

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



综述

金属有机框架材料的制备及应用研究进展

张泽宇^{1,2}, 于德梅^{1*}, 何刚²

(1. 西安交通大学 化学学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安交通大学 前沿科学技术研究院, 陕西 西安 712046)

摘要: 金属有机框架 (MOFs) 材料因其比表面积大、孔隙率高、热稳定性优异等优点, 广泛应用于吸附分离、催化、储能等领域, 已成为新材料领域的研究热点。MOFs 材料的制备方法直接影响其形貌和性能, 探寻高效、环保、绿色的制备方法对 MOFs 材料的研究至关重要。该文介绍了 MOFs 材料的传统制备方法, 包括水热/溶剂热法、超声法、微波法、电化学法以及机械合成法等; 简述了以气相沉积法、界面合成法、微流控法等为代表的新的 MOFs 制备方法, 并归纳总结了不同制备方法的优缺点及适用范围; 重点综述了 MOFs 材料在吸附分离、储能、催化、生物医学等领域的应用研究进展; 最后, 对 MOFs 材料在快速、绿色、规模化制备、应用机理研究及复合材料的构筑等未来的发展方向进行了展望。

关键词: 金属有机框架; 制备方法; 吸附分离; 储能; 催化; 生物医学

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1670-14

Research progress on preparation and application of metal-organic frameworks

ZHANG Zeyu^{1,2}, YU Demei^{1*}, HE Gang²

(1. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; 2. Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 712046, Shaanxi, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have been widely used in adsorption separation, catalysis, and energy storage and other fields due to their large specific surface area, high porosity, and excellent thermal stability, and have become a hot topic in the research field of new materials. The morphology and properties of MOFs are directly influenced by their preparation method. Therefore, it is very important to search for efficient, environmental-friendly, and green preparation methods for MOFs materials. In this review, the traditional preparation methods of MOFs materials, such as hydrothermal/solvothermal method, ultrasonic method, microwave method, electrochemical method, and mechanical synthesis method were introduced, followed by brief description on novel preparation methods represented by vapor deposition method, interface synthesis method, and microfluidic method, with the advantages, disadvantages, and application scopes of different synthesis methods summarized. The application research progress of MOFs materials in adsorption separation, energy storage, catalysis, biomedicine and other fields was specifically reviewed. Finally, the research on rapid, green, and large-scale preparation and application mechanisms, as well as the construction of composite materials were discussed.

Key words: metal organic frameworks; preparation methods; adsorption separation; energy storage; catalysis; biomedicine

金属有机框架 (MOFs) 材料凭借其结构高度可调节性、高比表面积和丰富的表面化学功能等特性, 成为化学和材料领域的研究热点之一^[1-4]。MOFs 材料是由次级构筑单元 (SBU, 通常为

收稿日期: 2024-09-08; 定用日期: 2024-10-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240685

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51473133); 陕西省国际科技合作项目 (2015KW-016); 陕西省自然科学基金项目 (2022JQ-485)

作者简介: 张泽宇 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 462930802@qq.com。联系人: 于德梅 (1962—), 女, 教授, E-mail: dmyu@xjtu.edu.cn。

金属离子或金属簇)和桥连配体(通常为有机分子)通过配位键连接自组装形成的一类周期性排列的晶态多孔材料。其有机和无机单元之间形成的强键合以及精心设计的组分、拓扑结构和晶格参数,使其具有很高的热化学稳定性、大的比表面积和孔隙度等^[5]。根据 MOFs 材料的结构特点以及首次合成的科研机构不同,可将 MOFs 材料分为 IRMOF、ZIF、UiO 等。图 1 为几种主要的 MOFs 类型及典型结构。它们均由金属中心及有机非金属配体连接而成,但金属离子(离子簇)和有机配体的种类以及连接的方式和拓扑结构存在差异(表 1),因此,其性质也有很大的区别,这种区别也为 MOFs 材料带来了多样化的应用。

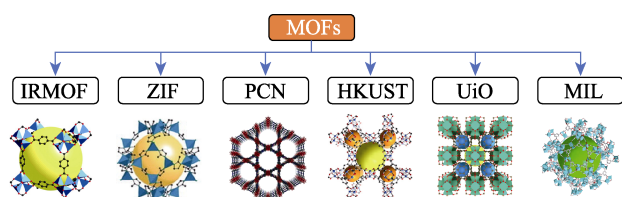


图 1 几种 MOFs 类型及典型结构^[3,6-10]

Fig. 1 Several types and typical structures of MOFs^[3,6-10]

表 1 不同 MOFs 类型常见的有机配体和金属离子

Table 1 Organic ligands and metal ions commonly used for different MOFs types

MOFs 类型	金属离子	配体(典型配体)	代表 MOFs
IRMOF	Zn ²⁺	芳香羧酸类(BDC)	IRMOF-1
ZIF	Zn ²⁺ 、Co ²⁺	咪唑类(2-MI)	ZIF-8
PCN	Zr ⁴⁺ 、Al ³⁺	多齿羧酸类(TCPP)	PCN-222
HKUST	Cu ²⁺	芳香羧酸类(BTC)	HKUST-1
UiO	Zr ⁴⁺	芳香羧酸类(BDC)	UiO-66
MIL	Fe ³⁺ 、Co ²⁺	芳香羧酸类(BDC)	MIL-101

作为一种新型的多孔材料,MOFs 材料的比表面积远远大于传统材料,具有更强的吸附和分离能力,在吸附分离、催化、储能等^[11-13]领域具有广泛的应用前景。随着 MOFs 材料应用的发展,单一 MOFs 材料的导电性、化学稳定性和机械性能较差

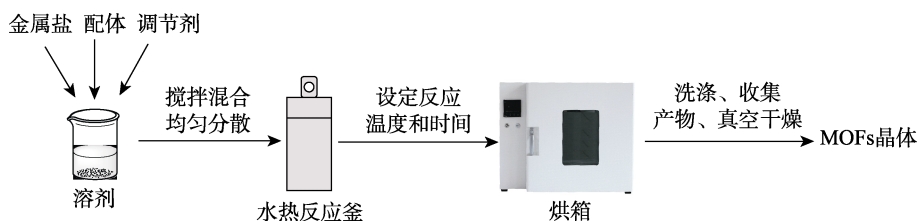


图 2 水热/溶剂热法制备 MOFs 的一般流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of general process of MOFs synthesis by hydrothermal/solvothermal method

水热/溶剂热法具有适用范围广、条件易于控制等优势,同时,得到的晶体一般具有较为规整的晶胞结构。然而,水热/溶剂热法通常需要较长的反应

等问题阻碍其进一步的应用^[14-15],需要更深入地解决这些问题。将 MOFs 材料与其他材料复合制备复合功能材料,逐渐成为 MOFs 材料未来的发展趋势^[16-18]。虽然 MOFs 材料已经得到了广泛的理论研究,但要实际工业化应用仍有许多问题需要解决,如绿色合成、规模化生产、提高 MOFs 导电性、稳定性等。本文将介绍 MOFs 材料的制备方法,综述其在吸附分离和储能等领域的最新应用研究进展。

1 MOFs 材料的制备方法

制备出具有特定结构及功能特性的 MOFs 材料,对其研究至关重要。制备方法是否绿色经济,也决定了材料能否规模化生产。合理的设计有助于制备出新型的 MOFs 材料。目前,可通过水热/溶剂热法、超声法、微波法、电化学法以及机械合成法等^[19-23]制备出结构和性能各异的 MOFs 材料。

1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是最早使用,也是目前应用最广泛的 MOFs 材料制备方法^[2]。水热法即以水为溶剂,在高于水的沸点温度下,借助体系自身产生的压力进行的均相或非均相化学反应,而溶剂热法是以溶剂代替水而发生上述化学反应。该反应在封闭容器中进行,如有聚四氟乙烯内衬的反应釜等。溶剂的选择范围非常广,常见的有水、乙醇、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈和丙酮等。制备 MOFs 材料的一般流程示意图如图 2 所示。首先,将配体、金属盐、溶剂按所需的比例加入到反应釜中分散均匀,然后将封闭的反应釜放入烘箱,设定好所需的反应时间和温度,反应在设定温度及自生压力下进行反应,即可得到 MOFs 晶体产物。LI 等^[2]利用溶剂热法,以对苯二甲酸和六水合硝酸锌为前体,制备了 IRMOF 系列的 MOF-5(即 IRMOF-1),其比表面积高达 2900 m²/g,是能够在没有客体分子(溶剂)存在的条件下保持框架结构稳定不坍塌的开放框架结构,并且可在高达 500 °C 的温度下保持稳定。

时间和较高的反应温度,且需要使用大量的有机溶剂,难以回收处理。针对水热/溶剂热法存在的问题, HU 等^[19]创新性地提出了调制水热合成(MHT)的

概念,即金属盐和配体在低温($\leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)和常压的水中反应,其中调节剂(通常是单齿配体,如乙酸)在调节反应动力学中起着至关重要的作用。水作为溶剂避免了传统溶剂热反应中大量有机溶剂的使用,加之相对温和的反应条件,使 MHT 相对绿色环保,并为大批量生产提供了可能。另外,还可利用调节剂控制反应动力学,从而调控 MOFs 产物的晶型、形貌和缺陷等。

1.2 超声法

超声法通常使用超声波(20~1000 kHz)来加速溶剂中金属中心和有机配体之间的反应^[24],具有反应动力学快、颗粒形态均匀等优点,在无机材料制备中得到了广泛的应用。超声法是将原料溶于溶剂中,然后在超声条件下进行反应,超声波能够产生高频率的机械振动,促进气泡的产生、生长和破裂,加速反应物在溶剂中的分散。超声波还可以在反应过程中产生局部的高温 and 高压区域,促进晶体生长,提高产物的纯度和晶体质量,缩短晶化时间,使材料成核均匀,形成较小尺寸的晶体^[25]。SARGAZI 等^[26]使用超声法快速制备了高质量的 Co-MOF 材料,其具有较大的比表面积(约 $3000\text{ m}^2/\text{g}$)、高的粗糙度和结晶度,并在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下没有相变。CHEN 等^[27]以 γ -环糊精(γ -CD)和氢氧化钾(KOH)为原料,通过超声辅助溶剂热法,简便、快速地制备了粒径为 $(14.24\pm 1.39)\text{ }\mu\text{m}$ 的单分散性和高产率($84.74\%\pm 2.30\%$)的均匀 γ -CD-MOFs。结果表明,在成核过程中,调整超声功率和时间,能有效地调节 γ -CD-MOF 的最终晶体尺寸分布和晶体颗粒的表面形态,并在 300 W 超声处理下仅需 10 min 即可完成反应。

