缺陷化金属有机骨架材料的合成及其污染控制应用

沈意, 许俊杰, 朱超, 何志桥, 宋爽*

浙江工业大学环境学院, 杭州 310032

* 联系人, E-mail: ss@zjut.edu.cn

2020-11-23 收稿, 2021-01-12 修回, 2021-01-21 接受, 2021-02-05 网络版发表

浙江省自然科学基金(LQ20B070010)、国家自然科学基金(22006131, 22076168)、中国博士后科学基金(2020T130598, 2019M662106)和浙江省“万人计划”领军人才项目(2018R52013)资助

摘要 金属有机框架(MOFs)由于具有高孔隙率、大比表面积以及可调的结构和组成等固有特性而在污染控制领域吸引了越来越多的关注. 在MOFs的合成过程可设计和生成缺陷, 其存在使材料在污染物吸附和催化降解方面具有优异的特性. 本文着重于MOFs的缺陷分类, 介绍了将缺陷引入MOFs的方法以及缺陷对MOFs理化性质影响方面的最新和重要进展, 重点论述了缺陷MOFs作为吸附剂和催化剂在去除污染物方面的应用. 基于此, 提出了目前污染控制时缺陷MOFs存在的优缺点并提出了MOFs缺陷构造在环境应用方面未来的研究方向.

关键词 金属有机骨架, 缺陷, 吸附, 催化, 污染控制

随着全球环境污染的不断加剧, 功能材料在环境领域的应用受到越来越广泛的关注^[1~3]. 作为一种新型材料, 金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)也不例外. MOFs是一类由金属离子或金属簇构成的金属中心与有机配体通过自组装方式相连接, 形成拥有周期性结构的多孔晶态材料^[4]. 1995年, Yaghi和Li^[5]通过水热法合成了 $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (bpy=4,4'-联吡啶), 并将该类通过金属-配体配位连接的材料命名为MOFs. 其后, 关于MOFs的研究成为热点, 数以万计的MOFs被设计和合成. MOFs凭借其孔隙率高、比表面积大、具有不饱和金属配位点、结构与功能多样等优点, 在吸附和催化等方面的研究中体现出杰出的性能. 就美学角度而言, 具有对称性、周期性结构的MOFs才是理想、完美的MOFs. 然而, 在实际实验中较难合成真正完美无缺的MOFs, 因为任何反应条件的微小变化都可能导致材料出现空位或缺失, 造成材料缺陷^[6]. 缺陷本意指欠缺或不完备之处, 破坏了MOFs原

本规律的结构. MOFs中的缺陷可以是金属中心的空位^[7~10]、有机配体的缺失^[11~13], 也可以是掺杂了缺陷或功能化的配体^[14~16]等, 即骨架原本周期性结构被破坏的区域. 然而, 在一些特定情况下, 缺陷反而可以通过改变MOFs的外表面性质、内部孔隙结构或产生新的活性金属位点等途径增强其某方面的性能, 如吸附、催化等. 因此, 环境领域的研究者开始通过人为地引入缺陷, 以获得吸附和催化等某方面性能增强的缺陷化MOFs材料, 以应用于污染控制. 本文从MOFs缺陷分类、缺陷化MOFs的合成方法、MOFs的缺陷调控、缺陷化MOFs的污染控制应用、总结与展望这五方面展开.

1 MOFs缺陷分类

MOFs由金属离子或金属簇构成的金属中心与有机配体通过自组装方式相连接而成, 其缺陷可分为配体缺失缺陷和金属簇缺失缺陷. 当然, 还可从其他角度

引用格式: 沈意, 许俊杰, 朱超, 等. 缺陷化金属有机骨架材料的合成及其污染控制应用. 科学通报, 2021, 66: 2943–2957

Shen Y, Xu J J, Zhu C, et al. Synthesis and environmental applications of defective metal organic frameworks (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2943–2957, doi: 10.1360/TB-2020-1513

对缺陷进行划分. 若根据尺寸大小及其结构的维度, 可分为点缺陷^[7,9,10]、线缺陷^[117]、面缺陷^[118]和体缺陷^[119,20]; 若根据缺陷所在的位置, 可分为外部缺陷和内部缺陷. 内部缺陷源于部分金属中心或有机配体的缺失, 这些缺失会导致材料骨架内的局部周期性遭到破坏^[7~13], 有机配体的溶解可能导致MOFs表面变得粗糙或者出现裂痕, 形成外部缺陷^[117,18]. 若根据缺陷在骨架中的分布、尺寸大小和缺陷之间相互作用的状态, 可分为局部缺陷和大规模缺陷, 这主要取决于某结构中缺陷分布的密度和有效尺寸: 在密度较低的缺陷区域中, 可以发现随机分布着局部缺陷, 相反, 在密度较高的缺陷区域中, 局部缺陷聚集形成相互作用的大规模缺陷^[21]. 采用不同的表征手段可以确定缺陷的不同参数, 如图1所示^[20,22], 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)^[20,23~25]和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)^[22,26]等手段观测缺陷结构; 采用核磁共振光谱(NMR)^[23,27~29]和X射线衍射(XRD)^[22~24,29,30]判断缺陷的形成、原因及其位置; 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)^[24,30]和能谱面扫描(EDS mapping)^[31~33]互为补充明确缺陷类型; 采用

