

Research  
Green Chemical Engineering—Review

## 绿色化工应用导向的金属-有机框架材料研究概述

孔祥婧, 李建荣\*

Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation & Department of Environmental Chemical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 November 2019

Revised 20 June 2020

Accepted 6 August 2020

Available online 8 July 2021

#### 关键词

金属-有机框架

应用

绿色化工

### 摘要

快速的工业化进程导致当今全球性的能源和环境危机,以推动科技进步、解决相关挑战为目标,发展新型功能材料的重要性与日俱增。近年来,金属-有机框架(MOF)以及MOF衍生物材料引起了广泛关注,促使我们继续进行其结构设计和应用性能方面的探索。MOF材料的制备、表征和加工成型是实现其工业应用的基础。研究人员已经围绕这些主题开展了大量的工作,以绿色化工应用为导向,充分发挥功能性优势,推动MOF材料大规模的工业应用也应当被提上日程。在解决实际问题的过程中,许多经典MOF表现出了相对传统材料的优越性。文中将从MOF化学中的基本概念出发,讨论了MOF材料的工业合成进展及其在多个领域中的应用现状,旨在提供一个系统的研究概述,引导研究者逐渐将研究思路从学术研究转向实际应用。在成本、规模化生产、加工成型和稳定性等挑战被逐一突破之后,MOF及其衍生物材料有望走进工厂,成为我们日常生活中的一部分,进而为人类创造一个基于绿色生产和生活方式的新时代。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

实施节能减排的巨大压力和公众环保意识的不断增强,已成为21世纪初的显著特征。绿色化工,这一相对较新的工业领域,在缓解重大环境问题方面备受推崇,因为它所提倡的化学产品和工艺流程能够减少和(或)消除有害物质的使用和产生[1–2]。这种广受欢迎的技术革新需要有竞争力的目标产品,以满足市场对纳米和微观尺度最终用途性能的需求,以及环境对可持续的中观和宏观尺度工艺流程的需求。绿色化工的崛起凸显了开发可作为多种应用平台的新型多用途功能化材料的必要性。

金属-有机框架(MOF)由无机节点(金属离子或簇)和有机配体构筑而成,因其结构多样、性能独特和功能可适配性,尤其在绿色化工领域的应用[3–4]而备受关注。过去几十年里,MOF在设计、合成、表征、性能和应用探索等方面发展迅速[5–6]。与传统无机材料不同,通过仔细选择构筑单元并结合相适应的功能,MOF的组成、形貌、孔隙特性和功能可以得到精准把控,这极大拓展了它们的应用范围,也提高了其在特定应用中的效率[7]。

本文并非详细描述MOF的基本组成、结构特征和一切固有特性的详尽的文献集合。对这些内容已发表过几篇专门的综述。本文中,我们拟从MOF的合成及其在绿色化工中的应用等方面对其进行简要介绍。本文分为以下几

\* Corresponding author.

E-mail address: [jrli@bjut.edu.cn](mailto:jrli@bjut.edu.cn) (J.-R. Li)

个部分：①MOF的合成和放大制备方法；②MOF结构表征和稳定性测试的一般方法、提高稳定性的策略和加工方法；③多个具有代表性的前沿领域中，许多性能良好的MOF很适合潜在的工业应用，这将反过来指导新材料的探索；④MOF商业化和产业化实施的可行性分析；⑤学术研究和实际应用前景，如图1所示。总的来说，我们的目标是证明MOF不仅仅是知识运用的产物，它们在改变世界的过程中也发挥着作用。我们希望本文能够引起化学家和工程师的注意，激发更多在MOF材料的设计和应用探索方面的研究兴趣，推动绿色化工的发展。需要指出的是，MOF复合材料和MOF衍生物在绿色化工相关的许多研究领域中也发挥着重要的作用，在具体的应用中可能会表现出更好的性能[14–16]。这些材料总是通过复杂的机制发挥作用，与原始的MOF完全不同，因此不做讨论。

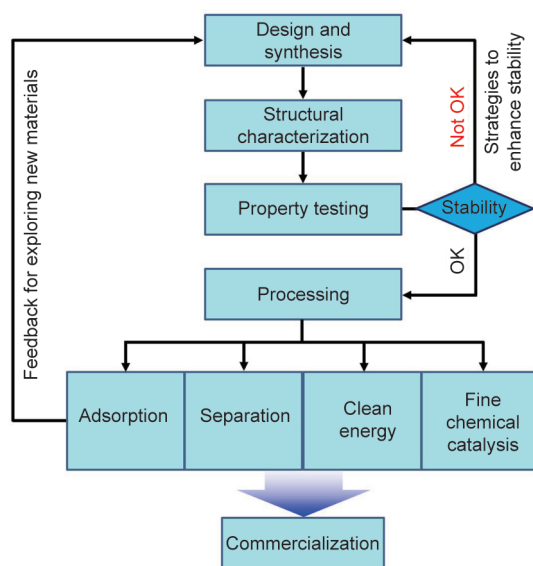


图1. 绿色化工中MOF从制备到应用的评价路径流程图。

## 2. 合成

MOF的合成在其快速发展过程中一直受到密切关注[5,8,17]。合成MOF的主要目的是创造适当的合成条件，使所需化合物能够成核并生长。大规模筛选条件下的微型化与并行化概念极大地加快了新型MOF的开发，促进了合成方法的优化。然而，对于绿色和可持续工业化的MOF生产，应该考虑不同的标准，即：①选择更便宜、更安全和（或）生物兼容的构筑单元；②降低能耗；③使用无毒反应介质；④易活化；⑤连续生产[18]。

### 2.1. 一般合成方法

到目前为止，在MOF的合成上已经发展出了许多不

同的方法[5,8,17]。一般来说，在合适的MOF合成条件下，配位键应能够形成、断裂、重组，从而在结晶过程中进行误差校正并充分延展。溶剂热合成是最有效、应用最广泛的方法，在这种方法中，将金属物质和多头有机配体与高沸点溶剂[如二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMA）或二甲基亚砷（DMSO）]混合，然后加热[8]。试剂比例、温度、溶剂、pH、反应时间等参数可以系统地改变和优化。这些参数不仅可能影响产物结构，还可能影响晶体形貌、相纯度和材料的性能。在某些情况下，特别是存在强配位键[如锆（Zr）-MOF中的配位键]时，必须使用调节剂避免非晶态材料[19]的快速形成和沉淀，从而获得结晶产物。高通量（HT）方法与微型化、并行化和自动化的概念密切相关，是加快新型MOF构筑和调整合成条件的有力工具[20–21]。还有其他诸如电化学[22]、机械化学[23]、微波辅助[24]和声化学合成[25]等方法，可用于具有特殊目的的MOF合成，如形貌/尺寸控制、加速反应和放大制备[8]。人们还开发出各种后合成的方法来创造新的MOF，特别是给定功能的MOF；这些方法包括加入溶剂辅助的配体引入、后合成修饰和金属交换[26–27]。

在MOF合成过程中，客体分子（即溶剂，在少数情况下是残留的原料）会不可避免地嵌入主体网络的空隙中。为了确定孔隙度和表面积，必须通过活化过程去除嵌入的客体分子。有时候，直接真空加热合成的MOF样品就能满足要求，但这只适用于在低沸点溶剂中合成的某些稳定的MOF[28–29]。大多数情况下，通过直接加热和脱气活化MOF不能完全去除客体分子，甚至会导致框架瓦解。解决这一问题最简便的方法是在真空中加热MOF样品之前，用低沸点或低表面张力的溶剂（如乙醇或丙酮）替代高沸点或高表面张力的溶剂[5]。超临界二氧化碳（scCO<sub>2</sub>）活化是传统MOF活化方法的延伸。较温和的scCO<sub>2</sub>活化是通过超临界相消除了强大的毛细管力和表面张力，避免在去除客体分子[30]过程中的相变。

### 2.2. 绿色合成

寻找绿色合成MOF的方法是绿色化工中研究MOF的主要方向。一般来说，绿色合成MOF的关键因素包含无害的反应物、无害的溶剂、温和的条件和较少的副产物。在已被广泛研究的MOF如香港科技大学（HKUST）-1、沸石咪唑框架（ZIF）-8和MOF-74的合成中，部分已经满足了这些要求[31–32]。

为了避免可能的副产物，如金属盐与质子化配体在水溶液中反应生成的腐蚀性酸（主要是HCl和HNO<sub>3</sub>），首选

含有良性阴离子的金属盐或含有无害金属阳离子的配体盐。因此,通常选择金属氢氧化物和氧化物,这既保证了水是唯一的副产物,又实现了较高的原子效率。在这方面,由于金属氢氧化物/氧化物的不溶性,机械化学合成方法一直备受青睐。其他常用的方法包括采用金属离子和精心挑选的抗衡阴离子,如乙酸盐[32]。

另一方面,有机配体的选择对MOF的设计和使用有重大影响,因为它不仅影响最终的拓扑结构,还影响具体的功能。基于简单的、市售配体或者那些容易获得同时产生较少有毒副产物的配体,有利于实现材料的大规模生产。以有机盐为配体源,成功合成了Matériaux de l'Institut Lavoisier (MIL)-53(Al)系列和MOF-74,从而避免了腐蚀性酸的产生和对环境的危害[33-34]。

使用无害的溶剂对绿色合成也很重要。MOF材料一般采用溶剂热法合成,需要溶剂溶解有机配体和金属盐。DMF是一种常用溶剂,溶解性好但有毒性,在高温下可分解为有害的二甲胺。对于MOF的绿色合成,应舍去DMF或替换为无害的溶剂[32]。

从可持续性和环境影响的角度来看,无溶剂条件是复杂MOF合成的最佳选择,因为这些条件涉及的硫酸盐或氧化物盐更加安全且清洁,尽管它们溶解度较低。目前,人们已经探索出了3条无溶剂合成MOF的主要途径:机械化学、热化学和扩散控制的“加速老化”反应。Cliffe等[35]报道,ZIF可以通过“加速老化”法合成。

当然,水是最好的备选溶剂,因为它储量丰富且环保,便于后续的净化和回收。很多MOF都是在水中制备的,包括HKUST-1 [36]、MIL系列[37]和Universitetet i Oslo (UiO)系列[38]。Cyrene(二氢左旋葡萄糖酮)是一种几乎没有致突变性生态毒性的绿色溶剂,已被用来研究几种具有代表性的MOF的制备[39]。使用离子液体作为溶剂和模板的离子热合成法也被认为是制备MOF的绿色方法[40-41]。

除了无溶剂和基于绿色溶剂的策略外,微波辅助合成是一种在含水环境下制备MOF的环保方法,可以显著加快无机和有机部分的自组装[42]。

### 2.3. 放大制备

MOF通常是在实验室中以毫克级在昂贵的有机溶剂中加热数小时到数天制备而成的。工业MOF合成的评价标准通常是为了解决所有试剂的安全性、毒性、可用性和成本,以及扩大生产的可操作性和生产效率[18,43-46]。实验室制备所需条件和商业化所需条件之间的巨大差距,催生了在大规模生产MOF中发展高效、低成本方法的强

烈需求。

大多数前景较好的放大方法都面临着以下一项或几项挑战:

(1) 使用有机溶剂。在放大方法中,有机溶剂的腐蚀性、毒性、成本、可回收性和可燃性在某些情况下都是棘手的问题。

(2) 阴离子积聚。硝酸盐有爆炸危险,氯化物会产生有腐蚀性的副产品。因此,氧化物和氢氧化物类金属更受青睐。

(3) 配体的可用性。对于很多MOF都需要定制的和复杂的有机配体。

(4) 粒度控制。薄膜应用需要纳米尺度的颗粒,而存储应用则需要更大的颗粒,以保持其稳定状态。

(5) 活化。MOF孔隙中的非挥发性溶剂和未反应的原料在使用前必须去除。

(6) 成形。为了实际的工业应用,有必要将MOF塑造成不同的形状。

由于其独特的组成、结构和性质,每个MOF都有其特定的挑战,这使得这些材料的合成比沸石的合成更加复杂。为了应对这些挑战,人们最近评估了各种策略,包括电化学、机械化学、微波辅助合成以及连续流生产。在HKUST-1的工业制备中,巴斯夫公司率先通过电化学过程,直接使用金属电极作为金属源,以排除金属阴离子[46],大规模合成MOF。微波辅助合成、喷雾干燥和流动化学加快了结晶速度,生成尺寸较小的MOF晶体。机械化学合成不需要额外的溶剂或加热,避免了合成后的洗涤和活化,因此具有扩大MOF生产的巨大潜力。目前,大量典型的MOF通过放大方法生产,然后被塑造成不同的形状,包括ZIF、MIL、UiO系列、HKUST-1、MOF-5、MOF-74等(图2)[43-46]。

## 3. 结构表征及稳定性

### 3.1. 结构和形貌表征

单晶X射线衍射(SXRD)或Rietveld精修粉末X射线衍射(PXRD)数据给出了MOF的绝对结构信息。MOF的基本表征数据包含用来确定材料的结晶度和相纯度的PXRD图,以及用来确定孔隙度的Brunauer-Emmett-Teller(BET)测试。其他表征和技术包括MOF在不同pH水溶液中的化学稳定性测试、显示框架的热稳定性的热重分析(TGA)、测定颗粒大小和形貌的扫描电子显微镜(SEM)、结合测定元素组成和含量的能量色散X射线能谱(EDS)、量化混合配体的结构中配体比例的核磁共振谱



(a)



(b)

图2. (a) 不同形状的MOF材料;(b) 德国巴斯夫的MOF大规模生产设施。(a) 经英国皇家化学学会许可,摘自参考文献[43],2009;(b) 经英国皇家化学学会许可,转载参考文献[46],2015。

(NMR)、测定元素比的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)以及确定目标MOF材料中是否存在红外(IR)响应官能团的漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。所有表征方法都要正确使用,才能准确识别目标MOF材料的成分、结构和形貌特征,为后续的性能预测和应用探索奠定基础。

### 3.2. 稳定性

MOF良好的稳定性,包括其机械稳定性、热稳定性和(或)化学稳定性是其广泛应用的前提。MOF的稳定性受到多种因素的影响,包括金属离子的种类、有机配体的大小和构型、金属与配体之间的配位几何关系、操作环境以及孔隙表面的疏水性。无机节点与有机配体之间的配位键强度(这种键的连接比共价键弱)在决定MOF稳定性方面一直起着至关重要的作用。在此,我们概述了对MOF稳定性不同形式的具体影响因素,以及相关的提升策略。

#### 3.2.1. 机械/框架稳定性

众所周知,MOF的孔隙度很高,这不可避免地降低了其在抵抗压力或真空时的机械强度。在机械应力或真空条件下,这种不稳定性会导致框架结构的相变、部分坍塌甚至非晶化。为了充分活化MOF,同时避免结构坍塌,

抽真空[5]前通常采用溶剂交换方法。与由低价金属离子构筑的MOF相比,Zr-MOF具有更好的机械稳定性,这是由于其框架中Zr簇具有较高的连接数和较强的Zr-O配位键[47]。框架的几何形状、结构缺陷和网络互穿也与MOF的机械稳定性有关[48]。此外,一个有趣的MOF集合应该被合理地设计为具有可逆柔性结构,并表现出优越的机械柔韧性[49]。

#### 3.2.2. 热稳定性

在大多数情况下,MOF材料的热分解是配位键断裂的结果,伴随或随之而来的是金属节点的脱水、脱氢、碳化,甚至是配体的燃烧,以及MOF的非晶化或熔化。MOF的热稳定性通常由配位键的强度和连接数决定。

用高价金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 和 $\text{Ti}^{4+}$ )取代连接在羧酸盐配体上的低价金属离子,可以提高配位键强度,从而提高MOF的热稳定性[50]。提高配位键强度以提高框架热稳定性的另一种方法是改变有机配体上的官能团。网络互穿或交织可以通过良好的框架-框架相互作用[47]来增强稳定性。此外,在制备过程中,有意施加机械应力有时会促使MOF相从亚稳态转变为更稳定的状态[51]。

#### 3.2.3. 化学稳定性

化学稳定性是指MOF在特定化学条件下保持框架结构完整性的能力[47]。决定MOF化学稳定性的两个主要因素是MOF的结构(即内部因素)和操作环境(即外部因素)。

由于在制备、储存和应用等过程中存在大量的水,水稳定性对于MOF的工业应用来说是一个重要的质量指标。MOF在液态水或水蒸气中的分解可以看作是一系列取代反应,其中与金属节点的配位键被 $\text{OH}^-$ 或 $\text{H}_2\text{O}$ 取代。因此,阻止这种取代反应的直接方法是增加金属节点与有机配体之间的配位键的强度,或者引入疏水官能团来阻止水分子攻击[52-53]。

与中性水分子相比,碱性和酸性水溶液中的 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}^+$ 对MOF的破坏性更大。由于碱性和酸性溶液中的化学环境不同,碱和酸对MOF的稳定性有不同的影响。由羧酸配体和高价金属阳离子组成的各种MOF在酸性溶液中表现出极高的稳定性,而在碱性条件下则表现出较弱的稳定性。另一方面,由唑类配体和低价金属离子组成的MOF在碱性条件下通常表现出较强的稳定性,而在酸性溶液中的稳定性则弱得多[54]。

除 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}^+$ 外,其他配位阴离子(如 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等)也能破坏MOF的框架结构。当配位阴离子作为竞争

离子出现在溶液中时，羧酸配体很容易被取代，特别是对于由高价阳离子组成的MOF，如 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和 $Al^{3+}$  [55]。高价金属离子与这些竞争性阴离子之间的高结合常数表明了强烈的相互作用。防止这些阴离子破坏框架的一个有效策略是用唑类配体和低价金属阳离子构筑MOF [56]。

### 3.2.4. 提高稳定性的策略

如上所述，提高MOF稳定性的关键问题是提高无机节点与有机配体之间配位键的强度。根据皮尔森的硬/软酸碱理论，软路易斯碱和酸（或硬路易斯碱和酸）之间的亲和力要比软碱和硬酸（或硬碱和软酸）之间的亲和力强得多。因此，研究人员选用羧酸配体（硬路易斯碱）和高价金属离子（硬路易斯酸），或用唑类配体（软路易斯碱）和低价过渡金属离子（软路易斯酸）构筑稳定的MOF网络。许多稳定的MOF的例子已经证明了这种策略的可行性[54]。选择合适的操作环境、建立框架连接、将疏水官能团引入孔中也是提高MOF稳定性的有效手段[47,54]。

## 4. 加工

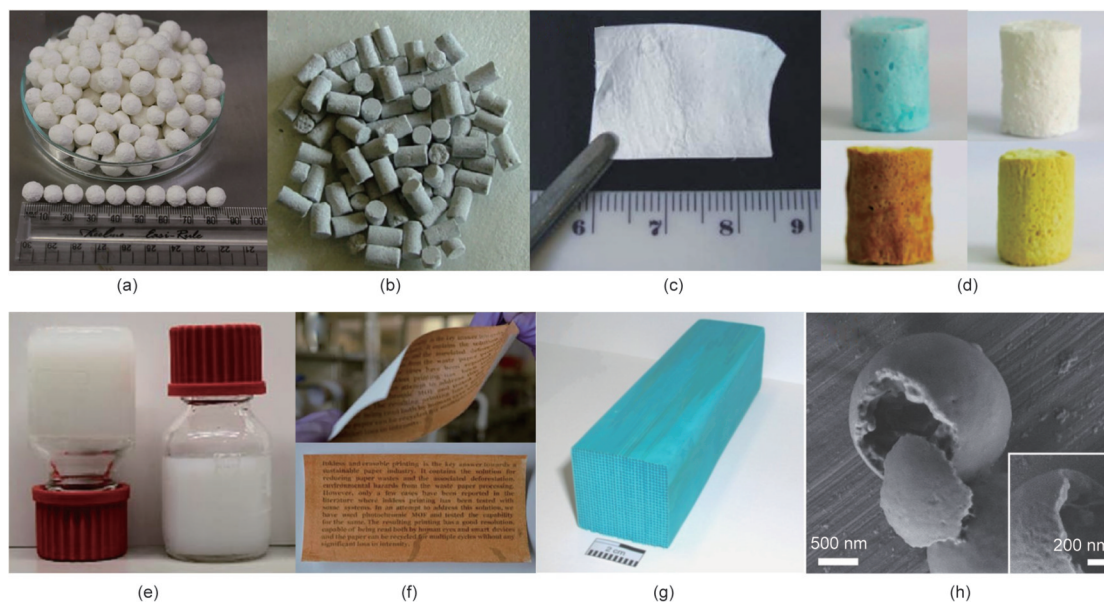
通过保留或改善MOF的固有性质，将其加工成不同的形式，在使其便于储存、运输和应用方面具有明显的优势。对形状和尺寸进行系统控制，有利于促进MOF材料的工业应用，实现其在实践中的巨大潜力，并最终推向市场。MOF通常可以通过原位（直接法）或后合成（间接

