

综述

锆基金属有机骨架材料：缺陷调控、 表征及化学防护应用研究进展

秦浩捷¹, 周川², 张守鑫², 李晓鹏², 赵越², 李和国^{2*}, 王瑞雪^{1*}

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 100191)

摘要: 锆基金属有机骨架 (Zr-MOFs) 材料不仅具有比表面积大、孔隙率高及易功能化等特点, 还具有简单丰富的合成方法和优异的稳定性, 在气体吸附、气体分离、催化、传感等领域展现出巨大的应用潜力。适当程度的缺陷可以在不破坏 Zr-MOFs 结构的前提下改变其理化性质, 显著提高吸附、催化等性能。通过缺陷工程调控材料的缺陷结构, 利用多种技术手段精确表征缺陷信息, 推进缺陷化 Zr-MOFs 在特定领域的实际应用具有重要的意义。首先, 介绍了 Zr-MOFs 缺陷调控的主要方法, 包括模板法和合成后修饰法。接着, 论述了缺陷表征的常用手段, 并对不同技术手段的优缺点展开讨论。然后, 综述了缺陷化 Zr-MOFs 在化学防护领域中的应用, 重点介绍了有毒工业化学品的吸附、化学战剂的催化降解、气体传感和分离。最后, 展望了缺陷化 Zr-MOFs 的发展前景。

关键词: 锆基金属有机骨架; 缺陷; 调控; 表征; 化学防护

中图分类号: TB333; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0049-12

Research progress on modulation, characterization and chemical defense application of defect-engineered Zr-based metal-organic frameworks materials

QIN Haojie¹, ZHOU Chuan², ZHANG Shouxin², LI Xiaopeng², ZHAO Yue²,
LI Heguo^{2*}, WANG Ruixue^{1*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 100191, China)

Abstract: Zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) materials, with the advantages of large surface area, high porosity, easy functionalization, simple and rich synthesis methods, and outstanding stability, manifest great application potential in the fields of gas adsorption and separation, catalysis, and sensing. Appropriate defects in Zr-MOFs can change their physicochemical properties without destroying the structure, and significantly improve adsorption and catalysis performance. Therefore, it is of great significance to regulate the defect structure *via* defect engineering, accurately characterize the defect information by various technical means, and promote the practical application of defective Zr-MOFs in specific fields. In this review, the main methods, including template method and post-synthetic modification method, for defect regulation in Zr-MOFs were introduced, followed by discussion on the commonly used technical methods for defect characterization as well as the advantages and disadvantages of these methods. Then, the application of defect-engineered Zr-MOFs in the field of chemical defense was reviewed, with

收稿日期: 2023-02-25; 定用日期: 2023-05-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230140

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22075319)

作者简介: 秦浩捷 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2021200645@buct.edu.cn。联系人: 李和国 (1972—), 男, 研究员, E-mail: liheguo1972@126.com; 王瑞雪 (1987—), 女, 教授, E-mail: wrx@mail.buct.edu.cn。

emphasis on the adsorption of toxic industrial chemicals, catalytic degradation of chemical warfare agents, gas sensing and separation. Finally, the development directions of defective Zr-MOFs were prospected.

Key words: zirconium-based metal-organic frameworks; defect; modulation; characterization; chemical defense

金属有机骨架 (MOFs) 材料具有比表面积大、孔隙率高以及孔尺寸和结构可控等独特性质, 已成为近几十年来化学学科和材料学科的研究热点之一, 在诸多研究领域的性能均优于传统无机多孔材料。然而, 大多数 MOFs 材料制备成本较高, 稳定性较差, 限制了 MOFs 的工业化应用。2008 年, 挪威奥斯陆大学 CAVKA 研究组^[1]报道合成了 UiO-66/67/68 锆基金属有机骨架 (Zr-MOFs) 材料。这些 Zr-MOFs 是由 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 六核金属簇与芳香族多羧酸有机配体自组装而形成的多孔晶体材料, 属于面心立方晶系, 配位数高达 12, 具有通用分子式 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{L})_6$, 当 L 代表有机配体为对苯二甲酸 (BDC^{2-}) 时, 则为 UiO-66; 当 L 代表有机配体为联苯二甲酸 (BPDC^{2-}) 时, 则为 UiO-67; 当 L 代表有机配体为三联苯二甲酸 (TPDC^{2-}) 时, 则为 UiO-68。8 配位与 6 配位方式组装的 NU-1000^[2-3] 和 MOF-808^[4-5] 两种 Zr-MOFs 同样受到研究学者的高度重视。Zr-MOFs 材料在近十年时间里获得了极大的发展, 主要包括以下两点原因: (1)、高强度的羧酸盐-金属锆配位键和高配位度的 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 金属簇使其具有优异的化学稳定性^[6]、机械稳定性^[7]、热稳定性^[8] 和水稳定性^[9], 能够克服许多其他 MOFs 材料稳定性差的缺点; (2)、合成方法简单丰富, 主要包括溶剂热法^[10]、机械研磨法^[11]、微波辅助法^[12]、持续流法^[13]、干胶转化法^[14] 及合成后修饰法^[15] 等, 这些优点使 Zr-MOFs 材料广泛应用于气体吸附^[16]、气体分离^[17]、催化^[18]、传感等^[19-21] 领域。

自然界中“真实晶体”总存在结构缺陷, 缺陷是固体材料的基本属性, 缺陷的类型、密度和分布都会直接影响材料的理化性质。2011 年, VALENZANO 等^[22] 研究发现, Zr-MOFs 晶体结构通常含有大量缺陷, 与大多数 MOFs 材料不同, 缺陷不会导致 Zr-MOFs 材料结构与性能的显著下降, 主要归因于 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 的高度配位使 Zr-MOFs 在缺失大量有机配体或金属簇的条件下仍能保持骨架结构稳定。Zr-MOFs 结构缺陷的独特性质有利于通过缺陷调控来调节其理化特性, 实现特定领域应用, 吸引了学者的高度关注 (图 1)。

本文介绍了 Zr-MOFs 缺陷调控的主要方法、表征手段及其化学防护应用研究进展, 为高性能缺陷化 Zr-MOFs 的制备表征以及实际应用提供支持。

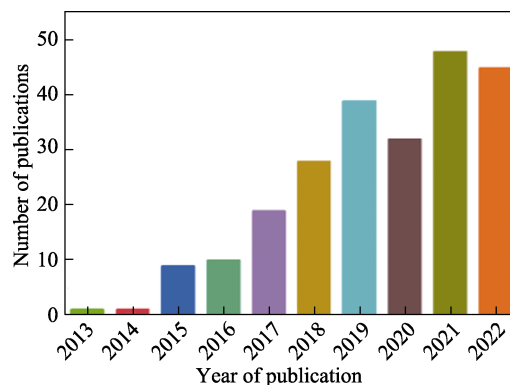


图 1 缺陷化 Zr-MOFs 的研究趋势 (检索方式: Web of Science; 检索关键词: Zr-MOFs 和 Defect; 关键词检索范围: 标题、摘要和关键词; 检索时间: 2013~2022)

Fig. 1 Trend of research of defective Zr-MOFs (Survey conducted with Web of Science from 2013 to 2022, and the keywords containing Zr-MOFs and Defect were searched for in the title, abstract and key words fields)

1 Zr-MOFs 缺陷调控方法

MOFs 缺陷早期研究表明, 缺陷只在合成过程中随机形成, 不可调控。2014 年, CLIFFE 等^[23] 通过研究 UiO-66(Hf) 拓扑结构纳米区域中缺陷排序问题, 指出缺陷能够可控引入 MOFs。Zr-MOFs 常见的缺陷有两种: 团簇缺失缺陷 (MCD) 和配体缺失缺陷 (MLD)。当金属团簇和与其相连的全部配体一起移除, 在相邻的金属团簇上形成配位空位时, 形成 MCD; 当有机配体从骨架中移除时, 则形成 MLD。调研近期大量相关文献发现, Zr-MOFs 缺陷调控方法主要包括模板法和合成后修饰法。

1.1 模板法

模板法是指采用有机酸或无机酸为模板剂, 通过调节影响模板反应的不同因素 (反应溶剂、模板剂种类、模板剂含量、反应温度等) 来控制缺陷浓度和缺陷排列的方法。

反应溶剂会影响 MOF 的结晶动力学。ZAHN 等^[24] 采用时间分辨原位 X 射线衍射技术考察了 Zr-fumarate MOF (Zr-fum MOF) 在不同溶剂体系中的形成机理, 发现 Zr-fum MOF 形成机理为配位调控。当以水为反应溶剂时, 随着反应体系中模板剂甲酸 (FA) 含量的增加, 甲酸与配体竞争结合金属前体, 使 Zr-fum MOF 的生成速度降低。相反, 当以

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为反应溶剂时, 随着反应体系中 FA 含量增加, Zr-fum MOF 生成速度加快, 主要在于商用甲酸含有少量水, 能够促进 MOF 的生成。CHO 等^[25]使用盐酸为模板剂, 采用电位酸碱滴定法考察了 UiO-66 在不同体积 DMF 中缺陷的形成。结果表明, 反应物浓度升高会促进形成缺陷密度更高的 UiO-66, 主要归因于 $ZrCl_4$ 的水解被强烈抑制, 导致产物的部分锆簇与 Cl^- 配位而形成配体缺失缺陷。

