

UiO-66 的合成、结构及应用进展

韩慧敏, 袁静珂, 何 柏*, 蒋松山, 余 波, 宋 辞

(重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 金属有机框架 (MOFs) 材料因其比表面积大、孔隙率高及孔道易调、易功能化等特点而应用于各研究领域。然而, 多数 MOFs 材料的化学稳定性和水热稳定性较差, 使其应用受到极大的限制。锆基 MOFs 材料 UiO-66 的骨架坍塌温度 >500 °C、可承受 1.0 MPa 的机械压力, 并且具有超高稳定性, 从而引起了广泛的关注。该文系统地介绍了 UiO-66 制备方法的研究进展, 其中干凝胶转化法具有产品收率高、反应体积小及可连续生产等优点, 更具优势; 同时详细介绍了有机配体、金属节点和掺杂等改性方式对 UiO-66 结构的影响, 总结了 UiO-66 在催化、气体储存和分离、药物输送等方面的应用; 最后, 对 UiO-66 的未来发展方向进行了展望。

关键词: 金属有机框架材料; UiO-66; 合成方法; 技术进展; 应用前景

中图分类号: O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1187-15

Progress on synthesis, structure and application of UiO-66

HAN Huimin, YUAN Jingke, HE Bai*, JIANG Songshan, YU Bo, SONG Ci

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) materials have been widely used in various research fields due to their large specific surface area, high porosity, easy pore adjustment and easy functionalization. However, poor chemical and hydrothermal stability of most MOFs greatly limit their application. Zirconium-based MOFs material UiO-66 has attracted extensive attention due to its high skeleton collapse temperature (>500 °C), high mechanical pressure tolerance (1.0 MPa) and ultra-high stability. Herein, the research progress on various synthesis methods of UiO-66 was systematically introduced, among which the dry gel conversion method displayed advantages of high product yield, small reaction volume and continuous production. The applications of UiO-66 in the fields of catalysis, gas storage and separation, drug delivery were then summarized. Finally, the future development directions of UiO-66 were discussed.

Key words: metal organic frameworks materials; UiO-66; synthesis methods; technical progress; application prospect

金属有机框架 (MOFs) 材料是近十年来迅速发展起来的一种配位聚合物, 它由金属中心与有机配体自组装而成, 具有三维网状有序孔结构^[1]。常见的 MOFs 材料主要有 UiO-66、MOF-5、ZIF-8、MIL-100 以及 MOF-74 等^[2]。与沸石分子筛、活性炭等传统多孔材料相比, MOFs 具有比表面积高、结构多样化和可功能化等特性, 为该类材料在气体

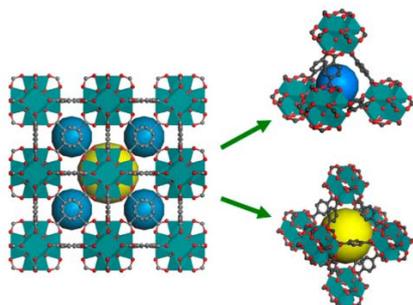
储存和分离^[3-6]、催化^[7-9]、药物输送^[10-12]、化学传感^[13-15]等方面的应用提供了巨大的潜力。然而, 大多数 MOFs 材料的化学稳定性和水热稳定性较差, 从而限制其工业应用, 也极大地束缚了 MOFs 材料的发展^[16]。如何提高 MOFs 的稳定性已成为研究热点, 而制备具有结构稳定性良好的 MOFs 材料也面临着较多挑战。目前, 在各类 MOFs 材料中, 已知配

收稿日期: 2022-12-15; 定用日期: 2023-03-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221152

基金项目: 国家自然科学基金 (21801031, 22008193); 重庆市自然科学基金项目 (CSTB2022BSXM-JSX0021); 重庆科技学院研究生科技创新项目 (YKJCX2120542); 重庆市大学生创新训练计划项目 (s202111551008)

作者简介: 韩慧敏 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1840876093@qq.com。联系人: 何 柏 (1980—), 男, 博士, 硕士生导师, E-mail: hbai2004@126.com。

位数最高的是 UiO-66。通过软硬酸碱理论可以推断, Zr(IV) 和羧酸配体能够形成结构稳定性良好的 MOFs。2008 年, VKA 等^[17]首次报道了 UiO-66 材料的合成, 其化学式为 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ 。该材料由对苯二甲酸连接 $Zr_6O_6(CO_2)_{12}$ 单元而成, 得到了不同尺寸四面体笼和八面体笼的孔道体系, 结构示意图如图 1 所示^[18]。PISCOPO 等^[19]研究表明, UiO-66 骨架坍塌温度高于 500 °C, 骨架结构可承受 1.0 MPa 机械压力; 还具有很高的耐酸性和一定的耐碱性。UiO-66 具备优良稳定性的原因在于, 其结构单元由 $Zr_6O_4(OH)_4$ 金属簇团与 12 个对苯二甲酸配位连接而成, 具有最高的有机配体与金属簇团配位数, 并且每个 Zr_6 八面体核可与 12 个对苯二甲酸配体配位, 形成了四面体和八面体两种类型的孔笼相连, 此连接方式在三维空间不断衍生, 从而形成具有良好的抗水、抗酸性的分子结构^[20]。



蓝色和黄色球体分别代表四面体和八面体笼的孔道; 红色为氧, 灰色为碳, 蓝绿色为铈

图 1 UiO-66 的结构示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of UiO-66 structure^[18]

通常, UiO-66 的比表面积为 $600\sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ ^[21]。UiO-66 结构中配体的缺陷程度直接影响其比表面积的大小, 因此, 可以通过改变反应时间、模板剂及温度等途径来调控配体缺陷, 进而调节 UiO-66 的比表面积。由于 UiO-66 骨架能够简便易行地引入官能团, 因此, 可直接采用官能化的配体作为起始配体, 也可通过连接剂设计、后合成修饰以及置换等方法进行功能化处理, 最终产物的拓扑结构仍保持不变, 以上特性使 UiO-66 在吸附、 CO_2 捕获和催化等领域具有巨大的应用潜力。张静等^[22]对 UiO-66 的主要合成方法及其在吸附领域的研究进行了综述, 然而对 UiO-66 的调控合成未作系统的梳理, 也未对其他应用进行总结。本文综述了 UiO-66 的合成方法、UiO-66 结构与调控方面的研究进展, 并对 UiO-66 在催化、气体储存、药物输送等方面的应用进行评述, 最后对 UiO-66 的发展方向进行展望, 以期对 UiO-66 制备方法的确定、结构调控手段的选择以及更多应用功能的开发提供参考。

1 UiO-66 的制备方法

UiO-66 的制备方法主要包括水热/溶剂热法、微波合成法、机械化学法、电化学法、干凝胶转化法、持续流法、喷雾干燥法等。

1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法通常是将无机盐与有机连接剂直接溶解于溶剂 (如水或有机溶剂) 中, 然后倒入反应釜加热, 以促进不溶性骨架的生长。该法的优点是产物纯度较高、晶型好且生产成本较低。溶剂热法合成 UiO-66 材料的主要条件及其比表面积见表 1。

表 1 溶剂热法合成 UiO-66 材料的条件及其比表面积
Table 1 Conditions and specific surface area of UiO-66 synthesized by solvothermal method

材料	反应时间/h	反应温度/°C	溶剂	调节剂	BET 比表面积/(m^2/g)	参考文献
UiO-66	24	120	DMF	—	1187	[17]
UiO-66-Fc	8	120	DMF	FeCOOH	1364	[23]
UiO-66	24	120	DMF	Cu_2O	1358	[24]
UiO-66	72	80	CH_3COCH_3	—	1299	[25]
UiO-66	24	120	DMF	CH_3COOH	1424	[26]
UiO-66	24	120	DMF	HBr	1527	[27]

注: “—” 为未使用调节剂, 下同。

由表 1 可知, UiO-66 的合成温度多为 120 °C, 调节剂的添加可改变配位环境, 导致产物的比表面积发生相应变化, 最终实现 UiO-66 的调控合成。各类调节剂中, 乙酸与 HBr 的添加可使 UiO-66 比表面积相对更高, 而乙酸的价格相对低廉且危害较小, 所以更具优势。合成介质虽然多为 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 但以丙酮为溶剂时合成温度可低至 80 °C, 且丙酮比 DMF 更易回收, 因此, 采用丙酮作为合成 UiO-66 的溶剂, 可大幅度节约能源且更加绿色环保。

UiO-66 首次合成采用的是溶剂热法^[17], 即将四氯化铈 (ZrCl_4) 和对苯二甲酸 (H_2BDC) 溶解于 DMF 后转移至高压反应釜进行反应, 产物经洗涤干燥后得到微晶粉末, 其比表面积为 $1187\text{ m}^2/\text{g}$ 。在反应体系中加入乙酸单齿配体作为调节剂, 可使其与桥连配体发生配位竞争, 从而实现配位过程的调节, 最终得到粒径相对较大的晶体。VERMOORTELE 等^[28]采用三氟乙酸与盐酸协同作为调节剂, 增加了 UiO-66 的配体缺陷, 两者联合使用制备了高结晶度的 UiO-66 材料; 三氟乙酸的加入使 UiO-66 催化性能良好, 可激活多种原料的反应, 如 4-叔丁基环己酮 (TCH) 与异丙醇 (IPA) 的 Meerwein 还原反应, 该反应需

要同时激活醇和酮, 以促进氯化物的转移。结果表明, 未调制的 UiO-66 和 UiO-66-NO₂ 作为催化剂时, TCH 的转化率分别为 5% 和 7%, 而以三氟乙酸与盐酸调制合成的 UiO-66-NO₂ 对 TCH 转化率达 93%。

近年来, 国内外文献相继报道了一些新的调节剂。LI 等^[29]采用两亲性聚合物聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 与乙酸协同作为调节剂, 用于 UiO-66 的合成, 得到不同晶体尺寸的产物, 其 SEM 图见图 2。当 PVP 浓度分别为 0、4.25、8.50、42.50、85.00 和 170.00 mmol/L 时, 单分散 UiO-66 的晶体尺寸从 1907 nm 降至 755 nm。此外, UiO-66 合成的调节剂还包括二茂铁羧酸 (FcCOOH)^[23]、氧化亚铜 (Cu₂O)^[24]、氨基酸^[30]等。

水热/溶剂热法是合成 MOFs 材料的常用方法, 但该方法存在反应时间过长、溶剂消耗量较大、反应机理不明确等缺点, 因此, 采用该方法大规模生产 UiO-66 存在巨大挑战。

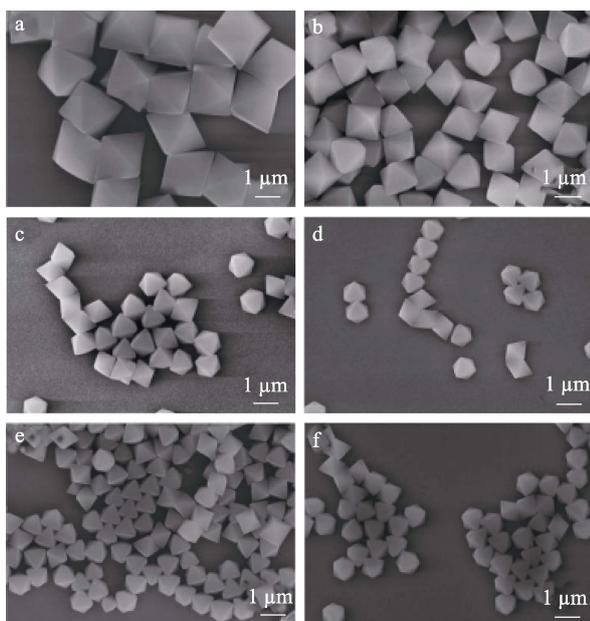


图 2 PVP 存在下合成平均尺寸分别为 1907 (a)、1282 (b)、854 (c)、779 (d)、773 (e) 和 755 (f) nm 的 UiO-66 晶体的 SEM 图^[29]