法）过程形成不同的形状。在前一种方法中，结晶粉末在形成MOF的过程中直接排列成所需的形式，如薄膜或中空的结构。后一种方法的加工过程则是对预制结晶粉末的二次处理。MOF微晶最常见的形状有颗粒、球团、薄膜、泡沫、凝胶、纸片和中空结构（图3） [58–66]。然而，考虑到处理的可行性和性能可用性，MOF的具体形状通常是由实际应用的需求决定的。在本节中，我们重点介绍将MOF粉末加工成各种形状的常用加工方法。

### 4.1. 颗粒

造粒是使粉状物料在不改变其化学成分和结构的情况下结块成颗粒的过程。这可以根据加工技术使用湿法或干法处理来实现。湿法处理时，为了使粉末颗粒黏结成颗粒状，通常需要一种挥发性溶剂（之后通过干燥即可去除）。成型颗粒的性质很大程度上依赖于原MOF粉末的性质和黏合剂的黏度，以及它们之间的相互作用；因此，黏合剂的选择是至关重要的。MOF塑形时广泛使用的黏结剂有聚乙烯醇、石墨和纤维素酯。当材料易受溶剂或加热影响时，可以采用高压（压缩）的干燥造粒法。MOF的实际造粒过程一般会用到离心造粒机、高剪切混合机或挤压机[58]。

Ren等[59]使用造粒机，以10%（质量分数）的蔗糖为黏结剂，将UiO-66粉末制成颗粒（直径从0.5 mm到15 mm不等） [图3（a）]。这种方法可以以千克为单位生产UiO-66颗粒。坠落试验和模拟转鼓试验结果表明，在0.5



**图3.** 颗粒状 (a)、球团状 (b)、薄膜状 (c)、泡沫状 (d)、凝胶状 (e)、纸片状 (f)、块状 (g)、中空结构 (h) 的MOF。(a) 经Hydrogen Energy Publications许可转载自参考文献[59], ©2015; (b) 经美国化学学会许可转载自参考文献[60], ©2012; (c) 经皇家化学学会许可转载自文献[61], ©2012; (d) 经美国化学学会许可转载自参考文献[62], ©2016; (e) 经皇家化学学会许可转载自参考文献[63], ©2017; (f) 经皇家化学学会许可转载自文献[64], ©2016; (g) 经John Wiley and Sons许可转载自参考文献[65], ©2010; (h) 经Nature许可转载自参考文献[66], ©2013。

m高度连续坠落70次后,颗粒无破损,以 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度翻滚1 h后,颗粒破损率为5%;因此,这些颗粒在真实储氢环境中的抗磨损机械强度比机械压制而成的颗粒更好。

#### 4.2. 球团

成团作为最常规、最有效的MOF塑形方法,其规律与制粒相似。球团是通过对粉末材料施加压力而形成的,添加黏合剂与否皆可(即根据湿法或干法)。所得团块的形状有所不同,造粒形成的是球形团块,球团形成的是圆柱形团块。MOF材料形状的差异会影响其在某些工业应用中的性质。黏结剂的添加也会影响MOF的性质。例如,有机聚合物黏结剂可以提高MOF颗粒的机械稳定性,而石墨黏结剂可以提高其热导率。另外,黏结剂分子会堵塞源MOF的孔隙,导致其表面积减小。另一种广泛使用的将MOF粉末制成球团的方法是机械化学法。几种具有代表性的MOF,如ZIF-8、Al(富马酸)(OH)(AlFu)、HKUST-1和UiO-66,已通过对前驱体粉末施加压力的挤压方法被塑成球团[图3(b)] [60,67]。

在工业上,吸附床如流化床和固定床是分离液体和气体混合物的最佳选择。由于小体积MOF堆积紧密且密度高,颗粒和球团是在这些床中分离的理想固定相[58]。Kim等[68]的一项研究中,制备了MIL-100(Fe)颗粒(尺寸为 $1.18\sim 1.70\text{ mm}$ ),然后将其填充到吸附柱中,用于从氮气( $\text{N}_2$ )流中分离 $\text{SF}_6$ 。MIL-100(Fe)颗粒在1 bar(1 bar =  $10^5\text{ Pa}$ )下的工作量( $1.45\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )高于沸石13X( $0.97\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),且易于再生,在分离 $\text{SF}_6/\text{N}_2$ 时具有很大的潜力。

#### 4.3. 薄膜

将MOF粉末加工成薄膜是许多工业应用的关键,如有毒气体过滤器和水净化。纯MOF膜(包括大多数MOF薄膜)是通过连续生长的方法制备的,其化学性质仅仅取决于MOF材料本身的化学性质。采用自下而上的方法在不同的基底上形成MOF薄膜,所用方法包括晶体生长、逐层(LBL)、液相外延(LPE)、晶种、电化学沉积和Langmuir-Blodgett沉积。通过晶种二次生长方法[图3(c)],可以在静电纺丝纳米纤维支架上制备一系列整合良好的独立MOF膜[61]。在高效应用中,MOF膜的设计原则强调“为目的而设计”,即根据目标组分或工艺选择合适的MOF材料和合成方法。基于不同的MOF材料,人们制备了许多用于气液分离的MOF薄膜,这将在第6.3节中详细讨论。然而,由于MOF薄膜本身的脆弱性和制备

方法的复杂性,要在实际分离应用中取得进一步的技术突破,还需要对MOF薄膜进行大量研究[58]。

#### 4.4. 泡沫与凝胶

与将MOF塑造成颗粒、球团和薄膜的工作成果不同的是,很少有关于形成独立MOF泡沫的报道发表。该领域的大多数相关研究都集中于在泡沫状结构上扩展MOF晶体[69]。为此,Chen等[62]提出了一种连续相变处理策略。几种MOF材料被制成可加工流体、成形体甚至是MOF泡沫,这样就可以实现这些形式之间的可逆转换[图3(d)]。具体来说,HKUST-1@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子被分散到羧甲基纤维素溶液中,形成磁性流体,这种流体可以被设计成不同的形状,并通过不同的方法转化为泡沫或凝胶的形式。此外,坚固的分级多孔HKUST-1@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 泡沫具有良好的催化C-H氧化的性能。

干凝胶和气凝胶在技术上被视为泡沫。干凝胶可以通过去除凝胶中的液体制得,气凝胶则可以通过用气体代替液体制得,而凝胶的结构几乎不会发生变化[70]。利用多孔凝胶,可以很容易地将许多固体材料塑造成不同的形状。MOF泡沫和海绵由于其轻密度和高孔隙度的特点,是能量载体储存和运输的可靠备选材料。然而,至今鲜有人报道MOF基凝胶材料[图3(e)],主要是因为其脆性大[63]。

#### 4.5. 纸片状、中空结构及其他形状

先前已有研究对纸片状[图3(f)] [64]、块状[图3(g)] [65]和中空结构[图3(h)] [66]的MOF进行过报道。滤纸和纸片状的MOF可以通过在聚合物、纸浆和棉纤维上进行晶体生长、纸浆加工、涂层和喷墨印刷等轻松制得。另一种处理MOF的方式是利用模板法、奥斯特瓦尔德熟化法、蚀刻法、喷雾干燥法等让MOF晶体长成空心结构。界面合成法和喷雾干燥法的操作流程具有快速、简便、连续的特点,因此有望在大规模的MOF粉末塑形中得到应用。

为了在工业应用中获得更好的性能,MOF需要实现大规模生产,通过工业测试,并塑造加工成不同的形状。研究人员通过对影响MOF的因素进行精密调控,已建立了多种加工MOF的方法。然而,其成形方法仍需进一步优化。例如,在压缩过程中,我们需要适当的压力以防止MOF框架结构发生塌陷,还需要合适的黏合剂来避免孔道堵塞,并确保MOF粉末之间达到最佳孔隙率,以降低成型结构的扩散限制。尽管MOF脆弱的网络和复杂的制备工序给人们造成了一定困难,我们仍有机会开发出更加

可行、高效且合适的加工方法，使MOF的精密结构和突出性能在实际应用中发挥更大的潜能。

## 5. 吸附应用

文明与工业化的快速发展导致化石燃料日益短缺，环境问题与气候变化愈发严重。这些问题促使人们着手开发可替代的绿色燃料与污染治理方法。基于吸附的技术已在该领域显示出独特的优势，例如，能量输入少，存储容量大，存储选择性高，操作简便，吸附剂再生能力强等。MOF的孔径与结构可控，孔隙率高，活性开放金属位点(OMS)丰富，且框架上具有多种可修饰官能团，因此MOF是一类优秀的吸附材料。在工业过程中使用MOF吸附剂在某种程度上符合绿色化工的需求。可以预见，在不久的将来，在高效燃料存储、污染物处理、集水等基于吸附的技术中，开发先进多孔的MOF材料将为清洁能源开发和环境保护做出更大贡献。

### 5.1. 气体存储

在各种可能的燃料中，氢气(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)被视为最具希望的清洁能源。然而，它们在环境压力下的体积能量密度相对较低，这严重阻碍了它们的广泛应用，尤其是在移动/运输方面的应用。基于MOF吸附剂的吸附技术可替代气体的压缩和液化，为安全存储及有效利用氢气和甲烷这一长期挑战提供了有前景的解决方案[71-72]。作为车辆的燃料存储材料时，一款理想的MOF吸附剂不仅需要强大的吸附能力，更重要的是也要有强大的可输送能力。人们已经研究了各种旨在提高MOF燃料存储能力的方法，包括调整孔隙化学、嵌入OMS和配体或节点功能化等[73]。

氢气是可持续发展中最理想的绿色能源，因为氢气的热效率高且燃烧产物对环境无污染。为了使轻量级燃料电池汽车达到483 km的可行驶里程目标，美国能源部(DOE)已确立针对氢气存储系统的具体目标：基于整个系统的质量和体积，氢气的重量容量要达到系统质量分数的5.5%，体积容量要达到40 g·L<sup>-1</sup>。这些目标必须适用于温度范围40~60 °C、最大压力为100 bar的情况。2018年，Kapelewski等[74]证实改性MOF-74型M<sub>2</sub>(*m*-dobdc)(M = Co, Ni; dobdc<sup>4-</sup> = 2,5-二氧化-1,4-苯二甲酸酯)是性能最佳的物理吸附存储材料，在25 °C和5~100 bar的条件下，其有效容积为11.0 g·L<sup>-1</sup>；在-75~25 °C和100 bar的条件下，其有效容积为23.0 g·L<sup>-1</sup> [图4 (a)]。图4 (b) [71]展示了各类多孔材料的氢气过量吸附与氢气吸附焓之间的关

系，可以更好地指导用于氢气存储的MOF吸附剂的设计与筛选。

甲烷作为天然气的主要成分，也是一种被看好的清洁能源。对车载甲烷存储系统而言，吸附剂在298 K时的重量容量应达到0.5 g·g<sup>-1</sup> (700 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)，体积容量应达到每立方厘米吸附剂可吸附263 cm<sup>3</sup>甲烷，相当于压缩天然气在298 K和250 bar下的密度[75]。Yan等[76]报道了曼彻斯特框架材料(MFM)-112a、MFM-115a和MFM-132a这一系列同构MOF的甲烷存储性能，其中MFM-115a展现出惊人的甲烷可输送能力，在室温和5~80 bar的条件下，其体积分数高达208，是在甲烷存储方面表现最出色的MOF之一。

乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)是现代工业中不可或缺的气态化学品，通常用作氧-乙炔焊接和金属切割的气体燃料，它也是生产诸多精细化学品和电子材料的重要原材料。如果乙炔在环境温度和超过2 bar的压力下被压缩，即使没有氧气，乙炔也会爆炸，这极大地阻碍了乙炔的安全储存和运输[72]。Matsuda等[77]报道Cu<sub>2</sub>(pzdc)<sub>2</sub>(pyz) (pzdc=吡嗪-2,3-二羧酸盐；pyz=吡嗪)这一MOF材料的乙炔吸附密度可达0.434 g·cm<sup>-3</sup>，比室温下安全使用乙炔的压缩极限高200倍。

### 5.2. 污染物去除

近年来，世界范围内化石燃料的过度燃烧导致大量有害化合物排放到空气或水中，这对生物栖息地产生了永久性的影响。由于这些化学物质应用广泛、水溶性较强但生物降解性较差，去除该类物质通常是一种挑战。作为一种可有效应用于空气治理、水体净化、燃料升级等方面的净化工具，吸附技术无需密集的能量消耗，还能提供良好的吸附功能，因此经历了快速发展[2,78-81]。许多MOF都具备成为吸附剂材料的潜力，因为它们在结构和性质方面具有固有优势。人们可以对其结构和性质进行调整，从而对目标吸附物产生更强或更具选择性的亲和力。

#### 5.2.1. 空气治理

有毒工业化学品(TIC)、挥发性有机化合物(VOC)和细颗粒物(PM)等空气污染物已经造成严重的空气污染并致使人类生活条件恶化。为了减轻这些危害，科学家已发现多种MOF有望作为性能优异的吸附剂，捕获空气中的有害气体[2,78-79]。

有毒工业化学品(如NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>和CO)是一类出了名的空气污染物。氨(NH<sub>3</sub>)广泛应用于化肥、清洁剂和药品的生产，人类对其嗅觉阈值低至5 ppm。NH<sub>3</sub>可

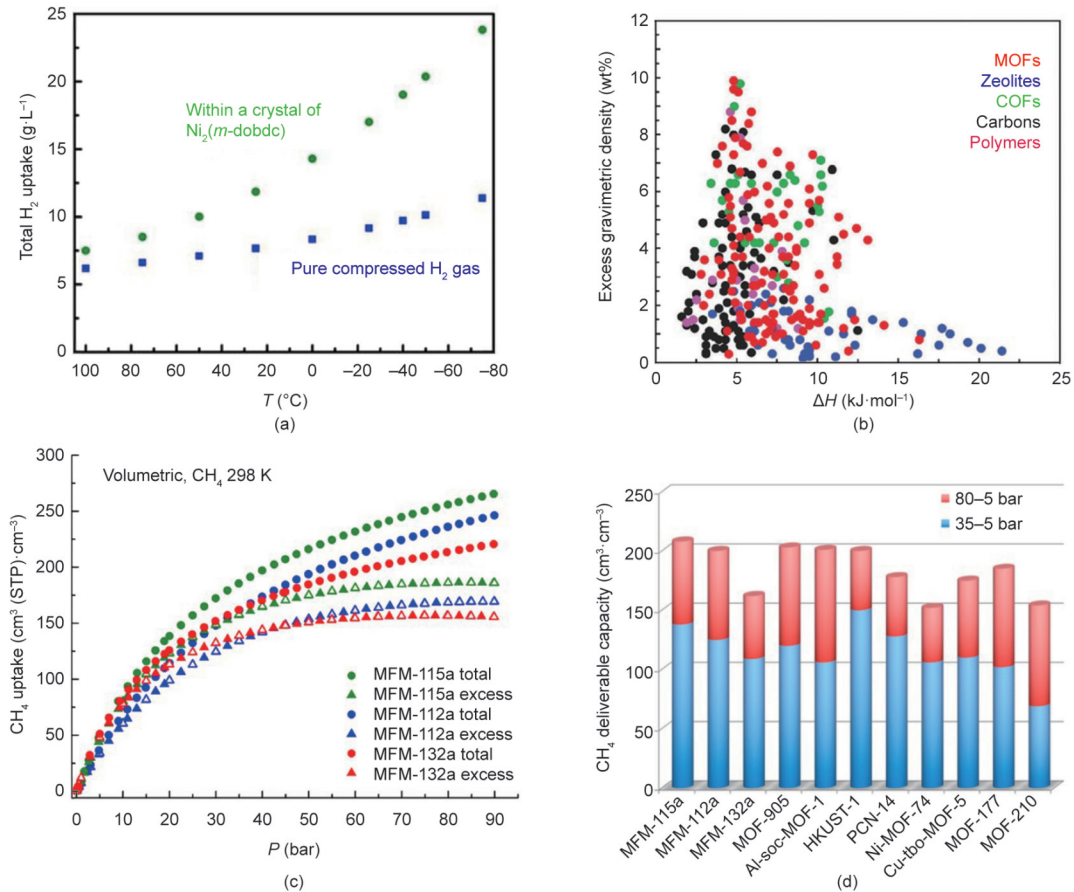


图4. (a)  $\text{Ni}_2(\text{m-dobdc})$ 和纯压缩氢气在100 bar下全体积容量的对比；(b) 多种氢气存储材料的氢气过量吸附与氢气吸附焓之间的关系（COF：共价有机框架）；(c) MFM-115a、MFM-112a和MFM-132a在298 K和0~90 bar下的总体积和过量体积甲烷吸附等温线（STP：标准温度和压力）；(d) 一些MOF在298 K下甲烷输送能力的对比（soc：方形-八面体；tbo：扭曲的方硼石）。(a) 经美国化学学会许可转载自参考文献[74]，©2018；(b) 经皇家化学学会许可转载自参考文献[71]，©2018；(c)、(d) 经美国化学学会许可转载自参考文献[76]，©2017。

以通过氢键与MOF的无机节点或有机配体产生强烈的相互作用。 $-\text{COOM}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ ) 官能团在化学吸附机制中对 $\text{NH}_3$ 分子有强烈的亲和力，同时 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等官能团通常通过氢键对 $\text{NH}_3$ 分子产生强烈的亲和力。 $\text{NH}_3$ 可以通过配位键结合到OMS上，MOF-74和HKUST-1中即有该类结合方式。此外，MOF所需的一项关键能力是被吸附物的优先级要高于水，因为大多情况下气流中都含有水分。有研究人员认为疏水性MOF会优先与 $\text{NH}_3$ 发生作用而不是水[78]。

硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )是一种剧毒气体，通常被视为天然气和石油工业中的一种杂质，也是厌氧分解的一种副产物。人类对 $\text{H}_2\text{S}$ 刺鼻的臭鸡蛋味极其敏感，其浓度即使低至4.7 ppb也可被人类感知。Bhatt等[82]构筑了三个同构的稀土(RE)-fcu-MOF (fcu=面心立方)，这三种MOF从沼气、天然气和填埋气等含 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的气体中去除 $\text{H}_2\text{S}$ 的性能显著。它们对 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 的选择性甚至高于活性炭和沸石等基准材料。

硫氧化物和氮氧化物( $\text{SO}_x$ 和 $\text{NO}_x$ )这些大气污染物是化石燃料燃烧的副产物，并且会导致酸雨。Tan等[83]仔细研究了 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 这两种酸性气体与具有大量OMS的M-MOF-74 ( $\text{M} = \text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ )之间的相互作用，发现 $\text{SO}_2$ 分子可以吸附到Zn-MOF-74和Mg-MOF-74上，且结合能很高。相比之下，对于 $\text{NO}_2$ 而言，Zn与 $\text{NO}_2$ 的紧密结合显著削弱了N-O键，从而加速 $\text{NO}_2$ 分子朝NO和 $\text{NO}_3^-$ 方向的降解。这些结果表明，在烟气净化中以MOF-74为吸附材料进行脱氮和脱硫是可行的。

Yang等[84]近期报道MIL-100(Cr)在273 K和298 K时具有最佳的 $\text{N}_2\text{O}$ 捕获能力，其值分别为 $8.25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，由此展现出极高的 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 模拟气体分离选择性，其数值高达1000。

美国疾病控制与预防中心的统计数据显示，美国每年约有500人死于一氧化碳(CO)引发的窒息。由于OMS和CO分子之间具有静电相互作用和配位作用，已经有人研究了HKUST-1和MOF-74等含有丰富OMS的MOF对



CO的捕获能力。此外,在某些情况下,我们可以将CO催化氧化成CO<sub>2</sub>来去除CO [78]。

挥发性有机化合物VOC [如苯(Bz)和二甲苯]是应用广泛的工业试剂,也因车辆尾气排放而存在于城市大气中,对环境和人类健康造成严重危害。此外,VOC容易与NO<sub>x</sub>等大气中的其他气态污染物发生反应,大量生成臭氧等二次污染物。Xie等[85]的研究证明,即使在高温和低压下,具有高水解稳定性和小疏水孔的[Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(BDB)<sub>6</sub>][北京工业大学(BUT)-66]依然对苯具有高的体积吸附容量,其表现优于Carboxen 1000和MCM-41(41号美孚合成物)这两种商业基准吸附剂。即使在空气潮湿的情况下,BUT-66也能吸附ppm级别的苯,这说明其实际应用前景广阔。