拉曼光谱(Raman)^[34]和X射线光电子能谱(XPS)^[24,26]计算缺陷含量; 亦可采用比面积和孔隙分析(BET)^[20,22,24,30]来确定由缺陷引起的比表面积和孔隙结构变化. 因不同类型的缺陷对MOFs的结构、性能都会带来不同的影响, 在环境污染控制的研究中, 需根据污染控制种类的特性, 采用不同的方法在MOFs中引入具有针对性的缺陷.

2 缺陷化MOFs的合成方法

完整的MOFs虽已具有孔隙率高、比表面积大、结构功能多样等优点, 但有针对性地将缺陷引入MOFs可有效地增强MOFs的性能, 获得更高的孔隙率和更大的比表面积, 以及更好的光响应性等. 根据已有的研究报道, 合成缺陷化MOFs的方法主要有两种: 从头合成法和后合成修饰法.

2.1 从头合成法

2.1.1 配体混合法

配体混合法, 顾名思义, 是指直接将两个或多个有

图1 (网络版彩色)缺陷化MOFs的相关表征. (a) 配体缺失缺陷(左)、金属簇缺失缺陷(右)的TEM图^[22]; (b) 形成介孔的缺陷化MOFs的SEM图^[20]; (c) 77 K下UiO-66的氮气吸附等温线^[22]

Figure 1 (Color online) Related characterization of defective MOFs. (a) TEM images of the missing-linkers defect (left) and the missing-clusters defect (right)^[22]; (b) SEM images of the defective MOFs with mesopores^[20]; (c) nitrogen sorption isotherms of UiO-66 at 77 K^[22]

机配体作为前驱物混合加入反应。按照混合的配体类型,主要可以分为同构混合配体(IML)和异构混合配体(HML)。其中,HML可以分为截断混合配体(TML)和大型混合配体(LML),如图2所示^[35]。IML是混合两个或多个具有相同几何形状的配体,HML是混合不同几何形状、长短的配体,而TML和LML则分别是混合截断的和大型的配体,从而在骨架中形成空位^[21,35,36]。因此,不同的配体混合可以形成大小、形状、孔隙率不同的MOFs^[36]。Kleist等人^[37]利用1,4-苯二羧酸盐和2-氨基-1,4-苯二羧酸盐作为配体混合形成缺陷化的MOFs。Goh等人^[38]以2-氨基-1,4-苯二甲酸为主要配体,2-X-1,4-苯二甲酸(X=H, F, Cl, Br)为次要配体在一锅反应中合成了一系列混合配体的缺陷化Zr-MOFs。这种通过混合有机配体合成的MOFs缺陷位置取决于配位键的形成和交换的相对速率:如果骨架生长速率快于交换速率,则缺陷将被包含在骨架之中,如果交换速率快于骨架生长速率,缺陷将驻留在晶体表面^[36]。配体混合法方法较为简单,合成过程简便、易操作。

2.1.2 调节法

调节法是合成缺陷化MOFs最常用的方法。这种方

法在合成过程中,除添加有机配体之外,还添加大量的单羧酸。调节法合成缺陷化MOFs源于一次降低MOFs结晶速度以获得更高结晶度的尝试。2009年,Ravon等人^[39]使用2-甲基-苯甲酸作为调节剂合成了MOF-5(图3)。多年的研究已经证实,少量的单羧酸即调节剂可以通过影响形成骨架的平衡反应来减缓结晶速度,而大浓度的调节剂则使调节剂本身内置,从而形成缺陷^[40]。Shearer等人^[41]对合成时加入单羧酸调制的缺陷化UiO-66进行了深入研究,发现缺失的簇状缺陷是主要缺陷,通过改变调节剂浓度或酸度,可以在很大程度上调整缺陷浓度以及材料孔隙度。近年来,很多学者通过控制调节法的反应条件合成了一系列多级孔MOFs(HP-MOFs),比如在微孔MOFs中引入了介孔,从而使MOFs的应用变得更加广泛^[42,43]。调节法作为一种较为成熟的方法,被研究者广泛采用。