Fig. 2 SEM images of UiO-66 crystals synthesized in the presence of PVP with average sizes of 1907 (a), 1282 (b), 854 (c), 779 (d), 773 (e) and 755 (f) nm^[29]

1.2 微波合成法

微波合成法是将金属盐与有机金属配体加入有机溶剂中进行超声溶解, 然后放入微波设备中进行加热得到产品。该方法合成 UiO-66 的主要条件及比表面积列于表 2。由表 2 可知, 乙酸、苯甲酸可以调节 UiO-66 比表面积的大小, 其中苯甲酸调节合成 UiO-66 的比表面积最大; 羧酸类调节剂会参与 Zr₆O₄(OH)₄ 的配位, 形成调节剂基团为配位终端的

Zr 中心, 而这些与 Zr 配位的调节剂基团在加热活化时分解, 导致结构中出现更多的配体缺陷位, 使产物具有更好的多孔性和更大的比表面积。

表 2 微波法合成 UiO-66 材料的主要条件及比表面积
Table 2 Conditions and specific surface area of UiO-66 synthesized by microwave synthesis

材料	反应时间/min	反应温度/°C	溶剂	调节剂	BET 比表面积/(m ² /g)	参考文献
UiO-66	18	120	DMF	CH ₃ COOH	1346	[31]
NH ₂ -UiO-66	15	130	DMF	—	924.37	[32]
UiO-66	120	100	DMF	C ₆ H ₅ COOH	1661	[33]
UiO-66	3	110	DMF	CH ₃ COOH	1400	[34]
Hf-UiO-66	3	110	DMF	CH ₃ COOH	950	[34]

TADDEI 等^[31]探究了微波法合成 UiO-66 的生产效率。与常规加热法相比, 用微波加热时产生的晶体尺寸、缺陷或形态方面没有出现显著性差异。该方法可有效扩大 UiO-66 的合成规模, 显著提高能量效率 (83%), 缩短合成时间 (18 min), 理论时空产率可达 2241 kg/(m³·d)。GE 等^[32]利用微波辐射法合成了含胺官能团的 NH₂-UiO-66, 结果表明, 氨基功能化的 UiO-66 晶体为八面体晶体、粒径为 500~900 nm、比表面积约为 924.37 m²/g、微孔范围为 2~11 nm, 并且在 540 °C 时仍然能保持良好的热稳定性。

微波合成法具有合成时间短、能耗低、反应速率高、简单便捷等优点。但是, 该方法仍处于实验室研究阶段, 其工业生产及应用还有待进一步深入开展。

1.3 机械化学法

机械化学法是通过机械力研磨无机或有机材料, 使金属盐与有机金属配体之间发生络合反应, 能够有效加速金属有机骨架材料孔结构的形成^[35]。该方法无需使用大量溶剂、腐蚀性试剂或高温条件, 具有操作简单、反应时间短、产率高等优点, 是一种绿色环保的合成方法。

UŽAREVIĆ 等^[36]首次采用机械化学法合成了 UiO-66 和 UiO-66-NH₂。结果表明, 在少量甲醇溶剂辅助下, UiO-66 的合成时间为 75 min, 而 UiO-66-NH₂ 的合成时间则可缩短为 45 min。因此, 机械化学法合成 UiO-66 及其改性化合物所需时间较短。FIDELLI 等^[37]采用机械化学法合成了 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 以去除水溶液中的 Cr(VI)。结果表明, 机械化学法合成的产物对 Cr(VI) 的吸附能力优于溶剂热法制备的 MOFs。液体辅助研磨 (LAG) 的 UiO-66 (LAG) 和 UiO-66-NH₂ (LAG) 对 Cr(VI) 的吸附容量分别为 28.8 和 36.6 mg/g, 溶剂热合成的 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 对 Cr(VI) 的吸附容量分别为

24.9 和 26.1 mg/g, 这是由于前者产生了连接剂缺陷位置。因此, 机械化学法合成的 UiO-66 增加了连接剂缺陷位置, 促进对 Cr(VI) 的吸附。机械化学法在 MOFs 材料合成中得到了广泛应用^[38]。HU 等^[39]采用机械化学原位 N 掺杂的方法, 构建了 N 配位 UiO-66 中的晶体缺陷位点。结果表明, N 掺杂的 UiO-66 具有较高的比表面积 (1549.1 m²/g) 及较大且均匀分布的缺陷孔 (1.1~1.3 nm), 在碱性介质中耐腐蚀性强于 UiO-66。UiO-66 在碱性溶液中浸泡 6 d, 孔隙结构损失 92%, 且晶体结构大多塌缩, 而 N 配位的 UiO-66, 其孔隙结构和结晶度未发生明显变化。因此, N 掺杂可以有效改善 UiO-66 的物理性质及其化学稳定性。

虽然机械化学法合成 UiO-66 具有较多的优点, 但是该法所得的产物与反应物难以分离, 且产物可能存在含量较低的杂质而难以通过 XRD 等方法检测, 因此, 关于产物与反应物的分离以及如何去除杂质等问题, 还需深入研究。

1.4 电化学法

2005 年, 巴斯夫公司首次采用电化学合成法制备了 MOFs。根据不同的合成机理, 电化学合成法分为阳极合成和阴极合成两种^[40], 前者的反应机理是阳极溶解产生的金属离子与有机连接剂在溶液中自组装形成 MOFs 材料; 后者是通过添加金属盐 (硝酸盐、氯酸盐等) 来获得金属源, 一些氧化酸 (NO₃、ClO₄ 等) 在阴极附近形成碱性梯度, 促进有机连接剂去质子化, 使有机连接剂与金属离子自组装, 在阴极表面生成 MOFs。

ZHANG 等^[41]采用电化学阴极法, 快速合成了颗粒尺寸为 60 nm 的 UiO-66, 再将其与石墨混合后加入液体石蜡, 制得 UiO-66-碳糊电极 (UiO-66-CPE), 其合成示意图见图 3。通过 UiO-66-CPE 检测磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中的 2,4,6-三氯苯酚 (2,4,6-TCP), 结果表明, UiO-66-CPE 在 pH=7.0 时对 PBS 中的 2,4,6-TCP 检测效果最好。这是因为, UiO-66 具有较强的吸附能力, 并且不饱和金属配位中心具有优良的电子转移效率和电催化活性。该电极对 2,4,6-TCP 的最低检测限可达 6.49×10⁻⁹ mol/L, 灵敏度为 22 μA/(μmol/L); 30 次重复使用结果表明, 2,4,6-TCP 峰值电流的相对标准偏差仅为 10.2%, 表现出良好的重现性; 在 PBS 中浸泡 72 h 后, UiO-66 的骨架未发生坍塌, 材料的晶体形态未发生变化, 表现出良好的稳定性。WEI 等^[42]采用电化学法合成了 UiO-66-NH₂ 并且考察了溶剂 (电解质) 配比、外加电压和不同反应时间等条件对产物结晶度、形貌和合成速率的影响。结果表明, 当溶剂 DMF 与乙酸的体积比为 52 : 8、施加电压 4 V、反应时间 1 h 时,

所得的 UiO-66-NH₂ 具有结晶度高、形貌均匀、孔隙率高等优点。

综上所述, 电化学法具有合成时间短、反应条件温和、重现性好等优点, 受到了研究者的广泛关注, 但目前关于电化学法制备 UiO-66 的报道较少, 未来还需进行大量的研究。

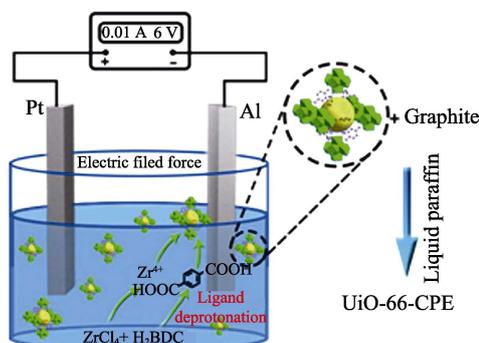


图 3 电化学法合成 UiO-66-CPE 的示意图^[41]

Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical synthesis of UiO-66-CPE^[41]

1.5 干凝胶转化法

干凝胶转化法 (DGC) 是一种环境友好的多孔材料合成方法, 通常用于沸石和沸石膜的制备, 近年来被部分学者用来合成 UiO-66。LU 等^[43]在没有酰胺溶剂和盐酸的条件下, 首次采用 DGC 成功合成了 UiO-66, 其比表面积为 1461 m²/g, 收率为 65%。

GÖKPINAR 等^[44]通过干凝胶转化法合成了 UiO-66, 以苯甲酸为调节剂合成的材料比表面积为 1242 m²/g, 以 HCl 为调节剂合成的材料比表面积为 1461 m²/g, 收率为 65%。该课题组^[45]还以 HCl 为调节剂, 采用微波辅助干凝胶转化法快速合成了 UiO-66, 所得产物的比表面积为 1195 m²/g, 收率为 76%。由此可知, 微波辅助干凝胶转化法可以提高 UiO-66 的收率。

干凝胶转化法可以合成纳米到微米尺寸的 UiO-66, 且产物的比表面积大、结晶度高。与溶剂热法相比, 干凝胶转化法具有产品收率高、反应体积小及可连续生产等优点, 是未来工业化生产发展的方向。

1.6 持续流法

持续流法是一种符合绿色原则并满足工业生产的方法。它在无机纳米颗粒、量子点、金属氧化物和 MOFs 等材料的合成中显示出巨大的前景。采用该法合成 UiO-66, 取得了很高的收率。该法合成 UiO-66 的常见条件及比表面积见表 3。由表 3 可知, 当用 DMF 作溶剂、HCl 作调节剂时, UiO-66 的比表面积近 1500 m²/g。因此, 持续流法合成 UiO-66 时, 加入适当的调节剂非常必要。

TAI 等^[46]通过连续流微反应器制备了 UiO-66 纳米颗粒。将 $ZrCl_4$ (0.025 mol/L) 的 DMF 溶液 (A 流) 和 H_2BDC (0.015 mol/L) 的 DMF 溶液 (B 流) 由柱塞泵供应至连续流反应器中, 并通过 T 型器混合后送至反应区, 即可得到 UiO-66 纳米颗粒 (其生产流程示意图见图 4)。反应温度为 120 °C, 反应时间通过流速控制 (如当流速为 0.2 mL/min, 反应时间为 1.1 min), 因此, 合成条件精确可控。

持续流法可有效地实现反应过程的传热和传质, 同时可准确地控制进料量、反应温度和反应时间, 从而减少溶剂用量和降低能耗, 因此, 该法在 UiO-66 的合成中具有较大的优势。

表 3 持续流法合成 UiO-66 材料的条件及其比表面积
Table 3 Conditions and specific surface area of UiO-66 synthesized by continuous flow method

材料	反应时间/min	反应温度/°C	溶剂	调节剂	BET 比表面积/(m ² /g)	参考文献
UiO-66	1.1	120	DMF	—	1009	[46]
UiO-66	8	110	DMF	HCl	1471	[47]
UiO-66	10	130	DMF	—	1186	[48]
UiO-66	73	0.3 MPa	DMF	CH ₃ COOH	1052	[49]
UiO-66	10	120	DMF	HCl	1320	[50]