日常生活中常见的固体污染物包括灰尘、颗粒物(PM)、花粉,其中细颗粒物会对空气质量和区域性气候造成严重的长期破坏,是最具危害的一种固体污染物。近年来,空气动力学直径低于2.5 μm (PM<sub>2.5</sub>)和10 μm (PM<sub>10</sub>)的颗粒物含量在全球范围内不断增加,导致当地空气能见度降低,还损害了人类呼吸系统。Zhang等[86]用四种MOF(ZIF-8、Mg-MOF-74、MOF-199和UiO-66-NH<sub>2</sub>)的纳米晶体制成高MOF负载(质量分数高达60%)的纳米纤维过滤器(也称MOFFilters)。在雾霾环境中测试时,MOFFilters去除PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的效率分别高达88.33% ± 1.52%和89.67% ± 1.33%,并且展现出良好的耐用性。

### 5.2.2. 污水处理

许多污染物都较易溶于水,包括重金属离子、染料、杀虫剂、清洁剂、药品、酚类化合物等。含有此类污染物的水源会严重损害相关食物链上所有生物的健康,最终危及人类生命。废水中的污染物根据其化学组成可分为无机物和有机物。从节约能源和降低成本的角度出发,吸附[53,80]或利用太阳能光催化降解[87](详见7.2.1)的方式在消除废水污染物方面具有光明前景。具有水稳定性和特定功能的MOF可通过离子交换、氢键、酸碱相互作用和静电相互作用等相互作用从水中移除这些污染物,是良好的潜在吸附剂。为此,我们可以优化MOF中的OMS、功能化基团和负载活性物质,从而提高其在废水处理中的吸附能力和选择性。

污水中的无机污染物主要包括重金属离子、过量氟离子和放射性物质。人们一直致力于用MOF去除废水中的这些污染物。

随意处置实验室和工厂残留的重金属会造成大范围的

水污染。废水中常见的重金属离子有砷、镉、铅、汞、铬、铜、镍、钴和锌离子。由于Zr-O键稳固且具有良好的化学稳定性,Li等[88]研究了MOF-808从水中去除砷(As<sup>5+</sup>)的能力。他们发现,当As<sup>5+</sup>的初始浓度为5 ppm时,单分散MOF-808八面体纳米粒子对As<sup>5+</sup>的吸附能力约为24.8 mg·g<sup>-1</sup>。

Wang等[89]证明磺酸功能化的HKUST-1能够从水溶液中去除镉离子(Cd<sup>2+</sup>),其对Cd<sup>2+</sup>的吸附容量高达88.7 mg·g<sup>-1</sup>,超越了基准吸附剂的水平。此外,该方法动力学速度快,选择性高,镉离子吸附材料易于再生。

根据Pearson的软硬酸碱理论,软碱通常对软酸表现出很强的亲和力[54]。由此,研究人员已开展多项有趣的研究来尝试利用含硫配体的MOF捕获汞(Hg<sup>2+</sup>) [90]。Liang等[91]创立了一种全新的方法,即利用NCS<sup>-</sup>功能化的FJI-H12去除废水中的Hg<sup>2+</sup>。FJI-H12与其他MOF相比,具有饱和度高(439.8 mg·g<sup>-1</sup>)和分布系数高(1.85 × 10<sup>6</sup> mL·g<sup>-1</sup>)的特点,而且可以从废水中完全地、有选择性地去除Hg<sup>2+</sup>。值得一提的是,使用装有FJI-H12微晶的色谱柱也可以快速持续地去除水中的Hg<sup>2+</sup>,这说明该方法有望实际应用于污染物管控和污水处理。

Luo等[92]提出了一种从水溶液中去除有毒铬酸盐(以Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的形式存在)的方法,名为MOF<sup>+</sup>技术。该技术基于UTSA-74和Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>之间显著的协同效应。研究表明,相对于没有明显铬酸盐吸附的原始MOF,MOF<sup>+</sup>技术的表现更为出色,其铬酸盐吸附容量达到796 mg·g<sup>-1</sup>,是这方面所有已知多孔吸附剂能达到的最高值。

关于过剩氟离子(F<sup>-</sup>)的吸附与去除,确保材料在含氟溶液中的稳定性是MOF性能的前提。初步研究表明,高连接性的、相对惰性的金属离子中心和有一定疏水性的孔有助于MOF在含氟溶液中保持良好的稳定性。据Karmakar等报道[93],稳定的AlFu MOF在293 K时展现出超高的氟离子吸附能力,其吸附容量达600 mg·g<sup>-1</sup>。

目前,将MOF作为吸附剂去除废水中放射性物质的研究主要集中在<sup>133</sup>Ba、<sup>99</sup>Tc、<sup>129</sup>I、<sup>232</sup>Th、<sup>235</sup>U和<sup>238</sup>U上。Zheng等[94]最近合成了SZ-2和SZ-3这两种结晶磷酸锆框架。值得注意的是,这两种配合物具有超高的稳定性,能够在pH值3~7这一宽泛的区间内吸附大量的铀。在离子交换机制下,该过程的吸附速率非常快。

废水中有机污染物的类别比无机污染物的更多,其中包括染料、清洁剂、杀虫剂、药品和个人护理产品(PPCP)、酚类物质等。经证明,用MOF材料吸附去除水中的有机污染物是一种经济有效的方法[80]。

染料是水中普遍存在的一类有机污染物。它们浓烈的

色彩会减少或完全阻挡射入水体的阳光,从而干扰水生生态系统的平衡。此外,大多数染料都具有毒性,会诱发癌症等疾病。Haque等[95]证明MOF-235能够从水中高效吸附阴离子甲基橙(MO)和阳离子亚甲基蓝(MB)这两种有害染料。在适当的pH值下,MOF-235对MO和MB的吸附容量分别高达 $477 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $187 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远远超过相同用途的活性炭。

使用MOF作为吸附剂去除水中有毒农药的研究相对较少。到目前为止,研究对象仅限于2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、甲基氯苯氧基丙酸(MCPP)和敌草快(DQ)[80]。

PPCP是一类新兴的有机污染物,已经出现在地表水、地下水甚至饮用水等多种供水系统中。由于PPCP不可降解,其在废水中的积累会对环境造成严重威胁。研究人员已尝试用一系列MOF从水中吸附去除PPCP,这些材料包括MIL系列、UiO-66和ZIF-67。Wang等[96]构建了BUT-12和BUT-13这两种稳定的同构Zr-MOF,用于感应并吸附水溶液中的各种抗生素和有机爆炸物。BUT-12和BUT-13可对ppb级别的呋喃西林(NZF)和2,4,6-三硝基苯酚(TNP)产生响应,因此属于最灵敏的MOF类发光传感器。这两种MOF的吸附能力也很强,可有效去除污染物。

Van de Voorde等[97]尝试用MIL-140(B/C/D)这一系列MOF进行液相吸附,从水溶液中分离酚类物质,发现MOF的性能优于其他多孔固体。使用MIL-140C色谱柱在水溶液中进行的穿透实验证实MIL-140C有潜力成为纯对苯二酚吸附剂。

### 5.2.3. 燃料升级

化石燃料中的杂质主要是含硫化合物(SCC)和含氮化合物(NCC),它们作为化石燃料的副产物天然存在于大气中。燃烧时,这些化合物会释放出 $\text{CO}_2$ 以及有毒的 $\text{SO}_x$ 和 $\text{NO}_x$ 气体,从而导致诸多环境问题。因此,在使用化石燃料之前,人们有必要捕获并分离这些有害物质,尤其是含硫化合物和含氮化合物。尽管在过去的几十年中,研究人员已经发明了一些去除该类污染物的方法,但是鉴于MOF材料在吸附脱硫(ADS)和吸附脱氮(ADN)方面的最新进展,人们有望开发出更容易的方法[81]。

研究表明,对利用MOF开展的ADS而言,MOF拥有活性金属位点或配体上的侧链基团等特定功能特征比孔隙率更加重要。Yoon等[98]报道了不同MOF的ADS性能,并证明带有OMS的MOF是最有效的吸附剂。MOF-74(Ni)和HKUST-1的结构中拥有足够的OMS,其含硫化合物吸

附容量超过其他所有被研究的MOF。MOF所含官能团的极性也决定了其对含硫化合物的选择性吸附性能。

实际上,在ADN中使用MOF的效果比在ADS中的运用效果更显著,因为在大多数情况下,MOF更喜欢吸附含氮化合物,而不是含硫化合物。MOF吸附选择性的总体趋势如下:含氮化合物>含硫化合物>芳烃>脂肪烃[99]。出现这种趋势可能是因为在MOF中,含氮化合物和OMS之间的配位相互作用比含硫化合物和OMS之间的配位相互作用放热多,同时芳烃对MOF材料的亲和力比脂肪烃的大。这一吸附行为也可以用Pearson的软硬酸碱理论来解释。Van de Voorde等[100]采用了MIL-100系列的MOF来吸附各种模型燃料中的污染物,包括吡啶(IND)、噻吩(THP)和1,2-二甲基吡啶(1,2-DMI)。研究表明,MIL-100(V)作为吸附剂表现优异,吸附容量大,且对AND具有选择性。

### 5.3. 水吸附

水吸附技术已在商业中获得广泛应用,并在人们的日常生活中发挥重要作用。理想的吸附剂应具备以下特点:①在水中具有优异的化学稳定性;②具有可调节的亲水性;③可调整孔径以微调吸附特性并调节吸附动力学。为提高能源效率,吸水剂应在温度 $80^\circ\text{C}$ 及以下的情况下易于再生,也应能够利用低品位能源进一步节约能源。人们可以通过调整MOF的结构和功能来准确调节MOF与吸附物之间相互作用的强度,从而帮助人们利用太阳能或废热进行吸附循环。在淡水生产、吸附驱动的热量再分配系统、工业或室内除湿、湿度控制等领域中,具有高孔隙率和良好水稳定性的MOF是工业吸水剂的重要候选材料[52-53]。

大气中的水分含量大约相当于地球上液态淡水总储量的10%。在世界上许多容易发生干旱的地区中,大气水分是当地最丰富的水分来源。因此,作为一种节能手段,基于吸附的空气集水技术有望缓解当地水资源短缺的现象[101]。

Kim等[102]组装了一款基于多孔Zr基MOF-801的装置。该装置可以在环境条件下收集空气中的水蒸气,并且只需由通量不到 $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的自然光驱动。在相对湿度(RH)低至20%的水平下,该装置中每千克MOF每天能捕获2.8 L的水分,并且只需来自阳光的低热值热量,无需额外的能量输入[图5(a)和(b)]。

次年,Fathieh等[103]报道了一项从实验室迈向沙漠的实验。该实验的原型装置最多载有1.2 kg的MOF-801吸附剂,他们首先在实验室中进行测试,然后在美国亚利桑

那州的沙漠中进行测试。该装置仅使用自然冷却，且以周围阳光作为唯一能量来源，每个昼夜循环中每千克 MOF-801 可收集 100 g 的水。该研究团队还表示有一种铝基 MOF-303 可以收集两倍以上的水。该沙漠实验揭示了从沙漠空气中有效收集水分所需的关键参数，包括材料、能量和大气要求等方面的参数，而且适用于露点在零下的情况。这些努力使沙漠气候下的水生产朝实际应用又迈进了一步[图 5 (c) 和 (d)]。

可在低温下循环使用的高效 MOF 吸水剂尤其适用于绿色吸附式热泵和制冷机的研发。然而，迄今为止，此类 MOF 的设计仍面临重大困难。Wang 等[104]发表了 MIP-200 (MIP 代表巴黎多孔材料研究所研发的材料) 这一多孔 Zr-MOF 的吸水曲线，其具有 S 形吸附等温线， $P/P_0 = 0.25$  ( $P_0$  是饱和蒸气压) 以下的吸水率高达  $0.39 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，材料易再生，并且在低驱动温度 (低于  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下制冷时的性能系数高达 0.78。鉴于其出色的吸水性能，MIP-200 可能成为现有商业制冷吸附剂的一个优秀替代品。

Seo 等[105]报道了 MIL-100 和 MIL-101 这两种具有良好水稳定性的多级孔 MOF，即使在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  时依然具有强吸

附能力，而且在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以下时可以快速解吸。MIL-100 和 MIL-101 的强大性能表明了它们在淡水生产和高效干燥剂除湿等商业应用中的可行性。

室内舒适健康的相对湿度范围是 45%~65%。Abtab 等 [106] 近期报道了 Cr-soc-MOF-1 (soc = 方八面体) 这一高度稳定的 MOF。它在 70% 的相对湿度下水气吸附量高达  $1.95 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而且吸附的水可以通过简单的还原实现完全解吸。Cr-soc-MOF-1 在总吸附量、可输送量、可逆性和可回收性方面表现出的性能优于其他 MOF 材料，因此在室内湿度控制和除湿方面具有巨大的应用潜力。

从燃料储存到污染物去除和水吸附，MOF 可用于多种吸附技术的应用场景中，这点已在人们应对能源和环境问题的努力中得到证明。MOF 的性能超过许多传统吸附材料，并且对能量供应的需求小很多。然而，在将 MOF 作为优质材料进行实际应用之前，我们必须先解决几个问题。我们需要对原材料可用性、制造和再生成本以及加工使用中的框架稳定性进行更深入的研究，以提高 MOF 材料的竞争优势，使其成为发展绿色化工的可行选择。

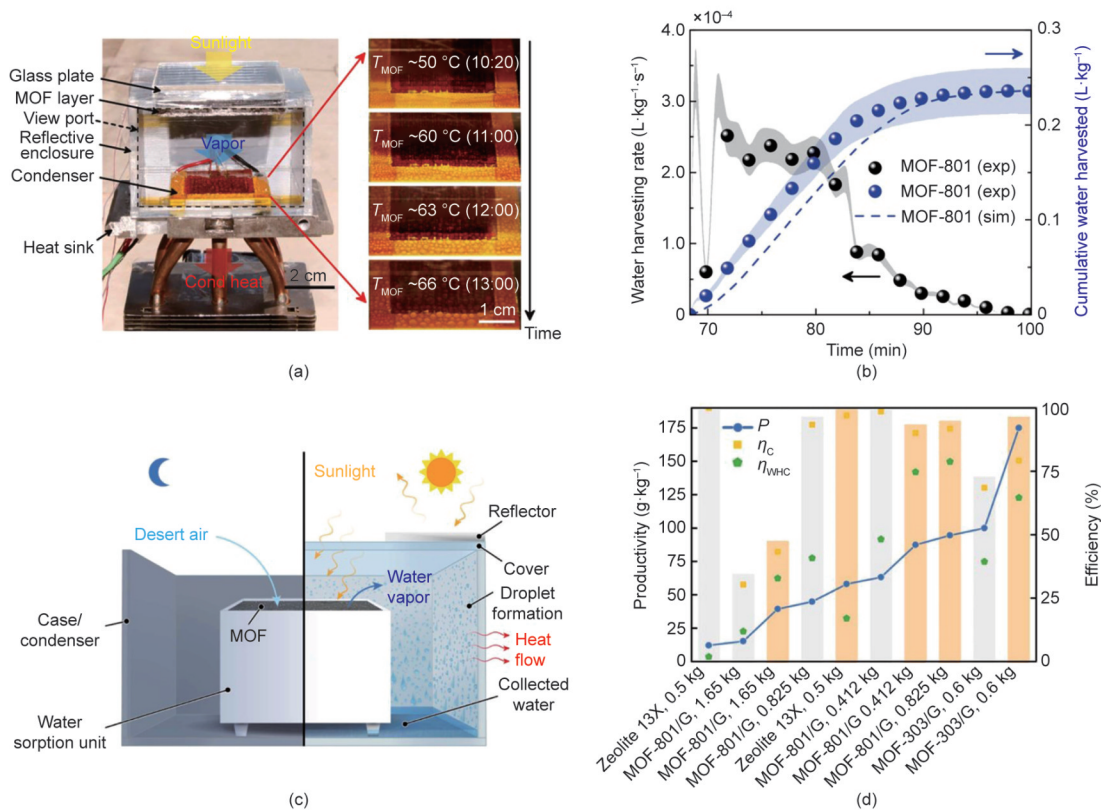


图 5. (a) 基于 MOF-801 的集水装置 (左); 作为温度和当地时间的函数的水滴形成与生长 (右) (Cond.: 冷凝)。 (b) 实验表征的集水速率和解吸时的累积集水 (exp: 实验; sim: 模拟)。 (c) 从沙漠空气中生产水的集水器原型示意图。 (d) 与沙漠集水器的效率和生产力有关的参数比较。低通量和高通量下的测量值分别以灰色和橙色显示 ( $P$ : 生产力;  $\eta_c$ : 收集效率;  $\eta_{\text{WHC}}$ : 一个集水循环的收集效率)。 (a)、(b) 经美国科学促进会许可转载自参考文献[102], ©2017; (c)、(d) 经作者许可转载自参考文献[103], ©2018。

## 6. 分离应用

分离是石油化工、采矿、精细化工、制药、环境管理等生产生活场景中的关键过程。人们已经创造了各式各样的分离方法来满足各类分离要求。尽管我们已经取得了巨大的进展，但是分离科学与技术依然面临能源消耗大、设备复杂、恶劣条件下存在安全隐患等重大挑战。因此，我们迫切需要开发更加高效、经济，且负面影响更小的分离替代方法。在吸附中，分离依赖于混合物中各成分吸附和解吸行为的差异，这与各成分在吸附平衡和吸附动力学方面的性能密切相关。因此，高性能分离材料的进步有助于分离工艺的可持续发展。MOF的孔道和表面特性可调节度非常高，使其对客体具有高度选择性。这样的固有特性使得MOF非常适合应对这项挑战。针对MOF分离的研究涉及很多不同的领域。根据分析物的性质，这些领域可划分为气体或蒸气分离、液相分离、手性分离和基于MOF膜的分离[107–108]。

### 6.1. 吸附气体分离

#### 6.1.1. 空气分离

多孔材料研究中最受关注的分离应用之一是对轻质气体（即 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 和 $CO_2$ ）进行有效分离从而解决能源和环境问题。MOF材料最近在从混合气体中分离 $CO_2$ 这一方面展现出了巨大的潜力，其中 $CO_2/N_2$ 和 $CO_2/CH_4$ 等混合气体中 $CO_2$ 的选择性吸附获得了最多的关注。有几篇全面的文献综述已经总结了该领域的研究进展，其内容包括基本概念、模拟和实验结果、对相互作用机制的见解以及目标设计策略[73,109–110]。大多数文章中报道的选择性吸附可以由两种原因解释：一种是分子筛分；另一种是客体与主体框架之间发生特定相互作用。

尽管已有团队研究一些MOF对 $CO$ 的吸附，但大多数MOF吸附 $CO$ 分子的强度都不足以捕获痕量 $CO$ 分子或优先选择结合 $CO$ 。同时，其他框架与 $CO$ 的结合过于牢固，使得吸附过程不可逆，材料再生困难，这阻碍了它们在实际场景中的应用。因此，设计与 $CO$ 分子适当相互作用的智能框架在 $CO$ 分离中至关重要。Reed等[111]展示了一类MOF  $Fe_2Cl_2$ (bbta) [ $H_2$ bbta = 1*H*,5*H*-苯并(1,2-*d*:4,5-*d'*)双三唑]和 $Fe_2Cl_2$ (btdd) [ $H_2$ btdd = 双(1*H*-1,2,3-三唑并[4,5-*b*],[4',5'-*i*])二苯并[1,4]二噁英)]，通过协同结合作用对 $CO$ 的选择性吸附。这类化合物分离 $CO$ 的能力强，受温度变化的影响很小，易于再生，因此可以更高效地从工业废料中分离 $CO$ 。

由于 $O_2$ 和 $N_2$ 分子的形状相似，且两者与氩(Ar)的

大小相似，因此很难找到一种能够从空气中有效分离 $O_2$ 的多孔材料。有些MOF通过尺寸筛分优先选择吸附 $O_2$ ，而非 $N_2$ 和其他气体。同时，MOF中活性OMS的存在总是通过电荷转移表现出优先 $O_2$ 的化学吸附。Bloch等[112]发现 $Fe_2(dobdc)$ 能够通过电子转移相互作用选择性吸收 $O_2$ 而非 $N_2$ 。该 $O_2$ 吸附是完全可逆的，在211 K时吸附量的质量分数高达18.2%，大致相当于每个中心铁原子(Fe)吸附一个 $O_2$ 分子。这些发现，加上理想吸附溶液理论(IAST)的计算，说明 $Fe_2(dobdc)$ 有能力在远高于目前工业设定的温度下从空气中分离 $O_2$ 。

