediator for improved degradation of bisphenol A[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 665-672.
- [60] DARVISHI S, JAVANBAKHT S, HEYDARI A, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis of MIL-88(Fe) coordinated to carboxymethyl cellulose fibers: A safe carrier for highly sustained release of tetracycline[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 937-944.
- [61] ZHANG S P, DING J, TIAN D. Incorporation of MIL-101(Fe or Al) into chitosan hydrogel adsorbent for phosphate removal: Performance and mechanism[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 306: 122709.
- [62] ALAVIJEH R K, AKHBARI K. Biocompatible MIL-101(Fe) as a smart carrier with high loading potential and sustained release of curcumin[J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(6): 3570-3578.
- [63] MA T, LI H B, MA J G, *et al.* Application of MOF-based materials in electrochemical sensing[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(47): 17121-17130.
- [64] LIU F P, GENG L G, YE F G, *et al.* MOF-derivated MnO@C nanocomposite with bidirectional electrocatalytic ability as signal amplification for dual-signal electrochemical sensing of cancer biomarker[J]. Talanta, 2022, 239: 123150.
- [65] MA D, GHOREISHIZADEH S S, GEORGIU P. Concurrent potentiometric and amperometric sensing with shared reference electrodes[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(5): 5720-5727.
- [66] JIAN X X, XU J, WANG Y M, *et al.* Deployment of MIL-88B(Fe)/TiO₂ nanotube-supported Ti wires as reusable electrochemiluminescence microelectrodes for noninvasive sensing of H₂O₂ from single cancer cells[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93: 11312-11320.
- [67] SONG Y P, HE L N, ZHANG S, *et al.* Novel impedimetric sensing strategy for detecting ochratoxin A based on NH₂-MIL-101(Fe) metal-organic framework doped with cobalt phthalocyanine nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2021, 351: 129248.
- [68] MAHDIPOOR H R, HALLADJ R, BABAKHANI E G, *et al.* Adsorption of CO₂, N₂ and CH₄ on a Fe-based metal organic framework, MIL-101(Fe)-NH₂[J]. Colloids and Surfaces A, 2021, 619: 126554.
- [69] PENG J J, XIAN S K, XIAO J, *et al.* A supported Cu(I)@MIL-100(Fe) adsorbent with high CO adsorption capacity and CO/N₂ selectivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 282-289.
- [70] HE Y P (何云鹏), GUO G J (郭改娟), WU S (吴双), *et al.* Preparation and adsorption properties of H₆P₂W₁₈O₆₂/MIL-101(Fe) [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1910-1915, 1929.
- [71] RAMSAHYE N A, TRUNG T K, SCOTT L, *et al.* Impact of the flexible character of MIL-88 iron(III) dicarboxylates on the adsorption of *n*-alkanes[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(3): 479-488.
- [72] DONG Y N, HU T D, PUDUKUDY M, *et al.* Influence of microwave-assisted synthesis on the structural and textural properties of mesoporous MIL-101(Fe) and NH₂-MIL-101(Fe) for enhanced tetracycline adsorption[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 251: 123060.
- [73] ZHUANG S T, LIU Y, WANG J L. Mechanistic insight into the adsorption of diclofenac by MIL-100: Experiments and theoretical calculations[J]. Environmental Pollution, 2019, 253: 616-624.
- [74] YANG S Z, LI X, ZENG G M, *et al.* Materials Institute Lavoisier (MIL) based materials for photocatalytic applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 438: 213874.
- [75] LI M J (李梦佳), TUO X J (妥小军), LI X M (李小妹), *et al.* Photocatalytic degradation of crystal violet using BiVO₄/MIL-100(Fe) composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(1): 33-38.
- [76] MA Y W, LU Y F, HAI G T, *et al.* Bidentate carboxylate linked TiO₂ with NH₂-MIL-101(Fe) photocatalyst: A conjugation effect platform for high photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Science Bulletin, 2020, 65(8): 658-669.
- [77] YI X H, GAO Y, WANG C C, *et al.* Photocatalytic Cr(VI) reduction over MIL-88A(Fe) on polyurethane sponge: From batch to continuous-flow operation[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 108029.
- [78] WANG J F, LIU Y, SHAO P, *et al.* Efficient ofloxacin degradation via photo-Fenton process over eco-friendly MIL-88A(Fe): Performance, degradation pathways, intermediate library establishment and toxicity evaluation[J]. Environmental Research, 2022, 210: 112937.