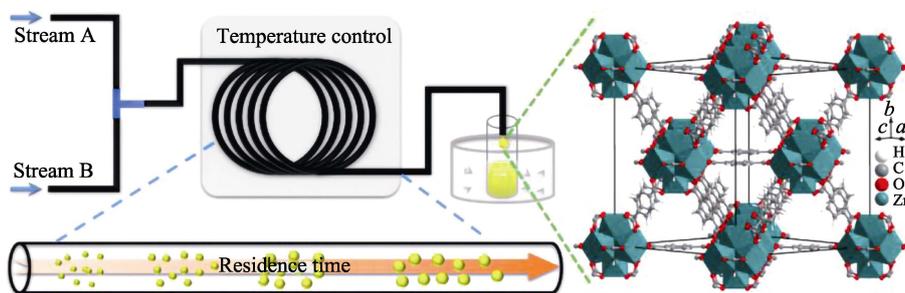


图 4 持续流法生产 UiO-66 的流程示意图^[46]

Fig. 4 Schematic diagram of continuous flow method production process of UiO-66^[46]

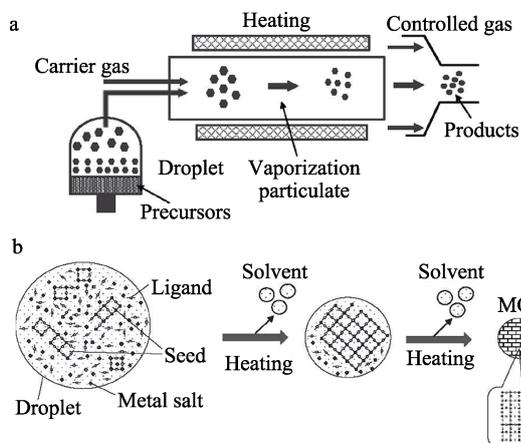


图 5 典型喷雾干燥系统的示意图 (a) 及种子介导喷雾干燥法的 MOFs 形成过程 (b)^[51]

Fig. 5 Schematic representation of typical spray drying system (a) and MOFs formation process by seed-mediated spray-drying method (b)^[51]

1.7 喷雾干燥法

喷雾干燥法是一种低成本、反应快的 MOFs 合成方法。工艺原理是基于含有 MOFs 前驱体的溶液雾化成微滴的快速干燥, 并可通过选择溶剂或加热条件来控制 MOF 材料的尺寸。MITSUKA 等^[51]采用种子介导喷雾干燥法合成了 UiO-66。将 H_2BDC 和 $Zr(acac)_2$ (acac 为乙酰丙酮) 分别溶解在 DMF 中, 再将溶液在 80~90 °C 及搅拌条件下混合, 以产生 UiO-66 种子, 最后置于喷雾干燥器中合成 UiO-66-S, 获得的样品为直径几微米的球形; 在没有形成种子之前也可通过典型的喷雾干燥法合成 UiO-66, 但所得产物为无定形, 因此, 种子的加入对 UiO-66 的生长具有促进作用, 合成示意图见图 5。

喷雾干燥法是一种简单、连续有效的合成路线, 能以最短的时间合成 MOFs 材料, 产物具有孔隙率高、比表面积大等特性。然而, 合成过程中仍需使用一些有毒有机溶剂 (如 DMF) 来溶解金属/配体。

综上所述, UiO-66 的合成方法较多, 其中干凝胶转化法具有废弃物少、产物收率高, 纯化过程简单等优点, 且摒弃了有毒有害溶剂和酸模板剂的使用, 具有高效、安全、经济、环保等优点, 因此, 干凝胶转化法必将会被更多的学者所采用。

2 UiO-66 结构及调控

2.1 UiO-66 的结构与性质

UiO-66 晶体结构为面心立方, 对称性为 $Fm-3m$, 晶格尺寸为 2.07 nm, 其中 UiO-66 的次级结构单元 $Zr_6O_4(OH)_4$ 分别与 12 个对苯二甲酸配体配位形成 1 个八面体中心孔笼和 8 个四面体孔笼的三维结构, 四面体和八面体尺寸分别为 0.75 和 1.2 nm (图 6)^[52]。由于在 UiO-66 合成中可以添加不同种类的调节剂进行调控, 因此, UiO-66 的 BET 比表面积在 600~1600 m²/g, 微孔体积在 0.2~1.0 cm³/g; 该材料可在 350 °C 下保持稳定, 具有良好的热稳定性, 这种稳定性归功于金属氧化物节点, 该类节点为连接器提供了 12 个连接点, 来协调立方体形状的晶体^[21,53]。由于独特的十二配位结构体系, UiO-66 表现出极高

的化学稳定性,在水、DMF、苯或丙酮等溶剂中可以保持结构稳定,还具有很强的耐酸性和一定的耐碱性。此外,UiO-66 优异的抗应力性使其具有非常强的机械稳定性,比如:在约 1.0 MPa 压力下,其结晶度未发生变化^[17,54]。

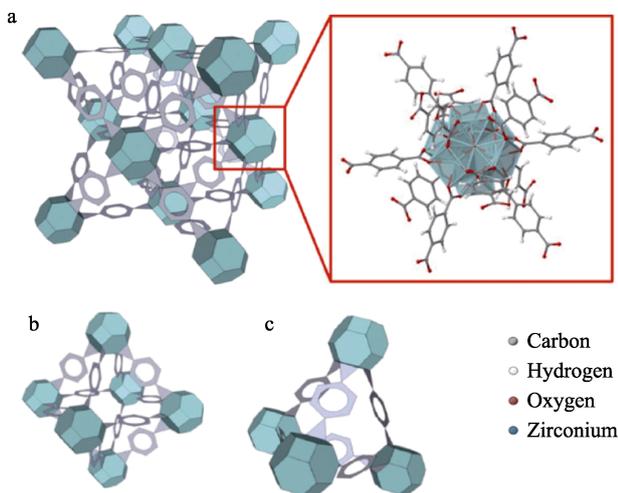


图 6 面心立方 (a)、1.2 nm 结构笼 (b)、0.75 nm 结构笼 (c)^[52]

Fig. 6 Face-center-cubic view (a), 1.2 nm structural cage (b), 0.75 nm structural cage (c)^[52]

2.2 结构调控

缺陷是晶格中原子周期性排列的一种破坏,普遍存在于固体材料的结构中。结构缺陷的形成一般伴随着键的断裂和再形成、晶格畸变、电子局域化等,在应用中会引起性能的变化^[55]。UiO-66 的结构缺陷位于晶体结构内部,可分为两大类:一类是金属团簇的缺失或者部分金属离子被其他金属离子替换导致的金属节点缺陷;另一类是有机配体缺失或配体位置被其他小分子占据形成的配体缺陷。UiO-66 晶格产生的缺陷会极大地改变材料的结构特征,也会影响材料的酸性和稳定性。UiO-66 缺陷的存在也有以下好处:(1)将更多不饱和 Zr 原子暴露为活性位点;(2)形成 Lewis 和/或 Brønsted 酸位点;(3)为光生电子和空穴提供额外的迁移路径,从而提高电子的寿命;(4)通过降低 Zr 原子未占据的 *d* 轨道,拓宽 Zr 原子的可见光吸收能力且增加电荷转移可能性;(5)增强亲水性,从而增强对水的吸附能力;(6)释放活性位点,使 UiO-66 作为多孔载体与其他活性物种结合^[56]。因此,合理设计缺陷,对于优化 UiO-66 材料至关重要。

2.2.1 有机配体

通常采用竞争配位法产生有机配体缺陷,即在水热过程中加入部分一元羧酸分子(乙酸、甲酸、丙酸、盐酸、三氟乙酸等)与金属离子参与配位,从而导致小分子占据原有配体的位置而产生配体

缺陷。

SCHAATE 等^[57]系统地探究了苯甲酸、乙酸和水对 UiO-66 的尺寸和晶体形貌的影响,还通过改变调节剂的用量而调整了微晶和颗粒尺寸。当 $n(\text{苯甲酸})/n(\text{ZrCl}_4)=30$ 时,产物粒径尺寸明显增加,UiO-66 晶型为正八面体;当 $n(\text{乙酸})/n(\text{ZrCl}_4)=30$ 时,UiO-66 的比表面积为 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。LIU 等^[26]使用乙酸调节剂制备了系列具有接头缺陷的 UiO-66-*X* ($X=0\sim 30$,即乙酸为对苯二甲酸物质的量的 $0\sim 30\%$)。结果表明,乙酸加入量越大,UiO-66-*X* 对二苯并噻吩的吸附容量越大;当乙酸加入量为对苯二甲酸物质的量的 30% 时,仍不会对产物结构产生明显的负面影响,而 UiO-66-*X* 的比表面积和微孔孔体积分别从未加入乙酸的 $988 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $1424 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$,吸附脱硫性能从 6.0 mg/g 提高到 7.9 mg/g 。因此,不同乙酸用量可以系统地调整连接剂空位,从而显著提高产物孔隙率和缺陷位点。CHEN 等^[27]首次使用 HBr 作为调节剂,通过高浓度前体溶液 (ZrCl_4 和 H_2BDC 浓度均为 0.2 mol/L) 制备了非典型立方八面体结构的粉末晶体 UiO-66。结果表明,所合成的 UiO-66 具有较大的比表面积 ($1527 \text{ m}^2/\text{g}$)、较高的结构孔隙率 ($0.6\sim 1.59 \text{ nm}$) 以及优异的热稳定性;HBr 起到竞争配位和调控配体去质子化的作用,进而控制成核和晶体生长。KOUTSIANOS 等^[58]采用合成后缺陷交换 (PSDE) 法,在 UiO-66 的缺陷点上引入氨基,将吡啶和苯胺试剂整合到缺陷的 UiO-66 中(记为 FA-mod),同时通过经典的合成后交换 (PSE) 法制备了含有相同氨基修饰的非缺陷 UiO-66(记为 No-mod),以比较缺陷部位引入功能性基团框架后的效果,UiO-66 的 PSE 和 PSDE 示意图见图 7。由图 7 可知,No-mod 进行 PSE 时,该功能性试剂均匀分布在 UiO-66 结构中;FA-mod 进行 PSDE 时,功能性试剂被选择性地连接到了缺陷位处,且其对 CO_2 的捕获能力高于前者 (1.44 mol/kg)。因此,功能性试剂可以进一步提高缺陷 UiO-66 的相关特性。

2.2.2 金属节点

金属缺陷是指金属团簇的缺失或部分金属离子被其他金属离子取代。制备金属节点缺陷的方法主要有两种:(1)在合成过程中加入外来金属前驱体溶液与目标溶液进行竞争配位;(2)在合成目标产物后,修饰替换部分金属离子,在结构上变成双金属/多金属节点的 MOFs 材料。金属节点及其缺陷对 UiO-66 结构影响的相关报道较少。

WANG 等^[59]通过在 UiO-66 合成中添加 Ti 前驱体(如 TiO_2) 产生金属缺陷,得到了 UiO-66(Zr/Ti) 双金属材料。UiO-66(Zr/Ti) 用于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的催化合成反应,并对其表面酸性进

行研究, 结果表明, UiO-66(Zr/Ti)在 300 °C 时仍具有稳定的路易斯酸位点, 因此, 该催化剂在高温下具有良好的结构稳定性。SUN 等^[60]通过合成后交换法, 用 Ti 取代了 NH₂-UiO-66 中的 Zr。结果表明, 在可见光下, NH₂-UiO-66(Zr/Ti)对 CO₂ 还原和析氢反应具有较强的光催化性能, 且 NH₂-UiO-66(Zr/Ti)材料的

CO₂ 还原和析氢性能是 NH₂-UiO-66 的 1.7 和 1.5 倍。LOOSEN 等^[61]制备了含有 2 种过渡金属节点的 UiO-66(Zr/Ce)材料。结果表明, 通过调整 Ce/Zr 物质的量比 (Ce 摩尔分数为 28%~87%) 可以克服 Zr₆ 节点高连通性的结构限制, 并在保持材料稳定性的同时, 增加其肽酶活性。