#### 6.1.2. 低碳烃分离

虽然吸附分离被认为是比传统分离方式更为节能的替代方法，但由于气态烯烃、石蜡及其具有相同碳原子数的烯烃和炔烃具有相似的物理化学性质，因此该方法在低碳烃分离中的应用中仍然面临挑战。MOF可以精确调节分子组成与结构，最近已被证明具有在低碳烃分离中区分这些分子之间微小变化的特殊能力。

(1) **气态烯烃与石蜡的分离**。在制备用于生产聚合物和高价值精细化学品的纯 $C_2H_4$ 和 $C_2H_6$ 过程中，关键的处理步骤是分离乙烯/乙烷( $C_2H_4/C_2H_6$ )和丙烯/丙烷( $C_3H_6/C_3H_8$ )混合物。尽管利用MOF基于 $\pi$ -络合作用和动力学进行分离屡见报道，但这些方法的有效性仍然有待商榷。

大多数MOF吸附剂优先捕获 $C_2H_4$ 而不是 $C_2H_6$ ，因此可用于从 $C_2H_4$ 中去除 $C_2H_6$ 副产物。Bao等[113]报道了一系列MOF，即M-没食子酸盐类(M-gallate, M = Ni, Mg, Co)金属有机骨架，这类MOF通过改变分子横截面尺寸，其孔径大小(3.47~3.69 Å, 1 Å =  $10^{-10}$  m)将适用于对 $C_2H_4$  (3.28 Å × 4.18 Å × 4.84 Å)和 $C_2H_6$  (3.81 Å × 4.08 Å × 4.82 Å)的分子进行筛分。

特别是使用没食子酸钴(Co-gallate)时，从 $C_2H_4$ 中吸附 $C_2H_6$ 的IAST选择性为52，高于其他所有MOF，其在298 K以及1 bar条件下的 $C_2H_4$ 吸附量可达 $3.37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。关于50:50(体积比)的 $C_2H_4/C_2H_6$ 混合物的突破性实验也证明了M-gallate对乙烯的高选择性。

在 $C_2H_4/C_2H_6$ 混合物的分离中，如果优先吸附 $C_2H_6$ ，则可通过更简单的工艺从吸附循环直接获得所需的 $C_2H_4$ ，这具有更高的效率、选择性和产率。与 $C_2H_4$ 选择性吸附剂相比，优先选择 $C_2H_6$ 会使 $C_2H_4/C_2H_6$ 分离的能量输入减少约40%。Li等[114]最近报道了一种微孔MOF—— $Fe_2(O_2)(dobdc)$ ，其具有优先选择 $C_2H_6$ 而非 $C_2H_4$ 的铁过氧化物位点，因此表现出对 $C_2H_6/C_2H_4$ 的高选择性分离。使

用装有这种MOF的固定床柱，我们可以在第一次吸附循环期间从 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物中直接回收聚合物级的纯 $C_2H_4$  (99.99%)。因此， $Fe_2(O_2)(dobdc)$ 在 $C_2H_6/C_2H_4$ 分离中的潜力得以证实，且在室温条件下具有低能耗的特点。

最近，Qazvini等[115]报道了一种MOF，即MUF-15 (Massey University framework)，它可以从 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物中分离 $C_2H_6$ 。它分离的效率是前所未有的：1 kg MOF可以在50:50的 $C_2H_6/C_2H_4$ 原料的单一吸附过程中产生14 L聚合物级 $C_2H_4$ 气体。多组分穿透曲线表明，这种分离性能水平在广泛的进料成分和操作压力范围内仍可以保持。其框架的坚固性、低成本的前体合成、乙炔环境下的稳定性以及易于再生等特性为化学工程中极具挑战性的分离工艺提供了一种基于MOF的解决方案 (图6)。

$C_3H_6$ 的纯度主要取决于 $C_3H_8$ 的去除情况，这与 $C_2H_4/C_2H_6$ 的情况类似。Cadiou等[116]使用化学稳定的氟化MOF，即KAUST-7 (阿卜杜拉国王科技大学，King Abdullah University of Science and Technology)，在0.2~1 Å尺度上微调孔径的大小来分离 $C_3H_6$ 与 $C_3H_8$ 。 $(NbOF_3)^{2-}$ 的掺入会导致MOF窗口受限，使得其在常压下可以从 $C_3H_6$ 中选择

性分子排斥脱除 $C_3H_8$ 。

(2) 气态烯烃与炔烃的分离。从烯烃中去除微量的炔烃杂质[即乙炔和丙炔 ( $C_3H_4$ )]对于生产聚合物级的烯烃原料气而言至关重要。与传统方法相比，使用MOF选择性吸附炔烃更节能、更环保，并且吸附的炔烃可以进一步做其他应用；因此，该方法对研究人员具有巨大的吸引力。

Cui等[117]研究对六氟硅酸盐 ( $SiF_6^{2-}$ , SIFSIX) MOF (即SIFSIX-1-Cu、SIFSIX-2-Cu、SIFSIX-2-Cu-i、SIFSIX-3-Cu、SIFSIX-3-Zn和SIFSIX-3-Ni) 中的孔隙化学和孔径尺寸进行控制，以便优先捕获 $C_2H_2$ 分子而非 $C_2H_4$ 分子。在这些材料中，SIFSIX-2-Cu-i对 $C_2H_2$  ( $2.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 0.025 bar条件下) 表现出了较高的吸附能力，并在室温条件下表现出了最高的 $C_2H_2/C_2H_4$ 选择分离性 (39.7~44.8)，这在穿透实验中被证实 ( $0.73 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 1:99的混合物)。吸收的 $C_2H_2$ 分子通过主体-客体和客体-客体相互作用有序地在MOF孔内完成组装。

与 $C_2H_2/C_2H_4$ 的分离相比，众所周知 $C_3H_4/C_3H_6$ 分离的难度更大，因为 $C_3H_4$ 和 $C_3H_6$ 的动力学直径更加接近。Li

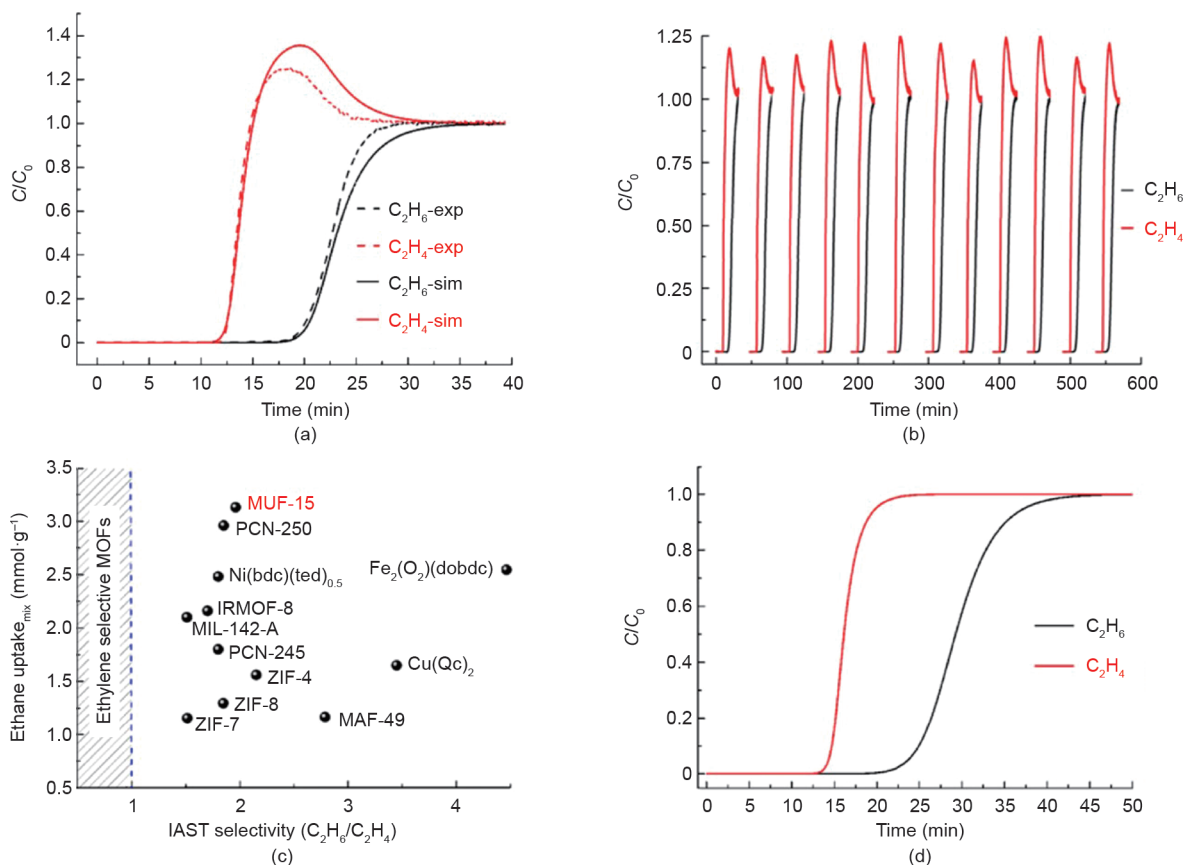


图6. (a) 基于MUF-15的等摩尔 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物的模拟和实验穿透曲线；(b) 25:75的 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物的几个 $C_2H_6/C_2H_4$ 分离循环；(c) 高效率MOF环境下等摩尔 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物中乙烷的吸收作为最佳IAST选择性的函数 (IRMOF: 等网状金属-有机骨架; bdc: 苯二甲酸酯; ted: 三乙烯二胺; Qc: 喹啉-5-羧酸酯); (d) 0.1:99.9的 $C_2H_6/C_2H_4$ 混合物的模拟穿透曲线。经美国化学学会许可，转载自参考文献[115]，©2019。

等[118]对一系列具有不同结构、孔径和功能的MOF进行了全面筛选,并确定UTSA-200是从 $C_3H_4/C_3H_6$ 混合物中分离微量 $C_3H_4$ 的最佳分离材料。该材料创下了从1:99(或0.1:99.9)的 $C_3H_4/C_3H_6$ 混合物中去除 $C_3H_4$ 杂质净化能力的纪录,可以产生纯度为99.9999%的 $C_3H_6$ ,产率可达62.0(或142.8)  $mmol \cdot g^{-1}$ 。

生产高纯度 $C_2H_2$ 的一个主要障碍是去除共存的 $CO_2$ 杂质,因为 $C_2H_2$ 和 $CO_2$ 的尺寸(3.32 Å × 3.34 Å × 5.70 Å和3.18 Å × 3.33 Å × 5.36 Å)、形状以及沸点(189.3 K和194.7 K)都非常接近。这些化合物的分离是必不可少的,但任务也是艰巨的。为了解决这个问题,Peng等[119]采用了两种具有高水解稳定性的超微孔MOF,即NKMOF-1-M(M=Cu或Ni),它在室温条件下选择性吸附乙炔而非其他几种气体。NKMOF-1-M显示出比当前所使用的物理吸附剂更好的低压吸收性能,并创造了迄今为止已报道数据中最高的 $C_2H_2/CO_2$ 分离选择性。

1,3-丁二烯( $C_4H_6$ )是橡胶制造中的必要原料,通常是蒸汽裂解装置中丁烷、丁烯和丁二烯组成的C4烃的混合物中的理想组分。由于各种结构和顺/反同分异构体的共存,C4烃的分离比C2和C3烃混合物的分离更具挑战性。Liao等[120]的研究表明,亲水性MOF,即 $[Zn_2(btm)_2]$ [ $H_2btm$ =双(5-甲基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)甲烷],削弱了C4烃混合物中1,3-丁二烯的吸附。在室温条件下的突破性实验测量中,该吸附剂首先洗脱1,3-丁二烯,然后依次洗脱丁烷、丁烯和异丁烯。这种简便的分离使得1,3-丁二烯的纯度显著提高( $\geq 99.5\%$ );同时避免了高温下的聚合等副反应的发生。

### 6.1.3. 同位素分离

虽然分子筛分原理应用广泛,但它们与同位素分离无关,因为同位素分子具有几乎相同的吸附特性。为了分离同位素,量子分子筛分是更为合适的工具,根据原子或分子的量子能级差异,相较于较轻的同位素而言,较重的同位素会被优先吸附。最近,研究人员对几种MOF在量子筛分分离 $H_2/D_2$ 过程中的活性进行了研究,包括ZIF-7、ZIF-8、MFU-4和MOF-74(M)。在相关工作中,Cao等选择了一种超微孔MOF,即 $[Fe(OH)(H_2bta)] \cdot H_2O$ [ $H_2bta$ =双(四唑基)胺],用于通过量子筛分超低温分离 $H_2/D_2$ 的研究。他们在20 K下实现了高达 $41.4 \pm 0.4$ 的分离系数。

### 6.1.4. 稀有气体分离

稀有气体包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)和氡(Rn),具有非常相似的物理特性,

并且自然地与其他气体混合出现。因此,它们的分离工作既重要又复杂。特别令人感兴趣的是从核电厂的废气中富集和分离Xe与Kr。吸附剂的孔径对于确定Xe/Kr的选择性而言至关重要。近年来,巴斯夫(BASF)的研究人员已经证实,以HKUST-1为吸附剂,进行简单的变压吸附工艺可以选择性地吸附Kr中的Xe。以质量分数计算, HKUST-1对Xe的吸附容量大于60%,几乎是商用活性炭吸附量的两倍[122]。

## 6.2. 液体混合物分离

与气相分离相同,多孔材料已经有望在液相分离的下一代吸附剂中获得应用。遗憾的是,迄今为止,与气相分离相比,用于液相分离的MOF研究投入较少。然而,越来越多的科学家最近将注意力集中在功能性MOF的最优设计与选择上,以期分离目标液体混合物[123–124]。

### 6.2.1. 直链/支链烷烃(C5 – C6 – C7)的分离

石油工业高度重视烷烃的直链、单支链和双支链同分异构体的高难度分离工作,特别是双直链的C5 – C7烷烃,它们是具有高研究辛烷值( RON)汽油的主要成分。一些MOF可以选择性地容纳直链烷烃,同时排除其他支链类似物,以实现有效分离。

在2013年,Herm等[125]发表了一篇关于 $Fe_2(BDP)_3$ ( $BDP^{2-} = 1,4\text{-benzodipyrzolate}$ )的报道,这是一种具有三角形通道的高稳定的框架,该框架对不同的己烷支链异构体会表现出不同的行为。突破性实验证实了如下吸附选择趋势:正己烷( $nC_6$ ) > 2-甲基戊烷(2MP) > 3-甲基戊烷(3MP) > 2,3-二甲基丁烷(2,3DMB)  $\approx$  2,2-二甲基丁烷(2,2DMB)。计算模拟表明, $Fe_2(BDP)_3$ 同样可以根据不同的支链化程度分离戊烷和庚烷异构体。对于戊烷异构体而言, $Fe_2(BDP)_3$ 的吸附强度如下递减:正戊烷( $nC_5$ ) > 2-甲基丁烷(2MB) > 新戊烷(*nco*-P)。对于庚烷而言,其吸附强度顺序为:正庚烷( $nC_7$ ) > 2-甲基己烷(2MH)  $\approx$  3-甲基己烷(3MH) > 2,2-二甲基戊烷(2,2DMP)  $\approx$  2,3-二甲基戊烷(2,3DMP)。

### 6.2.2. 环状C6异构体的分离(苯/环己烷)

C6分离的主要困难是将苯(Bz)与其共沸同系物环己烷(Cy)分离。触发适当MOF的OMS(开放金属位点),使其与苯分子之间潜在的路易斯酸/碱相互作用有望成为对环己烷流进行提纯的简便方法。Mukherjee等[126]开发了七种同构MOF—— $M_2(dobdc)$ (其中M = Ni, Mn, Zn, Mg, Cu, Co, Fe),其结构具有丰富的OMS,以实现环己烷中苯分子的选择性吸附。IAST计算和突破实验模

拟表明, 等摩尔的苯/环己烷混合物在  $M_2(\text{dobdc})$  上的高效分离是可行的。

Manna 等[127]的研究证明, 在缺  $\pi$  电子的 MOF 内表面和富  $\pi$  电子的客体分子 (即苯分子) 之间引入适当的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用也可以实现苯/环己烷分离。遵循这一概念, 他们随后报道了另一种 MOF, 即二氨基三嗪(DAT)-MOF-1, 它能够如 IAST 计算和突破实验模拟所证明的那样在固定床中进行快速分离。

### 6.2.3. 环状 C8 异构体 (苯乙烯/乙苯和二甲苯异构体) 的分离

在苯 (Bz) 的烷基化反应器当中, 苯乙烯 (St) 通常含有 20%~40% 未反应的乙苯 (Eb)。用于商业化的聚苯乙烯批量生产需要大量纯苯乙烯 (St) 作为主要单体原料。HKUST-1、MIL-53(Al) 和 MIL-47(V) 等吸附载体之间的性能比较与评估表明, MIL-47(V) 具有优异的 St/Eb 选择性。然而, 更加耐用的吸附剂 MIL-53(Al) 似乎更合适在所需工业规模上应用于 St/Eb 的分离, 因为在排除不需要的 Eb 的过程中, 对粗 St 流中的其他杂质 (主要是甲苯) 也可以实现更高的 St 选择性[128-129]。

为了在工业上大规模合成聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 其众所周知的前体——对二甲苯 (p-xylene, pX) 应具有高纯度。然而, 鉴于二甲苯异构体的所有关键物理参数之间的差异可以忽略不计, 特别是从孔隙和表面化学设计的角度来看, 发现对位-选择性吸附剂并非易事。研究人员已经开发出一系列 MOF 作为二甲苯 (pX) 分离的固定相。除了刚性 MOF 吸附剂 (如众所周知的 MIL 系列) 提供的高性能外, 一些具有柔性孔隙 (如 ZIF) 的 MOF 还表现出吸附介导的“呼吸”行为, 基于吸附实现了对二甲苯异构体的分离。作为一项重要的基准, 人们利用 IAST 计算评估了可透气 DynaMOF-100 的分离选择性, 发现其分离选择性明显高于 BaX 和金属多氮唑骨架材料 (MAF)-X8 这些性能最佳的对二甲苯 (pX) 选择性吸附剂, 后者已被应用于业内公认的模拟移动床工艺中的二甲苯异构体分离[130]。

### 6.2.4. 生物燃料净化

乙醇是最常见的一种生物燃料, 且以“生物乙醇”这一流行概念为人们所熟知。通过糖蜜发酵生产乙醇不可避免地会产生微量的甲醇和水。因此, 对生物乙醇进行提纯以提高这种燃料的可交付能力是当前全球关注的焦点。Zhang 等[131]进行了乙醇与水的吸附实验, 随后进行了涉及六种 ZIF (ZIF-8、ZIF-25、ZIF-71、ZIF-90、ZIF-96 和

ZIF-97) 的分子模拟。他们的研究将 ZIF-8 确定为未来生物燃料纯化实际应用中最有前景的候选材料。

### 6.2.5. 油/水分离

石油和柴油产品作为全球主要能源被广泛使用, 但它们在储存、运输和开采过程中始终存在泄漏和爆炸的风险。清除这些油类溢出物是紧迫且代价昂贵的, 因为它们存在的时间越长, 对水生生物群造成的破坏就越严重, 且排放出的污染物也越多。面对该问题, MOF 已被证实可能会提供某些进展。

以氟化超疏水金属有机框架 UHMOF-100 为代表的一系列高度疏水的 MOF 已按需构建。Mukherjee 等[132]进一步将 UHMOF-100 制成可回收的低成本膜形式, 称为 UHMOF-100/PDMS/PP。这种 MOF 复合材料在油/水 (1:1) 混合物分离中显示出强吸附能力, 这表明该复合材料是解决海洋溢油和相关环境污染的潜在解决方案。

### 6.2.6. 异构体分离

分离外消旋混合物以获得对映体纯化合物在医药和精细化工生产中具有重要意义。由于外消旋体具有几乎相同的化学和物理性质, 因此对映体的选择性分离在今天仍然是一项困难的任務。许多手性 MOF 已被构筑用于对映体分离, 用作高效液相色谱 (HPLC) 和气相色谱 (GC) 的手性固定相, 或用作液体溶液和固相萃取中的吸附剂。鉴于同手性 MOF 具有可调孔隙化学和众多手性配体的优点, 将其用作手性固定相能够在各种分子手性拆分和不对称催化中找到有前景的应用[108]。