调控缺陷可以系统调节 MOF 的理化性质。WU 等^[26]以乙酸 (AA) 为模板剂, 考察了 AA 含量及反应时间对 UiO-66 缺陷浓度的影响。结果表明, 增加反应体系中 AA 含量, UiO-66 结构中 MLD 浓度相应升高, 且孔体积 ($0.44\sim 0.65\text{ cm}^3/\text{g}$) 和比表面积 ($1000\sim 1620\text{ m}^2/\text{g}$) 可调节, 进一步延长反应时间, 孔体积可高达 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 。同时, 随着材料孔隙率的增加, 样品颜色也发生相应改变, 表明 MLD 可能在一定程度上改变了 UiO-66 的电子能带结构。ARDILA-SUÁREZ 等^[27]使用不同模板剂 (甲酸、乙酸、丙酸) 合成了一系列不同缺陷浓度的 MOF-808, 发现乙酸可诱导形成具有更大介孔尺寸分布的 MOF-808, 作者推测, 在合成过程中, 可能是由于乙酸与锆簇的配位性较差, 两者可能并未配位结合, 而是形成了其他有机团簇。此外, 在合成过程中, 加入的表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 可诱使 MOF-808 产生有序微孔/大孔结构。LI 等^[28]以苯甲酸 (BA) 为模板剂, 考察了 BA 含量对 UiO-66 缺陷浓度的影响。通过 TGA 得到 UiO-66-*X* (*X* 代表 BA 物质的量, 为 0、2、10、20 mmol) 每个单元的配体数量为 5.6、5.5、5.1、4.9, 表明 MLD 浓度与苯甲酸含量正相关。同时, N_2 吸附-脱附实验表明, UiO-66 的比表面积 ($600\sim 1568\text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($0.32\sim 0.68\text{ cm}^3/\text{g}$) 随着缺陷浓度增加而增大。此外, 增加 UiO-66 结构中的缺陷浓度可增大其孔径尺寸 (约 1.7 和 2.3 nm)。随后, ATZORI 等^[29]也指出, 增加反应体系中苯甲酸的含量可相应提高 MCD 浓度和比表面积 ($1252\sim 1515\text{ m}^2/\text{g}$)。

低温反应条件易产生结构缺陷, 升高反应温度, 可降低缺陷浓度^[30]。SHEARER 等^[8]以盐酸为模板剂, 考察了反应温度 (100、160、220 °C) 和配体/金属物质的量比 (1:1、5:4、3:2、7:4、2:1) 对 UiO-66 缺陷的影响。结果表明, 降低反应温度和配体/金属物质的量比有利于提高材料缺陷浓度。当反应温度达到 220 °C, 配体/金属物质的量比为 2:1 时, UiO-66-220-2:1 结构缺陷消失, 接近理想结构, 材料热稳定性显著提高。随后, 该课题组又研究了不同模板剂对缺陷的影响, 酸性较强的二氟乙酸 (DFA) 和三氟乙酸 (TFA) 可诱导大量缺陷形

成, 主要因为反应体系存在大量脱质子模板剂, 能更有效地与配体竞争结合金属簇^[31]。同时, 随着反应体系模板剂含量的增加, 缺陷浓度相应升高, 与 WU 等^[26]先前报道一致。SHAN 等^[32]指出, 在相同模板剂/配体物质的量比下, 采用酸性较强的模板剂有利于合成更多团簇缺失缺陷的 UiO-66, 而采用酸性较弱的模板剂则有利于合成更多配体缺失缺陷的 UiO-66。

1.2 合成后修饰法

合成后修饰 (PSM) 法研究应用广泛, 是实现 Zr-MOFs 功能化的常用方法^[33], 特别是在溶剂辅助下, 很容易实现 Zr-MOFs 配体直接交换, 这一过程称为合成后交换 (PSE)^[34]。相关研究表明, Zr-MOFs 缺陷位点补偿基团交换也为实现材料合成后修饰提供了可能。MONDLOCH 等^[35]以 $ZrCl_4$ 和 1,3,6,8-四(4-羧基苯)苊 (H_4TBAPy) 为原料, 苯甲酸为模板剂, 首先制备了 NU-1000, 然后 NU-1000 在盐酸/DMF 体系中进行活化处理。NMR 和 FTIR 结果表明, 活化过程中盐酸能去除 NU-1000 缺陷位点苯甲酸根离子, 留下一 OH 和 H_2O 作为补偿基团。该发现促进了溶剂辅助配体交换 (SALI) 方法的发展, 实现了一系列单羧酸盐对 NU-1000 缺陷位点的功能化^[36]。随后, DERIA 等^[37]同样采用 SALI 考察了磷酸盐和羧酸盐与 NU-1000 中缺陷位点的配位结合能力, 发现磷酸盐与缺陷位点结合能力较强, 通过合理配制配体/金属物质的量比及磷酸盐/羧酸盐添加顺序, 能够实现有机配体的逐步可控修饰。MERCURI 等^[38]采用 SALI 将 5-羧基-3-(4-羧基苄基)噻唑溴化物 [$(H_2PhTz)Br$] 固定在 NU-1000 节点中, 可精确调控 MOF 的微孔和介孔结构, 提升材料的稳定性。

YUAN 等^[39]以拓扑导向配体设计策略为指导, 选用 $ZrCl_4$ 和 2,2'-二甲基-4,4'-联苯二甲酸 (H_2Me_2-BPDC) 为原料, 设计制备了多孔级、柔性及高度稳定的单晶 PCN-700。通过分步插配体 (SLI) 策略, 在较温和条件下即可实现对苯二甲酸 (H_2BDC) (0.70 nm) 和二甲基三联苯二羧酸 (H_2Me_2-TPDC) (1.52 nm) 两种不同尺寸的有机配体顺序插入 PCN-700 缺陷位点, 制备了单晶 PCN-703。XRD 和 NMR 结果表明, PCN-703 结构中每个 Zr_6 簇含有 8 个 Me_2-BPDC 、2 个 BDC 和 1 个 Me_2-TPDC , 分子式为 $Zr_6O_4(OH)_5(H_2O)(Me_2-BPDC)_8BDC_2(Me_2-TPDC)$ 。作者还发现, 调整 H_2BDC 和 H_2Me_2-TPDC 插入顺序将会导致不同混合配体 Zr-MOFs 的生成。

合成后修饰法还包括热处理、酸处理、离子液体后修饰等方法。XU 等^[40]利用 UiO-66- NH_2 与 UiO-66 的热稳定性差异, 在 UiO-66 合成过程中加入一定量的 2-氨基对苯二甲酸 ($BDC-NH_2$), 制备出混合配体的 UiO-66, 随后经 350 °C 热处理去除

BDC-NH₂ 而保留 BDC, 得到具有配位不饱和位点的多级孔 UiO-66 (HP-UiO-66)。YANG 等^[41]提出一种酸蚀刻策略, 利用丙酸取代 UiO-66 中的配体, 导致部分配体和锆簇脱离, 得到具有介孔结构的缺陷化 UiO-66。WANG 等^[42]利用 4-咪唑乙酸盐等配体液体取代 UiO-66 的部分配体, 后续通过水洗的方式将其去除, 从而引入了缺陷。

然而, 上述方法大都涉及模板剂或有机溶剂的使用, 存在过程复杂、环境污染等问题。因此, 需要开发快速简便、高效绿色的缺陷调控方法。等离子体技术凭借其高反应活性的特性在纳米材料制备^[43]、化学战剂洗消^[44-45]、生物医学^[46]等领域得到广泛应用。最近, 研究人员将该技术应用于缺陷工程, 通过对气体施加能量进行等离子体放电, 产生的各种高能活性物质 (电子、离子、自由基等) 可打断金属簇与配体之间的配位键, 从而将缺陷引入 MOFs 材料^[47-49]。XIANG 等^[50]利用氩等离子体中产生的高能活性物质分解 UiO-66 结构中部分配体 (图 2), 产生了丰富的配位不饱和和金属位点, 且骨架结构仍保持稳定。通过控制等离子体处理时间可以实现缺陷浓度的可控调节, 氩等离子体处理 30 min 后, 每个 Zr₆ 簇的配体缺失数量达到 2.3。该技术在整个处理过程中不使用有机溶剂、无毒害物质产生, 是一种操作简单、环境友好的新型缺陷调控技术。

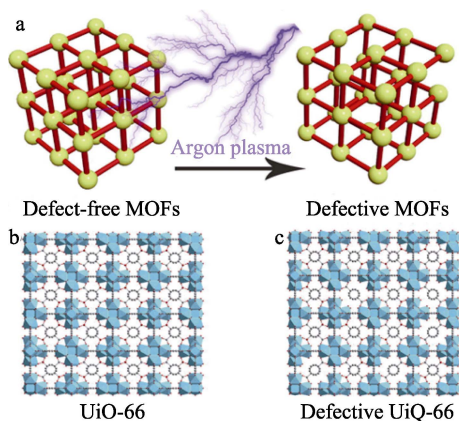


图 2 通过氩等离子体轰击制备缺陷化 UiO-66 示意图 (a) 及无缺陷 (b) 和缺陷化 (c) UiO-66 的晶体结构^[50]