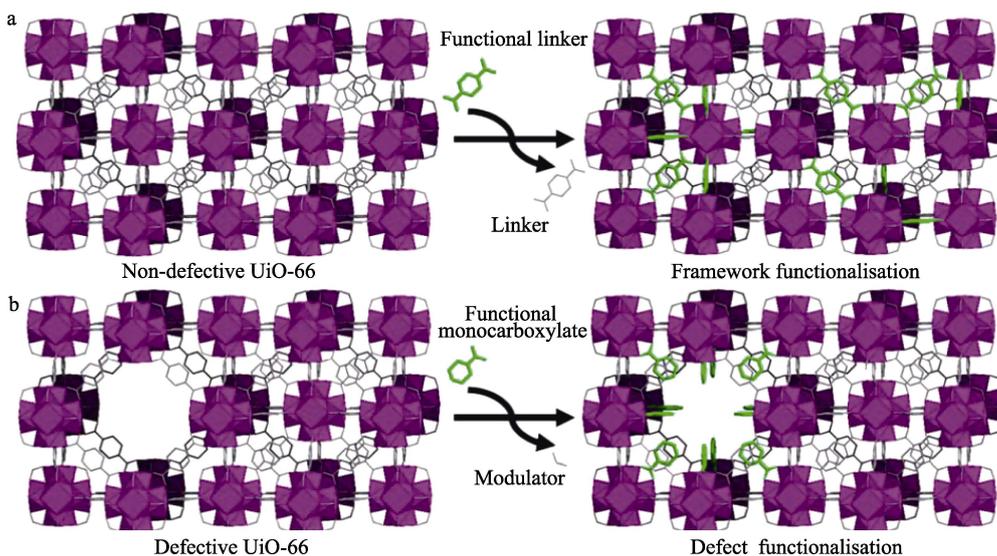


图 7 无缺陷 UiO-66 进行 PSE (a) 和含有缺陷团簇缺陷的 UiO-66 进行 PSDE (b)^[58]

Fig. 7 Defect-free UiO-66 undergoing PSE (a) and UiO-66 containing missing-cluster defects undergoing PSDE (b)^[58]

综上所述, 金属的加入提供了新的活性金属位点, 所以金属缺陷能够增强 UiO-66 的催化活性; 缺陷位的增加还可提高 UiO-66 的结构稳定性。因此, 可以根据需要, 对 UiO-66 及其系列材料设计合适的金属节点缺陷, 从而改善其结构性能, 并提高其使用性能和应用潜力。

2.3 掺杂

将一种或多种功能材料掺杂到 UiO-66, 能有效地结合 UiO-66 (高孔隙率和有序晶孔) 及功能材料 (独特的光学、电、磁和催化性能) 的优势, 使其具有新的物理和化学特性, 因此, 该工艺方法被广泛应用于气体吸附剂的制备以及催化剂的设计与开发等领域。

NIU 等^[62]提出了一种新型 Li 掺杂金属有机骨架 (即 Li/UiO-66) 的方法。结果表明, UiO-66 掺杂 Li 后的表面性质保持不变, 且掺杂的 Li 与 UiO-66 结构中的游离羧基相连, 形成了羧酸锂基团。此外, Li/UiO-66 在 25 和 0 °C 对 CO₂ 的吸附量分别为 62.8、89.8 cm³/g, 均高于 UiO-66 在 25 和 0 °C 对 CO₂ 的吸附量 (31.4、53.5 cm³/g)。因此, 新的活性金属位点 (即 Li—O) 可以为催化剂提供更好的物理化学性能。CAI 等^[63]将 Ru 纳米颗粒 (NPs) 引入到聚氧乙烯硅钨酸 (SiW) 预封装的 UiO-66 表面, 并用

浸渍法制备了 Ru/SiW@UiO-66 多孔催化剂, 其中, Ru 和 SiW 的质量分数分别为 2.0% 和 11.7%。该催化剂在加氢和内酯化反应中均表现出较高的催化活性 (~95%) 和选择性 (~74%), 这是因为 Ru NPs 与 SiW 的 Brønsted 酸位点协同作用, 为加氢和内酯化反应脱醇提供了活性位点。因此, 对 UiO-66 进行 Ru 掺杂, 可以很好地改善其物理结构及催化性能。HAN 等^[64]通过原位合成法, 将不同数量的 Ti 掺杂到 UiO-66 中, 得到了一系列杂化 UiO-66-*n*Ti MOFs [*n*=0.7、1.4、2.1、2.7、4.0, 表示 Ti⁴⁺ 的质量分数 (%)]。结果表明, 加入 Ti 可显著影响 UiO-66 的晶体尺寸和形态, UiO-66-*n*Ti 呈球状, 晶粒尺寸较小、表面粗糙; 掺杂 Ti 后, 降低了 UiO-66 骨架的有序度和孔隙率。UiO-66-*n*Ti MOFs 对有机染料刚果红的吸附能力增强, 当 Ti/Zr 物质的量比为 0.20 时, 采用 ICP 法测定 UiO-66-*n*Ti 中的 Ti⁴⁺ 的质量分数为 2.7%, 其吸附量最高达 979 mg/g, 是未掺杂 UiO-66 的 3 倍。因此, 对 UiO-66 进行 Ti 掺杂, 可大幅度提高其吸附能力。

综上所述, 添加到 UiO-66 中的功能材料, 不仅对构建复合材料结构至关重要, 而且对复合材料的性能也有影响, 因此, 对结构-性能关系的研究和新型高性能复合材料的设计是非常必要的。

3 UiO-66 的应用

3.1 催化剂

UiO-66 由于 Zr 不饱和配位产生的 L 酸酸性位、可调缺陷位以及自身的孔隙结构和易功能化等特点而具有良好的催化活性，因此，UiO-66 被广泛应用于光催化、Lewis 酸催化以及电催化等领域^[21]。

3.1.1 光催化

光催化可将太阳能转化为化学能，是一种绿色能源技术，其工艺的关键在于高效催化剂的开发与应用。UiO-66 及其复合材料可作为光催化剂，其优势在于丰富的孔隙与表面活性位点以及良好的光捕获能力，因此，广泛用于光催化反应。

TAN 等^[65]采用 NH₄OH 为调节剂，水热合成了可溶于水、甲醇与乙醇的 UiO-66，以提高光催化还原 CO₂ 的能力。结果表明，在可溶性 UiO-66 的催化作用下，CO₂ 的转化率为 30.6 μmol/h，比乙酸为调节剂合成的不溶性 UiO-66 的转化率高 1.5 倍。SHI 等^[66]以木材为载体，通过溶剂热法制备了 UiO-66/wood 催化剂，并探究了该催化剂对氧氟沙星 (OFX) 光降解反应的催化性能。结果表明，UiO-66/wood 表现出良好的催化性能，其降解速率常数分别为 UiO-66 和木材的 1.2 和 1.5 倍。

此外，UiO-66 复合材料还可用于光催化降解或去除有机污染物。VO 等^[67]合成了复合材料 MgFe₂O₄@UiO-66 (MgFeO@UiO-66)，并测试了该材料吸附-光催化降解四环素 (TC) 的效果。结果表明，当

Zr⁴⁺/MgFe₂O₄ 物质的量比从 0.2 增加到 0.6 和 1.0 时，复合材料的比表面积分别从 136 m²/g 增加到 225 和 504 m²/g，磁性饱和度从 38.5 emu/g 降至 36.3 和 33.7 emu/g。MgFeO@UiO-66 对 TC 的去除率可达 94%，分别是 MgFe₂O₄ 和 UiO-66(Zr) 的 1.9 倍和 2.3 倍。QI 等^[68]首次合成了不同质量比的 UiO-66@BiOIO_{3-x} (x=30 和 50，代表 BiOIO₃ 和 UiO-66 的质量比分别为 30 : 100 和 50 : 100) 复合材料。与 BiOIO₃ 相比，复合材料对罗丹明 B (RhB) 和 TC 的降解表现出优异的光催化活性，如图 8a、b 所示，UiO-66@BiOIO₃₋₃₀ 对 RhB 和 TC 的降解率分别为 93.2% 和 88.4%；由图 8c 可知，UiO-66@BiOIO₃₋₅₀ 复合材料对气态 Hg⁰ 具有出色的氧化去除活性，最高去除率可达 89%，其光催化机理如图 8d 所示。由图 8d 可知，在光照射下，激发电子可从 UiO-66 的导带 (CB) 迁移到 BiOIO₃ 的 CB，UiO-66 的 CB 上保留的电子可以还原氧形成 •O₂⁻。同时，BiOIO₃ 价带 (VB) 产生的空穴可以转移到 UiO-66 的 VB 中，水分子也会捕获空穴产生 •OH。总之，•O₂⁻、h⁺ 以及 •OH 都有利于 RhB 的分解。

掺杂后的 UiO-66 具有优良的光催化活性和选择性。ZHANG 等^[69]通过化学键将单分子维生素 B₂ (VB₂) 掺杂到 UiO-66 中，所得 VB₂@UiO-66 用作多相光催化剂。结果表明，VB₂@UiO-66 对苯醇的光催化氧化具有较高的活性和稳定性，转化率高达 94%，选择性接近 100%。VB₂ 和 UiO-66 则没有催化活性，VB₂@UiO-66 经 5 次循环后，其转化率仍高达 91%。

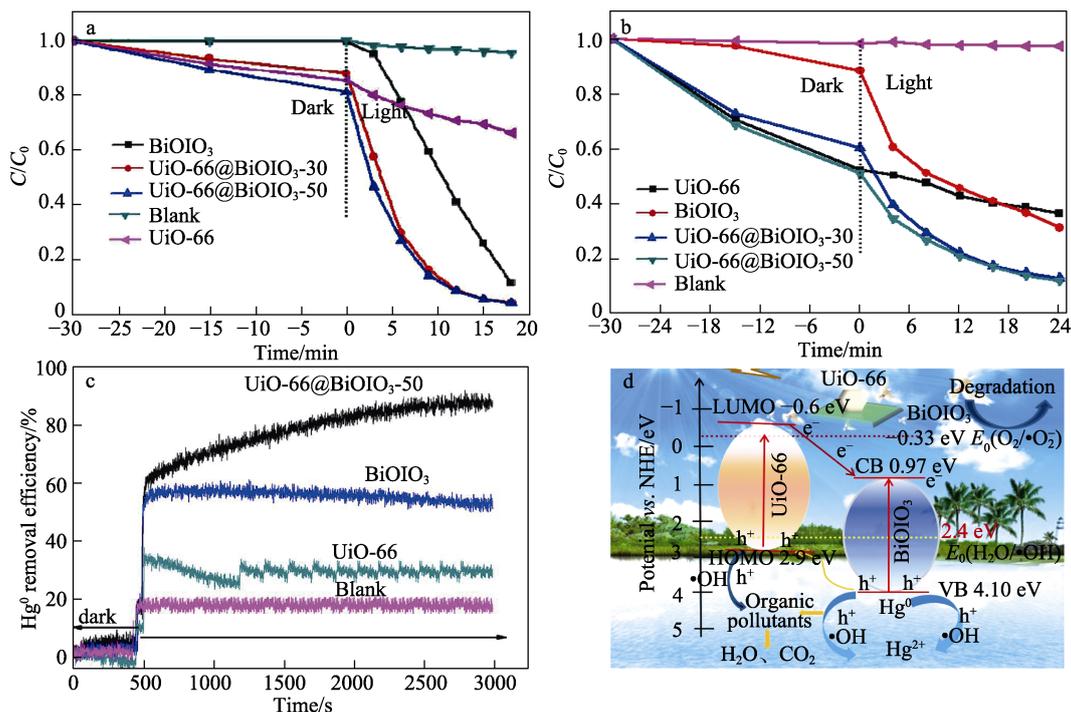


图 8 RhB (a) 和 TC (b) 光催化降解活性; Hg⁰ 去除率 (c); 光催化机理示意图 (d)^[68]