超声法具有缩短反应时间、减小晶体尺寸和相选择的优势。需要注意的是,超声法使用的超声波强度和频率可能对产物的质量和性能产生影响。

1.3 微波法

微波法是一种新兴的快速制备 MOFs 材料的方法,该法利用微波辐射的高效能量传递特性,加速 MOFs 晶体结构的形成过程,从而实现材料的快速制备。具体来说,微波辐射与溶液中的电荷相互作用,使金属离子和有机配体之间形成化学键,从而形成 MOFs 材料。在实际操作中,通常将金属离子和有机配体混合在一起,并加入适量的溶剂,然后将混合物置于微波反应器中,在适当的温度和时间下进行反应^[28]。微波辐射可提高反应速率和效率,显著缩短反应时间,反应产率较高。微波法制备的 MOFs 材料具有与水热/溶剂热法相似的结构和形态。YANG 等^[29]使用微波辅助水热法,制备了 Cu 介导的双金属催化剂 MW-53(Fe,Cu)-4,并与传统水

热法所制备的催化剂性能进行对比,结果发现,微波法加速了 Cu 同构取代的过程,改变了 Fe 位点的电子对称分布,形成了 Fe—O—Cu 配位环境,构建了 Fe 和 Cu 的双原子活性中心,协同加速催化剂表面的电子转移,使过硫酸盐(PDS)的连续催化成为可能,证实了微波法可以提高催化剂的性能。

微波法可实现快速且均匀的加热,显著缩短 MOFs 材料的制备时间,是制备纯度较高、尺寸较小 MOFs 晶体的有效方法。但是,该法对反应条件有着较为严格的要求,微波辐射的能量和设备不同,会对反应结果产生很大的影响。除微波辅助水热法外,微波法还可以与其他绿色制备方法结合,如微波辅助无溶剂合成、微波辅助球磨合成等^[30],从而兼具高效、绿色的优势。相比微波辅助水热法使用有机溶剂和高能耗,这些绿色、高效的制备方法或许是未来微波法的主要发展方向。图 3 为超声法和微波法合成 MOFs 的示意图^[25]。

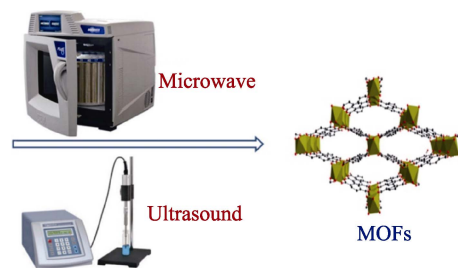


图 3 超声法和微波法合成 MOFs 示意图^[25]

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis of MOFs by ultrasonic and microwave methods^[25]

1.4 机械合成法

机械合成法是通过机械力作用,将金属盐和有机配体混合(如球磨)在一起发生反应,从而形成 MOFs 材料,被认为是一种绿色的制备方法。此法操作简单,显著降低溶剂使用和能源消耗,适用于 MOFs 材料的大规模制备。机械合成法可用不溶性金属氧化物代替金属盐,更加安全环保^[31],还可以很方便地制备具有协同催化活性的 MOFs 复合材料及混合金属和混合配体的 MOFs,并且能够通过缺陷工程和非晶化对 MOFs 性能进行微调^[32]。HE 等^[33]通过机械化学球磨法,将废弃聚酯(PET)高效地转化为一系列的 MOFs。在机械化学研磨的作用下,PET 被 NaOH 水解为 1,4-对苯二甲酸盐,它作为接头(有机配体)与金属离子配位形成片段,随着球磨的不断进行,这些片段逐渐连接,排列成有序的 MOFs 晶体,从而实现了 MOFs 的制备,并以 Ni-MOF 为代表,使用机械化学球磨法成功实现了 MOFs 的大规模制备,产物的产率为 93%,成本仅为 1.04 元/g,证实了机械化学合成法在 MOFs 绿色大规模制备中

的应用潜力。

相比其他方法, 机械合成法无需溶剂或使用少量溶剂, 是一种快速且环保的制备方法, 也是 MOFs 材料制备中最符合绿色化学原则的制备方法。需要注意的是, 机械合成过程中可能产生杂质以及存在较难控制的状况。毛超超等^[34]利用预盐湿磨法对反应原料的混合物(氧化铜与 3,3',5,5'-联苯四甲酸)进行预研磨处理, 在不同的蒸汽(水、甲醇、DMF)中熏蒸辅助老化(VAG), 制得高结晶度的 VAG-MOF-505。相比于传统的溶剂热和机械合成法, 该法结合了溶剂热和机械合成法的优势, 在减少溶剂量量的同时, 避免了球磨等纯机械合成法产物结晶性差等问题, 是一种新兴、绿色、高效的制备方法。

1.5 电化学法

制备 MOFs 材料的电化学法分为直接和间接电化学法。其中, 直接电化学法包括阳极溶解法和还原去质子化法; 而在间接电化学法(电化学过程作为 MOFs 合成的一个环节)中, 电化学法主要起到锚定连接体、电化学置换、电泳沉积以及制备基于金属氧化物/氢氧化物纳米结构的模板的作用, 从而参与 MOFs 的合成^[35]。值得注意的是, 阳极溶解的直接电化学法与其他方法具有显著的差异, 即金属离子是由金属电极氧化提供, 而不是由金属盐提供, 因此, 可通过简单的控制电极参数来调节制备过程。电化学法具有制备快、反应条件温和、反应速率可控等优点, 尤其是对 MOFs 薄膜的制备, 电化学法具有独特的优势。KANG 等^[21]通过模板电化学法制备了介孔 Cu(II)-MOF (MFM-100), 室温下可在 100 s 内完成反应, 得到的产物具有非偶联 Cu(II) 中心的晶体缺陷, 同时可产生介孔和活性位点, 表明电化学合成法可控制 MOFs 中晶体缺陷的形成。

电化学法在 MOFs 材料制备中展现出巨大的潜

力和独特的优势, 但相较于其他制备方法, 电化学法更容易产生副产物。因此, 需要详细探究反应中可能发生的副反应, 确定合适的电极参数等反应条件, 以降低副产物的生成。

1.6 其他制备方法

近年来, 以气相沉积法、界面合成法、微流控法等为代表, 新的 MOFs 制备方法脱颖而出。

气相沉积法是在气相条件下制备 MOFs 材料的方法。首先, 使用气相沉积技术, 如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD), 在基底上沉积一层金属前驱体, 然后将沉积的金属前驱体层暴露于连接剂的蒸汽中, 两者发生气固反应, 形成 MOFs 薄膜^[36]。气相沉积法避免了有机溶剂的大量使用, 可以直接得到均匀连续的 MOFs 薄膜, 并且能够控制其厚度。但该方法需要专门的气相沉积设备, 且对温度梯度等条件有较为严格的要求, 因此具有一定的局限性。

界面合成法则是使金属离子和配体在两种不同的相界面(如液-液界面、固-液界面等)上进行的反应, 通常需要将金属离子、配体以及催化剂分散在不同的相中, 通过调整前体和催化剂的含量, 使配位反应只在两相界面处发生。该方法能够通过简单的仪器和操作, 实现独立二维 MOFs 薄膜的制备, 但其条件要求较为严格, 且反应较慢^[37]。

微流控法则借助微流控技术, 对 MOFs 的制备过程进行调控, 具有快速合成、连续生产、精确控制的优势。WU 等^[38]采用水基液滴微流控系统, 通过对停留时间、反应温度和流速等关键参数的控制和优化, 可达到与水热合成法相当的结晶度, 实现了快速可扩展的 MOFs 连续生产。

表 2 对比总结了上述 MOFs 材料不同制备方法的优缺点以及适用范围。

表 2 MOFs 制备方法的对比
Table 2 Comparison of preparation methods of MOFs

制备方法	优点	缺点	适用范围
水热/溶剂热法	操作简单、普适性强、产物结晶性好	温度高、耗时长、溶剂消耗量大	各类 MOFs 的制备
超声法	制备快速、减小尺寸、相选择	超声波可能影响产物质量	较小尺寸 MOFs 的快速制备
微波法	快速均匀加热、纯度高	产物形貌不规则、条件严格	小规模快速制备 MOFs
机械合成法	绿色环保、操作简单	易产生杂质、适用范围小	刚性前体的 MOFs 制备
电化学法	产物纯度高、可控制制备	条件控制严格、产率低	高纯度、定制结构的 MOFs 制备
气相沉积法	均匀连续、厚度可控	设备要求高、速率小	MOFs 薄膜、涂层的制备
界面合成法	高选择性、低能耗	工艺复杂、速率小	MOFs 薄膜的制备
微流控法	重复性好、快速连续、精确控制	条件精确、设备成本高	各类 MOFs 的放大生产

2 MOFs 材料的应用

2.1 吸附分离领域

MOFs 材料由于比表面积大、孔隙率高以及孔

尺寸可调, 在吸附分离领域展现出巨大的研究潜力。如图 4 所示, 其可用于气体吸附与储存(包括 CO₂ 捕获和转化、H₂ 储存、CH₄ 分离和储存)以及水处理(包括染料吸附、海水淡化、重金属离子吸附)。