Fig. 2 Schematic illustration of preparation of defective UiO-66 via argon plasma bombardment (a) and crystallographic models of defect-free (b) and defective (c) UiO-66 structures^[50]

目前, 模板法是缺陷调控最常用的方法, 在合成过程中直接制造缺陷, 通过改变模板剂种类及用量等因素控制缺陷浓度来实现性能调控; 合成后修饰也是重要的缺陷调控方法, 通过对缺陷进行不同类型的修饰, 实现特定性能的优化。对于不同应用场景, 应选择合适的缺陷调控方法, 引入特定缺陷。例如: 通过模板法调控缺陷化 Zr-MOFs 的孔径以匹

配目标物的尺寸可提高吸附性能, 并通过合成后修饰法对缺陷位点进行修饰可进一步增强吸附效果。针对催化应用, 则应通过模板法创造反应活性位点, 增加反应物与活性中心的接触以提高催化性能。

然而, 模板法需要大量使用调节剂和有机溶剂, 环境污染较大; 合成后修饰法需要在 MOFs 合成后进行处理, 流程复杂、周期较长。等离子体法操作简单且高效绿色, 是一种极具发展潜力的缺陷调控手段。此外, 利用机器学习可以进一步揭示缺陷类型、浓度、分布与吸附性能、分离性能、机械稳定性等的关系, 辅助 MOFs 的缺陷设计和性能预测^[51-52]。

2 缺陷表征

缺陷会导致 Zr-MOFs 材料孔隙增加, 密度、热稳定性和机械稳定性降低。针对缺陷的类型、浓度、位置以及分布, 通常采用一种或多种手段来表征结构缺陷, 包括 TGA、XRD、同步辐射单晶 X 射线衍射 (SCXRD)、高分辨中子粉末衍射 (HRNPD)、HRTEM、电位酸碱滴定法、水吸附分析法等。

2.1 TGA 分析

缺陷会导致 Zr-MOFs 材料热稳定性降低。2011 年, VALENZANO 等^[22]采用 TGA 系统研究了 UiO-66 的热稳定性。结果表明, UiO-66 的 TGA 曲线 (图 3) 主要分为 3 步: (1) 脱溶剂化: 通常在 $\theta < 150$ °C 时可去除孔道中的溶剂分子; (2) 脱羟基化: 当 $\theta < 300$ °C 时, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 脱除 2 分子水, 生成 $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$; (3) 当 $\theta > 450$ °C 时, 脱溶剂和脱羟基的 UiO-66 的有机组分发生分解, 生成无定形 ZrO_2 。此外, 作者还研究了不同合成条件 UiO-66 的 TGA 曲线, 发现在 $\theta > 450$ °C 时, 不同合成条件 UiO-66 的失重程度存在显著差异, 即大多数样品的失重比无缺陷 UiO-66 样品的失重要小, 指出 UiO-66 晶体结构存在配体缺失缺陷, 但该方法仅对 MLD 数量进行总体估计, 并不能确定缺陷的空间分布。

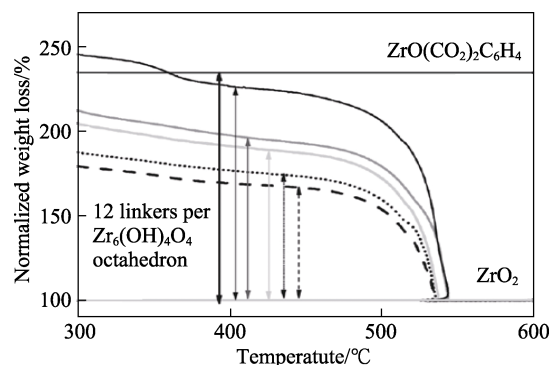
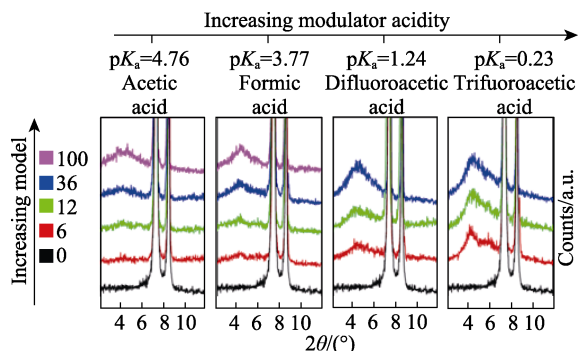


图 3 不同批次合成的 UiO-66 样品 TGA 曲线的高温部分^[22]
Fig. 3 High temperature part of TGA curves of UiO-66 samples synthesized in different batches^[22]

2.2 XRD 分析

MOFs 材料骨架中存在结构缺陷时可能会导致晶面遭受破坏或结晶度下降, 对应于 XRD 谱图中峰强及峰宽的变化。LI 等^[53]以酒石酸钾钠为调制剂, 通过后处理得到缺陷化 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, 由于酒石酸钾钠与 Zr-O 簇上的 Zr 发生配位作用, 导致部分 Zr 脱落, Zr-O 晶面(111)被严重破坏, 对应于 XRD 谱图中 $2\theta=7.32^\circ$ 处的峰强和峰宽均出现明显变化, 表明存在一定程度的缺陷。当 UiO-66 结构中团簇缺失高达 1/4 时, 该晶体结构又被称为 Reo-Benz 模型^[31,54], 即 Reo 相是 UiO-66 团簇缺失的具体表现。当在 XRD 谱图中 $2\theta=2^\circ\sim 7^\circ$ 范围内观察到强度较弱且较宽的漫反射峰时, 表明结构中存在团簇缺失缺陷^[31], 随着调节剂体积的增加, 该宽峰的相对强度随之增加(图 4), 表明样品缺陷浓度相应增高, 与先前文献报道相一致^[29,55]。因此, XRD 可以作为表征 MCD 的有效技术手段。



注: 100、36、12、6 和 0 分别代表模板剂与反应物的物质的量比值
图 4 使用不同酸度和浓度的一元羧酸合成 UiO-66 的低角度区域 ($2\theta=2^\circ\sim 12^\circ$) XRD 谱图^[31]

Fig. 4 XRD patterns of low-angle region ($2\theta=2^\circ\sim 12^\circ$) of UiO-66 synthesized by monocarboxylic acid with different acidities and concentrations^[31]

2.3 SCXRD 分析

ØIEN 等^[56]以苯甲酸为模板剂, 通过控制合成条件制备了单晶 UiO-66 (10 μm) 和 UiO-67 (70 μm)。采用 SCXRD 对 UiO-66 和 UiO-67 进行了表征, 能够得到高度精确的原子位置及缺陷结构信息。研究发现, UiO-66 和 UiO-67 合成条件类似, 但缺陷含量明显不同, 其中, UiO-66 含有缺陷浓度 27% 的 MLD, 而 UiO-67 结构完美, 不含缺陷。UiO-66 缺陷结构周围电子密度不规则, 主要由于配体缺失, 使晶体内部存在局部无序, 但并不影响材料长程有序, 仍能保留面心立方对称结构。此外, 基于 UiO-66 精细结构, 作者指出, UiO-66 结构中不存在 BA, 缺陷补偿基团可能为水、 $-\text{OH}$ 和 DMF 的混合物。随后, TRICKETT 等^[57]通过调控反应体系 FA/N,N-二乙基甲酰胺 (DEF) 的体积比, 制备了大尺寸单晶 UiO-66 (300 μm), 采用 SCXRD 对缺陷结构进

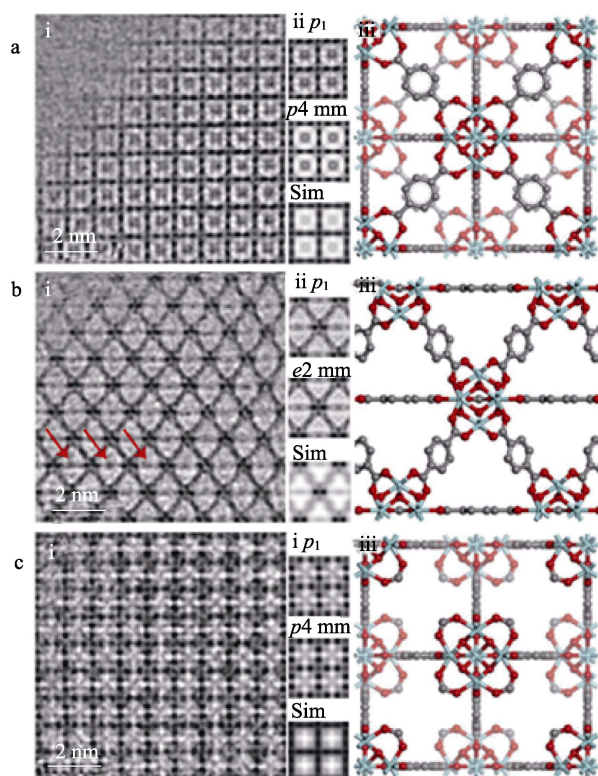
行了表征, 能够从分子水平获得高精度缺陷结构信息, 指出水分子占据配体缺陷位点, 而 $-\text{OH}$ 则与金属簇中 $\mu_3\text{-OH}$ 基团通过氢键作用来保持电中性。