Fig. 8 Photocatalytic degradation activity of RhB (a) and TC (b); Removal rate of Hg⁰ (c); Photocatalytic mechanism diagram (d)^[68]

MOFs 材料在光催化领域的开发和应用已取得很大的进展,但仍需克服不少的挑战和困难,如:相关研究不够充分,MOFs 的稳定性有待提高,MOFs 骨架在高温、高湿等复杂环境下容易被破坏,因此,还需深入开展 MOFs 光催化剂的研究。

3.1.2 Lewis 酸催化

MOFs 材料是一种非均相固体催化剂,由于存在广泛的活性位点而被普遍应用。相比其他的 MOFs,UiO-66 比表面积大且孔道结构规整,因此,有利于反应物和产物分子的扩散;UiO-66 丰富的金属位点也可作为路易斯酸催化活性中心。

LI 等^[70]合成了 Al/Sn 掺杂的 UiO-66,并用作葡萄糖转化催化剂。结果表明,在 UiO-66 中,每个 Zr₆簇浸渍 2~3 个 Al 和 4~5 个 Sn,从而导致了 UiO-66 比表面积下降。但是,Al@UiO-66 和 Sn@UiO-66 对应的葡萄糖转化率(60.2%、40.0%)和果糖收率(37.5%、22.7%)均高于 UiO-66 对应的转化率(29.7%)和收率(17.2%)。TIMOFEEVA 等^[71]合成了多孔锆基金属-有机框架材料(MOF-808 和 MOF-808/H₂SO₄、UiO-66 和 UiO-66-SO₃H)并将其用作苯胺与甲酸的 *N*-甲酰化反应固体酸催化剂。结果表明,MOF-808/H₂SO₄ 为催化剂,在反应温度 35 °C、反应时间 15 min、*n*(苯胺):*n*(甲酸)=1:1.2 且无溶剂的条件下,*N*-苯基甲酰胺的产率可达 96%。RAPEYKO 等^[72]合成了 UiO-66-*x*% [*x*%表示缺失连接剂缺陷的百分比(简称缺陷数)],并作为乙酰丙酸(LA)与 1,2-丙二醇进行缩酮化反应的非均相催化剂。结果表明,随着缺陷数从 6%增加到 18%,LA 在反应 7 h 后的转化率由 72%增加至 93%,而对缩酮产物的选择性则可从 87.5%提高到 93%。ABOU-ELYAZED 等^[73]采用溶剂热法合成了质量分数 10% (以对苯二甲酸质量计算)硬脂酸(SA)接枝的 UiO-66,即 10%SA/UiO-66。结果表明,10%SA/UiO-66 的比表面积(1150 m²/g)和孔体积(0.92 cm³/g)均高于绿色法合成的 UiO-66-green (701 m²/g, 0.68 cm³/g),说明 SA 嫁接到了 UiO-66 框架中而未积累于其孔隙。10%SA/UiO-66 对油酸和甲醇酯化反应的催化效果优于 UiO-66-green 及其他催化剂,相应产率为 94.5%;催化剂循环使用 6 次后产物产率仍保持在 83%以上。

UiO-66 中存在 Zr 酸性位点,并且配体官能团易修饰,因此,UiO-66 的路易斯酸位点可与修饰后的配体相互作用而增强 UiO-66 的酸催化性能,所以,UiO-66 在 Lewis 酸催化方面有着广泛的应用。

3.1.3 电催化

MOFs 材料作为一种框架内功能可调的多孔载体,可提供超高密度的可访问活性位点,因此,在电催化领域也得到了广泛应用。

MUSHO 等^[74]探究了功能化 UiO-66 的析氧电催化性能,结果表明,功能化 UiO-66 能够调整过氧羟基结合的吸附能,氧结合是析氧反应(OER)的关键步骤;羟基、过氧化氢是高结合的自由基,对羟基、过氧化氢影响最大的是芳香环的功能化和电荷状态,这为功能化 MOF 材料改变芳香环的电荷状态及控制过氧化氢的结合提供了基础。CHANG 等^[75]研究了 Ir 修饰的 UiO-66 在高氯酸盐电解质中对亚硝酸盐的氧化活性和电催化活性。结果表明,pH 为 5 的 HClO₄/NaClO₄ 为最佳电解质,亚硝酸盐在较低 pH 下不稳定,较高 pH 下导致催化电流减小,两者都会造成亚硝酸盐的电催化活性变差。Ir-UiO-66 对亚硝酸盐的检测灵敏度为 168.8 μA·L/(cm²·mmol),检测限为 0.41 μmol/L。MUKHOPADHYAY 等^[76]在固体电催化剂 Ag 上组装 UiO-66,作为多孔膜来调节活性位点。Ag 电极及 UiO-66 修饰的 Ag 电极 [UiO-66-(A~D)] 对 CO 和 H₂ 的选择性如图 9a、b 所示,所产生的 CO 和 H₂ 的电流密度(*j*)如图 9c、d 所示。由图 9 可以看出,UiO-66 修饰的 Ag 电极对产生 CO 的电催化选择性显著提高,在 -0.8 V 下,对 CO 的选择性从 Ag 电极的 43% 提高到 79%;UiO-66 修饰的 Ag 电极所产生的 CO 电流密度高于 Ag 电极,而两者所产生的 H₂ 电流密度相当。因此,UiO-66 加速了 CO₂ 的催化还原。

UiO-66 可提供高密度活性位点与其他导电材料的相互作用,从而促进了晶体间的电荷传输,并实现了提高其电催化性能的目的。虽然 UiO-66 可以用于析氢、析氧、氧还原、CO₂ 还原等反应,但基于 UiO-66 的电化学研究仍显不足,还需对此展开深入研究,以开发出更好的电催化材料。

UiO-66 作为催化剂具有广泛的应用前景,尤其是用于光催化。但由于 MOFs 多由配位键组装而成,其配位氧不能直接参与反应,难以满足需要晶格氧参与的催化氧化反应要求;该类材料的微孔结构也易导致催化活性位不能充分暴露,故难以完全发挥其性能,以上问题限制了 MOFs 的应用。因此,UiO-66 作为催化材料时,还须对其扬长避短,以便发挥最佳效果。

3.2 载体

UiO-66 具有优异的化学稳定性、机械稳定性、热稳定性和抗水性能,因此,该类材料作为药物和催化剂的载体具有极大的优势,被广泛应用于药物输送和催化剂载体。

3.2.1 药物载体

UiO-66 具有生物相容性和水稳定性,还有可测量缺陷的特性,并且 UiO-66 无毒和易于形成纳米颗粒,使其在药物输送方面得到了应用。

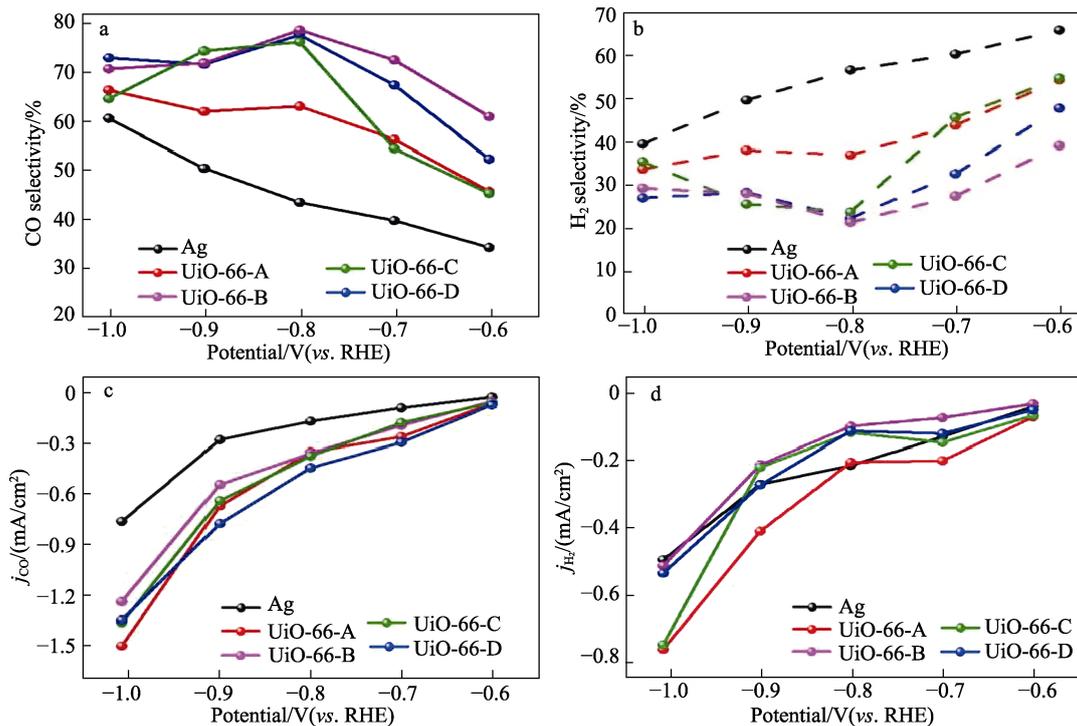


图 9 银和涂有 UiO-66-A~UiO-66-D 的银对 CO (a) 和 H₂ (b) 的选择性; 不同电压下 CO₂ 还原 (c) 和 H₂ 析出 (d) 部分催化电流密度变化^[76]
 Fig. 9 Selectivity of silver and UiO-66-A~UiO-66-D coated silver for CO (a) and H₂ (b); Variation of partial catalytic currents of CO₂ reduction (c) and H₂ evolution (d) at different potentials^[76]

TAI 等^[46]研究了 5-氟尿嘧啶 (5-Fu) 在 UiO-66-NH₂ 上的负载和缓释性能。结果表明, 当 5-Fu 在 UiO-66-NH₂ 负载质量分数为 27% 时, 药物释放速率常数 (k) 为 0.27 h⁻¹; 5-Fu@nano-UiO-66 在 6 h 后药物释放量为 10.35 mg, 24 h 后释放量增加到 14.19 mg。NASRABADI 等^[77]通过溶剂热法制备了 UiO-66 并对其进行了抗生素药物负载的研究, 结果表明, 环丙沙星 (CIP) 在 UiO-66 中负载量为 84% (以 CIP-UiO-66 质量为基准)。采用圆盘扩散法评价 CIP 和 CIP-UiO-66 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌活性, CIP-UiO-66 对大肠杆菌的抑菌圈直径为 24 mm, 对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为 22 mm, 而 CIP 对大肠杆菌的抑菌圈直径仅为 14 mm, 且对金黄色葡萄球菌有耐药性。ROJAS 等^[78]选择了 3 种 MOFs (MIL-100、UiO-66 和 MIL-127) 来考察其对药物的负载性。将亲水性阿司匹林 (AAS) 和疏水性布洛芬 (IBU) 负载在 MOFs 中, 结果表明, UiO-66 对 IBU 和 AAS 的负载量 (分别以 UiO-66@IBU、UiO-66@AAS 质量为基准) 最高, 分别为 35.5% 和 25.5%, 相当于每摩尔 UiO-66 的载药率分别 3.7 和 3.0 mol, 此时对应的药物释放效率约为 92% 和 75%。BOROUSHAKI 等^[79]探究了 UiO-66 对阿仑膦酸盐 (Ald)、替莫唑胺 (TMZ) 和 5-Fu 的负载。UiO-66 质心与药物质心的距离约为 1.6 nm, 若距离小于