图 4 MOFs 材料在吸附分离领域中的应用

Fig. 4 Application of MOFs in adsorption separation

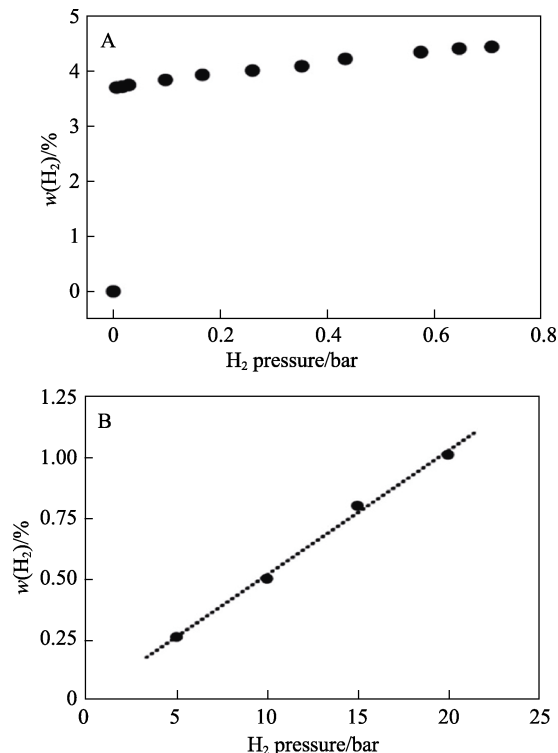
2.1.1 气体吸附和储存

随着化石能源的日益消耗和温室效应的逐渐加剧,人类亟需寻找清洁能源作为化石能源的替代品。MOFs 材料作为新型有机多孔材料,可以选择性地分离、吸附和储存不同类型的气体分子,并能重复利用。因此,MOFs 材料在气体吸附和储存领域得到了广泛的关注和研究。

MOFs 材料的气体吸附储存应用研究,主要集中在 H_2 储存、 CO_2 捕获和转化、 CH_4 吸附和储存。得益于金属中心和配体构架的孔结构,MOFs 材料为气体分子的吸附提供了大量的吸附位点,通过调整其组成和结构,可实现对不同大小形貌的气体分子的选择性吸附。此外,通过对压力和温度的调整,可实现气体的吸附/释放循环。

金属氢化物以及多孔碳材料等对高效储存 H_2 表现出较好的性能^[39-40]。然而,金属氢化物储氢需要高温高压等条件,而多孔碳材料储氢的选择性较低。相比而言,MOFs 材料在保证储氢量的同时,实现了较高的 H_2 选择性和常温、低压的储氢条件,表现出独特的优势。2003 年,ROSI 等^[3]研究了 MOF-5 以及拓扑结构相似的 IRMOF-6 和 IRMOF-8 的储氢性能,实现了使用 MOFs 材料对 H_2 的常温吸附(图 5),获得了与碳纳米管相当的吸附量,同时,对 MOFs 材料储氢的机理和应用的研究也不断增加^[41-42]。通过模拟实验等方式,分析了 MOFs 材料储氢的机理和影响因素,通过去溶剂化、配体修饰、其他金属掺杂等^[43-44]方法,不断提升 H_2 的吸附强度。然而,早期关于 MOFs 储氢材料的研究发现,提高温度后,MOFs 材料的储氢量下降,这不仅影响 MOFs 材料的储氢量,还存在较大的安全风险。在最新的研究中,LIU 等^[45]报道了缺陷型镁基 MOFs 在 H_2 储存领域的新突破,通过引入缺陷,并辅以微量 Pt 催化剂,所制备的 Pt-de-MgMOF 材料在 160 °C 和 8 MPa 条件下,可逆储氢容量高达 2.55% (质量

分数),同时兼具卓越的氢吸收/释放动力学、循环稳定性及储存稳定性,与此前报道的 MOFs 储氢材料相比,Pt-de-MgMOF 在提高储氢温度的同时,保证了储氢量。这一发现显著提升了 MOFs 材料在常温及高温条件下的储氢能力,为其在实际运输中的应用开辟了新路径,展现出 MOFs 材料在 H_2 储存领域的广泛应用前景。



$w(H_2)$ 为吸附氢气质量与 MOF-5 质量的百分比; 1 bar=1×10⁵ Pa
图 5 MOF-5 在 78 K (A) 和 298 K (B) 下的 H_2 吸附等温线^[3]

Fig. 5 H_2 adsorption isotherms of MOF-5 at 78 K (A) and 298 K (B)^[3]

CO_2 是导致温室效应的主要气体。通过物理或化学方法,将空气和废气中的 CO_2 进行捕获和转化,使其成为可以利用的太阳能燃料或其他化合物,不仅可以减少环境污染,还能缓解化石能源紧缺带来的能源危机,并有助于实现“碳中和”的目标^[46]。MILLWARD 等^[47]报道了 MOF-177 的高 CO_2 吸附性能。作为基准材料的沸石 13X 和 MAXSORB 碳粉,在环境温度以及加压条件下, CO_2 吸附量分别为 7.4 mmol/g (3.2 MPa) 和 25 mmol/g (3.5 MPa),而 MOF-177 的 CO_2 吸附量高达 33.5 mmol/g (3.5 MPa)。此后,对 MOFs 的活性位点进行设计、功能化修饰、杂原子掺杂等,不断提升 MOFs 材料的 CO_2 吸附量、稳定性以及吸附选择性,并应用到整个 CO_2 捕获和转化的碳循环过程中。CHAEMCHUEN 等^[48]在 MOF-5 中加入 Li^+ , 利用溶剂热法制备了不同锂含量的 MOF-5 [xLi -MOF-5, $x=0, 1, 3, 5$, $x\%$ 代表 $LiNO_3$ 物质的量

占 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 物质的量的百分数), 利用 Li^+ 改变 MOF-5 骨架的吸附分离能力。结果表明, 3Li-MOF-5 获得了最高的 CO_2 捕获性能 (5.47 mmol/g), 证明了 MOFs 改性用于 CO_2 捕获的应用潜力。除了 CO_2 的捕获, MOFs 基催化剂还能够对 CO_2 进行转化, 其中, 具有优异的电子转移能力以及吸附性能的 Cu 催化剂受到广泛的关注, 利用 MOFs 材料与 Cu 催化剂构筑的复合材料具有较高的活性和产物选择性, 有着广阔的应用前景^[49]。

自“碳中和”目标提出后, 不仅要满足于 CO_2 的单独捕获和转化过程, 还要进一步提高 CO_2 的利用率。LIU 等^[50]整合了 CO_2 的捕获和转化, 制备了基于 Ag_{12} 簇的金属有机骨架 ($\text{Ag}_{12}\text{bpy-NH}_2$), 发现其同时具有 CO_2 捕获位点和电化学 CO_2 还原反应 (eCO_2RR) 活性位点 (图 6)。在利用其微孔高效

捕获模拟烟气中 CO_2 的同时, $\text{Ag}_{12}\text{bpy-NH}_2$ 还可通过 eCO_2RR 将吸附的 CO_2 转化成 CO , CO_2 的转化率高达 60%。此外, 在模拟烟气气氛下, $\text{Ag}_{12}\text{bpy-NH}_2$ 的 eCO_2RR 性能接近其在纯 CO_2 气氛下的性能, 该性能高于其他已报道的催化剂在高电位以及纯 CO_2 气氛下的 eCO_2RR 性能, 即其高催化性能几乎不受 CO_2 含量的影响, 因此具有很高的实用价值。SONG 等^[51]则提出了一种双重的 CO_2 利用策略, 利用 CO_2 作为前驱体, 制备稳定且具有优异 CO_2 吸附能力的 Zr 基 MOF ($\text{CO}_2\text{-Zr-DEP}$ 和 $\text{CO}_2\text{-Zr-DEDP}$), 并将 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子引入其中, 得到非均相催化剂。该非均相催化剂可以高效地将 CO_2 和丙炔醇转化为环状碳酸盐, 突破性地制备了 CO_2 衍生 MOFs 材料, 并将其同 CO_2 捕集和转化的后续应用相结合, 实现了 CO_2 的双重利用, 为 CO_2 的高效利用提供了新的思路。

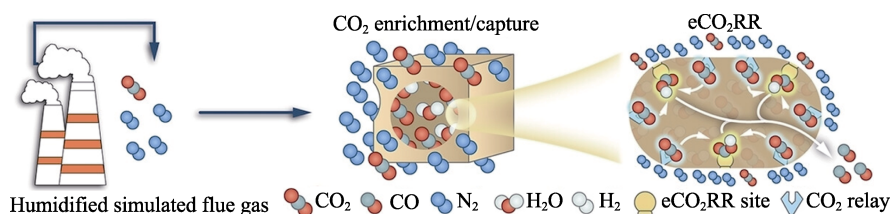


图 6 金属-有机骨架微孔中同时捕获 CO_2 和促进其 eCO_2RR 示意图^[50]

Fig. 6 Schematic diagram of simultaneous capture of CO_2 and promotion of eCO_2RR in metal-organic skeleton micropores^[50]

CH_4 是极其重要的清洁能源, 其有效利用有望改变未来的能源结构, 因此, CH_4 的吸附和储存尤为重要^[52]。MOFs 用于 CH_4 储存的最初研究中, EDDAOUDI 等^[53]以 MOF-5 为原型, 制备了 16 种具有相同框架拓扑结构的 IRMOF 材料, 其中 IRMOF-6 具有大的比表面积 ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔隙体积 ($0.60 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) 以及适合 CH_4 储存的孔径 (0.59 nm), 在标准温度 (273.15 K) 和压力 (101.325 kPa) 下的 CH_4 吸收量为 $240 \text{ cm}^3/\text{g}$, 超过了其他晶体材料。SHI 等^[54]使用不同类型的高度连接的金属-有机多面体 (MOP) 作为构建单元, 设计制备了一系列 (3,12,24) 连接的 uru-MOFs, 其中 uru-MOF-1 在标准温度和压力下的 CH_4 吸附量达到 $339.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ (STP)。张玉凤等^[55]制备了一例非穿插型铜基 MOF (In-BTB), 其在 273 K 、 8 MPa 条件下的 CH_4 吸附量为 $397 \text{ cm}^3/\text{g}$, 且吸附过程具有良好的可重复性。上述研究均显示出 MOFs 材料在低温 CH_4 储存方面的应用潜力。NATH 等^[56]研究发现, 除了考量 MOFs 对甲烷的吸附量, 其吸附选择性也十分重要。在实际应用中, MOFs 通常更有利于吸附天然气中其他较重的烃类, 尤其是孔体积较小的 MOFs, 由于乙烷等较重烃类的长期累积, 导致 MOFs 储存性能逐渐下降, 从而影响 CH_4 的有效储量。因此, 在

MOFs 材料对 CH_4 吸附和储存的后续研究中, 对 CH_4 吸附的选择性也是重要的考虑因素。

2.1.2 水处理

工业生产中, 未经处理的工业废水的排放造成了大量水体的严重污染, 水污染是目前人类社会亟待解决的环境问题。MOFs 材料凭借其高度可控的孔隙结构、高吸附能力、大比表面积等优势, 广泛应用于水处理领域^[57-59]。由于多数 MOFs 材料在水中不稳定, 易分解, 因此, 水稳定的 MOFs 材料将是水处理领域的研究重点^[14]。