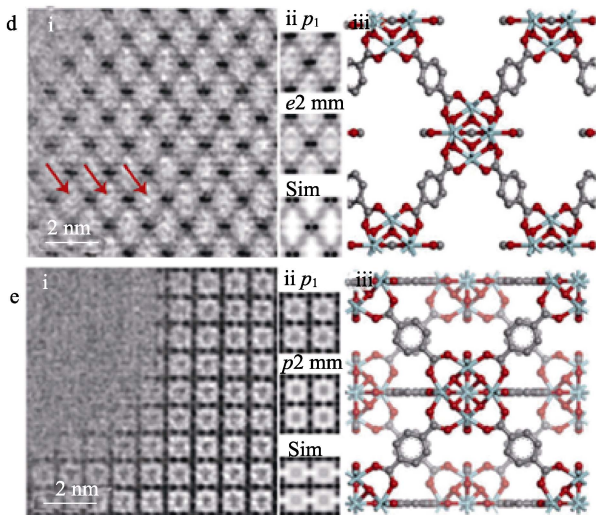
2.4 HRNPD 分析

2013 年, WU 等^[26]采用 HRNPD 直接证实, 氘代 UiO-66 晶体结构存在配体缺失缺陷。与 XRD 谱图相比, 中子衍射对有机配体和重金属单元很敏感, 表征 MLD 更清晰, 主要归因于 Zr、O、C 和 D 的相干中子散射截面相近, 分别为 6.440、4.232、5.551 和 5.592。作者假设缺陷在晶体结构中随机分布, 采用理想无缺陷的 UiO-66 (立方, 空间群 $Fm-3m$) 结构模型来进行模拟, 同时细化了配体原子占有率。结果表明, 当配体占比为 91.7% 时, 与实验数据最接近, 即每个金属簇约有一个配体缺失。

2.5 HRTEM 分析

HRTEM 具有原子级别的分辨率, 通过对 MOFs 空间结构进行高分辨率成像可直接观察到缺陷的存在, 进而快速判断缺陷的类型、分布以及相关性的。LI 等^[53]利用 HRTEM 对 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 进行了表征, 发现与晶型完美的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 相比, 缺陷化的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 正八面体结构有所破坏, 棱角不再尖锐分明。LIU 等^[58]利用低剂量 HRTEM 技术, 发现在 UiO-66 结构中同时存在 MCD 和 MLD 两种缺陷(图 5), 其中 MLD 浓度较高, MCD 则仅在几个晶胞尺寸的小区域被观察到。结合电子晶体学, 该课题组确定了不同类型缺陷的结构模型, 并指出缺陷位点的封端基团为甲酸酯。





注：Sim 是 simulated（模拟）的缩写

图 5 完美和配体缺失 UiO-66 的 HRTEM 分析 [经衬度传递函数 (CTF) 校正]: 沿 [001] 晶带轴 (a) 和 [110] 晶带轴 (b) 的完美 UiO-66 ($Fm-3m$) HRTEM 图像; 沿 [001] 晶带轴 (c)、[100] 晶带轴 (d) 和 [110] 晶带轴 (e) 的配体缺失的 UiO-66 ($I4/mmm$) HRTEM 图像; 其中, CTF 校正 HRTEM 图像 (i); p_1 平均图像 (上)、对称施加图像 (中)、模拟投影电位图 (下) (ii); 投影结构模型 (iii) [58]

Fig. 5 HRTEM analysis of perfect and missing-linker regions in UiO-66 [Contrast transfer function-corrected (CTF)]: HRTEM images and structural models along the [001] (a) and [110] (b) zone axes of perfect UiO-66 ($Fm-3m$), and along the [001] (c), [100] (d) and [110] (e) zone axes of the missing linker defect ($I4/mmm$). In each panel: CTF-corrected image (i); p_1 -averaged image (top), symmetry-imposed image (middle) and simulated projected potential (bottom) (ii); The projected structural model (iii) [58]

2.6 电位酸碱滴定法分析

LIU 等 [59] 使用电位酸碱滴定法精确量化了 Zr-MOFs 中的缺陷位点数量, 该方法考虑了存在于缺陷 UiO 型 MOFs 节点中的质子 ($M-OH$ 、 $M-OH_2$), 并使用 NaOH 作为滴定剂直接量化这些质子, 根据 NaOH 的消耗量可以相应地计算出缺失的配体。研究发现, UiO 型 MOFs 的缺陷数量越多, 催化环氧化物开环反应的活性越高, 电位酸碱滴定法定量估计的缺陷数量与开环反应的催化转化率和相对反应速率具有一致性, 表明电位酸碱滴定法也是一种分析缺陷的有效方法。使用电位酸碱滴定法也可通过测定质子的 pK_a , 进而区分缺陷的种类和数量 [60]。UiO-66 结构中存在 μ_3-OH 、 $Zr-OH_2$ 和 $Zr-OH$ 3 种质子, pK_a 分别为 3.52、6.79 和 8.30, 对于无缺陷的 UiO-66, 滴定曲线中的唯一拐点对应 μ_3-OH , 对于含缺陷的 UiO-66, 另外两个不同的 pK_a 分别对应 $Zr-OH_2$ 和 $Zr-OH$, 可有效证明结构中存在 MLD。但该方法重复性较差, 且要求 MOF 具有较好的酸碱稳定性。

2.7 水吸附分析法分析

JAJKO 等 [61] 证明了水吸附实验与计算等温线之间存在良好的一致性, 并指出, 缺陷改善了 UiO-66 亲水性的机理: 一方面通过去除疏水的有机配体引入缺陷导致剩余位点以一 OH 基团补偿, 这些额外的一 OH 基团增加了材料的亲水性; 另一方面, 缺陷导致孔隙率提高, 孔尺寸增大, 吸水能力相应增强。因此, 水吸附等温线可以反映缺陷的数量, 与无缺陷的 UiO-66 相比, 缺陷化 UiO-66 在较低的压力下便开始急剧吸水, 且具有较大的饱和吸水量, 这一趋势随着缺陷浓度的增加而越明显。GHOSH 等 [62] 建立了缺陷化 UiO-66 的模型, 使用巨正则蒙特卡罗方法模拟水在羟基化 UiO-66 中的吸附。水模拟吸附等温线表明, MCD 使其更具亲水性, 吸附热和密度分布进一步证实了缺陷对低负荷下 UiO-66 中水吸附的影响。此外, 他们发现, 晶胞中缺陷的位置不同, 水和 CO_2 吸附等温线也存在显著差异, 结果表明, 缺陷的数量和位置都会影响客体分子的负载。随后, DISSEGNA 等 [63] 通过水吸附系统表征了 UiO-66 中的缺陷, 使用不同物质的量的 AA 和 TFA 作为调节剂来制备缺陷化 UiO-66, 随着调节剂含量的增加, 缺陷浓度增加, 吸水能力也相应提高, 表现为亨利常数和饱和吸水量增大。水吸附分析法简单直接地评价了 MOF 的亲水性, 进而反映了其催化活性, 结合模拟计算, 水吸附测试可以帮助研究者更深入地了解结构中缺陷的组成、分布及属性, 可以作为一种表征缺陷化学性质的补充手段。

表 1 总结了 Zr-MOFs 常用缺陷表征手段的适用条件以及优缺点。

表 1 缺陷表征技术优缺点总结

Table 1 Summary of advantages and disadvantages of techniques used to characterize defects in Zr-MOFs

表征手段	适用类型	优点	缺点
TGA	MLD	量化缺陷浓度	难以判断缺陷类型与结构
XRD	MCD	表征材料的结晶性能; 定性判断 MCD	无法量化缺陷浓度; 对有机配体不敏感
SCXRD	MLD	精确表征缺陷结构信息	仅适用于大尺寸晶体
HRNPD	MLD	清晰表征 MLD	无法判断缺陷类型与分布
HRTEM	MLD、MCD	在原子水平直接观察缺陷结构; 判断缺陷类型及分布	无法量化缺陷浓度
电位酸碱滴定法	MLD	量化缺陷浓度; 判断缺陷位点补偿基团	难以判断缺陷类型; 重复性较差
水吸附分析法	MLD、MCD	反映孔隙率变化; 与计算模拟互为补充	难以量化缺陷浓度

由表 1 可以看出, 目前常用的表征手段可在一定程度上表征 Zr-MOFs 的缺陷类型或缺陷浓度, 但缺乏一种可同时进行缺陷类型、缺陷浓度、甚至缺陷分布表征的有效技术手段。

3 缺陷化 Zr-MOFs 在化学防护中的应用

3.1 有毒工业化学品的吸附

有毒工业化学品 (TICs) 种类繁多, 广泛应用于人们的日常生产活动中。化学品事故的发生不仅严重危害人民的生命财产安全, 而且导致生态环境的严重破坏。因此, 开发高效的 TICs 吸附剂, 是降低危害、减少损失的一种有效手段。