1 nm, 则表明 UiO-66 腔内有效地装载了药物。高浓度 (4 种药物+水+UiO-66) 与低浓度 (1 种药物+水+UiO-66) 对比结果表明, 在低浓度体系中, UiO-66 质心到药物质心的距离为 4.5~6.5 nm; 而在高浓度体系中, UiO-66 质心到药物质心的距离为 0.4~1.4 nm, 因此, 药物在高浓度体系中的负载高于在低浓度体系中。在高浓度体系中, TMZ、Ald、5-Fu 距 UiO-66 质心的距离分别为 0.325、0.604、1.414 nm, 所以, TMZ 和 Ald 对 UiO-66 的渗透能力大于 5-Fu, 且对 TMZ 的负载是最好的。

目前, 药物输送用 UiO-66 载体大都为溶剂热法合成, 该法耗时久、成本高、会造成环境污染, 且无法实现大规模生产, 因此, 需要探索更加简便且绿色的制备方法。

3.2.2 催化剂载体

UiO-66 的比表面积大、孔径均匀, 常用作超小尺寸和高分散金属纳米颗粒 (MNPs) 的载体。由于 MNPs 会与有机连接体或金属团簇上功能基团发生相互作用, 因此, 通过调控催化剂的电子性质, 可以实现催化剂性能的改善。

ZHENG 等^[80]合成了 UiO-66 负载的镍催化剂用于丁烯的二聚。结果表明, 单体 Ni 通过 2 个 Zr-OH (μ_3) 与 Zr₆ 节点结合, 所得产物对线性和单支 C₈ 异构体 1-丁烯二聚体具有催化活性和选择性。

DUMA 等^[81]合成了 Cu/ZnO/UiO-66 双金属催化剂, 用于催化 CO₂ 加氢制甲醇。结果表明, UiO-66 对 CO₂ 的催化转化率为 27%, 对甲醇的选择性为 16%; Cu/ZnO/UiO-66 对 CO₂ 的催化转化率和甲醇选择性分别为 30%、15%, 而镁改性 CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) 催化剂对 CO₂ 的催化转化率为 31%, 对甲醇的选择性为 24%, 但 Cu/ZnO/UiO-66 催化剂的甲醇时空收率 [128 g_{MeOH}/(kg_{Cat}·h)] 远高于 UiO-66 和 CZA 对应的时空收率。PAN 等^[82]研究了 Cu-UiO-66 催化去除废水中 4-氯苯酚的湿式过氧化反应 (CWPO), 提出了该反应的途径(图 10)。结果显示, Cu-UiO-66 催化剂对 4-氯苯酚 (质量浓度为 1000~5000 mg/L) 的 CWPO 具有良好的催化活性, 20 min 内 4-氯苯酚的转化率可达 98%, 40 min 内可以完全降解, 体现出优良的催化性能。HAN 等^[83]分别以 UiO-66、UiO-66-NH₂ 和 UiO-66-OH 为载体, 制备了 Rh-Mn 催化剂, 并测试了 3 种催化剂对 CO 加氢合成乙醇基 C₂ 化合物的催化活性。结果表明, Rh-Mn/UiO-66 对 CO 加氢的转化率最高, 为 14.7%, 且 Rh-Mn/UiO-66 上 C₂ 的产量为 197.3 g/(kg·h), 远高于 UiO-66-NH₂ [66.1 g/(kg·h)] 和 UiO-66-OH [77.6 g/(kg·h)] 对应的 C₂ 化合物产量。

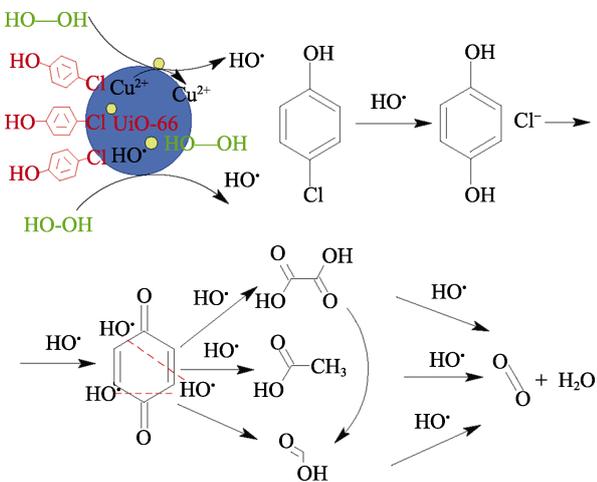


图 10 Cu-UiO-66 催化 4-氯苯酚废水 CWPO 反应途径^[82]
Fig. 10 CWPO reaction pathway of 4-chlorophenol wastewater over Cu-UiO-66 catalyst^[82]

3.3 吸附剂

传统的固体吸附剂已取得了重大进展, 但它们的缺点也不容忽视, 如: 吸附容量小、消耗量大、再生困难或费用高等。MOFs 材料不仅拥有较大的比表面积, 而且克服了铝硅酸盐和铝磷酸盐等无机多孔材料存在的孔径分布宽、孔容小以及材料性质不稳定等缺点。相比于其他的 MOFs 来说, UiO-66 具有较高的水稳定性和热稳定性, 已在国内外得到

了广泛的应用。近年来, UiO-66 材料作为吸附剂吸附气体的研究情况见表 4。

表 4 UiO-66 材料的吸附性能
Table 4 Adsorption performance of UiO-66

吸附剂	比表面积/ (m ² /g)	吸附质	吸附条件	吸附量	参考文献
UiO-66	1520	CO ₂	100 kPa, 298 K	1.44 mol/kg	[58]
UiO-66	1198.8	CO ₂	100 kPa, 273 K	53.5 cm ³ /g	[62]
UiO-66	1300	CO ₂	170 kPa, 5 min	1.36 mmol/g	[84]
UiO-66	926	CO ₂	100 kPa, 298 K	25 cm ³ /g	[85]
UiO-66	1091.5	CO ₂	100 kPa, 298 K	2.47 mmol/g	[86]
UiO-66	717	SO ₂	298 K	0.84 mmol/g	[87]
Cu(I)@ UiO-66	1520	CO	100 kPa, 298 K	2.44 mmol/g	[88]
UiO-66	1358	H ₂	1.8 MPa, 77 K	2.53%	[89]
UiO-66	1434	H ₂	6 MPa, 77K	4.2%	[90]
UiO-66- DETA-CL	200	H ₂	4 MPa, 77 K	5.36%	[91]

3.3.1 捕获 CO₂

由于全球对化石燃料能源的依赖, 控制 CO₂ 的排放是各国面临的一项重要挑战。近年来, UiO-66 在 CO₂ 吸附方面已经得到广泛的应用。

金属掺杂到 MOFs 结构中, 是增强 CO₂ 吸附能力的一种有效方法。NIU 等^[62]提出了一种经济可行的制备新型 Li 掺杂的 UiO-66 (Li/UiO-66) 的方法, 并用于吸附 CO₂。结果表明, 在 100 kPa、273 K 条件下, UiO-66 对 CO₂ 的吸附容量为 53.5 cm³/g, Li/UiO-66 对 CO₂ 的吸附容量则为 89.8 cm³/g。掺杂 Li 可增强 CO₂ 的吸附, 是由于 CO₂ 分子和吸附剂以及活性中心之间的良好协同效应, 新的活性金属位点 (即 Li—O) 也有助于吸附 CO₂。在含胺吸附材料中, 由于—NH₂ 会与 CO₂ 发生化学相互作用, 因此, 对 CO₂ 的吸附能力都有所提高。MUTYALA 等^[85]采用溶剂热法和浸渍法合成了 UiO-66 和 xTETA/UiO-66 [其中, x 表示三乙烯四胺 (TETA) 的质量分数(%)] , 结果表明, 在 298 K、100 kPa 的吸附条件下, 25TETA/UiO-66 和 UiO-66 对 CO₂ 吸附容量分别为 36 和 25 cm³/g。这是因为, CO₂ 与 25TETA/UiO-66 中的氨基产生了强相互作用, 导致前者对 CO₂ 的吸附量更高。此外, KOUTSIANOS 等^[58]研究表明, 在 UiO-66 缺陷位点接枝调节剂和各种含氮单羧酸盐, 可增强对 CO₂ 的捕获能力。LE 等^[86]在 298 K、100 kPa 下用 4-氨基苯甲酸 (PABA) 作为氨基缺陷连接剂与对苯二甲酸合成了 UiO-66, 并用于对 CO₂ 的吸附。结果表明, 10% (PABA 在配体混合物中的摩尔分数) PABA 改性后的 UiO-66 具有最高的 CO₂ 吸收容量, 为 2.47 mmol/g。

综上所述,通过选择有机配体、官能团修饰以及掺杂等方式,可以提高 UiO-66 及其系列化合物对 CO₂ 的吸附性能。

3.3.2 吸附有毒气体

空气污染是当今亟待解决的环境问题,其中 CO、SO₂ 和 H₂S 等气体是最常见的污染物。为了从空气中捕获有毒气体,采用固体吸附剂(多孔碳材料、沸石和 MOFs 材料)进行吸附分离,是一种较有前景的方法。吸附法分离有毒气体,既可以克服化学吸附法的再生能耗高和溶液损失大的缺点,还避免了设备腐蚀问题^[92]。现有吸附剂种类较多,其中,MOFs 由于比表面积大、孔隙率高而备受关注。

WALTON 等^[87]采用乙酸、三氟乙酸、*N,N*-二甲基氨基丙酸、氰乙酸 4 种调节剂,分别合成了 UiO-66 并用于对 SO₂ 吸附。结果表明,氰乙酸调节剂合成的 UiO-66 的吸附容量最高,达 0.84 mmol/g。这是因为,引入的新结合位点将残余调节剂纳入了 UiO-66 的配位,增强了 SO₂ 与残余调节剂和配位连接体的相互作用,实现了 SO₂ 吸附容量的提高。DRISCOLL 等^[93]探究了羟基化 UiO-66 对 CO 的吸附影响。由红外光谱分析可知,根据 CO 的不同伸缩振动 [$\nu_{\text{ads}}(\text{CO})$] 结果确定了 CO 和 $\mu_3\text{-OH}$ 基团之间的两种独特结合构型,CO 通过静电相互作用与 $\mu_3\text{-OH}$ 形成氢键;其中,UiO-66 的 $\mu_3\text{-OH}$ 基团会造成 CO 拉伸频率的扰动。因此,在 UiO-66 的封闭孔隙环境中,吸附 CO 需要 CO-羟基的相互作用。LI 等^[94]采用 Material Studio 软件构建了 UiO-66-COOH,并通过分子模拟,探究了该材料从微量含硫气体混合物中捕获 H₂S 和 SO₂ 的可能。结果表明,UiO-66-COOH 与 YANG 等^[95]构建的 UiO-66-(COOH)₂ 结构捕获 H₂S 和 SO₂ 时,比—NH₂、—NO₂ 及—OH 等官能团功能化的 UiO-66 更有前途。因为它们具有较强的极性和亲水性官能团—COOH,由此表明,吸附剂官能团的极性和亲水性对 H₂S 和 SO₂ 的吸附起着重要的作用。VO 等^[88]采用缺陷 UiO-66 作为载体,通过浸渍法负载 Cu²⁺,在 150 °C 下将 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺,并得到 Cu(I)@UiO-66 吸附剂。研究表明,CH₃COOH 与 Zr⁴⁺ 物质的量比从 50 增加到 150、200 和 250 时,次级构筑单元(SBUs)的配体缺陷分别从 1.28 增加到 2.60、2.91 和 3.02,吸附剂的比表面积从 1090 m²/g 分别增加到 1201、1434、1520 m²/g,表明增加配体缺陷可提高 UiO-66 的比表面积,有利于 Cu⁺ 并入 UiO-66 骨架。

综上所述,表面化学物质可以修饰 UiO-66 中的活性位点,从而提高 UiO-66 去除有毒气体的能力,但尚未建立可广泛应用于有毒气体的通用设计策略,来帮助合成有前途的 MOFs。