顺式和反式异构体的分离是另一项艰巨的任务, 传统的多孔吸附剂和 MOF 在这一领域均未取得突破性进展。MIL-96 能够在液相中分离顺式间戊二烯和反式间戊二烯, 经评估其反式和顺式异构体之间的孔占比为 2:0.6。相比之下, Li 等[107]报道了 HKUST-1 对不同链长的顺式烯烃而非反式烯烃有明显的优先吸附。

### 6.3. 膜分离

与传统的分离方法相比, 膜分离工艺具有操作方便、装置紧凑、效率高、能耗和二次污染低、可靠性好等优势, 是解决能源和环境问题的有力工具。尽管基于膜的分离已逐渐应用于实际工业生产中, 但由于 MOF 可观的结构多样性、孔隙和功能的可定制性, 因此膜分离仍具有极大潜力, 以提高性能和扩大可能的应用范围。本节将回顾使用基于 MOF 膜进行分离与纯化的相关研究进展, 并主要关注 MOF 薄膜[133-135]。

### 6.3.1. 用于气体分离的MOF薄膜

在使用MOF薄膜进行气体分离的众多研究报告中,大多数研究都聚焦于从其他气体中分离氢气。通过各种生长策略制备的HKUST-1、MOF-5和ZIF系列薄膜被广泛应用。这些多功能MOF薄膜在室温下氢气与CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>及CH<sub>4</sub>的二元混合物中表现出良好的氢气分离能力,以及良好的整体气体渗透性能,表明其在实际氢气分离方面具有巨大潜力[133]。

使用MOF膜分离CO<sub>2</sub>的研究相对有限。例如,Venna和Carreon [136]使用ZIF-8薄膜研究了CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的分离。他们实验了几种不同厚度的ZIF-8薄膜,结果表明这些薄膜在139.5 kPa和295 K下表现出高CO<sub>2</sub>渗透率和范围从4~7的高CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离选择性。

Pan和Lai [137]在接近室温的水溶液中通过二次生长制备了一种ZIF-8薄膜,并将其用于C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>烃的分离。他们获得了C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>烃分离的高选择性结果(对于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>混合物,约为80;对于C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>混合物,约为10;而对于C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>混合物,约为167)。此外,他们制得的薄膜比文献中报道的薄膜更薄(2.5 μm),这使得渗透率是原来的四倍。

除了上述研究外, Demessence等[138]研究了厚度可调的纳米ZIF-8薄膜对水和有机溶剂蒸气的吸附与分离。这些薄膜的吸附等温线表明,它们只能吸附挥发性有机分子,如乙醇和四氢呋喃,而不能吸附水。因此,这些可重复使用的ZIF-8薄膜可能适用于有机溶剂与水的气相分离。

### 6.3.2. 用于液体分离的MOF薄膜

渗透蒸发作为液体分离过滤方法的补充,通常被认为是生物炼油、石化与制药行业最有前景的技术之一。已经有研究者提出将MOF引入连续膜中,通过改善吸附能力、扩散能力以及稳定性来提升渗透蒸发性能。尽管使用MOF膜进行渗透蒸发的相关研究仍处于起步阶段,但已经有研究发表了一些令人鼓舞的结果。最近,一种良性共生的UiO-66 MOF膜被用于渗透蒸发中的有机脱水,并显示出优异的性能[139]。

水稳定性MOF的爆发式发展有助于相关的MOF膜分离水处理工艺的发展。Liu等[140]制备了连续的UiO-66多晶膜(纯相薄膜),该膜具有出色的多价离子排斥性、中等的渗透量(0.14 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>)以及较好的渗透系数(0.28 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>·μm)。其卓越的分选性能和高稳定性表明这些UiO-66薄膜在实际工业分离(如气体分离、渗透蒸发和海水淡化)中具有巨大的应用潜力。

有机溶剂纳滤(OSN,也称为耐溶剂纳滤)以将膜应用于水性系统(主要用于水/水相关处理)扩展到有机溶液的过滤和浓缩而闻名。MOF结构中的有机配体对于聚合物基质而言具有更好的亲和力,这使得MOF-聚合物间的相互作用更容易得到控制,并允许改善薄膜的粗糙度和机械性能以进行溶剂分离。此外,MOF的孔隙度以及孔径可调,这可用于创建选择性的孔隙和路径,以增加溶剂通量并保持高截留率[135]。

作为MOF膜在液体分离中的一个有吸引力的应用,手性拆分也受到了广泛关注。最近,Kang等[141]简便地合成了一种具有手性通道和良好热稳定性的同手性Ni<sub>2</sub>(L-asp)<sub>2</sub>(bipy)(H<sub>2</sub>asp=天冬氨酸;bipy=4,4'-联吡啶)膜。二醇异构体混合物(2-甲基-2,4-戊二醇)可用于检查分离效率。研究人员首次观察到R二醇的较高渗透量以及同手性MOF薄膜的温度-压力相关膜性能。这些参数对优化MOF基膜的手性拆分性能具有重要意义。

由于其能源效率,吸附分离在广泛的工业分离工艺过程中发挥着关键作用,因此对当前的社会、经济以及环境问题产生着巨大的影响。与实际应用中的其他多孔材料相比,MOF是多用途的应用平台,其优异的可调节性带来了精确控制晶体工程与改造的可能,以满足特定的分离要求。在过去的十年中,应用MOF材料的分离工艺取得了巨大的研究进展。人们关于各种分离机制均获得了有价值的见解,这将为适宜的材料筛选提供有益的指导。而对于工业实际应用而言,其分离效能以外的某些重要特性,例如,MOF的吸附应用亦会产生一定影响。因此,在目标材料设计以及评估过程中必须考虑更多因素,如分离动力学、工业条件下的耐久性、再生可行性、大规模材料合成和加工的费用等。我们期待在进行必要的技术改进后,将MOF吸附剂应用于现实生活中的各种分离过程,这将为绿色化学工程做出巨大贡献。

## 7. 能源相关应用

近年来,全球能源需求与消费呈爆炸式增长,导致燃料短缺和环境污染。发展清洁、安全、可持续的能源储存和转换技术已成为当代绿色化学工程的迫切关注点。在各种能量存储与转换系统中,光化学和电化学水分解以及CO<sub>2</sub>转化是将太阳能和电能转化为易于储存和运输的简单物质(如H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>)的化学键能的主要方法[142-143]。此外,具有高功率密度的超级电容器和具有高密度能量的锂(Li)电池是适用于电子产品、电动汽车和电网电力的有前景的储能设备[144-145]。



由于其高度多孔的纳米结构和可调节的半导体特性,有关MOF的研究最近在能源领域取得了显著的进展。MOF在室温下出色的气体储存能力加速了它们在燃料电池、汽车储气罐和固定电力设施中作为理想吸附剂的应用进展[71,75]。具有光活性或电活性的构筑单元(即有机配体或金属中心)的MOF具有用于能量循环的潜力,它们可以作为能量受体或催化剂来促进与能量相关的化学反应[146-148]。

### 7.1. 储氢

清洁能源存储可分为物理吸附(基于较弱的物理相互作用)和化学键形式的化学存储两种形式。前者在研究和工业中的燃料储存中更为普遍,这已在第5.1节中详细讨论。本节将讨论作为补充方法的化学储氢。

在过去的几十年中,氢在液相和固相中的化学储存得到了广泛的探索。多孔MOF的结构可将化学氢化物储存在其纳米孔道中,并在较易达到的条件下释放氢,且该过程中的非目标挥发性副产物较少。化学氢化物(如 $\text{Na-AI}H_4$ )可以通过气相渗透或通过液体浸渍的方法集成到MOF孔隙中以生成氢化物@MOF复合材料,化学氢化物不仅只是被简单地容纳,更重要的,是被纳米级地储存在MOF适当的孔隙空间中。然后,在合适的条件下,例如,温度升高或使用特定的催化剂时,氢气就会从液相化学氢化物中被释放出来,我们可以用这种方法获得高纯度的氢气。HKUST-1和MIL-101均可以实现纳米级化学氢化物存储,然后这两种材料会分别在70 °C的加热条件或嵌入铂(Pt)纳米颗粒催化条件下释放氢气[148]。

### 7.2. 太阳能转换

阳光是充足且免费的;因此,太阳能的储存与转换是可再生能源和绿色能源开发的绝佳方向。半导体材料光降解水中污染物已被证明是利用太阳能将废水中污染物降解为生物相容性或毒性较小的分子的一种有效方法。人工光合作用也是一种可持续的手段,它可以满足日益增长的能源需求,从而解决严重的环境问题。在人工光合作用中,利用收集的太阳能将水或 $\text{CO}_2$ 还原为简单的化学燃料(如 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 或 $\text{HCOOH}$ ),然后将水氧化为 $\text{O}_2$ 。由于MOF的固有优势,MOF的设计与使用在光催化系统中的催化反应方面取得了显著进展[142,146-150]。本节将讨论太阳能驱动的光催化MOF的广泛应用,包括水污染降解、水分解、 $\text{CO}_2$ 还原以及有机合成等。

#### 7.2.1. 水污染物的光降解

在MOF最初的光催化水污染处理应用中,使用了一

种具有半导体性质及化学和光学稳定的MOF材料[80,150]。芳香族化合物具有很长的半衰期,且具有良好的化学稳定性,因此是危害性极强的污染物。迄今为止,仍几乎没有纯MOF被证实适用于此类稳定化学品的光催化降解。MOF-5(Zn)可用于在可见光照射下分解苯酚,并表现出与 $\text{TiO}_2$ 相当的光催化效率[151]。此外,MOF-5(Zn)在从苯酚中光降解2,6-二叔丁基苯酚的反应过程中表现出了超过传统半导体的化学选择性[152]。在MOF-5(Zn)这一成功案例的指导下,其他芳香族化合物,包括氯代芳香族化合物、硝基芳香族化合物和噻吩类化合物等,均被证实可以使用光催化活性MOF进行成功完全的光降解[150]。

在有机染料如MB、MO和罗丹明B(RhB)的光降解过程中,染料的弱有机键受到光致活性物质的攻击,随后染料便分解为无色化合物。实际水环境中的废水污染物还包括大量化妆品、医药、农业和工业无机废物,需要加大整修力度。具有代表性的化学品包括乙二胺四乙酸(EDTA)、三乙醇胺(TEOA)和甲醇。这三种化合物在一系列光催化还原反应中具有很高的活性,并且能够作为电子供体;因此,它们可以作为光催化的牺牲剂[153]。尽管人们已经开发了大量的新型半导体MOF,但光催化污染物降解的研究仍仅集中于经典MOF类型,如ZIF、MIL和UiO系列[150]。为了增加MOF在这一领域的应用,仍需进一步优化和提高新型MOF材料的半导体性能与稳定性。

#### 7.2.2. 光催化水分解

在光致水分解过程中,通过对两个半反应的整合可以实现光-燃料转换的目标,这为当代能源问题提供了一种理想的解决方案[142,146-150]。水分解的半反应之一是析氢反应(HER),它是太阳能驱动制氢的基础。用于制氢的光催化系统至少由两个基本元素组成:光敏剂与催化剂。开发用于制氢的光催化MOF材料的典型策略主要是将光敏和催化活性成分整合到MOF中,其目的是生产具有长期稳定运行、可见光收集效率高以及具有理想的制氢催化活性的MOF催化剂。

卟啉类化合物由于其强大的可见光吸收能力,是一类出色的光敏剂。2012年,研究人员公布了两种基于水稳定卟啉的MOF Al-PMOF和Al/Zn-PMOF用于水的可见光驱动制氢。观察到Al/Zn-PMOF和Al-PMOF在两种不同的制氢系统中分别具有100和200  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 $\text{H}_2$ 生产速率,且两者均表现出了良好的再生性[154]。

水氧化反应,即析氧反应(OER),是水分解的另一个半反应。与光催化制氢相比,使用MOF材料进行光催

化水氧化的研究相对有限，这可能是由于大多数MOF网络在水氧化的恶劣条件下（如强酸性电解质和强氧化剂）难以保持完整。此外，我们始终有必要将其他物质（如金属配合物）加入到MOF中，如UiO-67或MIL-101(Cr)，以赋予它们在必要条件下对水氧化的光催化活性[155-156]。Nepal和Das [156]利用MIL-101(Cr)将高活性分子催化剂（MnTD）用于水氧化。这种简单而有效的方法将水氧化催化剂（WOC）的总周转数（TON）提高了20倍以上，并保持较高的初始速度。

### 7.2.3. 光催化CO<sub>2</sub>还原

人为CO<sub>2</sub>的有效捕获和催化转化是缓解化石燃料无节制燃烧造成的CO<sub>2</sub>过度排放和全球气候变化的前瞻性策略。模拟光合作用，通过光催化将CO<sub>2</sub>转化为其他有用的化合物是生产CO和几种有机化学品（CH<sub>4</sub>、HCHO、CH<sub>3</sub>OH和HCOOH）的理想途径。MOF在选择性吸附CO<sub>2</sub>方面表现出重要的优势。当用作CO<sub>2</sub>还原的光催化剂时，MOF可以在可见光照射下同时完成CO<sub>2</sub>的预浓缩和转化，证明了其在太阳能诱导CO<sub>2</sub>方面的特殊潜力。卟啉部分被用于制备MOF以实现高效的光催化CO<sub>2</sub>还原，据报道稳定的MOF-525-Co在CO<sub>2</sub>光还原为CO和CH<sub>4</sub>中具有高性能[157]。

Chen等[158]基于不寻常的酚卟啉成功构筑了一系列Zr-卟啉MOF ZrPP-*n*-M (*n* = 1, 2; M = H<sub>2</sub>, Zn, Cu, Fe, Co)，其表现出优异的耐酸碱性。值得注意的是，钴（Co）金属化的同构MOF ZrPP-1-Co不仅表现出高CO<sub>2</sub>吸附能力[≈ 90 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>，在1 atm (1 atm = 101 325 Pa)和273 K下，这是Zr-MOF的最佳性能之一]，而且在无助催化剂的条件下具有将CO<sub>2</sub>还原为CO的高光催化活性（≈ 14 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>）和对CH<sub>4</sub>的高选择性（> 96.4%）。这归因于通过均匀隔离原始MOF中的活性中心，为有效的CO<sub>2</sub>到CO光还原提供了一个新的强大平台。

### 7.2.4. 光催化有机反应

MOF固有的多相催化特性和灵活的表面功能表明它们在合理设计某些工业化学品的规模化生产方面具有潜力。迄今为止，已经在MOF上实现了一些光催化有机合成，包括苯到苯酚的转化、苯酚和硫化物的氧化、光还原、自由基聚合、氮杂-亨利反应和手性合成。

作为TiO<sub>2</sub>的替代品，钛（Ti）-氧簇和Ti-MOF已被开发为用于能源和环境应用的半导体光催化剂。Keum等[159]最近构筑了一个Ti-羧酸盐MOF，即DGIST-1，其由Ti-氧链和卟啉配体组成。在没有助催化剂的情况下，DG-

IST-1在将苯甲醇氧化成苯甲醛的过程中表现出大于99.5%的选择性，以及93%的转化率和190 μmol·mg<sup>-1</sup>的TON。其形成单线态氧和超氧化物物种的同步性，以及从苯甲醇形成苯甲醛的高效和选择性，证明了DGIST-1的可见光响应光催化活性。

### 7.2.5. 光电转换

太阳能电池，也称为光伏电池，是将太阳能直接转化为电能的电子装置，是MOF的另一有趣应用。半导体材料是太阳能电池中光敏阳极和电解质之间的关键组装单元。已经对基于MOF的半导体进行了大量研究，包括理论计算和实验演示。卟啉Zn-SURMOF2的表面接枝金属有机骨架（SURMOF）薄膜被加工并组装成具有Pt阴极的太阳能电池。当Pd<sup>2+</sup>离子掺入Zn-SURMOF2的卟啉核时，改性光伏太阳能电池的光物理性能得到显著增强。迄今为止，MOF较差的半导体性能在很大程度上限制了它们在太阳能电池中的应用。因此，设计具有规则排列的光活性分子的新型MOF材料将进一步推进其在太阳能电池中的实际应用[160]。

## 7.3. 电能储存与转换

### 7.3.1. 电催化

光催化过程本质上由阳光的供应主导。电催化是一种有趣的替代方法，因为它不一定依赖于作为能源的太阳光的恒定输入，精确的电压足以保证目标反应的发生[143, 146-148, 161]。

近年来，为了提供清洁和可再生的燃料，电解法分解水（包括HER和OER）得到了广泛的探索。高效的催化剂需要用来降低这些反应的过电位并促使它们以所需的高催化电流密度进行。将HER催化活性位点掺入MOF中为开发具有高性能催化剂的电极提供了一种有效的方法，从而实现了电解水的有效析氢。在各种基于MOF的催化剂中，含有二硫醇钴催化单元的二维（2D）MOF膜（MOS1和MOS2）被设计用于HER催化，并表现出显著的HER活性[162]。

由于慢动力学和高性能催化剂，OER涉及四电子过程（2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>），这是降低操作过电位的先决条件。有效的贵金属氧化物催化剂如RuO<sub>2</sub>和IrO<sub>2</sub>通常成本高且储量稀少，严重阻碍了它们在工业上的广泛应用。Lu等[163]使用合成后的离子交换策略构筑了一种碱性稳定的MOF——MAF-X27-OH，它同时被OMS和表面氢氧化物配体官能化。这种材料显著提高了OER的电催化活性（在1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH溶液中，10.0 mA·cm<sup>-2</sup>时的

过电位为 292 mV)，这在活性和耐久性方面可与高效无机金属和金属氧化物/氢氧化物相媲美。如此出色的性能是由于氢氧化物配体分布在框架表面，其加速反应的作用是无机 OER 催化剂无法模仿的，因为金属表面在 OER 条件下通常容易被氧化。

Manna 等[164]发现了一种三维结构 (3D) MOF，即 Co-WOC-1，它在碱性介质中表现出出色的 OER 电催化活性。 $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMF})_2\}^{2+}$  阳离子填充在 Co-WOC-1 网络的孔隙中，它们在“瓶中制造”主客体体系中充当 OER 的活性位点。在该体系中观察到 390 mV [相对于普通氢电极 (NHE)] 的过电位下的催化转换频率 (TOF) 为  $0.05 \text{ s}^{-1}$  (在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中)，这显示出更高的框架稳定性。

Hinogami 等[165] 2012 年首次使用 MOF 进行电化学  $\text{CO}_2$  还原。他们构筑了一种能够在电化学过程中将  $\text{CO}_2$  还原为 HCOOH 的铜红氨酸盐 MOF，并发现其性能优于标准铜 (Cu) 金属电极。两种非贵金属卟啉 MOF——Fe-MOF-525 和  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{TCPP-Co}$  [ $\text{H}_2\text{TCPP} = 4,4',4'',4'''$ -(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)四苯甲酸酯]，分别被 Hod 等[166] 和 Kormienko 等[167]加工成纳米尺寸的薄膜，用于电催化  $\text{CO}_2$  还原。经证实，Fe-MOF-525 可以将  $\text{CO}_2$  催化转化为 CO 和  $\text{H}_2$  的混合物，具有惊人的 100% 总法拉第效率和 272 的 CO TON [添加三氟乙醇 (TFE) 时的 CO TON 为 1520]。相比之下， $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{TCPP-Co}$  薄膜能够从  $\text{CO}_2$  中选择性地产生 CO (76% 的法拉第效率和 1400 的 TON)。这些发现验证了将 MOF 化学应用于制造具有能量相关氧化还原反应能力的高效电化学催化剂的途径。

氧还原反应 (ORR) 通常通过四电子转移途径进行，其中  $\text{O}_2$  的完全还原 ( $4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ ) 产生  $\text{H}_2\text{O}$ ，这是能源应用 (如燃料电池) 所需的电催化反应。由于其固有的绝缘性和结构不稳定性，纯 MOF 材料的 ORR 性能较差，因此，需要付出更多努力来为该应用设计令人满意的 MOF 材料[148]。

### 7.3.2. 燃料电池

燃料电池是一种电化学装置，可将燃料 (如氢气、甲醇和甲烷) 转化为电能，为车辆、便携式设备和固定设施提供动力，这是许多能量存储和转换技术的关键组成部分。然而，目前燃料电池的发展距离设定的容量、成本和耐用性目标还有一定的距离。这促使研究人员进一步优化当前的电极催化剂和电解质膜，并持续改进燃料电池的配套设施。对于燃料电池应用，具有氧化还原、质子传导和催化等优异性能的 MOF 有望成为优良的电解质材料和电极催化剂[148]。