3.1.1 甲苯的吸附

OU 等^[64]采用乙酸为调节剂来调控 UiO-66 的缺陷浓度, 缺陷化 UiO-66 的孔径尺寸增大、不饱和位点增加、极性增强, 使其对甲苯的吸附性能显著增强。与无缺陷的 UiO-66 相比, 由乙酸 (HAc) / 配体物质的量比值为 2.0 制备的 UiO-66-2.0HAc 的饱和吸附量高达 410.21 mg/g (25 °C), 吸附性能提高 93%。ZHANG 等^[55]以 CTAB 为表面改性剂, 采用溶剂热法合成了 CTAB-U- x (x 代表 CTAB/Zr⁴⁺ 物质的量比值, 为 0.3、0.5、1.0) 系列具有不同缺陷浓度的 UiO-66, 考察了缺陷浓度、温度和湿度等因素对甲苯蒸气吸附能力的影响。研究发现, CTAB 的加入可以提高材料对甲苯蒸气的吸附效果, 其中 CTAB-U-0.5 表现出最佳的吸附性能, 饱和吸附量可达 275 mg/g, 是 UiO-66 饱和吸附量的 1.8 倍。此外, 在高温和高湿环境下, CTAB-U-0.5 吸附性能虽有所下降, 但仍优于相同条件下的 UiO-66。为增强吸附材料的抗水性能, ZHANG 等^[65]采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为结构导向剂, 制备了一系列改性的缺陷 UiO-66 材料 (PVP-U- x) (x 代表 PVP/Zr⁴⁺ 物质的量比值, 为 0.3、0.5、1.0)。其中, PVP-U-0.5 的甲苯吸附容量 (259 mg/g) 是 UiO-66 的 1.7 倍。当相对湿度为 70% 时, PVP-U-0.5 对甲苯的吸附容量 (84 mg/g) 仍可达到 UiO-66 的 3 倍。此外, 通过吸附-脱附循环实验, SHI 等^[66]指出, 缺陷化 C-U-N-0.5 优异的甲苯吸附能力和稳定性能使其成为一种具有应用前景的可再生吸附材料。因此, 通过调控 MOFs 的内部缺陷, 增大孔径尺寸, 增强与有害物质的亲和力, 是提高材料吸附能力的有效途径。

3.1.2 SO₂ 的吸附

DECOSTE 等^[67]采用 SALI 在 UiO-66 缺陷处引入草酸, 考察了草酸 (ox) 修饰的 UiO-66 (UiO-66-ox) 对 SO₂ 等 TICs 的吸附性能。结果表明, UiO-66-ox 对 SO₂ 的吸附容量为 151 mmol/g, 是 UiO-66 吸附

容量的 8 倍, 主要归因于缺陷化的 UiO-66-ox 存在未配位的羧基, 能与 SO₂ 产生强烈的化学吸附相互作用。JIAO 等^[68]采用模板法与合成后热处理相结合的方式调控 UiO-66 的结构缺陷, 以三氟乙酸为模板剂来控制缺陷浓度 (图 6a), 然后分别在 200 和 320 °C 对缺陷化的 UiO-66 进行热处理 (图 6b), 制备得到 D200 和 D320 两种吸附剂。研究发现, 材料的比表面积随着缺陷浓度的增加而增加, 对 SO₂ 的吸附能力也随之增强, 相较于无缺陷的 UiO-66, D200 对 SO₂ (10 mmol/cm³, 25 °C, $p/p_0=0.2$) 的吸附性能提升了 20%。此外, D200 含有 TFA 补偿离子, 具有良好的稳定性, 能够在高相对湿度 (RH) (85%) 下保持稳定结构, 而 D320 则因高温去除了 TFA 补偿离子, 在高湿环境下易发生水解, 其稳定性比 D200 较差。因此, 缺陷调控必须与材料稳定性达到平衡, 才能在实际场景中发挥有效作用。

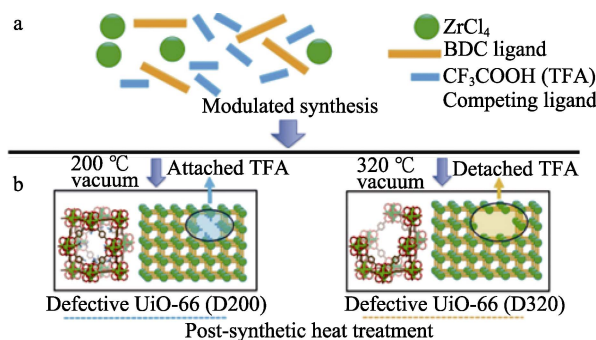


图 6 TFA 调控制备缺陷 UiO-66 的合成 (a) 及后热处理 (b) 示意图^[68]

Fig. 6 Schematic diagrams of TFA modulated defective UiO-66 synthesis (a) and post-synthetic heat treatment (b)^[68]

3.1.3 Cl₂ 吸附

PETERSON 等^[69]将缺陷化的 UiO-66-NH₂ 用于 Cl₂ 吸附, 研究发现, 增加结构中缺陷浓度, UiO-66-NH₂ 的孔尺寸和比表面积相应增大, 有利于 Cl₂ 扩散到反应活性位点。其中, UiO-66-NH₂-medium 展现出更强的 Cl₂ 吸附能力, 吸附容量为 5.6 mmol/g。随着 UiO-66-NH₂ 结构中缺陷浓度的继续增加, 孔尺寸和比表面积虽然进一步增大, 但反应活性位点快速减少, 导致 UiO-66-NH₂-high 对 Cl₂ 的吸附能力降低, 吸附容量为 5.1 mmol/g, 表明材料的缺陷浓度与吸附性能之间存在最优平衡关系。

3.1.4 NH₃ 吸附

WANG 等^[42]通过离子液体后修饰法来调控 UiO-66 的结构缺陷, 考察了缺陷化的 UiO-66 对 NH₃ 的吸附性能, 与无缺陷 UiO-66 相比, MLD 缺陷化为 16.8% 的 UiO-66-1 对 NH₃ 的吸附容量 (13.3 mmol/g) 提高了 1.6 倍, 且在吸附-脱附循环实验中表现出优异的稳定性。存在的结构缺陷使 NH₃ 与

Zr⁴⁺的配位作用及 NH₃ 与骨架中含氧基团的氢键作用增强, 吸附性能相应提高。MA 等^[70]在缺陷化 UiO-66-defect 的—OH 上引入 Cu(II), 考察了金属离子修饰的 UiO-66-Cu^{II}对 NH₃的吸附性能。静态和动态吸附实验表明, 与 UiO-66-defect 相比, UiO-66-Cu^{II}的吸附容量分别提升了 43%和 100%, 当 Cu(II)与 NH₃吸附结合后, Cu(II)能够稳定吸附的 NH₃, 极大提高了 NH₃捕获能力。CHEN 等^[54]使用三氟乙酸作为调节剂, 室温下合成具有团簇缺陷的 UiO-66-(COOH)₂, 在湿润条件下对 NH₃的吸附容量达到 5.6 mmol/g, 与 UiO-66 相比, 穿透时间显著增加。此外, 作者还发现, 孔径更大但缺陷密度较低的 UiO-66-(COOH)₂-low defect 对 NH₃吸附量较低。因此, 设计高性能吸附材料时应重点考虑缺陷密

度和孔径之间的平衡关系。

3.2 化学战剂催化降解

化学战剂 (CWAs) 是指可以引起人体死亡或者机能丧失的所有化学物质的通称, 具有危害广、毒性极强、持续时间长等特点, 属于大规模杀伤性武器。无防护接触可致人受伤、致残甚至死亡, 严重威胁人类的生命、安全与健康, 极易引发国际政治、军事等问题, 破坏国家安全、影响社会稳定。因此, 各国越来越重视对其防护材料的研究。Zr-MOFs 孔隙率高、比表面积大、孔道易调、易功能化且稳定性优异, 在非均相催化降解 CWAs 中显示出独特的优越性。通过缺陷工程对 Zr-MOFs 材料进行改性, 可创造丰富的催化位点^[71](图 7), 提高反应活性, 增强催化降解效果。

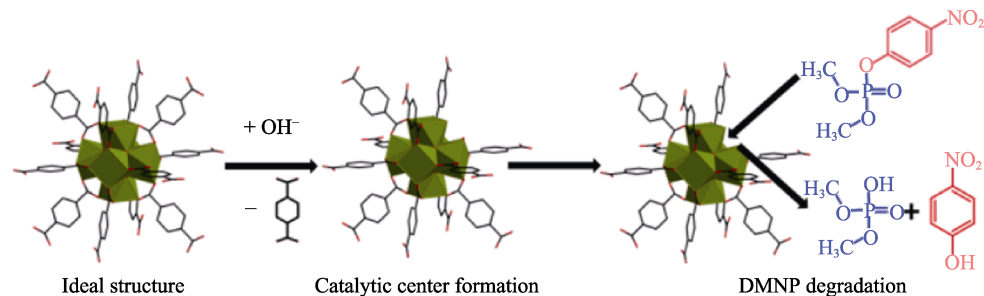


图 7 移除对苯二甲酸及配位的乙酸酯、甲酸酯后, 在 UiO-66 的 Zr(IV) SBUs (二级结构单元) 处形成开放金属位点 [可作为 4-硝基苯磷酸二甲酯 (DMNP) 降解的催化中心]^[71]

Fig. 7 Formation of open-metal sites at Zr(IV) SBUs (secondary building unit) of UiO-66 after the release of terephthalate linkers, and coordinated acetate and formate ligands [These sites act as catalytic centers of dimethyl *p*-nitrophenyl phosphate (DMNP) degradation]^[71]