染料是主要的水体污染物之一, 其通常是具有毒性的有机化合物, 排放到水体中会对水生生物和生态环境造成危害。最常见的处理废水中染料的方式是吸附去除。目前, 已报道许多用于吸附染料的材料, 如沸石、活性炭、硅胶以及其他复合材料。MOFs 材料具有多孔结构和大量的吸附位点, 在染料吸附领域展现出广泛的应用前景。SU 等^[60]在室温下以水/甲酸为溶剂制备了 Zr-MOF (MOF-808, 图 7)。MOF-808 具有优异的亲水性、水稳定性和大比表面积, 对有机染料具有超高的吸附能力, 通过静电吸引和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用, MOF-808 对刚果红的吸附量达到 $1500 \text{ mg}/\text{g}$, 且对不同染料的吸附具有选择性。此研究为室温水相合成 MOF-808, 以及 MOFs 材料对

染料的吸附应用提供了参考。

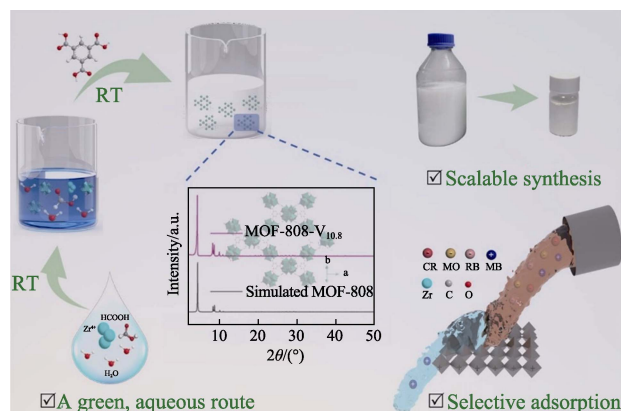


图 7 室温水相合成 MOF-808 示意图及其用于有机染料的选择性吸附^[60]

Fig. 7 Schematic diagram of room-temperature aqueous synthesis of MOF-808 and its application for selective adsorption of organic dyes^[60]

重金属离子具有显著的生物毒性，其在水中难以被去除，能经过食物链的富集进入动物和人体中，危害性极大。通常采用沉淀、吸附、离子交换、膜分离等方法去除水中的重金属离子。其中，吸附法因操作简便、效率高而受到人们的广泛关注。MOFs 材料作为吸附剂，对水中重金属离子的吸附主要通过配位不饱和位点、静电相互作用、酸碱相互作用以及氢键作用^[61]来实现，其吸附性能取决于不饱和位点及配体的活性官能团。因此，常通过活性官能团的修饰、表面改性等方法来有效提升 MOFs 材料对重金属离子的吸附能力。然而，MOFs 粉末在水中易团聚、难以回收利用等缺点限制了其应用。XIE 等^[62]将 MOFs 与其他聚合物结合，在羧基活化棉织物上原位生长制备了 Zr 基 MOFs 织物复合材料，解决了 MOFs 在水中易聚集的问题，拓展了 MOFs 材料在重金属离子吸附中的应用。其中，CF-FA-Uio-66-NH₂ (CF 代表棉织物；FA 代表甲酸) 对 Cr(VI) 有很好的吸附去除效果，吸附容量为 318.85 mg/g。MIL 系列 MOFs 材料具有相对优异的水稳定性，其对重金属离子的吸附能力被广泛研究。QIAN 等^[63]利用 MOFs 中金属离子的螯合能力，将强螯合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 引入 MIL-101-NH₂(Fe) 中，显著提高了废水中重金属离子的去除率，还进一步提升了材料的水稳定性。此外，对吸附重金属离子后的材料进行回收和煅烧，还可制备用于电催化的非均相复合材料 (FeNi₃/NiFe₂O₄@NC)，其具有优异的析氧反应 (OER) 催化性能，以 FeNi₃/NiFe₂O₄@NC 作为催化剂，当电流密度为 10 mA/cm² 时，过电位仅为 264 mV。此研究不仅为吸附重金属离子的 MOFs 改性提供了借

鉴，更重要的是，为吸附后的 MOFs 材料处理以及二次利用提供了新思路。

目前，淡水资源短缺是环境问题引发的重要衍生问题，海水占地球上总水量的 90% 以上，海水淡化是解决淡水资源短缺的有效途径。用于海水淡化的 MOFs 材料的水稳定性、孔隙大小、分散性以及亲疏水性，决定了其对海水的淡化能力。目前，MOFs 在海水淡化中的应用主要是将 MOFs 制成相应的膜材料来进行的。ZHAO 等^[64]将钴基金属有机骨架 ZIF-L 进行炭化，得到了钴纳米颗粒-碳纳米板 (Co-CN)，将其与天然木材衍生的多孔气凝胶结合，作为木材气凝胶蒸发器 (Co-CN-WA) 的支撑材料，用于连续、高效和稳定的太阳能驱动界面蒸发 (图 8)。其中，气凝胶的多孔结构避免了盐分的沉积，而 Co-CN 具有良好的光吸收和高的光热转换效率，从而实现蒸发器的长期稳定运行。目前，反渗透 (RO) 技术是海水淡化的领先技术，现有的 RO 膜脱盐率能达到 99%，但用于去除海水中的某些有害成分，如硼和 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 仍存在不足^[65]。WEN 等^[66]通过增强两亲性 MOFs 纳米薄片的界面聚合，开发了一种超选择性聚酰胺 (PA) 薄膜，其脱盐能力超越了现有膜选择性的上限，并显示对硼和 NDMA > 90% 的截留率，这些性能是 RO 膜所不具备的。

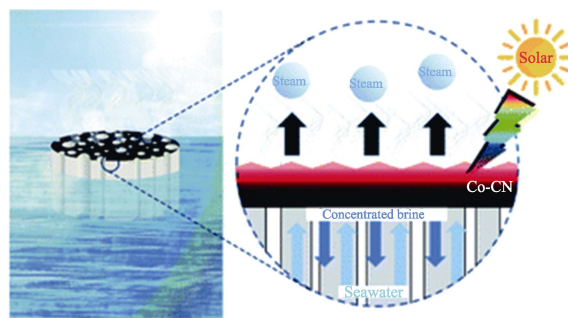


图 8 Co-CN-WA 工作示意图^[64]

Fig. 8 Schematic diagram of Co-CN-WA working^[64]

2.2 储能领域

电能作为最主要的二次能源，已经应用于人类生活的方方面面。随着社会的发展，对电能储存的要求越来越高，因此，具有更稳定、更高能量密度的电容储能元件的研究与开发具有重要的意义。

2.2.1 电池电极和固态电解质

电池作为重要的电能储存设备，至今已有二百多年的使用历史。随着需求的不断提高，人们发明了各种各样的电池，如碱性电池、铅酸电池、锂离子电池以及最新的液流电池等^[67]。开发更高能量密度、更长循环寿命、更快充放电速率的电池以满足不断增长的能源需求，推动可再生能源的发展，并

促进可持续能源系统的建设, 仍然是一个重要的研究课题^[68]。MOFs 材料良好的电热稳定性和巨大的比表面积为提高电池能量密度和增加电池寿命提供了可能。此外, MOFs 材料具有高度可调的孔道结构, 可选择性地允许特定离子通过, 这对离子型电池的设计具有重要的借鉴。万思成等^[69]采取后修饰手段, 将铜离子与卟啉基 MOFs 材料 (PCN-222) 进行配位, 制备了铜卟啉基 MOFs 材料 (PCN-222-Cu), 并将其用于锂硫电池。测试结果显示, 负载硫的 PCN-222-Cu (S-in-PCN-222-Cu) 电极在 3 C 倍率下, 循环 800 圈后的比容量仍保持在 430 mA·h/g, 每圈容量衰减率为 0.045%。方大量^[70]以 MOFs 为前驱体, 制备了多种碳基复合材料作为电极或隔膜修饰层, 有效提升了高能量密度锂离子电池和锂硫电池的长循环稳定性和倍率性能。上述研究表明, 通过材料复合, 充分发挥不同组分之间

的协同效应, 可以提升电极材料的性能。

近年来, 固态电池凭借其高能量密度和安全性受到广泛的关注。固态电解质作为固态电池的核心, 在很大程度上决定了固态电池的性能。近年来, 基于 MOFs 材料的固态电解质得到广泛的研究, MOFs 材料的多孔结构和大比表面积可为离子传输提供快速的通道和大量的反应位点。HUANG 等^[13]制备了具有不同 F 含量的氟改性 Zr-MOF, 并以聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 为基底, 组装了高性能准固态电解质 (QSSE) ——Zr-BDC-F_x/PVDF-HFP (x=0、2、4), 图 9 展示了其设计原理、性能以及导电机理 (TFSI 为双三氟甲烷磺酰亚胺; BDC 为对苯二甲酸)。其中, Zr-BDC-F₄/PVDF-HFP QSSE 在室温下展现出高的 Li⁺电导率 (5.27×10^{-4} S/cm) 和迁移数 (0.93)。表明 MOFs 材料吸附锂盐用作离子导体, 可以抑制锂枝晶的生长, 并具有较高的 Li⁺电导率和迁移数。