为质子交换膜燃料电池中的应用设计具有高质子传导性的稳定电解质材料仍然是一项具有挑战性的任务。一些由磷酸盐和磺酸盐配体组成的 MOF 可以在它们的孔隙空间中结合客体分子进行质子传导。这些研究的材料大多数在高的相对湿度下具有良好的导电性，而在低的相对湿度下导电性显著降低。Yang 等[168]构筑了一种具有丰富磺酸 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 位点的新 MOF，即 BUT-8(Cr)A，它显示出良好的化学稳定性和结构灵活性。该 MOF 不仅在 100% 相对湿度和  $80^\circ\text{C}$  下具有创纪录的  $1.27 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的高质子电导率，而且还可以在较大的相对湿度和温度范围内保持中等高的电导率。

开发成本低、供应充足的高效非贵金属电极反应催化剂对燃料电池的发展具有重要意义。Yang 等[169]首先将不含贵金属 MOF 催化剂，即  $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{dtoaCu}]$  (dtoa = 二硫代草酰胺)，用于乙醇的电氧化反应。尽管在测试条件下乙醇只是部分氧化为乙醛产物，但 MOF 在氧化电位和电流密度方面的性能与昂贵的铂基催化剂相当。

### 7.3.3. 超级电容器

已有多项研究表明 MOF 可用于水性电解质中的超级电容器[170]。事实上，MOF 衍生材料 (如功能化的氢氧化镍或氧化物) 才是工作电极上真正的活性材料，而不是原始的 MOF。迄今为止，由于 MOF 框架在强酸性和强碱性条件下总是很脆弱，只有少数 MOF 可以在传统的水性电解质 ( $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 中保持其完整性。因此，有机电解质更适合用于原始的基于 MOF 的超级电容器。

Sheberla 等[171]用 MOF  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  ( $\text{HITP} = 2,3,6,7,10,11$ -hexaiminotriphenylene) 为超级电容器中 MOF 的固有导电性铺平了道路，其体电导率大于  $5000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，远高于活性炭和石墨 ( $\approx 1000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ )。导电的  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  被用作活性材料来制造双电极对称器件。计算出的面积电容为  $18 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，优于除石墨烯以外的任何含碳材料。

### 7.3.4. 可充电电池

MOF 材料已应用于各种可充电电池，如锂电池、锌空电池和钠离子电池 (SIB) [172]。在这些新兴的电化学储能装置中，锂电池，包括锂离子电池 (LIB)、锂硫 (Li-S) 电池和锂氧 ( $\text{Li-O}_2$ ) 电池，由于其高能量密度而具有优势[173]。未来电动汽车需要更高的能量密度，因此需要进一步发展具有令人满意的电化学性能的先进阳极、阴极和电解质材料[146-148]。

原始 MOF 已被开发作为常用石墨阳极的替代品，因为它们在充电和放电过程中为  $\text{Li}^+$  的存储和转移提供了永

久的孔隙率和高表面积。Ogihara等[174]使用夹层金属-有机框架(iMOF)——2,6-Naph(COOLi)<sub>2</sub> (Naph = 萘)作为电极材料,其具有0.5~1.0 V的理想工作电位。这样的工作电位在高压双极LIB的其他负极材料中是无法获得的。这些结果表明iMOF在LIB中的实际应用有利于设计和制备安全性更高的高能量密度电池。

Li-S电池和Li-O<sub>2</sub>电池的理论能量密度比LIB高得多,尽管未来仍有许多关键问题有待解决,但其作为下一代电化学储能装置,具有很大的应用前景。

Li-S电池的缺点包括使用锂金属作为阳极,还原过程中产生可溶性多硫化物,以及必须添加导电添加剂。Zheng等[175]发现了一种新型Ni-MOF,即Ni<sub>6</sub>(BTB)<sub>4</sub>(BP)<sub>3</sub> (BTB = 苯-1,3,5-三苯甲酸;BP = 4,4'-联吡啶)——通过化学和物理相互作用可以显著地将形成的多硫化物固定在阴极材料中。在0.1C下循环100次后,其容量保持率达到89%,表明Ni-MOF/S复合材料具有非凡的循环性能。

为了提高Li-O<sub>2</sub>电池的性能,必须降低OER和ORR过电位并优化质量和电子的转移动力学。Wu等[176]表明,基于稳定的Mn-MOF-74的Li-O<sub>2</sub>电池在1个大气压的O<sub>2</sub>下实现了9420 mA·h·g<sup>-1</sup>的初级容量,高出不使用MOF的电池的四倍多。这些结果表明,带有OMS的MOF是Li-O<sub>2</sub>电池正极材料的可行选择。此外,MOF结构和功能的多样性使它们在制作电极材料方面更具优势(图7)。

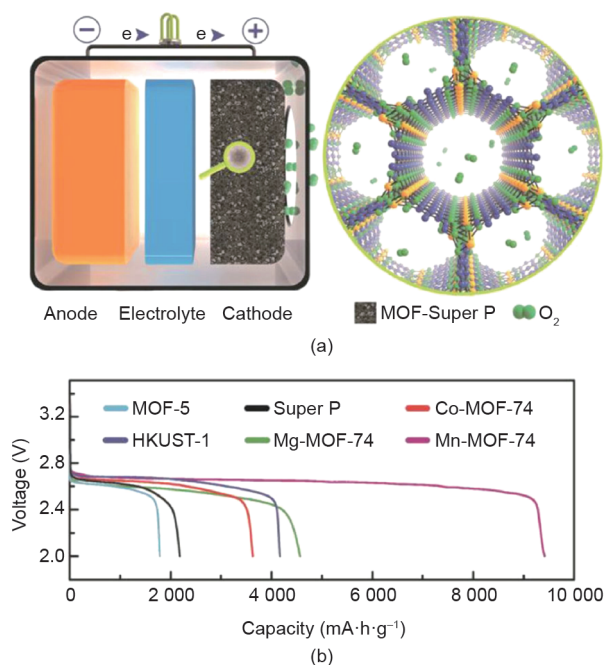


图7. (a)以MOF-Super P复合材料作为O<sub>2</sub>电极的Li-O<sub>2</sub>电池示意图。(b)在氧气气氛下,使用MOF-Super P复合材料或仅使用Super P的Li-O<sub>2</sub>电池放电曲线的比较。经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可,转载自参考文献[176],©2014。

如上所述,将MOF用于广泛的能源应用,为开发更多创新能源技术提供了途径,有望缓解社会各界对绿色能源日益增长的需求。各种MOF材料在光和电化学能量存储和转换方面表现出巨大的潜力,包括绿色燃料的储备和产生、能量收集和循环、复杂过程中的反应性促进等。尽管目前面临许多挑战,但我们有充分的理由相信,构筑具有新化学和多功能的MOF将产生众多基于MOF的材料,它们可用于更高效、耐用、经济和可持续的能源存储和转换应用。

## 8. 在精细化工催化中的应用

提高催化效率,降低成本和浪费,使用环保反应物是工业绿色催化化学的关键因素。MOF正在成为多功能催化剂,它集“均相催化剂”的优点和“多相催化剂”的优点于一体,充分利用活性位点和高反应活性,同时具有良好的可循环利用性。已报道了大量基于MOF材料的催化反应[2,43,177-178]研究。在本节中,我们将讨论由原始MOF催化的几类重要反应,其活性可能来自金属中心、有机配体、后合成修饰的附加官能团,或上述几个方面之间的协同效应。

### 8.1. CO<sub>2</sub>与环氧化物的环加成反应

CO<sub>2</sub>可用作生产环状碳酸酯的原料,环状碳酸酯是生产非质子溶剂和聚合物的前体,并用作LIB中的电解质。这种转化是通过环加成反应实现的,在路易斯酸催化剂和路易斯碱助催化剂的作用下,将CO<sub>2</sub>加入到环氧化物(主要是氧化St和氧化丙烯)中,形成环状碳酸酯。MOF中的OMS作为可用的路易斯酸位点来激活环氧化物;同时具有路易斯碱性位点或其他金属物种的功能性有机配体可以增强催化反应活性。环加成反应可以在极性溶剂如乙腈和氯苯存在下进行,也可以使用液体底物以无溶剂方式进行,这更有利于绿色催化过程[179-180]。

增加OMS密度可以提高MOF对CO<sub>2</sub>环加成的催化活性。具有高比表面积和大孔径的目标MOF材料可以提高反应物对OMS的可及性,促进底物和产物的有效扩散,从而有助于增强催化性能。在其结构中具有催化活性OMS的MOF的例子包括HKUST-1、M-MOF-74、Fe-MIL-101、MOF-505、Hf-NU-1000和Ni-TCPE [TCPE = 1,1,2,2-四(4-羧基苯基)乙烯],这些MOF都在CO<sub>2</sub>与环氧化物环加成方面表现出高效率[179]。

在开发MOF催化剂的过程中,路易斯碱性位点的功能化配体可以避免使用助催化剂。为了实现这一目标,为

CO<sub>2</sub>环加成反应构筑了几个同时具有OMS和路易斯碱性有机配体的MOF。例如，-NH<sub>2</sub>官能化的MIL-68(In)、UiO-66和UMCM-1，与未官能化的原始MOF相比，在碳酸盐合成中表现出明显的催化效率的提高。在这些-NH<sub>2</sub>官能化MOF中，UMCM-1-NH<sub>2</sub>由于其独特的双多孔结构而优于大多数其他MOF[181]。

MOF中的缺陷可能由晶体缺陷（如缺少金属或配体）引起，会对活性位点的催化反应产生影响，正如我们在MOF-5、ZIF-8和ZIF-68中发现的那样[179]。

## 8.2. 氧化

在典型的氧化反应中，由于产生的废物对环境有毒害，将化学计量氧化剂减少到催化量至关重要。虽然过氧化氢和分子氧由于其绿色性质和高氧含量而几乎是完美的氧化剂，但这些试剂缺乏选择性，而这可以在智能MOF催化剂的帮助下实现。为简洁起见，我们在此重点关注MOF在催化氧化中用作“绿色”氧化剂的研究。

### 8.2.1. 烷烃和烯烃的氧化

烷基芳烃和苯类化合物的有氧氧化在化学工程工业中具有重要作用，通常在强酸介质中由金属羧酸盐促进。鉴于大多数MOF是由金属节点和羧酸配体组成的多孔网络，尽管强酸性环境对MOF的稳定性造成了明显限制，但期望这种反应具有良好的活性是合理的。1,2,3,4-四氢萘（四氢化萘）的有氧氧化是用MOF MIL-101(Cr)、Cu(2-pymo) (2-pymo = 2-hydroxypyrimidinolate) 和 Co(PhIM)<sub>2</sub> (PhIM = 苯基咪唑酯) 作为非均相催化剂完成的，它们显示出中高的转化率和选择性[182]。

Dhakshinamoorthy等[183]证明MIL-53(Fe) (Fe-BTC; BTC=1,3,5-苯三羧酸盐) 可以有效地促进环辛烷在液相中有氧氧化生成醇/酮混合物。在使用这种MIL-53(Fe)催化剂的几种情况下，可以在28%的转化率下实现超过90%的选择性。该系统进一步扩展到其他碳氢化合物，如乙苯和四氢化萘，并显示出高选择性 (> 85%)。考虑到该方法中使用的可持续氧化剂和简易条件，这些结果揭示了一种用于烃原料氧化的新型催化剂的生成，并预示了其很可能在工业中被良好应用。

C=C键的氧化涉及各种重要的反应，这些反应可以产生大量相应的衍生物。环氧化是这些反应之一。Farha等[184]研究了一系列Zn(卟啉)-MOF，其中直接结合了多种金属卟啉（特别是Zn<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和Mn<sup>3+</sup>复合物）。这些MOF具有稳定的框架、大孔和易于接触的活性位点。一种含Mn的MOF被证明可以高效催化St的环氧

化和Cy的羟基化。

Stubbs等[185]通过用Mn<sup>2+</sup>部分取代Zn<sup>2+</sup>开发了一种基于MOF-5的催化剂。在t-BuSO<sub>2</sub>PhIO (PhIO = iodosylbenzo) 存在下，它会产生一种高自旋Mn(IV)-oxo物种，其催化烯烃环氧化形成环氧化物，选择性大于99%。

### 8.2.2. 醇类氧化

由于醛基的化学反应活性使醛成为许多合成路线中合适的原始材料，因此伯醇选择性氧化为醛在有机合成中至关重要。[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>已被合成并用于肉桂醇的选择性有氧氧化，对目标肉桂醛产物的选择性高达74%。该报道表明，Pd(2-pymo)<sub>2</sub>催化剂也可用于Suzuki交叉偶联以及烯烃的择形氢化[186]。

Guo等[187]最近报道了一系列混合金属MOF的构筑，即CuPd-HKUST-1系列。使用掺杂的Pd<sup>2+</sup>-OMS作为分散的单活性催化剂，这些MOF对苯甲醇有氧氧化成苯甲醛表现出很强的催化活性和选择性（22 h后转化率高达93%，选择性高达89%）。

### 8.2.3. 硫化物的氧化

硫化物是各种天然产物的重要中间体，它们部分氧化为亚砷是医药和工业过程中的关键转化。Perles等[188]合成了三种稀土金属MOF——[Sc<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2.5</sub>(OH)]、[Y<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O和[La<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O——它们在两种硫化物甲基苯基硫化物和(2-乙基丁基)苯基硫化物的氧化中被检测为氧化还原催化剂。结果表明，通过合理的条件控制，这些催化剂在温和条件下将硫醚选择性氧化为亚砷，具有极高的效率和较高的化学选择性（转化率分别为> 70%和> 90%）。

## 8.3. 氢化

### 8.3.1. 减少硝基芳烃

芳香族硝基化合物的多相催化加氢一直是生产相应苯胺的首选方法。传统上选择负载在活性炭上的贵金属作为该反应的催化剂，它们具有明显的缺点，如底物的官能团不相容。Gomez-Lor等[189]使用MOF In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>[O<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>]<sub>1.5</sub>作为催化剂还原硝基芳烃（硝基苯和2-甲基-1-硝基萘），发现它在温和条件下表现出完全转化（TOF分别为489 min<sup>-1</sup>和385 min<sup>-1</sup>）。值得注意的是，这种基于In<sup>3+</sup>的网络在金属/底物比低至0.1%时表现出高效率，这表明该MOF是一种很好的非贵金属催化剂候选材料。

### 8.3.2. 烯烃加氢

尽管许多工业加氢工艺仍然依赖于昂贵且有毒的贵金属

属催化剂，但人们已经进行了大量尝试以推进多孔材料负载的Fe基和Co基多相加氢催化剂，这些催化剂以更低的价格提供更好的性能。特别是，MOF为设计用于这些氢化的单中心固体催化剂提供了一个通用平台。Manna等[190]报道了一种具有UiO拓扑结构的稳定Zr-MOF，即Sal-MOF。Fe和Co官能化的MOF（sal-M-MOF，M=Fe，Co）通过后合成处理获得，结果表明，它们是在催化烯烃加氢方面具有高活性的多相催化剂，并显示出优异的催化性能（TON高达145 000）和良好的再生性（> 15个循环）。

#### 8.4. 不对称有机催化

手性在生物过程和药物中的重要性促使人们对手性材料在对映选择性过程中的应用进行广泛探索。合理选择构筑单元可以产生具有活性OMS的手性或非手性MOF，通过尺寸/形状选择，这些MOF在非均相不对称催化方面表现出巨大潜力，如羰基的加成。

Horike等[191]构筑了一种新的MOF，即 $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2$ （ $H_3BTT = 1,3,5$ -benzenetristetrazol-5-yl），在其内孔表面上具有高密度的路易斯酸性 $Mn^{2+}$ 位点。这种微孔化合物可以催化芳香醛的氰基硅烷化和Mukaiyama醛醇反应，以尺寸筛分模式产生同手性产物。

最近，Tan等[192]采用后合成交换策略获得一系列具有UiO-68型结构的单M(salen)和混合M(salen)晶体。这些化合物对各种不对称反应表现出很高的催化活性，包括仲醇的氧化动力学拆分、醛的氰基硅烷化、二苯乙烯的氨解和环氧化物的开环，以及连续的不对称烯烃环氧化/环氧化物开环反应。这些MOF是有效的手性催化剂，具有良好的立体选择性和可回收性，因此在精细化学品的环保合成中具有吸引力。

#### 8.5. 聚合

自1933年被意外发现以来，聚乙烯已作为最常见的塑料之一进入日常生活。线性低密度聚乙烯（LLDPE）是聚乙烯家族的一员，由关键的共聚单体1-丁烯制成，共聚单体1-丁烯可以由高级烷烃裂解得到。相比之下，乙烯二聚（ED）会产生LLDPE生产所需的更高纯度的1-丁烯。因此，ED反应占工业中LLDPE生产的1-丁烯需求的一半，年产量高达 $7 \times 10^5$  t [193]。

Metzger等[194]通过对已知的MFU-4l进行后合成金属交换设计了MOF催化剂，即Ni-MFU-4l。他们借此开发了一种新的多相催化剂，用于由乙烯生产1-丁烯，TOF为 $4.15 \times 10^4$  h<sup>-1</sup>，选择性为96.2%。这些催化剂已被证明

在几乎所有方面都优于均相物质( $Tp^{Mes}$ )NiCl [ $Tp^{Mes} = HB(3\text{-mesitylpyrazolyl})_3$ ]，并具有出色的可再生性。因此，它们可能是ED工业实施的有效解决方案（图8）。

除了上述基于MOF的催化剂催化的重要和普遍的反应外，MOF还可以参与其他一系列反应，包括C-C偶联、Knoevenagel缩合、环氧化物的甲醇分解、酯交换、缩醛化、偶联反应或多组分偶联反应[43,195–196]。尽管已经证明了令人惊叹的反应过程，但基于原始MOF的催化剂仍处于实际应用的起步阶段。固有问题仍有待解决，如催化活性和底物选择性之间的权衡。同时，为了长期的经济效益和环境效益，应更加关注与高附加值产品相关的绿色反应。鉴于MOF结构可调节的显著优势，我们相信基于原始的MOF材料在工业催化领域具有广阔的前景。

## 9. 商业化

目前MOF已发展成为最具发展前景、可以在实际系统和过程中实施的材料。在学术界，MOF一般是在相对复杂的反应条件下以毫克级合成的。然而，在理想的规模上制造MOF的可行性，对于将这些新兴材料演变为惊天动地的技术至关重要，尤其是在实施的支出方面。巴斯夫是第一家对大规模生产MOF表现出兴趣的公司。巴斯夫的研究人员优化了溶剂热法合成AlFu的方法，将其转化为水热法，以吨为单位进行工业实现，该方法已被巴斯夫作为Basolite A520商业化。截至2019年，几种经典MOF可在网上以相对较小的量（1~500 g）购得，报价约为129 CNY·g<sup>-1</sup>或更高（表1）。这种情况不利于大多数工业应用，这表明尽管MOF具有功能优势，但研究人员在成本方面击败工业沸石和活性炭材料还有很长的路要走。

为了弥合学术研究和商业应用之间的巨大差距，迫切需要开发有效且通用的方法来大规模生产MOF。以明确的理论知识体系为指导，通过优化合成方法，包括合理筛选起始材料和改变合成条件，MOF生产成本可以大大降低。因此，有理由相信MOF的商业化在不久的将来可以实现，并将在生活和生产的各个方面造福于人类。

巴斯夫率先启动了基于MOF的天然气管道存储系统，该系统自2013年以来已在一组示范车辆中进行了测试。继巴斯夫对MOF产生兴趣后，Decco注册了一个基于MOF的水果和蔬菜采收新鲜度管理工具（TruPick），而NuMat开发了基于MOF的有害气体储存系统，该系统通常用于电子行业。这些开创性的项目激励研究人员专注于MOF支持的技术，并为它们的快速工业化投入越来越多的努力[200]。