XIONG 等^[72]通过溶剂热法合成了不同缺陷浓度的 UiO-66-NH₂-*x* (*x* 为调节剂与配体物质的量之比), 考察了其在 0.45 mol/L *N*-乙基吗啉缓冲液 (pH=10) 中催化水解神经性模拟剂 DMNP 的催化降解性能 (图 8a)。与缺陷密度低的 UiO-66-NH₂-0 相比, 缺陷密度高的 UiO-66-NH₂-200 表现出优异的催化降解性能, 降解半衰期可缩短至 0.76 min, 降解效率提高约 12 倍, 显著优于先前的文献报道的结果 (图 8b)^[73-75]。

GIBBONS 等^[76]也指出, DMNP 水解的反应活性受结构缺陷密度的影响, 与缺陷密度仅为 0.9%的 UiO-66 相比, 缺陷密度为 24.2%的 FA 300 初始水解速率可提高 4 倍, 表明 MCD 使内部节点更加开放, 增加了反应活性中心与 DMNP 的接触, 提高了降解速率。CHO 等^[25]指出, 拥有最高缺陷密度的 (每簇 1.8 个缺陷) 小尺寸 UiO-66 具有更高 Lewis 酸催化活性, 在 *N*-乙基吗啉缓冲溶液中催化水解甲基对氧磷 (MPO) 的速率 (0.548 s⁻¹) 显著增强, 为 UiO-66 的 3 倍, 表现出良好的 MPO 催化降解性能。

然而, 在缓冲溶液中评价 MOFs 降解 CWAs 的

性能具有很大局限性, 不满足真实应用场景, 不能体现其真实催化降解性能。PETERSON 等^[69]通过改变调节剂 (盐酸) 的含量和合成温度来控制缺陷浓度, 合成了低、中、高缺陷浓度的 UiO-66-NH₂, 缺陷含量分别为 0.55、1.02、1.27。研究了不同缺陷浓度的 UiO-66-NH₂ 对 CWAs 的固相催化降解。结果表明, 增加 UiO-66-NH₂ 结构中缺陷浓度, 反应速率显著提高。其中, 高缺陷浓度 UiO-66-NH₂ 表现出最优异的催化降解性能, 对梭曼 (GD) 和维埃克斯 (VX) 的降解半衰期分别为 19 和 31 min (图 9)。

ZHOU 等^[77]以不同含量的浓盐酸作为调节剂, 合成了一系列不同缺陷浓度的 UiO-66-NH₂ 干凝胶颗粒, 研究了其在常温常压条件下对 2-氯乙基乙硫醚 (2-CEES) 的降解性能。结果表明, 粒径小、缺陷密度高的 Zr-MOG-0 0.5 h 内对 2-CEES 的降解率高达 80%, 半衰期仅为 8.2 min, 是目前报道的在固相催化反应条件下的最优值。此外, UiO-66-NH₂ 干凝胶还具有优异的 2-CEES 蒸气吸附能力 (802 mg/g), 且在常温常压条件下暴露 7 d 后仅有 28% (质量分

数) 的解吸量。超快的降解速率和优异的吸附能力使 UiO-66-NH₂ 干凝胶在未来 CWAs 防护中显示出巨大的应用前景。

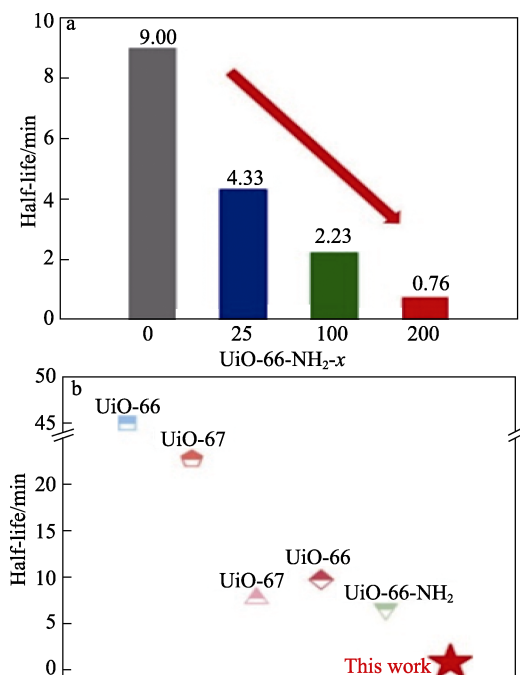


图 8 UiO-66-NH₂-x 降解 DMNP 的半衰期 (a)^[72] 及不同 Zr-MOFs 降解 DMNP 的半衰期 (b)^[73-75]
Fig. 8 Half-life period of UiO-66-NH₂-x (a)^[72] and different Zr-MOFs (b)^[73-75] for degradation of DMNP

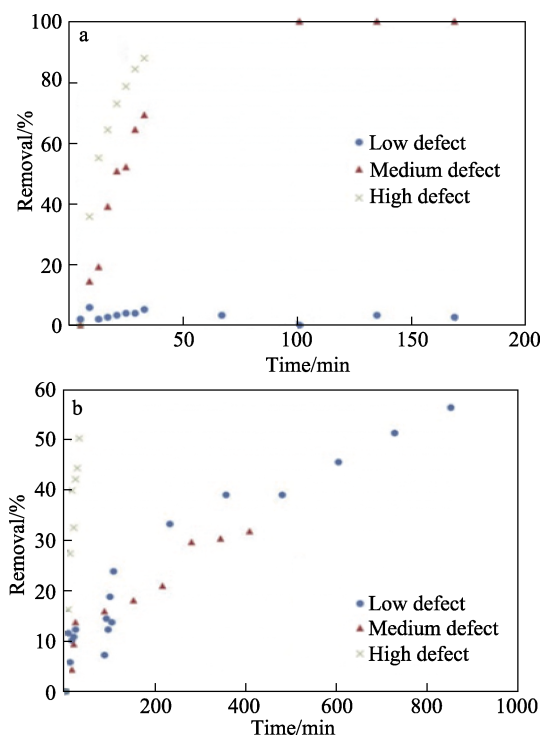


图 9 固态 ³¹P NMR 测量的 GD (a) 和 VX (b) 去除率, 数据测量标准误差通常 < 5%^[69]
Fig. 9 Removal of GD (a) and VX (b) tested by solid state ³¹P NMR, and data measurements typically with a standard error of less than 5%^[69]

3.3 传感

针对有毒工业化学品和化学战剂的防护, 利用传感器对其进行实时有效的检测也是重要环节。Zr-MOFs 是极具应用潜力的传感材料, 通过缺陷工程调控其微孔和介孔结构, 可以进一步提高响应时间、灵敏性、湿度敏感性、恢复速度等性能^[78-79]。研究表明, MLD 的存在有利于目标物质的扩散, 可以显著缩短恢复时间^[80]。ZHAO 等^[81]使用乙酸和三乙胺来共同调节 UiO-66 的尺寸及缺陷, 将单分散的 UiO-66 组装到硅衬底上作为甲醇蒸气传感器, 发现存在配体缺失缺陷的 UiO-66 具有更快的恢复速度 (~13 s)。STASSEN 等^[82]通过密度泛函理论计算揭示了甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 与存在 MLD 的 UiO-66-NH₂ 之间的吸附机制: 首先, DMMP 可以吸附在骨架中缺陷附近的位置, 与氨基发生长程相互作用; 其次, DMMP 可以直接吸附在缺陷位点, 与缺陷位点上的水和氢氧化物紧密结合。同时该课题组利用开尔文探针技术, 考察了缺陷化 UiO-66-NH₂ 的传感特性, 该传感器的检测限可达 3 μg/L, 信号的平均响应时间和衰减时间分别为 (1.9±1.3) 和 (5.7±3.5) min, 展示出优异的传感性能。因此, 通过缺陷工程针对性地优化材料吸附性能, 实现目标物和传感材料的最佳匹配, 可极大改善材料的传感性能。

3.4 气体分离

随着工业化的快速发展, 大量有害气体排放到大气中, 影响人体健康和生态环境。因此, 从混合气体中分离去除特定毒害物对绿色生产和环境保护具有重要意义。根据 Zr-MOFs 对不同气体的吸附热差异, 通过竞争吸附可选择性去除目标污染物^[83]。MA 等^[84]使用不同的羧酸作为调节剂, 制备了一系列缺陷化的 UiO-66, 将其应用于模拟烟气的脱硫实验。研究发现, 使用氰乙酸制备的缺陷化 UiO-66 对 SO₂ 的穿透时间达到 194 min/g, SO₂/CO₂ 的选择性达到 33.8, 调节反应体系中氰乙酸的含量, 穿透时间可进一步延长 (251 min/g)。同样, 缺陷结构可增强 CO₂ 的吸附性能和选择性^[85], LE 等^[86]使用混合配体法在 UiO-66 中生成—NH₂, 并引入配体缺失缺陷, 与无缺陷 UiO-66 相比, UiO-66#10-NH₂ (其中, 10 代表配体混合物中氰乙酸的摩尔分数) 对 CO₂ (2.47 mmol/g) 吸附性能提升 47.8%, CO₂/N₂ 选择性提高 1.8 倍, 缺陷工程为提高 CO₂ 分离性能提供了新思路, 高性能的 CO₂ 吸附材料在减缓温室效应, 克服全球变暖进程中展现出巨大的应用价值。