3.3.3 储氢

H₂ 是一种清洁能源,但其实际应用中需要解决储存和安全运输问题。H₂ 的储运方式较多,其中吸附剂法具有安全、方便等优点。各类吸附剂中,MOFs 材料具有比表面积大、无毒、容量大等特性,是一种潜在的气体储存材料。MOFs 种类繁多,其中 UiO-66 及其改性材料具有强稳定性和均匀的金属点位等特点,因此,在 H₂ 的高效储存方面备受关注。

QIANG 等^[89]探究了 UiO-66 的合成及储氢性能,结果表明,在 77 K 和 1.8 MPa 的条件下,以 DMF 为介质合成的 UiO-66 对 H₂ 的吸附量为 3.35% (质量分数,下同),该容量高于乙醇作为介质获得的 UiO-66 (2.53%)。ABID 等^[90]使用溶剂交换法合成了 UiO-66。结果显示,77 K、0.2 MPa 时 UiO-66 对 H₂ 的吸附量为 1.8% (18 mg/g);当压力为 6.0 MPa 时,UiO-66 对 H₂ 的吸附量增加到 4.2% (42 mg/g),而在 296 K、6.0 MPa 时对 H₂ 的吸附量仅为 0.5% (5 mg/g)。BAMBALAZA 等^[96]探究了脱羟基和羟基化的 UiO-66 对 H₂ 的储存能力。结果表明,羟基化的 UiO-66 在 77 K 和 10 MPa 下对 H₂ 的吸附量达到 4.6%,比脱羟基化的 UiO-66 (3.8%) 的储氢能力高 21%。将 UiO-66 压实后,脱羟基的 UiO-66 对 H₂ 的吸附量降低了 66%,羟基化 UiO-66 的吸附量仅降低了 9%,这意味着压实的羟基化 UiO-66 对 H₂ 吸收能力比脱羟基化 UiO-66 高 2 倍多,因此,羟基化 UiO-66 在储氢应用中更具前景。WANG 等^[91]采用 Zr(IV)金属离子和 2,5-二烯丙基醚对苯二甲酸(DETA)合成了一种可交联材料 UiO-66-DETA,然后通过双键交联,获得了一种新的交联物质 UiO-66-DETA-CL。结果表明,交联的 UiO-66-DETA-CL 可在 340 °C 之前保持结构不变,其残炭率比 UiO-66-DETA 高,因此,交联改性增强了吸附剂的热稳定性。UiO-66-DETA-CL 在 77 K、4 MPa 时对 H₂ 的吸附量达到 5.36%。

综上所述,UiO-66 在高压下对 H₂ 的吸附容量较高,而在常压下对 H₂ 的吸附容量则相对较差。因此,该领域后续研究应集中在吸附剂的稳定性及常压下吸附性能等方面。

3.3.4 其他吸附

UiO-66 不仅用于气体吸附,还用于吸附重金属离子、有机污染物以及着色剂。

ZHANG 等^[97]提出了结合吸附和光催化还原的新方法去除 U(VI),即将 12-磷钼酸(PMo₁₂)包封在 UiO-66 内作为吸附剂与催化剂。结果表明,PMo₁₂/UiO-66 具有较高的吸附量,对 U(VI)的最大理论吸附容量达 225.36 mg/g,并且其光催化还原速率为 UiO-66 的 30 倍。REN 等^[98]制备了复合材料

UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF (PUF 为聚氨酯泡沫) 并用于 Cr(VI) 的吸附。结果表明, UiO-66-NH₂/MoS₂ 均匀生长在 PUF 上, 且当 pH=4 时对 Cr(VI) 的去除率为 89%, 经 5 次循环后, 该材料对 Cr(VI) 的去除率仍达 83%。ZHANG 等^[99]制备了 nano-g-C₃N₄/ UiO-66-NH₂, 并将其用于吸附食品着色剂。结果表明, 在纳米 C₃N₄ 复合材料中, 氨基修饰的 UiO-66 可以很好地吸附食品着色剂, 其原因可能是氨基能与阴离子型色素形成强静电相互作用。YANG 等^[100]以 2-硝基对苯二甲酸 (NO₂-BDC) 为连接物来控制介孔率, 制备了多孔 UiO-66 (HP-UiO-66) 以吸附双酚 A (BPA)。结果表明, 在中性条件下 HP-UiO-66 对 BPA 的吸附量可达 235.1 mg/g。

目前, 用于吸附金属离子的 UiO-66 大都采用溶剂热法合成, 难以实现大规模生产; 该材料对食品着色剂的吸附研究较少; 对有机污染物的吸附研究主要采用的是单一化合物, 而实际的有机污染物往往是 2 种以上, 因此, 还需探索 UiO-66 与各种污染物的吸附机制。

4 结束语与展望

UiO-66 具有比表面积大、孔隙率高以及优异的化学稳定性、机械稳定性、热稳定性和抗水性能等特点, 因此, 在药物输送、催化、气体储存、气体吸附与分离等方面具有巨大的应用潜力。近年来, 学者对 UiO-66 的应用进行了系统研究, 并认为 UiO-66 解决了多孔材料 (沸石和多孔碳材料) 孔隙尺寸相对较小的限制, 突破了普通 MOFs 稳定性较弱的缺点。

在实际应用中, UiO-66 普遍存在合成工艺较为复杂、合成过程常用大量有毒有机溶剂、生产成本相对昂贵、稳定性有待提高等缺点, 并且在长期稳定性、循环利用性、耐酸碱性等方面也存在不足。因此, 在合成 UiO-66 时需要进行合理的结构缺陷调控, 以改善其酸碱性及稳定性。

溶剂热法是目前合成 UiO-66 的主要途径, 但该方法耗时长、收率低、纯化过程繁琐, 同时合成过程使用大量有毒有害溶剂; 机械研磨法合成过程不需 DMF 和 HCl, 但难以保证产物纯度及晶型完整; 微波辅助和连续流动等合成方法只停留在实验室阶段; 干凝胶转化法具有高效、环保、处理工艺简单等诸多优点, 因此, 有望成为最具竞争力的 UiO-66 合成方法。

UiO-66 已在各领域显示出巨大的应用潜力, 但仍然面临着诸多挑战, 主要表现在以下几个方面:

(1) UiO-66 的合成方法大多需要使用有机溶剂, 还需探索绿色环保、低能耗、工艺简单、结晶

度高, 并适合大规模生产的合成方法。

(2) 用于 UiO-66 合成的有机配体具有毒性, 可能会造成环境污染, 并影响人们的健康。该问题很难从根源上得到解决, 有待于进一步探讨与研究。

(3) UiO-66 的稳定性需进一步改进。MOFs 材料在一些苛刻的条件下 (如极高的酸性溶液中) 有损坏倾向, 严重降低了它们的使用性能。因此, 合成稳定性优良的 UiO-66 是科学家们面临的挑战。

总而言之, UiO-66 的合成还面临许多有待解决的难题, 同时也限制了 UiO-66 在各领域中的应用。但是, 随着各学科领域的发展, 通过官能团修饰或引入贵金属纳米颗粒、半导体材料、石墨烯等方式, 可以实现 UiO-66 的结构与性能优化, 该类材料也必将具有更为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73(1/2): 3-14.
- [2] GLOWNIAK S, SZCZESNIAK B, CHOMA J, *et al.* Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks[J]. *Materials Today*, 2021, 46: 109-124.
- [3] YANG X, XU Q. Bimetallic metal-organic frameworks for gas storage and separation[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 1450-1455.
- [4] LI B, WEN H M, YU Y, *et al.* Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation[J]. *Materials Today Nano*, 2018, 2: 21-49.
- [5] LI H, WANG K, SUN Y, *et al.* Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks[J]. *Materials Today*, 2018, 21(2): 108-121.
- [6] LI Y, WANG Y, FAN W, *et al.* Flexible metal-organic frameworks for gas storage and separation[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(12): 4608-4618.
- [7] MAJEWSKI M B, HOWARTH A J, LI P, *et al.* Enzyme encapsulation in metal-organic frameworks for applications in catalysis[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(29): 4082-4091.
- [8] CHEN L, XU Q. Metal-organic framework composites for catalysis [J]. *Matter*, 2019, 1(1): 57-89.
- [9] CHEN Y Z, ZHANG R, JIAO L, *et al.* Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 362: 1-23.
- [10] YANG J, WANG H, LIU J, *et al.* Recent advances in nanosized metal organic frameworks for drug delivery and tumor therapy[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(6): 3241-3263.
- [11] HE S, WU L, LI X, *et al.* Metal-organic frameworks for advanced drug delivery[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2021, 11(8): 2362-2395.
- [12] CAI M, LIANG W, WANG K, *et al.* Aperture modulation of isorecticular metal organic frameworks for targeted antitumor drug delivery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(32): 36366-36378.
- [13] KUKKAR D, VELLINGIRI K, KIM K H, *et al.* Recent progress in biological and chemical sensing by luminescent metal-organic frameworks[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 1346-1370.
- [14] ANIK Ü, TIMUR S, DURSUN Z. Metal organic frameworks in electrochemical and optical sensing platforms: A review[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(3): 1-15.
- [15] SHU Y, YE Q, DAI T, *et al.* Encapsulation of luminescent guests to construct luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing[J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(3): 641-658.