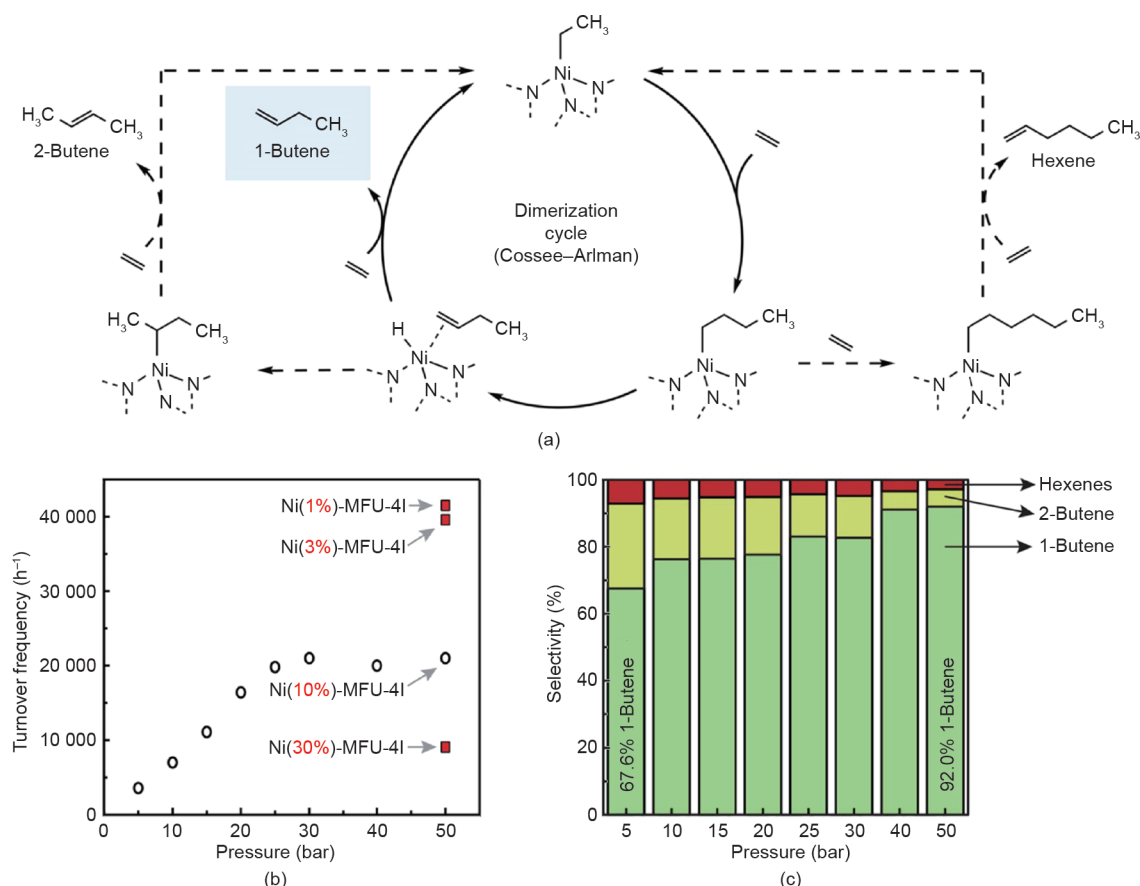


图8. (a) 机理, (b) 活性, (c) 乙烯与Ni-MFU-4l二聚的产物分布。经美国化学学会许可, 转载自参考文献[194], ©2016。

表1 2019年市售MOF示例

Commercial name	Trivial name(s)	Quoted price (CNY · g <sup>-1</sup> )	Supplier
Basolite A100	MIL-53(Al)	134	Sigma-Aldrich [197]
Basolite C300	HKUST-1, Cu-BTC, MOF-199	207	Sigma-Aldrich [197]
Basolite F300	MIL-100(Fe), Fe-BTC	145	Sigma-Aldrich [197]
Basolite Z1200	ZIF-8	129	Sigma-Aldrich [197]
Basolite Z377	MOF-177	164	Sigma-Aldrich [197]
—	UiO-66	878	Strem Chemical [198]
—	MOF-74(Mg)	540	J&K Scientific [199]

## 10. 展望

通过合理选择无机和有机成分可以对MOF的构筑提供广泛的合成范围, 并允许微调这些晶体框架的结构特性。MOF相对于传统材料的优势很大程度上依赖于它们由构筑单元组装而成的结构, 这些结构轮廓分明、高度多孔, 可以通过精细的设计对其进行精确的化学改性。在对MOF进行深入研究的前20年中, 全世界的研究人员收集了大量的学术知识, 并且都熟练掌握了计算和实验工具。

幸运的是, 正如本文清楚表明的那样, 对这些精细产品的研究已经逐渐从仅限于实验室规模的方法论研究发展

到材料、能源和环境研究。作为这种转变的一部分, 感兴趣的先驱者已经开始生产实际使用的商业产品。稳定性和性价比是MOF在绿色化工界应用的两个主要参数。未来的趋势将涉及使用简便、绿色和经济的方法制备坚固的MOF和基于MOF的器件, 并且使其能够大量满足工业要求。近年来, 许多新型功能性MOF不断发展, 并将很快投入实际应用, 我们乐观地认为MOF能够在不久的将来与现在常用的工业材料竞争, 从而缓解全球对能源和环境的压力, 并确立其对于现代社会的必要性地位。MOF多样化的应用几乎涵盖了生产和日常生活的方方面面, 说明人们对MOF发展的兴趣不断提升, 因而MOF发展的机遇巨大[46]。

## 致谢

感谢国家自然科学基金项目(51621003,21771012,22038001)和北京市教委科技项目(KZ201810005004)的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Xiang-Jing Kong and Jian-Rong Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Boodhoo K, Harvey A. Process intensification for green chemistry: engineering solutions for sustainable chemical processing. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd.; 2013.
- [2] Ajoyan Z, Marino P, Howarth AJ. Green applications of metal-organic frameworks. *Cryst Eng Comm* 2018;20(39):5899–912.
- [3] Kaskel S, editor. The chemistry of metal-organic frameworks. Weinheim: Wiley-VCH; 2016.
- [4] Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 2013;341(6149):1230444.
- [5] Howarth AJ, Peters AW, Vermeulen NA, Wang TC, Hupp JT, Farha OK. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal-organic frameworks. *Chem Mater* 2017;29(1):26–39.
- [6] Cui Y, Li B, He H, Zhou W, Chen B, Qian G. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Acc Chem Res* 2016;49(3):483–93.
- [7] Lu W, Wei Z, Gu ZY, Liu TF, Park J, Park J, et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):5561–93.
- [8] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev* 2012;112(2):933–69.
- [9] Foo ML, Matsuda R, Kitagawa S. Functional hybrid porous coordination polymers. *Chem Mater* 2014;26(1):310–22.
- [10] Li M, Li D, O'Keeffe M, Yaghi OM. Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. *Chem Rev* 2014;114(2):1343–70.
- [11] Lin ZJ, Lü J, Hong M, Cao R. Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):5867–95.
- [12] Slater AG, Cooper AI. Function-led design of new porous materials. *Science* 2015;348(6238):aaa8075.
- [13] Bai Y, Dou Y, Xie LH, Rutledge W, Li JR, Zhou HC. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chem Soc Rev* 2016;45(8):2327–67.
- [14] Yang Q, Xu Q, Jiang HL. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis. *Chem Soc Rev* 2017;46(15):4774–808.
- [15] Li S, Huo F. Metal-organic framework composites: from fundamentals to applications. *Nanoscale* 2015;7(17):7482–501.
- [16] Wang C, An B, Lin W. Metal-organic frameworks in solid-gas phase catalysis. *ACS Catal* 2019;9(1):130–46.
- [17] Jiang J, Zhao Y, Yaghi OM. Covalent chemistry beyond molecules. *J Am Chem Soc* 2016;138(10):3255–65.
- [18] Julien PA, Mottillo C, Friščić T. Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chem* 2017;19(12):2729–47.
- [19] Shearer GC, Chavan S, Bordiga S, Svelle S, Olsbye U, Lillerud KP. Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis. *Chem Mater* 2016;28(11):3749–61.
- [20] Chung YG, Camp J, Haranczyk M, Sikora BJ, Bury W, Krungleviciute V, et al. Computation-ready, experimental metal-organic frameworks: a tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals. *Chem Mater* 2014;26(21):6185–92.
- [21] Wilmer CE, Leaf M, Lee CY, Farha OK, Hauser BG, Hupp JT, et al. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nat Chem* 2012;4(2):83–9.
- [22] Wu X, Bao Z, Yuan B, Wang J, Sun Y, Luo H, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;180:114–22.
- [23] Vaitis C, Sourkouni G, Argirusis C. Metal organic frameworks (MOFs) and ultrasound: a review. *Ultrason Sonochem* 2019;52:106–19.
- [24] Friščić T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. *J Mater Chem* 2010;20(36):7599–605.
- [25] Al-Kutubi H, Gascon J, Sudhölter EJR, Rassaei L. Electrosynthesis of metal-organic frameworks: challenges and opportunities. *Chem Electro Chem* 2015;2(4):462–74.
- [26] Islamoglu T, Goswami S, Li Z, Howarth AJ, Farha OK, Hupp JT. Postsynthetic tuning of metal-organic frameworks for targeted applications. *Acc Chem Res* 2017;50(4):805–13.
- [27] Brozek CK, Dincă M. Cation exchange at the secondary building units of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):5456–67.
- [28] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surlé S, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* 2005;309(5743):2040–2.
- [29] Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(27):10186–91.
- [30] Nelson AP, Farha OK, Mulfort KL, Hupp JT. Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials. *J Am Chem Soc* 2009;131(2):458–60.
- [31] Friščić T, Julien PA, Mottillo C. Green technologies for the environment. *ACS Symp Ser* 2014;(1186):161–83.
- [32] Chen J, Shen K, Li Y. Greening the processes of metal-organic framework synthesis and their use in sustainable catalysis. *Chem Sus Chem* 2017;10(16):3165–87.
- [33] Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. *Green Chem* 2015;17(3):1500–9.
- [34] Díaz-García M, Mayoral Á, Díaz I, Sánchez-Sánchez M. Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature. *Cryst Growth Des* 2014;14(5):2479–87.
- [35] Cliffe MJ, Mottillo C, Stein RS, Bučar DK, Friščić T. Accelerated aging: a low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal-organic materials. *Chem Sci (Camb)* 2012;3(8):2495–500.
- [36] Huo J, Brightwell M, El Hankari S, Garai A, Bradshaw D. A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield. *J Mater Chem A* 2013;1(48):15220–3.
- [37] Bayliss PA, Ibarra IA, Pérez E, Yang S, Tang CC, Poliakov M, et al. Synthesis of metal-organic frameworks by continuous flow. *Green Chem* 2014;16(8):3796–802.
- [38] Hu Z, Peng Y, Kang Z, Qian Y, Zhao D. A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs. *Inorg Chem* 2015;54(10):4862–8.
- [39] Zhang J, White GB, Ryan MD, Hunt AJ, Katz MJ. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a green alternative to *N,N*-dimethylformamide (DMF) in MOF synthesis. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4(12):7186–92.
- [40] Kim SH, Yang ST, Kim J, Ahn WS. Sonochemical synthesis of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> in a deep eutectic mixture of choline chloride/dimethylurea. *Bull Korean Chem Soc* 2011;32(8):2783–6.
- [41] Parnham ER, Morris RE. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. *Acc Chem Res* 2007;40(10):1005–13.
- [42] Dreischarf AC, Lammert M, Stock N, Reinsch H. Green synthesis of Zr-CAU-28: structure and properties of the first Zr-MOF based on 2,5-furandicarboxylic acid. *Inorg Chem* 2017;56(4):2270–7.
- [43] Czaja AU, Trukhan N, Müller U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2009;38(5):1284–93.
- [44] Ren J, Dyosiba X, Musyoka NM, Langmi HW, Mathe M, Liao S. Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coord Chem Rev* 2017;352:187–219.
- [45] Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton AW, Imaz I, Maspocho D, Hill MR. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem Soc Rev* 2017;46



- (11):3453–80.
- [46] Silva P, Vilela SMF, Tomé JPC, Almeida Paz FA. Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chem Soc Rev* 2015;44(19):6774–803.
- [47] Howarth AJ, Liu Y, Li P, Li Z, Wang TC, Hupp JT, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nat Rev Mater* 2016;1(3):15018.
- [48] Burtch NC, Heinen J, Bennett TD, Dubbeldam D, Allendorf MD. Mechanical properties in metal-organic frameworks: emerging opportunities and challenges for device functionality and technological applications. *Adv Mater* 2018;30(37):e1704124.
- [49] Serre C, Mellot-Draznieks C, Surlé S, Audebrand N, Filinchuk Y, Férey G. Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. *Science* 2007;315(5820):1828–31.
- [50] Devic T, Serre C. High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):6097–115.
- [51] James SL, Adams CJ, Bolm C, Braga D, Collier P, Friščić T, et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem Soc Rev* 2012;41(1):413–47.
- [52] Burtch NC, Jasuja H, Walton KS. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. *Chem Rev* 2014;114(20):10575–612.
- [53] Wang C, Liu X, Keser Demir N, Chen JP, Li K. Applications of water stable metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2016;45(18):5107–34.
- [54] Yuan S, Feng L, Wang K, Peng J, Bosch M, Lollar C, et al. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Adv Mater* 2018;30(37):e1704303.
- [55] Speight JG. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill; 2005.
- [56] Lv XL, Wang K, Wang B, Su J, Zou X, Xie Y, et al. A base-resistant metalloporphyrin metal-organic framework for C-H bond halogenation. *J Am Chem Soc* 2017;139(1):211–7.
- [57] Horcajada P, Gref R, Baati T, Allan PK, Maurin G, Couvreur P, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chem Rev* 2012;112(2):1232–68.
- [58] Valizadeh B, Nguyen TN, Stylianou KC. Shape engineering of metal-organic frameworks. *Polyhedron* 2018;145:1–15.
- [59] Ren J, Musyoka NM, Langmi HW, Swartbooi A, North BC, Mathe M. A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(13):4617–22.
- [60] Moreira MA, Santos JC, Ferreira AF, Loureiro JM, Ragon F, Horcajada P, et al. Reverse shape selectivity in the liquid-phase adsorption of xylene isomers in zirconium terephthalate MOF UiO-66. *Langmuir* 2012;28(13):5715–23.
- [61] Wu Y, Li F, Liu H, Zhu W, Teng M, Jiang Y, et al. Electrospun fibrous mats as skeletons to produce free-standing MOF membranes. *J Mater Chem* 2012;22(33):16971–8.
- [62] Chen Y, Huang X, Zhang S, Li S, Cao S, Pei X, et al. Shaping of metal-organic frameworks: from fluid to shaped bodies and robust foams. *J Am Chem Soc* 2016;138(34):10810–3.
- [63] Bueken B, van Velthoven N, Willhammar T, Stassin T, Stassen I, Keen DA, et al. Gel-based morphological design of zirconium metal-organic frameworks. *Chem Sci (Camb)* 2017;8(5):3939–48.
- [64] Garai B, Mallick A, Banerjee R. Photochromic metal-organic frameworks for inkless and erasable printing. *Chem Sci (Camb)* 2016;7(3):2195–200.
- [65] Küsgens P, Zgaverdea A, Fritz HG, Siegle S, Kaskel S. Metal-organic frameworks in monolithic structures. *J Am Ceram Soc* 2010;93(9):2476–9.
- [66] Carné-Sánchez A, Imaz I, Cano-Sarabia M, Maspocho D. A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal-organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. *Nat Chem* 2013;5(3):203–11.
- [67] Crawford D, Casaban J, Haydon R, Giri N, McNally T, James SL. Synthesis by extrusion: continuous, large-scale preparation of MOFs using little or no solvent. *Chem Sci (Camb)* 2015;6(3):1645–9.
- [68] Kim PJ, You YW, Park H, Chang JS, Bae YS, Lee CH, et al. Separation of SF<sub>6</sub> from SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> mixture using metal-organic framework MIL-100(Fe) granule. *Chem Eng J* 2015;262:683–90.
- [69] Lin KYA, Chang HA. A zeolitic imidazole framework (ZIF)-sponge composite prepared via a surfactant-assisted dip-coating method. *J Mater Chem A* 2015;3(40):20060–4.
- [70] Garai A, Shepherd W, Huo J, Bradshaw D. Biomineral-inspired growth of metal-organic frameworks in gelatin hydrogel matrices. *J Mater Chem B* 2013;1(30):3678–84.
- [71] Allendorf MD, Hulvey Z, Gennett T, Ahmed A, Autrey T, Camp J, et al. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage. *Energy Environ Sci* 2018;11(10):2784–812.
- [72] He Y, Chen F, Li B, Qian G, Zhou W, Chen B. Porous metal-organic frameworks for fuel storage. *Coord Chem Rev* 2018;373:167–98.
- [73] Wang B, Xie LH, Wang X, Liu XM, Li J, Li JR. Applications of metal-organic frameworks for green energy and environment: new advances in adsorptive gas separation, storage and removal. *Green Energy Environ* 2018;3(3):191–228.
- [74] Kapelewski MT, Runcevski T, Tarver JD, Jiang HZH, Hurst KE, Parilla PA, et al. Record high hydrogen storage capacity in the metal-organic framework Ni<sub>2</sub>(mdobdc) at near-ambient temperatures. *Chem Mater* 2018;30(22):8179–89.
- [75] Schoedel A, Ji Z, Yaghi OM. The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle. *Nat Energy* 2016;1(4):16034.
- [76] Yan Y, Kolokolov DI, da Silva I, Stepanov AG, Blake AJ, Dailly A, et al. Porous metal-organic polyhedral frameworks with optimal molecular dynamics and pore geometry for methane storage. *J Am Chem Soc* 2017;139(38):13349–60.
- [77] Matsuda R, Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, Belosludov RV, Kobayashi TC, et al. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material. *Nature* 2005;436(7048):238–41.
- [78] Bobbitt NS, Mendonca ML, Howarth AJ, Islamoglu T, Hupp JT, Farha OK, et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. *Chem Soc Rev* 2017;46(11):3357–85.
- [79] Woellner M, Hausdorf S, Klein N, Mueller P, Smith MW, Kaskel S. Adsorption and detection of hazardous trace gases by metal-organic frameworks. *Adv Mater* 2018;30(37):e1704679.
- [80] Gao Q, Xu J, Bu XH. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coord Chem Rev* 2019;378:17–31.
- [81] Ahmed I, Jung SH. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *J Hazard Mater* 2016;301:259–76.
- [82] Bhatt PM, Belmabkhout Y, Assen AH, Weseliński LJ, Jiang H, Cadiou A, et al. Isoreticular rare earth fcu-MOFs for the selective removal of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub> containing gases. *Chem Eng J* 2017;324:392–6.
- [83] Tan K, Zuluaga S, Wang H, Canepa P, Soliman K, Cure J, et al. Interaction of acid gases SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with coordinatively unsaturated metal organic frameworks: MMOF-74 (M = Zn, Mg, Ni, Co). *Chem Mater* 2017;29(10):4227–35.
- [84] Yang J, Du B, Liu J, Krishna R, Zhang F, Zhou W, et al. MIL-100Cr with open Cr sites for a record N<sub>2</sub>O capture. *Chem Commun (Camb)* 2018;54(100):14061–4.
- [85] Xie LH, Liu XM, He T, Li JR. Metal-organic frameworks for the capture of trace aromatic volatile organic compounds. *Chem* 2018;4(8):1911–27.
- [86] Zhang Y, Yuan S, Feng X, Li H, Zhou J, Wang B. Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control. *J Am Chem Soc* 2016;138(18):5785–8.
- [87] Wang CC, Li JR, Lv XL, Zhang YQ, Guo GS. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy Environ Sci* 2014;7(9):2831–67.
- [88] Li ZQ, Yang JC, Sui KW, Yin N. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal. *Mater Lett* 2015;160:412–4.
- [89] Wang Y, Ye G, Chen H, Hu X, Niu Z, Ma S. Functionalized metal-organic framework as a new platform for efficient and selective removal of cadmium(II) from aqueous solution. *J Mater Chem A* 2015;3(29):15292–8.
- [90] He J, Yee KK, Xu Z, Zeller M, Hunter AD, Chui SSY, et al. Thioether side chains improve the stability, fluorescence, and metal uptake of a metal-organic framework. *Chem Mater* 2011;23(11):2940–7.
- [91] Liang L, Chen Q, Jiang F, Yuan D, Qian J, Lv G, et al. *In situ* large-scale construction of sulfur-functionalized metal-organic framework and its efficient removal of Hg(II) from water. *J Mater Chem A* 2016;4(40):15370–4.
- [92] Luo MB, Xiong YY, Wu HQ, Feng XF, Li JQ, Luo F. The MOF<sup>+</sup> technique: a significant synergic effect enables high performance chromate removal. *2017*;56(51):16376–9.
- [93] Karmakar S, Dechnik J, Janiak C, De S. Aluminium fumarate metal-organic framework: a super adsorbent for fluoride from water. *J Hazard Mater* 2016;303:10–20.
- [94] Zheng T, Yang Z, Gui D, Liu Z, Wang X, Dai X, et al. Overcoming the crystallization and designability issues in the ultrastable zirconium phosphonate framework system. *Nat Commun* 2017;8(1):15369.
- [95] Haque E, Jun JW, Jung SH. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *J Hazard Mater* 2011;185(1):507–11.
- [96] Wang B, Lv XL, Feng D, Xie LH, Zhang J, Li M, et al. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for the detection and removal of antibiotics and organic explosives in water. *J Am Chem Soc* 2016;138(19):6204–16.
- [97] van de Voorde B, Damasceno Borges D, Vermoortele F, Wouters R, Bozbiyik B, Denayer J, et al. Isolation of renewable phenolics by adsorption on