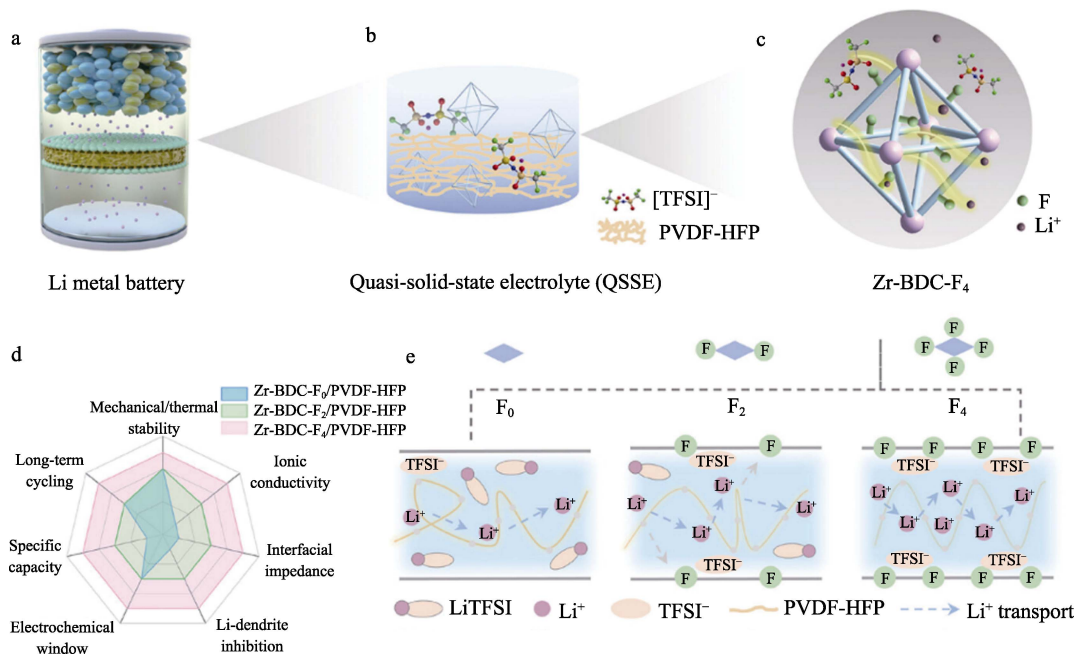


图 9 Zr-BDC-F_x/PVDF-HFP (x=0、2、4) 准固态电解质的设计原理 (a~c)、性能 (d) 及导电机理 (e) 示意图^[13]
Fig. 9 Schematic diagram of design principle (a~c), performance (d) and conduction mechanism (e) of Zr-BDC-F_x/PVDF-HFP (x=0, 2, 4) as QSSEs^[13]

2.2.2 超级电容器

根据储能原理, 超级电容器可分为双电层电容器和赝电容器, 前者通过电荷在正负极之间吸附/解吸实现储能, 而后者通过可逆的氧化/还原反应进行储能。超级电容器能够快速地充放电, 并可无损坏地进行数万次充放电循环^[71]。超级电容器出现早期, 受限于其较低的能量密度而未受到人们过多的关注。直到 20 世纪末, 随着新材料和新技术的发展, 超级电容器凭借其比传统的电池功率密度高、寿命长、充放电速度快等优势, 再次出现在大众视野中。导电 MOFs 材料 (c-MOFs) 凭借其导电性高、孔径

可调等优势, 成为极具潜力的超级电容器电极材料。

戎红仁等^[72]通过溶剂热反应制备了钴基层状 MOF (Co-BTH), 并考察其作为超级电容器电极材料的性能。结果显示, Co-BTH 电极表现出良好的赝电容性能, 具有高比电容和优良的倍率性能, 在 1 A/g 质量电流、1 mol/L 的 KOH 溶液中的比电容最大可达 2316 F/g。在 2 A/g 质量电流下循环 1000 次后, 电极的比电容仍有 847 F/g, 表明二维 MOFs 材料可用于超级电容器的电极材料。然而, MOFs 超级电容器也存在导电性较差、高黏度离子液体 (IL) 阻碍离子传输等缺点。楚贤宇^[73]对 MOFs 材料进行

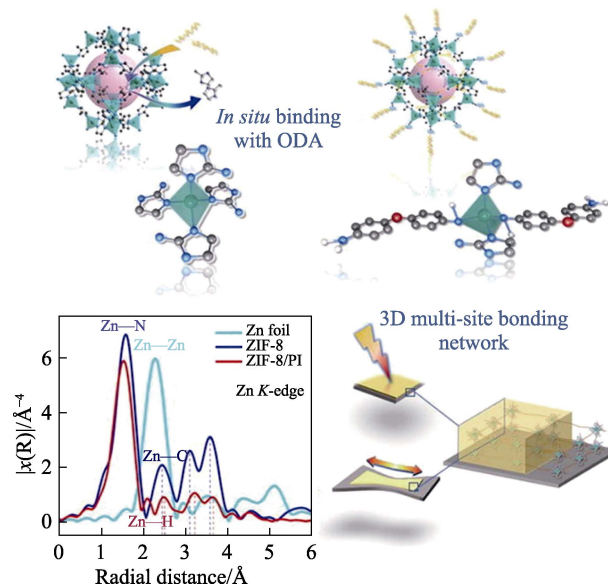
掺杂调控,以解决 MOFs 导电性较差的问题,通过优化电子结构、引入缺陷等方式,制备了导电性和储能能力明显提升的 CoNi-MOF、CuNi-MOF 和 CuCo-LDH 电极材料,为 MOFs 材料导电性的提升提供了思路。CHEN 等^[74]通过恒电势分子模拟,将分子模拟与电化学实验结合起来,研究了溶剂对基于 MOF-IL 的超级电容器的电荷存储和充放电动力学的影响。结果发现,溶剂在 MOF-IL 的超级电容器中具有离子疏散剂的效果,可显著增强电荷的存储能力,并能够消除复杂的反离子和共离子运动路径,创建两条不同的离子传输通路以加速充放电动力学。此工作对 MOFs 超级电容器的优化设计以及现实应用,具有重要的意义。

2.2.3 电介质材料

与电池相比,介电电容器具有更高的功率密度,能够在很短的时间内释放和储存能量,在脉冲功率系统中具有重要的应用^[75]。伴随高功率密度的是高工作温度,因此,要求电介质材料具有高储能密度的同时,还要具有良好的热稳定性以及机械性能。程蕾等^[76]通过水相法制备了 MOF-2,对其介电性能进行研究,阐明了 MOF-2 介电性能和极化弛豫机制。研究发现,MOF-2 的介电响应特性展现了一个多层次、频率依赖的极化机制组合,这些机制共同塑造了其在不同频率下的响应行为,即低频时的直流电导、中频时的水分子和 DMF 的协同极化、高频时的电子/离子位移极化以及普适介电响应(UDR),对研究 MOFs 的介电性能具有参考价值。

传统的介电材料包括陶瓷材料和聚合物基材料。其中,聚合物基电介质材料具有良好的柔韧性和可加工性,成为当前高温储能电介质材料的主要研究方向之一。MOFs 与聚合物结合,诱导形成多位点键合网络,能够进一步增强极化作用,提升聚合物基电介质材料的介电性能。LI 等^[77]将 ZIF-8 纳米颗粒作为填料,与具有优异的机械和绝缘性能的聚酰亚胺(PI)复合,制备了 ZIF-8/PI 复合电介质(图 10),其表现出显著增强的杨氏模量和击穿强度。ZIF-8 负载的质量分数为 1% 的复合电介质的直流击穿强度高达 516.3 kV/mm,比纯 PI (279.8 kV/mm) 高约 85%。这是因为,ZIF-8 的不饱和活性位点可通过热活化与 PI 分子结合,诱导形成三维多位点键合网络,提高了复合材料的杨氏模量,降低了复合材料的介电损耗,增强了复合材料的击穿强度。LI 等^[78]通过连接聚酰亚胺(PEI)的 $-NH_2$ 和 MOFs 的 Zn^{2+} ,构建了在高温下动态稳定的多位点键合网络复合材料,该材料在 150 °C 时具有高达 588.1 MV/m 的击穿强度,比纯 PEI 高 85.2%。此外,多位点键合网络在高温下进行热活化,Zn-N 配位键被均匀拉伸,也

能够产生额外的极化,从而提升 MOFs/聚合物电介质的储能性能。



ODA 为 4,4'-二氨基二苯醚; 1 Å=0.1 nm

图 10 MOFs/聚酰亚胺复合材料性能示意图^[77]

Fig. 10 Schematic diagram of MOFs/polyimide composites^[77]

2.3 催化领域

催化剂是许多化学反应的核心组成部分,可实现特定的化学反应、控制反应速率、减少副产物等目的。传统的催化剂,如金属、酸碱催化剂等,难以从反应体系中分离和回收,造成浪费和环境污染。非均相催化剂通常具有较好的热稳定性和化学稳定性,可通过简单的方法从反应体系中分离,进而回收和重复利用。MOFs 材料具有周期性的晶体结构、大比表面积以及明确的活性位点,成为非均相催化剂的理想材料。

2.3.1 有机催化

MOFs 基催化剂用于有机催化反应,其活性来源于 MOFs 本身的催化活性位点和其所负载的催化活性纳米颗粒。MOFs 中的不饱和金属中心、带有活性官能团的配体、通过合成后修饰(PSM)引入的活性位点和框架结构包覆的催化活性纳米颗粒等,均可作为路易斯酸碱活性位点。目前,已报道的 MOFs 基催化剂在多种有机反应中具有催化活性,如缩合、酯交换、傅-克酰基化、环加成、交叉偶联等反应,具有良好的收率^[79-81]。传统的手性亚胺二磷酸(IDP)催化剂具有较强的 Brønsted 酸性,能够催化多种对映选择性反应,但其对映选择性较低。JIANG 等^[82]使用手性 1,1'-联苯二酚 IDP 基四羧酸盐配体,获得两种具有不同拓扑结构的多孔 Dy-MOFs,发现无论采用 4 位或 3 位连接的配位模式,所有 IDP 都被固定为单一的 *O,O*-syn 构象,且相对于游离 IDP 显示出更强的 Brønsted 酸性,表明

MOFs 可通过调节其构象和手性微环境来提高具有动态结构的分子催化剂的对映选择性。

2.3.2 光催化

近年来, MOFs 材料在光催化领域得到广泛的研究, 主要集中于光催化分解水制氢、光催化 CO_2 还原、光催化有机物降解等。MOFs 的光催化活性来源于其类半导体特性, 许多 MOFs 具有明显的紫外-可见光吸收性。图 11 为 MOFs 光催化机理示意图, 在光照条件下, 光子能够激发 MOFs, 电子被激发到 MOFs 的最低未占据分子轨道 (LUMO), 空穴则留在最高已占据分子轨道 (HOMO), 造成电子和空穴的分离, 从而使 MOFs 获得氧化还原反应的催化能力^[83]。