- [16] ZHOU C (周川), YUAN B (原博), ZHANG S X (张守鑫), *et al.* Synthesis of zirconium based metal organic framework UiO-66 and its application in chemical protection[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(10): 4614-4622.
- [17] VKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [18] RAMSAHYE N A, GAO J, JOBIC H, *et al.* Adsorption and diffusion of light hydrocarbons in UiO-66 (Zr): A combination of experimental and modeling tools[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(47): 27470-27482.
- [19] PISCOPO G, POLYZOIDIS A, SCHWARZER M, *et al.* Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications[J]. Microporous Mesoporous Materials, 2015, 208: 30-35.
- [20] DU F (杜峰), LI L (李鹏). Preparation of UiO-66 (Zr) series MOFs catalytic materials and their application in the synthesis of ethyl lactate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2015, 34(11): 3938-3943,3950.
- [21] HAN Y T (韩易潼), LIU M (刘民), LI K Y (李克艳), *et al.* Synthesis and application of highly stable organometallic framework UiO-66 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2016, 33(4): 367-378.
- [22] ZHANG J (张静), LIU J (刘洁). Synthesis and adsorption application of UiO series metal-organic framework[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2022, 53(10): 10087-10094.
- [23] DENG Z, PENG X, ZENG Y J. Ferrocenecarboxylic acid: A functional modulator for UiO-66 synthesis and incorporation of Pd nanoparticles [J]. CrystEngComm, 2019, 21(11): 1772-1779.
- [24] HAN Y, LIU M, LI K, *et al.* Cu₂O mediated synthesis of metal-organic framework UiO-66 in nanometer scale[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(2): 685-692.
- [25] LOZANO L A, IGLESIAS C M, FAROLDI B, *et al.* Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(3): 1862-1873.
- [26] LIU N, SHI L, MENG X. Tuning the adsorption properties of UiO-66 *via* acetic acid modulation[J]. Journal of Chemical Sciences, 2019, 131(6): 1-7.
- [27] CHEN X, LI Y, FU Q, *et al.* An efficient modulated synthesis of zirconium metal-organic framework UiO-66[J]. RSC Advances, 2022, 12(10): 6083-6092.
- [28] VERMOORTELE F, BUEKEN B, LEBARS G, *et al.* Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(31): 11465-11468.
- [29] LI Y, ZHAO Y, ZHANG R, *et al.* PVP-assisted synthesis of monodisperse UiO-66 crystals with tunable sizes[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2017, 82: 68-71.
- [30] MARSHALL R J, HOBDAY C L, MURPHIE C F, *et al.* Amino acids as highly efficient modulators for single crystals of zirconium and hafnium metal-organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(18): 6955-6963.
- [31] TADDEI M, DAU P V, COHEN S M, *et al.* Efficient microwave assisted synthesis of metal-organic framework UiO-66: Optimization and scale up[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(31): 14019-14026.
- [32] GE J, LIU L, SHEN Y. Facile synthesis of amine-functionalized UiO-66 by microwave method and application for methylene blue adsorption[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24: 647-655.
- [33] LI Y, LIU Y, GAO W, *et al.* Microwave-assisted synthesis of UiO-66 and its adsorption performance towards dyes[J]. CrystEngComm, 2014, 16(30): 7037-7042.
- [34] DANG Y T, HOANG H T, DONG H C, *et al.* Microwave-assisted synthesis of nano Hf- and Zr-based metal-organic frameworks for enhancement of curcumin adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 298: 110064.
- [35] GŁOWNIAK S, SZCZEŚNIAK B, CHOMA J, *et al.* Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks[J]. Materials Today, 2021, 46: 109-124.
- [36] UŽAREVIĆ K, WANG T C, MOON S Y, *et al.* Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal-organic frameworks[J]. Chemical Communications, 2016, 52(10): 2133-2136.
- [37] FIDELLI A M, KATSENIS A D, KOTIDIS P, *et al.* Enhanced Cr(VI) sorption capacity of the mechanochemically synthesized defective UiO-66 and UiO-66-NH₂[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2021, 74(17/18/19/20): 2835-2849.
- [38] CLIFFE M J, MOTTILLO C, STEIN R S, *et al.* Accelerated aging: A low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal-organic materials[J]. Chemical Science, 2012, 3(8): 2495-2500.
- [39] HU P, ZHAO Z, SUN X, *et al.* Construction of crystal defect sites in N-coordinated UiO-66 *via* mechanochemical *in-situ* N-doping strategy for highly selective adsorption of cationic dyes[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 329-340.
- [40] LI M, DINČÁ M. On the mechanism of MOF-5 formation under cathodic bias[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(9): 3203-3206.
- [41] ZHANG T, WEI J Z, SUN X J, *et al.* Rapid synthesis of UiO-66 by means of electrochemical cathode method with electrochemical detection of 2,4,6-TCP[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 111: 107671.
- [42] WEI J Z, GONG F X, SUN X J, *et al.* Rapid and low-cost electrochemical synthesis of UiO-66-NH₂ with enhanced fluorescence detection performance[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(10): 6742-6747.
- [43] LU N, ZHOU F, JIA H, *et al.* Dry-gel conversion synthesis of Zr-based metal-organic frameworks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(48): 14155-14163.
- [44] GÖKPINAR S, DIMENT T, JANIÁK C. Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-based UiO metal-organic frameworks with high yield and the possibility of solvent re-use[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(30): 9895-9900.
- [45] TANNERT N, GÖKPINAR S, HASTÜRK E, *et al.* Microwave-assisted dry-gel conversion-A new sustainable route for the rapid synthesis of metal-organic frameworks with solvent re-use[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(29): 9850-9860.
- [46] TAI S, ZHANG W, ZHANG J, *et al.* Facile preparation of UiO-66 nanoparticles with tunable sizes in a continuous flow microreactor and its application in drug delivery[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 220: 148-154.
- [47] POLYZOIDIS A, REICHEL S, SCHWARZER M, *et al.* Improved continuous synthesis of UiO-66 enabling outstanding production rates[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2021, 6(4): 679-684.
- [48] RUBIO-MARTINEZ M, BATTEN M P, POLYZOS A, *et al.* Versatile, high quality and scalable continuous flow production of metal-organic frameworks[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 1-5.
- [49] TADDEI M, STEITZ D A, VAN BOKHOVEN J A, *et al.* Continuous-flow microwave synthesis of metal-organic frameworks: A highly efficient method for large-scale production[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(10): 3245-3249.
- [50] VO T K, LE V N, YOO K S, *et al.* Facile synthesis of UiO-66 (Zr) using a microwave-assisted continuous tubular reactor and its application for toluene adsorption[J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(9): 4949-4956.
- [51] MITSUKA Y, NAGASHIMA K, KOBAYASHI H, *et al.* A seed-mediated spray-drying method for facile syntheses of Zr-MOF and a pillared-layer-type MOF[J]. Chemistry Letters, 2016, 45(11): 1313-1315.
- [52] KADHOM M, AL-FURAJI M, SALIH S, *et al.* A review on UiO-66 applications in membrane-based water treatment processes[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 51: 103402.
- [53] WINARTA J, SHAN B, MCINTYRE S M, *et al.* A decade of UiO-66 research: A historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework[J]. Crystal Growth & Design, 2019, 20(2): 1347-1362.

- [54] SŁAWEK A, JAJKO G, OGORZAŁY K, *et al.* The influence of UiO-66 metal-organic framework structural defects on adsorption and separation of hexane isomers[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2022, 28(29): e202200030.
- [55] MA X, WANG L, ZHANG Q, *et al.* Switching on the photocatalysis of metal-organic frameworks by engineering structural defects[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(35): 12303-12307.
- [56] FENG Y, CHEN Q, JIANG M, *et al.* Tailoring the properties of UiO-66 through defect engineering: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(38): 17646-17659.
- [57] SCHAATE A, ROY P, GODT A, *et al.* Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(24): 6643-6651.
- [58] KOUTSIANOS A, KAZIMIERSKA E, BARRON A R, *et al.* A new approach to enhancing the CO₂ capture performance of defective UiO-66 *via* post-synthetic defect exchange[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3349-3359.
- [59] WANG J, ZHANG S, HAN Y, *et al.* UiO-66 (Zr/Ti) for catalytic PET polycondensation[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 532: 112741.
- [60] SUN D, LIU W, QIU M, *et al.* Introduction of a mediator for enhancing photocatalytic performance *via* post-synthetic metal exchange in metal-organic frameworks(MOFs)[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(11): 2056-2059.
- [61] LOOSEN A, SIMMS C, SMOLDERS S, *et al.* Bimetallic Ce/Zr UiO-66 metal-organic framework nanostructures as peptidase and oxidase nanozymes[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 5748-5757.
- [62] NIU Z, GUAN Q, SHI Y, *et al.* A lithium-modified zirconium-based metal organic framework (UiO-66) for efficient CO₂ adsorption[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(24): 19764-19770.
- [63] CAI X X, XU Q H, TU G M, *et al.* Synergistic catalysis of ruthenium nanoparticles and polyoxometalate integrated within single UiO-66 microcrystals for boosting the efficiency of methyl levulinate to γ -valerolactone[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 42.
- [64] HAN Y, LIU M, LI K, *et al.* *In situ* synthesis of titanium doped hybrid metal-organic framework UiO-66 with enhanced adsorption capacity for organic dyes[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(11): 1870-1880.
- [65] TAN L, LI Y, LV Q, *et al.* Development of soluble UiO-66 to improve photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Catalysis Today*, 2023, 410: 282-288.
- [66] SHI L, ZOU X, WANG T, *et al.* Sunlight photocatalytic degradation of ofloxacin using UiO-66/wood composite photocatalysts[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 442-446.
- [67] VO T K, KIM J. Facile synthesis of magnetic framework composite MgFe₂O₄@UiO-66 (Zr) and its applications in the adsorption-photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(48): 68261-68275.
- [68] QI X M, WU Q, WANG X, *et al.* Design of UiO-66@BiOIO₃ heterostructural composites with remarkable boosted photocatalytic activities in removing diverse industrial pollutants[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 151: 109903.
- [69] ZHANG R, SONG X, LIU Y, *et al.* Monomolecular VB₂-doped MOFs for photocatalytic oxidation with enhanced stability, recyclability and selectivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(47): 26934-26943.
- [70] LI Y, MENG X, LUO R, *et al.* Aluminum/Tin-doped UiO-66 as Lewis acid catalysts for enhanced glucose isomerization to fructose[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 632: 118501.
- [71] TIMOFEEVA M N, PANCHENKO V N, LUKOYANOV I A, *et al.* Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the N-formylation of aniline with formic acid[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021, 133(1): 355-369.
- [72] RAPEYKO A, RODENAS M, LLABRÉS I XAMENA F X. Zr-Containing UiO-66 metal-organic frameworks as highly selective heterogeneous acid catalysts for the direct ketalization of levulinic acid[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(3): 2100451.
- [73] ABOU-ELYAZED A S, SUN Y, EL-NAHAS A M, *et al.* A green approach for enhancing the hydrophobicity of UiO-66 (Zr) catalysts for biodiesel production at 298 K[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(68): 41283-41295.
- [74] MUSHO T, LI J, WU N. Thermodynamics of the oxygen evolution electrocatalysis in a functionalized UiO-66 metal-organic frameworks [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2016, 116(15): 1153-1159.
- [75] CHANG T E, CHUANG C H, KUNG C W. An iridium-decorated metal-organic framework for electrocatalytic oxidation of nitrite[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 122: 106899.
- [76] MUKHOPADHYAY S, SHIMONI R, LIBERMAN I, *et al.* Assembly of a metal-organic framework (MOF) membrane on a solid electrocatalyst: Introducing molecular-level control over heterogeneous CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(24): 13423-13429.
- [77] NASRABADI M, GHASEMZADEH M A, MONFARED M R Z. The preparation and characterization of UiO-66 metal-organic frameworks for the delivery of the drug ciprofloxacin and an evaluation of their antibacterial activities[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(40): 16033-16040.
- [78] ROJAS S, COLINET I, CUNHA D, *et al.* Toward understanding drug incorporation and delivery from biocompatible metal-organic frameworks in view of cutaneous administration[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3): 2994-3003.
- [79] BOROUSHAKI T, DEKAMIN M G, HASHEMIANZADEH S M, *et al.* A molecular dynamic simulation study of anticancer agents and UiO-66 as a carrier in drug delivery systems[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2022, 113: 108147.
- [80] ZHENG J, LÖBBERT L, CHHEDA S, *et al.* Metal-organic framework supported single-site nickel catalysts for butene dimerization[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 176-183.
- [81] DUMA Z G, DYOSIBA X, MOMA J, *et al.* Thermocatalytic hydrogenation of CO₂ to methanol using Cu-ZnO bimetallic catalysts supported on metal-organic frameworks[J]. *Catalysts*, 2022, 12(4): 401.
- [82] PAN Y, JIANG S S, XIONG W, *et al.* Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-UiO-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 291: 109703.
- [83] HAN Y, YU J, GUO Q, *et al.* Synthesis of C₂ oxygenates from syngas over UiO-66 supported Rh-Mn catalysts: The effect of functional groups[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(2): 696-704.
- [84] BAE S, ZAINI N, KAMARUDIN K S N, *et al.* Rapid solvothermal synthesis of microporous UiO-66 particles for carbon dioxide capture[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(3): 764-769.
- [85] MUTYALA S, JONNALAGADDA M, IBRAHIM S M. Effect of modification of UiO-66 for CO₂ adsorption and separation of CO₂/CH₄[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1227: 129506.
- [86] LE V N, VO T K, YOO K S, *et al.* Enhanced CO₂ adsorption performance on amino-defective UiO-66 with 4-amino benzoic acid as the defective linker[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119079.
- [87] WALTON I, CHEN C, RIMSZA J M, *et al.* Enhanced sulfur dioxide adsorption in UiO-66 through crystal engineering and chalcogen bonding[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(9): 6139-6146.
- [88] VO T K, KIM J, VU T H, *et al.* Creating Cu(I)-decorated defective UiO-66 (Zr) framework with high CO adsorption capacity and selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120237.
- [89] QIANG Z, WEN Y, LIANG J, *et al.* Synthesis and hydrogen storage studies of metalorganic framework UiO-66[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(29): 13104-13109.
- [90] ABID H R, TIAN H, ANG H M, *et al.* Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 415-420.