- ultrastable hydrophobic MIL-140 metal-organic frameworks. *Chem Sus Chem* 2015;8(18):3159–66.
- [98] Yoon JW, Seo YK, Hwang YK, Chang JS, Leclerc H, Wuttke S, et al. Controlled reducibility of a metal-organic framework with coordinatively unsaturated sites for preferential gas sorption. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010; 49(34):5949–52.
- [99] Ahmed I, Hasan Z, Khan NA, Jung SH. Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): effect of acidity and basicity of MOFs. *Appl Catal B* 2013;129:123–9.
- [100] van de Voorde B, Boulhout M, Vermoortele F, Horcajada P, Cunha D, Lee JS, et al. N/S-heterocyclic contaminant removal from fuels by the mesoporous metal-organic framework MIL-100: the role of the metal ion. *J Am Chem Soc* 2013; 135(26):9849–56.
- [101] Kalmutzki MJ, Diercks CS, Yaghi OM. Metal-organic frameworks for water harvesting from desert air. *Adv Mater* 2018;30(37):e1704304.
- [102] Kim H, Yang S, Rao SR, Narayanan S, Kapustin EA, Furukawa H, et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. *Science* 2017;356(6336):430–4.
- [103] Fathieh F, Kalmutzki MJ, Kapustin EA, Waller PJ, Yang J, Yaghi OM. Practical water production from desert air. *Sci Adv* 2018;4(6):eaat3198.
- [104] Wang S, Lee JS, Wahiduzzaman M, Park J, Muschi M, Martineau-Corcoss C, et al. A robust large-pore zirconium carboxylate metal-organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration. *Nat Energy* 2018; 3(11): 985–93.
- [105] Seo YK, Yoon JW, Lee JS, Hwang YK, Jun CH, Chang JS, et al. Energy-efficient dehumidification over hierarchically porous metal-organic frameworks as advanced water adsorbents. *Adv Mater* 2012;24(6):806–10.
- [106] Abtab SMT, Alezi D, Bhatt PM, Shkurenko A, Belmabkhout Y, Aggarwal H, et al. Reticular chemistry in action: a hydrolytically stable MOF capturing twice its weight in adsorbed water. *Chem* 2018;4(1):94–105.
- [107] Li JR, Sculley J, Zhou HC. Metal-organic frameworks for separations. *Chem Rev* 2012;112(2):869–932.
- [108] Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal-organic frameworks for separation. *Adv Mater* 2018;30(37):e1705189.
- [109] Trickett CA, Helal A, Al-Maythaly BA, Yamani ZH, Cordova KE, Yaghi OM. The chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture, regeneration and conversion. *Nat Rev Mater* 2017;2(8):17045.
- [110] Yu J, Xie LH, Li JR, Ma Y, Seminario JM, Balbuena PB. CO<sub>2</sub> capture and separations using MOFs: computational and experimental studies. *Chem Rev* 2017;117(14):9674–754.
- [111] Reed DA, Keitz BK, Oktawiec J, Mason JA, Runčevski T, Xiao DJ, et al. A spin transition mechanism for cooperative adsorption in metal-organic frameworks. *Nature* 2017;550(7674):96–100.
- [112] Bloch ED, Murray LJ, Queen WL, Chavan S, Maximoff SN, Bigi JP, et al. Selective binding of O<sub>2</sub> over N<sub>2</sub> in a redox-active metal-organic framework with open iron(II) coordination sites. *J Am Chem Soc* 2011;133(37):14814–22.
- [113] Bao Z, Wang J, Zhang Z, Xing H, Yang Q, Yang Y, et al. Molecular sieving of ethane from ethylene through the molecular cross-section size differentiation in gallate-based metal-organic frameworks. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018; 57(49):16020–5.
- [114] Li L, Lin RB, Krishna R, Li H, Xiang S, Wu H, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science* 2018; 362(6413):443–6.
- [115] Qazvini OT, Babarao R, Shi ZL, Zhang YB, Telfer SG. A robust ethane-trapping metal-organic framework with a high capacity for ethylene purification. *J Am Chem Soc* 2019;141(12):5014–20.
- [116] Cadiou A, Adil K, Bhatt PM, Belmabkhout Y, Eddaoudi M. A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane. *Science* 2016; 353(6295):137–40.
- [117] Cui X, Chen K, Xing H, Yang Q, Krishna R, Bao Z, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science* 2016;353(6295):141–4.
- [118] Li L, Wen HM, He C, Lin RB, Krishna R, Wu H, et al. A metal-organic framework with suitable pore size and specific functional sites for the removal of trace propyne from propylene. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018; 57(46): 15183–8.
- [119] Peng YL, Pham T, Li P, Wang T, Chen Y, Chen KJ, et al. Robust ultramicroporous metal-organic frameworks with benchmark affinity for acetylene. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(34):10971–5.
- [120] Liao PQ, Huang NY, Zhang WX, Zhang JP, Chen XM. Controlling guest conformation for efficient purification of butadiene. *Science* 2017;356(6343): 1193–6.
- [121] Cao D, Huang H, Lan Y, Chen X, Yang Q, Liu D, et al. Ultrahigh effective H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> separation in an ultramicroporous metal-organic framework material through quantum sieving. *J Mater Chem A* 2018;6(41):19954–9.
- [122] Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastré J. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *J Mater Chem* 2006; 16(7):626–36.
- [123] van de Voorde B, Bueken B, Denayer J, De Vos D. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. *Chem Soc Rev* 2014;43(16): 5766–88.
- [124] Mukherjee S, Desai AV, Ghosh SK. Potential of metal-organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures. *Coord Chem Rev* 2018;367:82–126.
- [125] Herm ZR, Wiers BM, Mason JA, van Baten JM, Hudson MR, Zajdel P, et al. Separation of hexane isomers in a metal-organic framework with triangular channels. *Science* 2013;340(6135):960–4.
- [126] Mukherjee S, Manna B, Desai AV, Yin Y, Krishna R, Babarao R, et al. Harnessing Lewis acidic open metal sites of metal-organic frameworks: the foremost route to achieve highly selective benzene sorption over cyclohexane. *Chem Commun (Camb)* 2016;52(53):8215–8.
- [127] Manna B, Mukherjee S, Desai AV, Sharma S, Krishna R, Ghosh SK. A  $\pi$ -electron deficient diaminotriazine functionalized MOF for selective sorption of benzene over cyclohexane. *Chem Commun (Camb)* 2015;51(84):15386–9.
- [128] Maes M, Vermoortele F, Alaerts L, Couck S, Kirschhock CEA, Denayer JF, et al. Separation of styrene and ethylbenzene on metal-organic frameworks: analogous structures with different adsorption mechanisms. *J Am Chem Soc* 2010;132(43):15277–85.
- [129] Remy T, Ma L, Maes M, De Vos DE, Baron GV, Denayer JFM. Vapor-phase adsorption and separation of ethylbenzene and styrene on the metal-organic frameworks MIL-47 and MIL-53(AI). *Ind Eng Chem Res* 2012; 51(45): 14824–33.
- [130] Krishna R. Screening metal-organic frameworks for mixture separations in fixed-bed adsorbents using a combined selectivity/capacity metric. *RSC Adv* 2017; 7(57):35724–37.
- [131] Zhang K, Nalaparaju A, Chen Y, Jiang J. Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: the significant role of functional groups. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(20):9643–55.
- [132] Mukherjee S, Kansara AM, Saha D, Gonnade R, Mullangi D, Manna B, et al. An ultrahydrophobic fluorinated metal-organic framework derived recyclable composite as a promising platform to tackle marine oil spills. *Chemistry* 2016; 22(31):10937–43.
- [133] Shah M, McCarthy MC, Sachdeva S, Lee AK, Jeong HK. Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: promises and challenges. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(5):2179–99.
- [134] Li X, Liu Y, Wang J, Gascon J, Li J, van der Bruggen B. Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation. *Chem Soc Rev* 2017;46(23):7124–44.
- [135] Liang B, He X, Hou J, Li L, Tang Z. Membrane separation in organic liquid: technologies, achievements, and opportunities. *Adv Mater* 2018; 31(45): 1806090.
- [136] Venna SR, Carreon MA. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J Am Chem Soc* 2010;132(1):76–8.
- [137] Pan Y, Lai Z. Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. *Chem Commun (Camb)* 2011;47(37):10275–7.
- [138] Demessence A, Boissière C, Grosso D, Horcajada P, Serre C, Férey G, et al. Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness. *J Mater Chem* 2010;20(36):7676–81.
- [139] Liu X, Wang C, Wang B, Li K. Novel organic-dehydration membranes prepared from zirconium metal-organic frameworks. *Adv Funct Mater* 2017; 27(3): 1604311.
- [140] Liu X, Demir NK, Wu Z, Li K. Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination. *J Am Chem Soc* 2015;137(22):6999–7002.
- [141] Kang Z, Xue M, Fan L, Ding J, Guo L, Gao L, et al. “Single nickel source” *in situ* fabrication of a stable homochiral MOF membrane with chiral resolution properties. *Chem Commun (Camb)* 2013;49(90):10569–71.
- [142] Lewis NS. Developing a scalable artificial photosynthesis technology through nanomaterials by design. *Nat Nanotechnol* 2016;11(12):1010–9.
- [143] Zhou J, Wang B. Emerging crystalline porous materials as a multifunctional platform for electrochemical energy storage. *Chem Soc Rev* 2017; 46(22): 6927–45.
- [144] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical

- supercapacitors. *Chem Soc Rev* 2012;41(2):797–828.
- [145] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2012;11(1):19–29.
- [146] Li SL, Xu Q. Metal-organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy Environ Sci* 2013;6(6):1656–83.
- [147] Liang Z, Qu C, Guo W, Zou R, Xu Q. Pristine metal-organic frameworks and their composites for energy storage and conversion. *Adv Mater* 2018;30(37):e1702891.
- [148] Wang H, Zhu QL, Zou R, Xu Q. Metal-organic frameworks for energy applications. *Chem* 2017;2(1):52–80.
- [149] Zhang T, Lin W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):5982–93.
- [150] Fang Y, Ma Y, Zheng M, Yang P, Asiri AM, Wang X. Metal-organic frameworks for solar energy conversion by photoredox catalysis. *Coord Chem Rev* 2018;373:83–115.
- [151] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Llabrés I, Xamena FX, Garcia H. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry* 2007;13(18):5106–12.
- [152] Llabrés I, Xamena FX, Corma A, Garcia H. Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors. *J Phys Chem C* 2007;111(1):80–5.
- [153] Zhang Y, Liu J, Wu G, Chen W. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale* 2012;4(17):5300–3.
- [154] Fateeva A, Chater PA, Ireland CP, Tahir AA, Khimyak YZ, Wiper PV, et al. A water-stable porphyrin-based metal-organic framework active for visible-light photocatalysis. *Angew Chem Int Ed Engl* 2012;51(30):7440–4.
- [155] Wang C, Xie Z, deKrafft KE, Lin W. Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. *J Am Chem Soc* 2011;133(34):13445–54.
- [156] Nepal B, Das S. Sustained water oxidation by a catalyst cage-isolated in a metal-organic framework. *Angew Chem Int Ed Engl* 2013;52(28):7224–7.
- [157] Zhang H, Wei J, Dong J, Liu G, Shi L, An P, et al. Efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by a single-atom implanted metal-organic framework. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(46):14310–4.
- [158] Chen EX, Qiu M, Zhang YF, Zhu YS, Liu LY, Sun YY, et al. Acid and base resistant zirconium polyphenolate-metalloporphyrin scaffolds for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction. *Adv Mater* 2018;30(2):1704388.
- [159] Keum Y, Park S, Chen YP, Park J. Titanium-carboxylate metal-organic framework based on an unprecedented Ti-oxo chain cluster. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(45):14852–6.
- [160] Liu J, Zhou W, Liu J, Howard I, Kilibarda G, Schlabach S, et al. Photoinduced charge-carrier generation in epitaxial MOF thin films: high efficiency as a result of an indirect electronic band gap? *Angew Chem Int Ed Engl* 2015;54(25):7441–5.
- [161] Aiyappa HB, Masa J, Andronescu C, Muhler M, Fischer RA, Schuhmann W. MOFs for electrocatalysis: from serendipity to design strategies. *Small* 2018;3(8):1800415.
- [162] Clough AJ, Yoo JW, Mecklenburg MH, Marinescu SC. Two-dimensional metal-organic surfaces for efficient hydrogen evolution from water. *J Am Chem Soc* 2015;137(1):118–21.
- [163] Lu XF, Liao PQ, Wang JW, Wu JX, Chen XW, He CT, et al. An alkaline-stable, metal hydroxide mimicking metal-organic framework for efficient electrocatalytic oxygen evolution. *J Am Chem Soc* 2016;138(27):8336–9.
- [164] Manna P, Debgupta J, Bose S, Das SK. A mononuclear Co(II) coordination complex locked in a confined space and acting as an electrochemical water-oxidation catalyst: a “ship-in-a-bottle” approach. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(7):2425–30.
- [165] Hinogami R, Yotsuhashi S, Deguchi M, Zenitani Y, Hashiba H, Yamada Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide using a copper rubeanate metal organic framework. *ECS Electrochem Lett* 2012;1(4):H17–9.
- [166] Hod I, Sampson MD, Deria P, Kubiak CP, Farha OK, Hupp JT. Fe-porphyrin-based metal-organic framework films as high-surface concentration, heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *ACS Catal* 2015;5(11):6302–9.
- [167] Kornienko N, Zhao Y, Kley CS, Zhu C, Kim D, Lin S, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *J Am Chem Soc* 2015;137(44):14129–35.
- [168] Yang F, Xu G, Dou Y, Wang B, Zhang H, Wu H, et al. A flexible metal-organic framework with a high density of sulfonic acid sites for proton conduction. *Nat Energy* 2017;2(11):877–83.
- [169] Yang L, Kinoshita S, Yamada T, Kanda S, Kitagawa H, Tokunaga M, et al. A metal-organic framework as an electrocatalyst for ethanol oxidation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010;49(31):5348–51.
- [170] Qu C, Jiao Y, Zhao B, Chen D, Zou R, Walton KS, et al. Nickel-based pillared MOFs for high-performance supercapacitors: design, synthesis and stability study. *Nano Energy* 2016;26:66–73.
- [171] Sheberla D, Bachman JC, Elias JS, Sun CJ, Shao-Horn Y, Dincă M. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat Mater* 2017;16(2):220–4.
- [172] Tang H, Zheng M, Hu Q, Chi Y, Xu B, Zhang S, et al. Derivatives of coordination compounds for rechargeable batteries. *J Mater Chem A* 2018;6(29):13999–4024.
- [173] Zhang XQ, Zhao CZ, Huang JQ, Zhang Q. Recent advances in energy chemical engineering of next-generation lithium batteries. *Engineering* 2018;4(6):831–47.
- [174] Ogihara N, Yasuda T, Kishida Y, Ohsuna T, Miyamoto K, Ohba N. Organic dicarboxylate negative electrode materials with remarkably small strain for high-voltage bipolar batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2014;53(43):11467–72.
- [175] Zheng J, Tian J, Wu D, Gu M, Xu W, Wang C, et al. Lewis acid-base interactions between polysulfides and metal organic framework in lithium sulfur batteries. *Nano Lett* 2014;14(5):2345–52.
- [176] Wu D, Guo Z, Yin X, Pang Q, Tu B, Zhang L, et al. Metal-organic frameworks as cathode materials for Li-O<sub>2</sub> batteries. *Adv Mater* 2014;26(20):3258–62.
- [177] Jiao L, Wang Y, Jiang HL, Xu Q. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications. *Adv Mater* 2018;30(37):e1703663.
- [178] Llabrés I, Xamena FX, Gascon J, editors. Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts. Cambridge: RSC Publishing; 2013.
- [179] Maina JW, Pozo-Gonzalo C, Kong L, Schütz J, Hill M, Dumée LF. Metal organic framework based catalysts for CO<sub>2</sub> conversion. *Mater Horiz* 2017;4(3):345–61.
- [180] Liang J, Huang YB, Cao R. Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates. *Coord Chem Rev* 2019;378:32–65.
- [181] Babu R, Kathalikkattil AC, Roshan R, Tharun J, Kim DW, Park DW. Dual-porous metal organic framework for room temperature CO<sub>2</sub> fixation via cyclic carbonate synthesis. *Green Chem* 2016;18(1):232–42.
- [182] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions. *Catal Sci Technol* 2011;1(6):856–67.
- [183] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Atmospheric-pressure, liquid-phase, selective aerobic oxidation of alkanes catalysed by metal-organic frameworks. *Chemistry* 2011;17(22):6256–62.
- [184] Farha OK, Shultz AM, Sarjeant AA, Nguyen ST, Hupp JT. Active-site-accessible, porphyrinic metal-organic framework materials. *J Am Chem Soc* 2011;133(15):5652–5.
- [185] Stubbs AW, Braglia L, Borfecchia E, Meyer RJ, Román-Leshkov Y, Lamberti C, et al. Selective catalytic olefin epoxidation with Mn<sup>II</sup>-exchanged MOF5. *ACS Catal* 2018;8(1):596–601.
- [186] Llabrés I, Xamena FX, Abad A, Corma A, Garcia H. MOFs as catalysts: activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. *J Catal* 2007;250(2):294–8.
- [187] Guo P, Froese C, Fu Q, Chen YT, Peng B, Kleist W, et al. CuPd mixed-metal HKUST-1 as a catalyst for aerobic alcohol oxidation. *J Phys Chem C* 2018;122(37):21433–40.
- [188] Perles J, Iglesias M, Ruiz-Valero C, Snejko N. Rare-earths as catalytic centres in organo-inorganic polymeric frameworks. *J Mater Chem* 2004;14(17):2683–9.
- [189] Gomez-Lor B, Gutiérrez-Puebla E, Iglesias M, Monge MA, Ruiz-Valero C, Snejko N. In<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(BDC)<sub>1.5</sub> (BDC = 1, 4-benzendicarboxylate): an In(III) supramolecular 3D framework with catalytic activity. *Inorg Chem* 2002;41(9):2429–32.
- [190] Manna K, Zhang T, Carboni M, Abney CW, Lin W. Salicylaldimine-based metal-organic framework enabling highly active olefin hydrogenation with iron and cobalt catalysts. *J Am Chem Soc* 2014;136(38):13182–5.
- [191] Horike S, Dincă M, Tamaki K, Long JR. Size-selective Lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn<sup>2+</sup> coordination sites. *J Am Chem Soc* 2008;130(18):5854–5.
- [192] Tan C, Han X, Li Z, Liu Y, Cui Y. Controlled exchange of achiral linkers with chiral linkers in Zr-based UiO-68 metal-organic framework. *J Am Chem Soc* 2018;140(47):16229–36.
- [193] Liu L, Harris TD. Metal-organic frameworks as potential catalysts for industrial 1-butene production. *ACS Cent Sci* 2016;2(3):125–7.
- [194] Metzger ED, Brozek CK, Comito RJ, Dincă M. Selective dimerization of ethylene to 1-butene with a porous catalyst. *ACS Cent Sci* 2016;2(3):148–53.
- [195] Huang YB, Liang J, Wang XS, Cao R. Multifunctional metal-organic

- framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. *Chem Soc Rev* 2017;46(1):126-57.
- [196] Xu W, Thapa KB, Ju Q, Fang Z, Huang W. Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev* 2018;373:199-232.
- [197] Material science products: MOFs [Internet]. Darmstadt: Merck KGaA; c2019 [cited 2019 May 7]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/china-mainland/zh/materials-science/material-science-products.html?TablePage=103996366>.
- [198] Product catalog: 40-1108 zirconium [Internet]. Newburyport: Strem Chemicals, Inc.; [cited 2019 May 7]. Available from: <https://www.strem.com/catalog/v/40-1108/85/zirconium>.
- [199] MOF-74 [Internet]. Beijing: J&K Scientific, Ltd.; [cited 2019 May 7]. Available form: <http://www.jkchemical.com/CH/products/R54XFF17.html>.
- [200] Frameworks for commercial success. *Nat Chem* 2016;8(11):987.