4 结束语与展望

通过缺陷工程可有效调节 Zr-MOFs 晶体内部结

构,进而调控其理化性能。针对 TICs 吸附、分离和 CWAs 降解,缺陷主要影响两方面的性质:改变材料的孔道结构,创造出新的微孔、介孔乃至大孔,提高材料的孔隙率;增加可接触反应活性位点,有利于与反应物接触,显著提高有毒工业化学品及化学战剂的吸附及催化降解性能。未来,缺陷化 Zr-MOFs 的研究方向可以分为以下三方面:

(1) Zr-MOFs 的合成方法简单丰富,如溶剂热法、微波辅助法、机械研磨法、干胶转化法等,但目前缺陷调控主要停留在模板法和合成后修饰法,若能在其他合成方法中引入缺陷,则有望实现缺陷化 Zr-MOFs 材料的批量制备甚至工业化生产;

(2) 目前,仍缺乏一种可同时缺陷类型、浓度、分布等性质进行表征的有效技术手段。未来缺陷表征技术的发展与缺陷设计相辅相成,既要针对不同应用场景对 Zr-MOFs 进行缺陷设计以实现特定的性能优化,又要根据不同缺陷类型完善表征技术以确定缺陷的性质;

(3) 尽管缺陷化 Zr-MOFs 在化学防护领域展现出优异的性能,但仍需平衡材料的其他性能。在保证结构稳定的前提下,精确调控缺陷类型与分布,提高其催化效率。将不同类型的缺陷同时引入一种 Zr-MOFs 材料,创造不同功能的催化位点,可有效拓宽其催化范围,这将是未来的研究热点。

缺陷化 Zr-MOFs 的可控制备、精确表征及其在化学防护领域的应用具有广阔的研究空间和巨大的应用潜力,深入理解缺陷工程与材料性能之间的关系,具有重要的科学意义。

参考文献:

- CAVKA 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.
- MONDLOCH J E, KATZ M J, ISLEY III W C, *et al.* Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(5): 512-516.
- WANG T C, VERMEULEN N A, KIM I S, *et al.* Scalable synthesis and post-modification of a mesoporous metal-organic framework called NU-1000[J]. *Nature Protocols*, 2015, 11(1): 149-162.
- DAI S, SIMMS C, DOVGALIUK I, *et al.* Monodispersed MOF-808 Nanocrystals synthesized *via* a scalable room-temperature approach for efficient heterogeneous peptide bond hydrolysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(17): 7057-7066.
- MA K K, WASSON M C, WANG X J, *et al.* Near-instantaneous catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents with zirconium-based MOF/hydrogel composites[J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1(3): 721-733.
- KALIDINDI S B, NAYAK S, BRIGGS M E, *et al.* Chemical and structural stability of zirconium-based metal-organic frameworks with large three-dimensional pores by linker engineering[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(1): 221-226.
- PETERSON G W, DECOSTE J B, FATOLLAHI-FARD F, *et al.* Engineering UiO-66-NH₂ for toxic gas removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2): 701-707.
- SHEARER G C, CHAVAN S, ETHIRAJ J, *et al.* Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14): 4068-4071.
- HU Z G, PENG Y W, KANG Z X, *et al.* A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(10): 4862-4868.
- 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.
- UZAREVIC K, WANG T C, MOON S Y, *et al.* Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(10): 2133-2136.
- YIN N, WANG K, LI Z Q. Rapid microwave-promoted synthesis of Zr-MOFs: An efficient adsorbent for Pb(II) removal [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(6): 625-627.
- AVCI-CAMUR C, TROYANO J, PÉREZ-CARVAJAL J, *et al.* Aqueous production of spherical Zr-MOF beads *via* continuous-flow spray-drying[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(4): 873-878.
- LU N Y, ZHOU F, JIA H H, *et al.* Dry-gel conversion synthesis of Zr-based metal-organic frameworks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(48): 14155-14163.
- SHEARER G C, VITILLO J G, BORDIGA S, *et al.* Functionalizing the defects: Postsynthetic ligand exchange in the metal organic framework UiO-66[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(20): 7190-7193.
- BISWAS S, VAN DER VOORT P. A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: Characterisation, stability and CO₂ adsorption properties[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(12): 2154-2160.
- ZHANG Y M (张亚明), XU R (徐荣), HUANG W Q (黄维秋), *et al.* Fabrication of UiO-66 membrane for the separation of *n*-butane/*i*-butane UiO-66[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 25-30.
- YANG Z F (杨子飞), CAO Y (曹阳), LI J (李进). Synthesis and characterization of zirconium-based MOFs and catalytic preparation of biodiesel MOFs[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 248-256.
- POKHREL J, BHORIA N, WU C, *et al.* Cu- and Zr-based metal organic frameworks and their composites with graphene oxide for capture of acid gases at ambient temperature[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 266: 233-243.
- EDUBILLI S, GUMMA S. A systematic evaluation of UiO-66 metal organic framework for CO₂/N₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 85-94.
- PALOMBA J M, CREDILLE C V, KALAJ M, *et al.* High-throughput screening of solid-state catalysts for nerve agent degradation[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54(45): 5768-5771.
- VALENZANO L, CIVALLERI B, CHAVAN S, *et al.* Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(7): 1700-1718.
- CLIFFE M J, WAN W, ZOU X D, *et al.* Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4176.
- ZAHN G, ZERNER P, LIPPKE J, *et al.* Insight into the mechanism of modulated syntheses: *In situ* synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(39): 9198-9207.
- CHO K Y, SEO J Y, KIM H J, *et al.* Facile control of defect site density and particle size of UiO-66 for enhanced hydrolysis rates: Insights into feasibility of Zr(IV)-based metal-organic framework (MOF) catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 635-647.
- WU H, CHUA Y S, KRUNGLEVICIUTE V, *et al.* Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic

- framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10525-10532.
- [27] ARDILA-SUÁREZ C, MOLINA V D, ALEM H, *et al.* Synthesis of ordered microporous/macroporous MOF-808 through modulator-induced defect-formation, and surfactant self-assembly strategies[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(22): 12591-12604.
- [28] LI B, ZHU X Y, HU K L, *et al.* Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 302: 57-64.
- [29] ATZORI C, SHEARER G C, MASCHIO L, *et al.* Effect of benzoic acid as a modulator in the structure of UiO-66: An experimental and computational study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(17): 9312-9324.
- [30] DESTEFANO M R, ISLAMOGLU T, GARIBAY S J, *et al.* Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 1357-1361.
- [31] SHEARER G C, CHAVAN S, BORDIGA S, *et al.* Defect engineering: Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11): 3749-3761.
- [32] SHAN B H, MCINTYRE S M, ARMSTRONG M R, *et al.* Investigation of missing-cluster defects in UiO-66 and ferrocene deposition into defect-induced cavities[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14233-14241.
- [33] MARSHALL R J, FORGAN R S. Postsynthetic modification of zirconium metal-organic frameworks[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(27): 4310-4331.
- [34] KIM M, CAHILL J F, FEI H H, *et al.* Postsynthetic ligand and cation exchange in robust metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(43): 18082-18088.
- [35] MONDLOCH J E, BURY W, FAIREN-JIMENEZ D, *et al.* Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10294-10297.
- [36] DERIA P, BURY W, HUPP J T, *et al.* Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2014, 50(16): 1965-1968.
- [37] DERIA P, BURY W, HOD I, *et al.* MOF functionalization via solvent-assisted ligand incorporation: Phosphonates vs carboxylates[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(5): 2185-2192.
- [38] MERCURI G, MORONI M, GALLI S, *et al.* Temperature-dependent nitrous oxide/carbon dioxide preferential adsorption in a thiazolium-functionalized NU-1000 metal-organic framework[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(49): 58982-58993.
- [39] YUAN S, LU W G, CHEN Y P, *et al.* Sequential linker installation: Precise placement of functional groups in multivariate metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(9): 3177-3180.
- [40] XU R M, JI Q H, ZHAO P, *et al.* Hierarchically porous UiO-66 with tunable mesopores and oxygen vacancies for enhanced arsenic removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(16): 7870-7879.
- [41] YANG P F, MAO F X, LI Y S, *et al.* Hierarchical porous Zr-based MOFs synthesized by a facile monocarboxylic acid etching strategy[J]. *Chemistry*, 2018, 24(12): 2962-2970.
- [42] WANG Y, SHI Y L, LI Z Y, *et al.* Defects in a metal-organic framework fabricated by carboxy-functionalized ionic liquids for enhancing NH₃ uptake[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(37): 12457-12465.
- [43] WANG R X, LIU Y C, XUE S, *et al.* Substrate temperature induced structure transformation in plasma film deposition process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 451: 129071.
- [44] BAI Y, CHEN S B, WANG H Y, *et al.* Chemical warfare agents decontamination via air microplasma excited by a triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 106992.
- [45] WANG R X, HU P, KONG X H, *et al.* Decomposition for chemical warfare agent sarin: Comparison between plate-to-plate and plate-to-pin dielectric barrier discharge[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2022, 50(4): 863-872.
- [46] QIN H B, QIU H J, HE S T, *et al.* Efficient disinfection of SARS-CoV-2-like coronavirus, pseudotyped SARS-CoV-2 and other coronaviruses using cold plasma induces spike protein damage[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 430: 128414.
- [47] SONG J N, ZHAO S, LIU D, *et al.* Plasma-induced defect engineering of porous metal-organic framework nanosheet arrays for efficient water splitting[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2022, 58(69): 9662-9665.
- [48] WEI Q, XUE S, WU W J, *et al.* Plasma meets MOFs: Synthesis, modifications, and functionalities[J/OL]. *The Chemical Record*, 2023. Doi. Org/10.1002/tcr.202200263.
- [49] SUN S Q, CHEN D M, SHEN M Y, *et al.* Plasma modulated MOF-derived TiO₂/C for enhanced lithium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128003.
- [50] XIANG W L, REN J, CHEN S, *et al.* The metal-organic framework UiO-66 with missing-linker defects: A highly active catalyst for carbon dioxide cycloaddition[J]. *Applied Energy*, 2020, 277: 115560.
- [51] WU Y, DUAN H P, XI H X. Machine learning-driven insights into defects of zirconium metal-organic frameworks for enhanced ethane-ethylene separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(7): 2986-2997.
- [52] ORHAN I B, DAGLAR H, KESKIN S, *et al.* Prediction of O₂/N₂ selectivity in metal-organic frameworks via high-throughput computational screening and machine learning[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(1): 736-749.
- [53] LI Y H, WANG C C, ZENG X, *et al.* Seignette salt induced defects in Zr-MOFs for boosted Pb(II) adsorption: Universal strategy and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136276.
- [54] CHEN Z J, WANG X J, NOH H, *et al.* Scalable, room temperature, and water-based synthesis of functionalized zirconium-based metal-organic frameworks for toxic chemical removal[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(14): 2409-2415.
- [55] ZHANG X D, YANG Y, SONG L, *et al.* Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 597-605.
- [56] ØIEN S, WRAGG D, REINSCH H, *et al.* Detailed structure analysis of atomic positions and defects in zirconium metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 5370-5372.
- [57] TRICKETT C A, GAGNON K J, LEE S, *et al.* Definitive molecular level characterization of defects in UiO-66 crystals[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(38): 11162-11167.
- [58] LIU L M, CHEN Z J, WANG J J, *et al.* Imaging defects and their evolution in a metal-organic framework at sub-unit-cell resolution[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(7): 622-628.
- [59] LIU Y Y, KLET R C, HUPP J T, *et al.* Probing the correlations between the defects in metal-organic frameworks and their catalytic activity by an epoxide ring-opening reaction[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(50): 7806-7809.
- [60] KLET R C, LIU Y Y, WANG T C, *et al.* Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal-organic frameworks using potentiometric acid-base titration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1479-1485.
- [61] JAJKO G, GUTIÉRREZ-SEVILLANO J J, SŁAWEK A, *et al.* Water adsorption in ideal and defective UiO-66 structures[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 330: 111555.
- [62] GHOSH P, COLON Y J, SNURR R Q. Water adsorption in UiO-66: The importance of defects[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2014, 50(77): 11329-11331.
- [63] DISSEGNA S, HARDIAN R, EPP K, *et al.* Using water adsorption measurements to access the chemistry of defects in the metal-organic