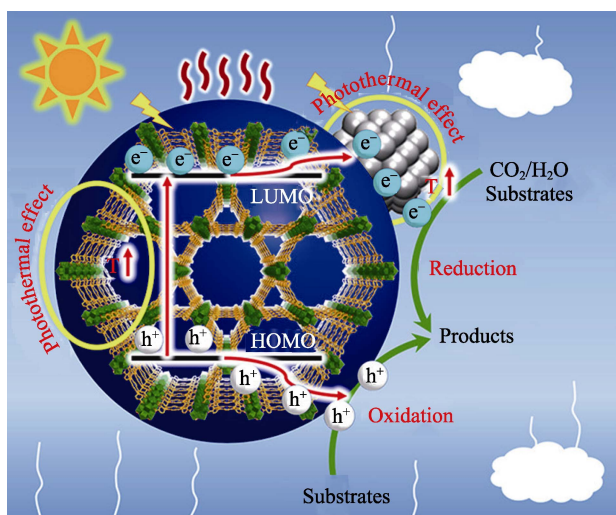


图 11 MOFs 光催化过程示意图^[83]

Fig. 11 Schematic diagram of MOFs photocatalytic process^[83]

WANG 等^[84]通过静电相互作用, 将 Mg_{24} ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) 金属纳米团簇 (NCs) 封装在 MOFs ($\text{UiO}-66-\text{NH}_2$) 中, 制备了复合材料 $\text{Mg}_{24}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 。XPS 和同步照明 X 射线光电子能谱 (SI-XPS) 结果证实, 在 $\text{Mg}_{24}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 体系中形成了 Z 型异质结, 光照条件下, 电子从 MOFs 迁移到 Mg_{24} , 能够进行高效的电荷分离。 $\text{AuAg}_{24}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 表现出最佳活性和良好的可循环和稳定性, 其产氢速率达 $3.6 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 是 $\text{Ag}_{25}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的 5.8 倍。此研究为制备结构精确和可定制的非均相光催化剂提供了思路。此外, 以卟啉作为有机配体的卟啉基 MOFs (PMOFs) 是具有代表性的光催化 MOFs 材料。卟啉分子本身具有强烈的光吸收能力, 将卟啉引入到 MOFs 结构中, 能够有效地增强 MOFs 的光谱响应。WANG 等^[85]采用溶剂热法, 制备了 3 种基于四(4-羧基苯基)卟啉 (TCPP) 的 MOFs, 其中, Zr-Ni PMOF 具有优异的光催化耦合性能, 能够同时进行芳香醇的选择性氧

化与 H_2 生产 (或 CO_2 还原), 有效地利用光催化 MOFs 材料中的电子和空穴, 避免使用牺牲剂造成浪费, 为 MOFs 光催化体系的研究提供了新的耦合催化策略。

2.3.3 电催化

MOFs 材料具有可调控的孔隙结构和丰富的电催化活性位点, 在电催化反应中也得到了广泛的研究。目前, 关于 MOFs 电催化的研究多集中在电催化水分解发生析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER)、二氧化碳还原 (CO_2RR)、氧还原 (ORR) 和氮还原 (NRR) 等方面^[50,86-88]。

LUO 等^[89]采用“一锅法”, 在泡沫镍上制备了一系列双金属 MOFs: $\text{MFe}-\text{BDC}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$)。其中, $\text{CdFe}-\text{MOF}$ 具有优异的整体水分解性能 (OER 和 HER), 在 280 mV 时, 其电化学活性面积 (ECSA) 和转化频率 (TOF) 分别高达 $3.02 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 和 0.325 s^{-1} 。通过密度泛函理论 (DFT) 计算验证, Cd 的引入减少了电催化反应的能垒。其研究为双金属多功能电催化剂的设计提供了理论和实验基础。然而, MOFs 材料在电催化应用中依然存在导电性不足、稳定性较差等缺点, 阻碍了其进一步的应用。LIN 等^[90]针对上述问题, 制备了 B 掺杂的 B-MOF-Zn-Co, 并将其生长在泡沫镍上, 得到了由纳米片组装的球形结构的 B-MOF-Zn-Co@NF 催化剂, 该催化剂表现出高的 OER 活性, 在 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下具有 362 mV 的低过电位, 尤其是在运行 300 h 后, 仅出现 3.6% 的电压延迟, 表现出优异稳定性。上述研究证明, 杂原子掺杂和晶体工程调控能有效提升 MOFs 基电催化剂的稳定性。

2.4 生物医学领域

随着人类社会的发展和医疗水平的不断提高, 生物医学领域对新型医用功能材料的要求也不断提高, 具有良好的生物相容性、多孔以及兼具有机无机属性等特性的 MOFs 材料, 在药物输送、抗菌、癌症治疗等领域展现出巨大的应用潜力。

2.4.1 药物载体

药物载体是 MOFs 材料在生物医学领域研究最多的应用之一。MOFs 可有效负载各种药物分子, 包括小分子药物、蛋白质和核酸等。通过合理设计 MOFs 的结构和表面性质, 可实现对药物的控释和靶向输送。相较于传统的药物传递系统 (DDS)^[91], MOFs 材料结合了有机 DDSs 良好的生物相容性以及无机 DDSs 的高药物负载量, 是一种极具潜力的药物载体材料。

2006 年, HORCAJADA 等^[92]构建了两种具有大孔隙的立方 ($Fd3m$) 沸石型金属羧酸盐 MIL-100 和 MIL-101, 并研究其在模拟体液 (SBF) 中布洛芬的

释放动力学。与传统载体(MCM-41)相比, MIL-101 的载药量是 MCM-41 的 4 倍, 且释放更慢, 因此, 能够实现更高的药物负载量和更长时间的控释, 为 MOFs 药物载体的设计奠定了基础。早期研究中, 大多 MOFs 只是单一地被用作载体以及控制药物缓释, 随着研究的深入, 为充分利用 MOFs 的功能, 刺激响应性 MOFs 载体得到了人们的关注。ALVES 等^[93]通过铜催化的叠氮-炔烃环加成反应(CuAAC), 开发了一种负载姜黄素(CCM)的介孔 N₃-bio-MOF-100, 并利用点击化学将叶酸(FA)分子锚定在其表面。药物释放实验结果显示, 负载 CCM 的 N₃-bio-MOF-100 在酸性环境下的 CCM 释放量增加, 证明了其药物释放具有 pH 响应性。此研究展示了 MOFs 用于负载药物选择性靶向和杀死癌细胞的潜力, 以及刺激响应型 MOFs 的优势。

2.4.2 抗菌

抗生素的发明使人类拥有了对抗细菌感染的有力武器, 然而, 抗生素的滥用也导致越来越多耐药菌的出现, 从而使抗生素的治疗效果大不如前^[94]。MOFs 材料本身具有大的周期性孔隙结构, 能够作为抗菌药物的载体, 同时其结构中部分具有抗菌效果的配体和金属离子也能起到有效的抗菌效果, 是一种极具潜力的多机制抗菌材料。

WANG 等^[95]报道了一种基于沸石咪唑骨架 ZIF-8 衍生纳米酶的酸增强双模式抗菌策略。ZIF-8 作为载体, 用于整合葡萄糖氧化酶(GOx)和金纳米颗粒(Au NPs), 同时释放 Zn²⁺。通过级联催化反应, GOx 将葡萄糖氧化产生 H₂O₂, Au NPs 再催化 H₂O₂ 产生具有杀菌能力的活性氧(ROS), 从而整合 ROS 和 Zn²⁺ 的杀菌能力。此外, 该反应产生的副产物为葡萄糖酸, 能够营造酸性环境, 这种酸性环境又能促进级联反应中 ROS 的产生以及 ZIF-8 中 Zn²⁺ 的释放, 这种三重协同策略在低剂量下对质量浓度 4 μg/mL 的金黄色葡萄球菌和质量浓度 8 μg/mL 的大肠杆菌表现出优异的杀菌能力, 与传统的 ROS 抗菌策略相比具有更高的效率和更低的副作用。FAN 等^[96]首先对 UiO-66-NH₂ 进行铜离子掺杂, 制备了 Cu-UiO-66-NH₂; 然后将姜黄素负载到 Cu-UiO-66-NH₂ 上, 得到 Cur@Cu-UiO-66-NH₂; 最后利用氧化海藻酸钠(OSA)的醛基和羧甲基壳聚糖(CMCS)的氨基之间发生席夫碱反应, 形成动态共价键构建水凝胶网络的方法, 制备了 Cur@Cu-MOF/CMCS-OSA 复合水凝胶。在铜离子和姜黄素的协同作用下, 该水凝胶表现出很高的抗炎和抗菌活性。同时, MOFs 与氧化海藻酸钠(OSA)形成动态交联网络, 在提升水凝胶机械强度的同时, 动态共价键的可逆性还赋予了水凝胶自修复功能, 在高性能感染伤口

敷料方面有着巨大的应用潜力。XIAO 等^[97]则将 MOFs 基抗菌材料用于生物防护织品, 以 L-半胱氨酸(L-Cys)和醋酸铜为原料, 将 L-Cys 分子共价固定在棉纤维表面, 进而在其上原位生长 MOFs, 制备了 L-Cys@Cu MOF 纳米纤维。由 L-Cys@Cu 纤维所得的织物具有优异的抗菌、抗病毒特性, 在 200 次摩擦或 50 次洗涤循环后, 仍能在 10 min 内灭活所有 phi-×174 噬菌体, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的细菌灭活率接近 100%, 为 MOFs 材料在流行病防护中的应用研究提供了思路。

2.4.3 癌症治疗

癌症至今仍是死亡率高、治疗难度极大的疾病之一, 已有的治疗手段往往起不到很好的治疗效果, 反而会产生严重的副作用^[98]。因 MOFs 材料在生物医学领域的优异表现, 引起了人们对其在癌症治疗领域研究的兴趣, 其应用除了上述作为药物载体将治疗药物向癌细胞靶向输送和控释外, 还包括化学动力治疗(CDT)、光动力治疗(PDT)、光热治疗(PTT)、声动力治疗(SDT)、免疫治疗(IT)以及医学成像等多个方面。

MOFs 材料在癌症治疗中通常具有多机制协同作用。CHEN 等^[99]使用活的嗜中性粒细胞, 内化双金属 Fe-CuMOFs(Lip@Fe-Cu-MOF)的热敏脂质体制剂, 并将其命名为 MetaCell。MetaCell 在肿瘤组织中大量积累并释放 Lip@Fe-Cu-MOF, 实现自扩增的肿瘤靶向效应。其中, Fe-Cu-MOF 在近红外(NIR)区域具有强吸光度, 从而表现出强大的光热转换能力, 通过产生局部热量, 促进 Fe-Cu-MOFs 在癌细胞内的释放, 同时放大了 Fe-Cu-MOF 促进的铜死亡和铁死亡的协同作用, 是利用金属离子稳态机制和 MOFs 进行 CDT 和 PTT 的一个有效证明。LIANG 等^[100]构建了一种富含缺陷的钛基金属有机骨架[D-MOF(Ti)], 其具有 SDT 和 CDT 的协同作用。与传统的声敏剂 TiO₂ 相比, D-MOF(Ti)具有更窄的带隙(2.49 eV), 并且由于钛离子的存在而具备类芬顿反应活性, 结合超声能量激发, 协同生成大量的 ROS, 起到治疗癌症的效果。此外, D-MOF(Ti)能够自动降解并排出体外, 不会产生脱靶毒性, 具有良好的安全性。

MOFs 材料在吸附分离、储能、催化和生物医学等领域获得了广泛的应用。近年来, 随着研究的不断深入, MOFs 材料在许多新兴领域也取得了优异的成绩, 如智能变色材料^[101]、柔性材料^[102]以及摩擦纳米发电机(TENG)^[103]等。

3 结束语与展望

本文综述了 MOFs 材料常见的制备方法以及部

分应用研究进展, 重点探讨了 MOFs 材料在吸附分离和储能等方面的应用。近年来, MOFs 材料取得了飞速发展, 已有数万种 MOFs 材料被报道。MOFs 材料凭借其独特且丰富的物理化学性质, 以及远超传统多孔材料的比表面积、高度可调的孔道结构、多样的表面功能特性等, 在吸附分离、催化和储能等领域应用广泛。然而, MOFs 材料在实际应用中仍存在不少问题。首先, MOFs 材料的制备不可避免地使用或产生一些有害的溶剂和副产物, 现有制备方法几乎只适用于实验室, 且制备成本较高, 导致 MOFs 材料的规模化工业应用十分困难; 其次, MOFs 材料的某些性质不足, 如较差的导电性, 难以满足特定的需要; 此外, 单一 MOFs 材料还存在稳定性差的问题, 在特定的环境条件下(如强酸强碱等)可能会造成结构崩解或失活。

未来 MOFs 材料的研究应重点关注如下 3 个方向: (1) 探索更为经济、绿色、快速的 MOFs 材料制备方法, 以实现性能优异、稳定的 MOFs 材料快速、绿色、规模化制备。(2) 深入研究各种应用中 MOFs 作用的机理, 包括用于超级电容器的 MOFs 中的离子传输路径和动力学, 以及电介质材料中 MOFs 与聚合物之间的多位点键合网络的形成机理等, 从原理上针对性地优化设计。(3) 构筑复合材料, 利用 MOFs 材料的可设计结构, 与其他功能材料进行复合, 获得比单一 MOFs 材料更优异的导电性、机械强度等性能。

总的来说, MOFs 材料具有非常广阔的研究和应用前景, 未来对 MOFs 材料的研究不应拘泥于实验室阶段, 应投入到实现 MOFs 材料的工业化应用中, 使 MOFs 材料丰富优异的性质真正服务于社会。

参考文献:

- [1] LI N, CHANG Z, ZHONG M, *et al.* Functionalizing MOF with redox-active tetrazine moiety for improving the performance as cathode of Li-O₂ batteries[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 3(3): 1297-1305.
- [2] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [3] ROSI N L, ECKERT J, EDDAOUDI M, *et al.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2003, 300(5622): 1127-1129.
- [4] RANI R, DEEP A, MIZAIKOFF B, *et al.* Enhanced hydrothermal stability of Cu MOF by post synthetic modification with amino acids[J]. *Vacuum*, 2019, 164: 449-457.
- [5] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [6] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [7] FENG D W, GU Z Y, LI J R, *et al.* Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(41): 10307-10310.
- [8] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n[J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [9] AHMADIJOKANI F, MOLAVI H, REZAKAZEMI M, *et al.* UiO-66 metal-organic frameworks in water treatment: A critical review[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 125: 100904.
- [10] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIKES C, SERRE C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [11] AJAYAN P, WANG W, CHEN Y C, *et al.* Ultrastable carboxyl-functionalized pore-space-partitioned metal-organic frameworks for gas separation[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(41): 2408042.
- [12] MUKHOPADHYAY S, NAEEM M S, SHIVA S G, *et al.* Local CO₂ reservoir layer promotes rapid and selective electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3397.
- [13] HUANG W H, WANG S, ZHANG X X, *et al.* Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemical stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(52): e2310147.
- [14] HOWARTH A J, LIU Y, LI P, *et al.* Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(3): 15018.
- [15] TAKAISHI S, HOSODA M, KAJIWARA T, *et al.* Electroconductive porous coordination polymer Cu[Cu(pdt)₂] composed of donor and acceptor building units[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(19): 9048-9050.
- [16] DAI Y B, TANG Q, ZHANG Z A, *et al.* Enhanced mechanical, thermal, and UV-shielding properties of poly(vinyl alcohol)/metal-organic framework nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(67): 38681-38688.
- [17] YU S W (于思伟), ZHONG Z H (钟招煌), LI X D (李新冬), *et al.* Preparation and properties of tannic acid-modified MOF-808 incorporated polyetherimide ultrafiltration membranes[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024. DOI: 10.13355/j.jxhg.20240512.
- [18] CHEN D, ZHENG Y T, HUANG N Y, *et al.* Metal-organic framework composites for photocatalysis[J]. *EnergyChem*, 2024, 6(1): 100115.
- [19] HU Z G, WANG Y X, ZHAO D. Modulated hydrothermal chemistry of metal-organic frameworks[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(11): 1106-1114.
- [20] KANG X M, FU G D, SONG Z X, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of MOFs-derived bimetallic CuCo-N/C electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 795: 462-470.
- [21] KANG X C, LYU K, LI L L, *et al.* Integration of mesopores and crystal defects in metal-organic frameworks via templated electrosynthesis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4466.
- [22] TAHERI M, BERNARDO I D, LOWE A, *et al.* Green full conversion of ZnO nanopowders to well-dispersed zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanopowders via a stoichiometric mechanochemical reaction for fast dye adsorption[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(4): 2761-2773.
- [23] LI S Q, HU X X, CHEN S Y, *et al.* Synthesis of γ -cyclodextrin metal-organic framework as ethylene absorber for improving postharvest quality of kiwi fruit[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 136: 108294.
- [24] CHATEL G, COLMENARES J C. Sonochemistry: From basic principles to innovative applications[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375(1): 8.
- [25] KHAN N A, JHUNG S H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 285: 11-23.
- [26] SARGAZI G, AFZALI D, GHAFAINAZARI A, *et al.* Rapid synthesis of cobalt metal organic framework[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, 24(4): 786-790.
- [27] CHEN Y L, WEI J, CHU Y F, *et al.* Sonochemical synthesis of γ -CD-MOFs microcapsule for myricetin delivery: Study of adsorption mechanism, molecular simulation, solubility, antioxidation, biocompatibility, and *in vitro* digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 147: 109318.
- [28] AL-AMERY N, ABID H R, AL-SAADY S, *et al.* Facile directions for