- framework UiO-66[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(29): 4137-4141.
- [64] OU R, ZHU W J, LI L L, *et al.* Boosted capture of volatile organic compounds in adsorption capacity and selectivity by rationally exploiting defect-engineering of UiO-66(Zr)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118087.
- [65] ZHANG X D, LV X T, SHI X Y, *et al.* Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 539: 152-160.
- [66] SHI X Y, ZHANG X D, BI F K, *et al.* Effective toluene adsorption over defective UiO-66-NH₂: An experimental and computational exploration[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 316: 113812.
- [67] DECOSTE J B, DEMASKY T J, KATZ M J, *et al.* A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic acids for the broad-spectrum removal of toxic chemicals[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(4): 2396-2399.
- [68] JIAO Y, LIU Y, ZHU G H, *et al.* Heat-treatment of defective UiO-66 from modulated synthesis: Adsorption and stability studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23471-23479.
- [69] PETERSON G W, DESTEFANO M R, GARIBAY S J, *et al.* Optimizing toxic chemical removal through defect-induced UiO-66-NH₂ metal-organic framework[J]. *Chemistry*, 2017, 23(63): 15913-15916.
- [70] MA Y J, LU W P, HAN X, *et al.* Direct observation of ammonia storage in UiO-66 incorporating Cu(II) binding sites[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(19): 8624-8632.
- [71] BUZEK D, DEMEL J, LANG K. Zirconium metal-organic framework UiO-66: Stability in an aqueous environment and its relevance for organophosphate degradation[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(22): 14290-14297.
- [72] XIONG J, WANG L M, QIN X H, *et al.* Acid-promoted synthesis of defected UiO-66-NH₂ for rapid detoxification of chemical warfare agent simulant[J]. *Materials Letters*, 2021, 302: 130427.
- [73] LIANG H X, YAO A N, JIAO X L, *et al.* Fast and sustained degradation of chemical warfare agent simulants using flexible self-supported metal-organic framework filters[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20396-20403.
- [74] KATZ M J, MONDLOCH J E, TOTTEN R K, *et al.* Simple and compelling biomimetic metal-organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(2): 497-501.
- [75] ZHAO J J, LEE D T, YAGA R W, *et al.* Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF-nanofiber kebabs[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(42): 13224-13228.
- [76] GIBBONS B, BARTLETT E C, CAI M, *et al.* Defect level and particle size effects on the hydrolysis of a chemical warfare agent simulant by UiO-66[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(21): 16378-16387.
- [77] ZHOU C, YUAN B, ZHANG S X, *et al.* Ultrafast degradation and high adsorption capability of a sulfur mustard simulant under ambient conditions using granular UiO-66-NH₂ metal-organic gels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23383-23391.
- [78] CHANG Y N, SHEN C H, HUANG C W, *et al.* Defective metal-organic framework nanocrystals as signal amplifiers for electrochemical dopamine sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(5): 3675-3684.
- [79] ZOU D, LIU D. Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 12: 139-165.
- [80] ZHANG R, ZHANG D R, YAO Y J, *et al.* Metal-organic framework crystal-assembled optical sensors for chemical vapors: Effects of crystal sizes and missing-linker defects on sensing performances[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(23): 21010-21017.
- [81] ZHAO Y J, ZHANG Q, LI Y L, *et al.* Large-scale synthesis of monodisperse UiO-66 crystals with tunable sizes and missing linker defects via acid/base Co-modulation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(17): 15079-15085.
- [82] STASSEN I, BUEKEN B, REINSCH H, *et al.* Towards metal-organic framework based field effect chemical sensors: UiO-66-NH₂ for nerve agent detection[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(9): 5827-5832.
- [83] BRANDT P, NUHNEN A, LANGE M, *et al.* Metal-organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17350-17358.
- [84] MA Y L, LI A R, WANG C. Experimental study on adsorption removal of SO₂ in flue gas by defective UiO-66[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140687.
- [85] LIANG W B, COGHLAN C J, RAGON F, *et al.* Defect engineering of UiO-66 for CO₂ and H₂O uptake-A combined experimental and simulation study[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(11): 4496-4500.
- [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.

(上接第 12 页)

- [60] KNEBEL A, BAVYKINA A, DATTA S J, *et al.* Solution processable metal-organic frameworks for mixed matrix membranes using porous liquids[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(12): 1346-1353.
- [61] VINH-TANG H, KALIAGUINE S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 4980-5028.
- [62] WANG D C, ZHENG Y P, YAO D D, *et al.* Liquid-like CNT/SiO₂ nanoparticle organic hybrid materials as fillers in mixed matrix composite membranes for enhanced CO₂-selective separation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(30): 11949-11958.
- [63] LIU S, MENG L, FAN J W. Hollow silica-based porous liquids functionalized mixed matrix membranes for CO₂ capture[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(20): 5027-5033.
- [64] GAO P, AN S H, HAN Y S, *et al.* Construction of a hollow SiO₂-based porous liquid based on polydopamine and its application in CO₂ separation of membranes[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(9): 6363-6373.
- [65] WANG Y L, LIU X B, KRASLAWSKI A, *et al.* A novel process design for CO₂ capture and H₂S removal from the syngas using ionic liquid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 213: 480-490.
- [66] LEE A F, WILSON K. Porous liquids unlock a new class of spatially orthogonal catalyst[J]. *Chem*, 2022, 8(1): 9-11.
- [67] ZOU Y H, HUANG Y B, SI D H, *et al.* Porous metal-organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(38): 20915-20920.
- [68] ZHOU Y J, AVILA J, BERTHET N, *et al.* Integrated, one-pot carbon capture and utilisation using porous ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(64): 7922-7925.
- [69] YANG N, LU L J, ZHU L H, *et al.* Phosphomolybdic acid encapsulated in ZIF-8-based porous ionic liquids for reactive extraction desulfurization of fuels[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(1): 165-178.
- [70] CHEN H, YANG Z Z, PENG H G, *et al.* A bifunctional zeolitic porous liquid with incompatible Lewis pairs for antagonistic cascade catalysis[J]. *Chem*, 2021, 7(12): 3340-3358.