- synthesis, modification and activation of MOFs[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 17: 100343.
- [29] YANG B C, HUANG J, TONG J, *et al.* Microwave synthesis of Fe-Cu diatomic active center MOF: Synergistic cyclic catalysis of persulfate for degrading norfloxacin[J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(10): 2778-2789.
- [30] GAO Y, WANG F, WANG C C, *et al.* Microwave-assisted production of metal-organic frameworks for water purification: A mini-review[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103724.
- [31] GŁOWNIAK S, SZCZEŚNIAK B, CHOMA J, *et al.* Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks[J]. *Materials Today*, 2021, 46: 109-124.
- [32] STOLAR T, UŽAREVIĆ K. Mechanochemistry: An efficient and versatile toolbox for synthesis, transformation, and functionalization of porous metal-organic frameworks[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(27): 4511-4525.
- [33] HE P P, HU Z, DAI Z K, *et al.* Mechanochemistry milling of waste poly(ethylene terephthalate) into metal-organic frameworks[J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(2): e202201935.
- [34] MAO C C (毛超超), WANG Z K (王泽坤), DENG M J (邓茂君), *et al.* Synthesis of MOF-505 by using copper oxide at room temperature under water vapor-assisted aging[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 715-719.
- [35] AL-KUTUBI H, GASCON J, SUDHÖLTER E J R, *et al.* Electrosynthesis of metal-organic frameworks: Challenges and opportunities[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(4): 462-474.
- [36] CRUZ A J, STASSEN I, KRISHTAB M, *et al.* Integrated cleanroom process for the vapor-phase deposition of large-area zeolitic imidazolate framework thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(22): 9462-9471.
- [37] LU H Y, ZHU S P. Interfacial synthesis of free-standing metal-organic framework membranes[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(8): 1294-1300.
- [38] WU H Y, WU C L, LIAO W, *et al.* Continuous and ultrafast MOF synthesis using droplet microfluidic nanoarchitectonics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(17): 9427-9435.
- [39] COLBE J B V, ARES J R, BARALE J, *et al.* Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(15): 7780-7808.
- [40] YANG S J, JUNG H, KIM T, *et al.* Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(6): 631-638.
- [41] RONG Y Y M (荣杨一鸣), SUN Y (孙怡), GAO J (高俊), *et al.* Research on hydrogen storage performance of adsorption hydrogen storage tank with metal foam filled[J/OL]. *Journal of Aerospace Power (航空动力学报)*, 2023. DOI: 10.13224/j.cnki.jasp.20230100.
- [42] LI Y (李莹). Research progress of hydrogen storage based on MOFs[J]. *Safety Health & Environment (安全、健康和环境)*, 2021, 21(9): 6-13, 49.
- [43] DINČA M, DAILLY A, LIU Y, *et al.* Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(51): 16876-16883.
- [44] MULFORD K L, HUPP J T. Chemical reduction of metal-organic framework materials as a method to enhance gas uptake and binding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(31): 9604-9605.
- [45] LIU S Y, ZHANG Y, ZHU F Z, *et al.* Mg-MOF-74 derived defective framework for hydrogen storage at above-ambient temperature assisted by Pt catalyst[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(18): 2401868.
- [46] LÓPEZ L R, DESSÌ P, CABRERA-CODONY A, *et al.* Indoor CO₂ direct air capture and utilization: Key strategies towards carbon neutrality[J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2024, 20: 100746.
- [47] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [48] CHAEMCHUEN S, ZHOU K (周奎), YAO C (姚宸), *et al.* Lithium incorporating simultaneous with MOF-5 synthesis for CO₂/CH₄ mixed-gas separation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2015, 31(3): 509-513.
- [49] LI L (李丽), SHI Y X (石永霞), HOU M (侯曼), *et al.* Research progress of copper-based materials for electrocatalytic CO₂ reduction reaction[J]. *Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属)*, 2022, 46(6): 681-694.
- [50] LIU Y Y, HUANG J R, ZHU H L, *et al.* Simultaneous capture of CO₂ boosting its electroreduction in the micropores of a metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(52): e202311265.
- [51] SONG B, LIANG Y H, ZHOU Y, *et al.* CO₂-based stable porous metal-organic frameworks for CO₂ utilization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(21): 14835-14843.
- [52] TOLLEFSON J. Gas to displace coal on road to clean energy[J]. *Nature*, 2010, 466(7302): 19.
- [53] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469-472.
- [54] SHI L, ZHONG Y L, CAO H H, *et al.* A hetero-supermolecular-building-block strategy for the assembly of porous (3,12,24)-connected uru metal-organic frameworks[J]. *Nature Synthesis*, 2024, 3(12): 1560-1566.
- [55] ZHANG Y F (张玉凤), PEI H N (裴浩楠), FAN X Q (樊小青), *et al.* Synthesis, structure, and methane storage capacity of an indium-based organic framework[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(5): 1008-1013, 1021.
- [56] NATH K, WRIGHT K R, AHMED A, *et al.* Adsorption of natural gas in metal-organic frameworks: Selectivity, cyclability, and comparison to methane adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(15): 10517-10523.
- [57] YANG C, WU S C, CHENG J H, *et al.* Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient adsorbent in the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 804-812.
- [58] HAQUE E, LEE J E, JANG I T, *et al.* Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 535-542.
- [59] SUN K, LYU Q, ZHENG X Y, *et al.* Enhanced water treatment performance of ceramic-based forward osmosis membranes via MOF interlayer[J]. *Water Research*, 2024, 254: 121395.
- [60] SU H H, HOU J W, ZHU J Y, *et al.* Room-temperature aqueous synthesis of MOF-808(Zr) for selective adsorption of dye mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125957.
- [61] ABDOLLAHI N, MOUSSAVI G, GIANNAKIS S. A review of heavy metals' removal from aqueous matrices by metal-organic frameworks (MOFs): State-of-the art and recent advances[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107394.
- [62] XIE J S, HE X X, LIU K X, *et al.* Carboxylic acid modulated *in situ* growth of Zr-based MOFs on carboxylated cotton fabrics for removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 351: 128043.
- [63] QIAN Y, FU P X, YIN R Z, *et al.* Preparation of bifunctional electrocatalyst by recycling heavy metal ions from wastewater using EDTAD-functionalized MOF as highly efficient adsorbent[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(10): 5105-5116.
- [64] ZHAO Y J, YOU D Y, YANG W T, *et al.* Cobalt nanoparticle-carbon nanoplate as the solar absorber of a wood aerogel evaporator for continuously efficient desalination[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2021, 8(1): 151-161.
- [65] LIM Y J, GOH K, KURIHARA M, *et al.* Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication-A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 629: 119292.
- [66] WEN Y, DAI R B, LI X S, *et al.* Metal-organic framework enables ultraselective polyamide membrane for desalination and water reuse[J]. *Science Advances*, 2022, 8(10): eabm4149.
- [67] ZHANG H M, LU W J, LI X F. Progress and perspectives of flow battery technologies[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2(3): 492-506.
- [68] AYERBE E, BERECIBAR M, CLARK S, *et al.* Digitalization of

- battery manufacturing: Current status, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(17): 2102696.
- [69] WAN S C (万思成), XIONG B Q (熊冰清), PAN Y Y (潘园园), *et al.* Cu-porphyrin based metal organic frameworks for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(9): 1642-1648.
- [70] FANG D L (方大量). The application of MOFs-derived carbon-based composites in lithium batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2019.
- [71] CHEN G Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 62(4): 173-202.
- [72] RONG H R (戎红仁), WANG X M (王先梅), WEI Y H (魏英华), *et al.* A layered Co-MOF based electrode material of supercapacitor with high-capacity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(12): 2227-2234.
- [73] CHU X Y (楚贤宇). Investigations of bimetallic metal organic frameworks and their derivatives for high-performance supercapacitors[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2021.
- [74] CHEN M, WU T Z, NIU L, *et al.* Organic solvent boosts charge storage and charging dynamics of conductive MOF supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2403202.
- [75] DONG J F (董久锋), DENG X L (邓星磊), NIU Y J (牛玉娟), *et al.* Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2020, 69(21): 217701-217716.
- [76] CHENG L (程蕾), YAN P X (闫普选), DU B H (杜博豪), *et al.* Thermal stability and dielectric relaxation of MOF-2 synthesized in aqueous phase[J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition) (广西师范大学学报: 自然科学版)*, 2023, 41(5): 86-95.
- [77] LI Y P, YIN J H, FENG Y, *et al.* Metal-organic framework/polyimide composite with enhanced breakdown strength for flexible capacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132228.
- [78] LI J L, LIU X X, HUANG B S, *et al.* Thermally activated dynamic bonding network for enhancing high-temperature energy storage performance of PEI-based dielectrics[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(9): 3651-3659.
- [79] LIANG R R, HAN Z, CAI P, *et al.* A robust pyrazolate metal-organic framework for efficient catalysis of dehydrogenative C—O cross coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(20): 14174-14181.
- [80] KESSARATIKOON T, THEERATHANAGORN T, CRESPIY D, *et al.* Organocatalytic polymers from affordable and readily available building blocks for the cycloaddition of CO₂ to epoxides[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88(8): 4894-4924.
- [81] HE Z M, ZHAO X, PAN X B, *et al.* Ligand geometry controlling Zn-MOF partial structures for their catalytic performance in Knoevenagel condensation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(43): 25170-25176.
- [82] JIANG H, ZHAO X X, ZHANG W Q, *et al.* Conformational control of organocatalyst in strongly Brønsted-acidic metal-organic frameworks for enantioselective catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(2): e202214748.
- [83] XIAO J D, JIANG H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(2): 356-366.
- [84] WANG H, ZHANG X Y, ZHANG W, *et al.* Heteroatom-doped Ag₂₅ nanoclusters encapsulated in metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen production[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(17): e202401443.
- [85] WANG X W, ZHU L F, LYU Z W, *et al.* Coupled visible-light driven photocatalytic reactions over porphyrin-based MOF materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136186.
- [86] SHAHBAZI F F, RAHMANIFAR M S, NOORI A, *et al.* Trilayer metal-organic frameworks as multifunctional electrocatalysts for energy conversion and storage applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(8): 3411-3428.
- [87] IQBAL R, ALI S, YASIN G, *et al.* A novel 2D Co₃(HADQ)₂ metal-organic framework as a highly active and stable electrocatalyst for acidic oxygen reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(1): 132642.
- [88] HE X B, YIN F X, YI X R, *et al.* Defective UiO-66-NH₂ functionalized with stable superoxide radicals toward electrocatalytic nitrogen reduction with high faradaic efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 26571-26586.
- [89] LUO Y, YANG X D, HE L, *et al.* Structural and electronic modulation of iron-based bimetallic metal-organic framework bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting in alkaline and seawater environment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(41): 46374-46385.
- [90] LIN X N, LI X, SHI L, *et al.* *In situ* electrochemical restructuring B-doped metal-organic frameworks as efficient OER electrocatalysts for stable anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Small*, 2024, 20(22): 2308517.
- [91] RAD M E, SOYLUKAN C, KULABHUSAN P K, *et al.* Material and design toolkit for drug delivery: State of the art, trends, and challenges[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 55201-55231.
- [92] HORCAJADA P, SERRE C, VALLET-REGÍ M, *et al.* Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(36): 6120-6124.
- [93] ALVES R C, SCHULTE Z M, LUIZ M T, *et al.* Breast cancer targeting of a drug delivery system through postsynthetic modification of curcumin@N₃-bio-MOF-100 via click chemistry[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(16): 11739-11744.
- [94] GRENNI P, ANCONA V, BARRA C A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 136: 25-39.
- [95] WANG M X, ZHOU X, LI Y, *et al.* Triple-synergistic MOF-nanozyme for efficient antibacterial treatment[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 17: 289-299.
- [96] FAN Y L, LIU H J, WANG Z L, *et al.* A one-nano MOF-two-functions strategy toward self-healing, anti-inflammatory, and antibacterial hydrogels for infected wound repair[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 155037.
- [97] XIAO Y X, JIANG J J, CAI R, *et al.* A novel L-Cys@Cu MOF embedding onto cotton fiber surfaces to exert excellent antiviral and antibacterial effects[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6(2): 444-457.
- [98] SIEGEL R L, MILLER K D, WAGLE N S, *et al.* Cancer statistics, 2023[J]. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 2023, 73(1): 17-48.
- [99] CHEN K R, ZHOU A W, ZHOU X Y, *et al.* Cellular trojan horse initiates bimetallic Fe-Cu MOF-mediated synergistic cuproptosis and ferroptosis against malignancies[J]. *Science Advances*, 2024, 10(15): eadk3201.
- [100] LIANG S, XIAO X, BAI L X, *et al.* Conferring Ti-based MOFs with defects for enhanced sonodynamic cancer therapy[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): 2100333.
- [101] WANG B S, HUANG Y, ZHAO S, *et al.* Novel self-assembled porous yolk-shell NiO nanospheres with excellent electrochromic performance for smart windows[J]. *Particuology*, 2024, 84: 72-80.
- [102] FANG H, LIU X Y, DING H J, *et al.* Stimulus-induced dynamic behavior regulation of flexible crystals through the tuning of module rigidity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(20): 14357-14367.
- [103] KALLUPADI V P, VARGHESE H, HAREESH U N S, *et al.* Modulating contact electrification with metal-organic frameworks in flexible triboelectric nanogenerators for kinetic energy harvesting and self-powered humidity sensing applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(1): 2411855.