2.1.3 快速结晶法

快速结晶法就是通过微波辅助合成和添加高浓度的前驱物等方法辅助促进MOFs晶体快速结晶而产生缺陷。主要根据调节剂对MOFs在反应动力学和结晶度方面的影响,通过快速结晶过程导致点缺陷的形成,比

图2 (网络版彩色)配体混合法功能化MOFs。(a) IML; (b) HML; (c) TML; (d) LML^[35]

Figure 2 (Color online) The description of functionalized MOFs by mixed linker approach. (a) IML; (b) HML; (c) TML; (d) LML^[35]

图3 (网络版彩色)两种产生结构缺陷的合成途径. 顶部为仅一种配体快速结晶, 底部为除配体外再加入单羧酸^[39]

Figure 3 (Color online) Two synthetic routes for structural defects. The top part is the rapid crystallization with one ligand, and the bottom part is the rapid crystallization with the ligand and monocarboxylic acid^[39]

如配体缺失或金属中心缺失^[40]. Chaemchuen等人^[44]用该方法合成了缺陷化的ZIF-8、MOF-5和Zn-DABCO, 并比较了它们的性质. 发现不同的晶体生长速率导致MOFs中形成的缺陷会影响材料的结构、形貌和其他性质, 如颗粒形状、气体吸附容量、特异性催化性等. 快速结晶法作为一种简单、方便的合成方法被用于开发新型催化剂.

2.2 后合成修饰法

2.2.1 后合成酸/碱处理法

后合成酸/碱处理法是指在制备好MOFs后, 通过酸或碱处理MOFs从而引入缺陷的一种方法. Cu和羧酸盐形成的MOFs中的羧基团质子化会使其与金属连接的配位键断裂^[45]. Vermoortele等人^[46]使用比均苯三甲酸更强的酸——HClO₄和三氟乙酸对MIL-100(Fe)进行了后合成处理, 通过简单的酸碱反应使配体质子化, 在结构内部引入了大量缺陷, 并通过CO化学吸附实验证实. 以上表明, 强酸或强碱处理可以使配体与金属之间的配位键断裂, 导致大量缺陷的产生.

2.2.2 快速活化法

快速活化法是指对MOFs进行大量洗涤或高温活化从而形成缺陷^[47]. Shearer等人^[48]发现, 若增加UiO-66的洗涤次数, 配体会发生水解, MOFs的配体缺失程度会随着洗涤次数的增加而升高. 类似地, Zn₄O-(PyC)₃(PyC=4-吡啶羧酸盐)在水中浸泡会形成缺陷, 而且在24 h内有多达一半的配体和25%的Zn²⁺从骨架中

图4 (网络版彩色)对MOFs进行合成后热处理从而形成缺陷. (a) 用调节剂三氟乙酸(TFA)合成缺陷化UiO-66; (b) 合成后热处理后结构转变^[47]

Figure 4 (Color online) Create defects in MOFs by post-synthesis heat treatment. (a) Synthesis of defective UiO-66 modulated by trifluoroacetic acid (TFA); (b) structural transformation after heat treatment^[47]

浸出, 进而形成配体缺失的低对称相MOFs^[49]. MOF-5在低于骨架分解温度、但远高于通常的抽真空温度下进行热处理, 会导致对苯二甲酸(BDC)原位脱羧, 进而产生配体碎片^[50,51]. Rodríguez-Albelo等人^[33]将合成的Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(BDP-X)₆(H₂BDP-X=1,4-双(吡啶-4-基)苯-4-X, X=H, OH, NH₂)在423 K下热活化, 抽气至10⁻¹ Pa保持12 h, 得到富含缺陷的MOFs. 因此, 洗涤MOFs的时间和活化温度都会影响MOFs的缺陷形成. 快速活化法过程虽然简单, 但无法对缺陷进行精确的定向调控, 实验结果的重复性往往较低.

2.2.3 溶剂辅助配体交换法

溶剂辅助配体交换法(SALE)是后合成修饰法中较为成熟的方法, 是指用功能化的^[15,52-54]、更长链的^[15]或结合催化剂前驱体^[55]等改进过的配体在特定溶剂中通过非均相反应替换MOFs中的配体, 从而形成缺陷. 该法与配体混合法都会合成类似的配体混合MOFs, 但某些通过SALE合成的MOFs比通过配体混合法合成的效果更佳, 如通过此法合成缺陷化的NU-125-HBTC^[14]. 特别是在修饰具有高配位数的稳定MOFs时, SALE效果显著, 如形成缺陷化的UiO-66^[56]和ZIFs^[53,55]等^(图5)^[57]. 在通过SALE法合成时, 粒径、配体溶解度、孔径和反应条件等因素均会影响MOFs的结构性质^[52].

此外, 还有类似的溶剂辅助配体掺入法(SALI)可以有效调控和修改MOFs金属节点, 且不影响骨架的配体^[58]. Deria等人^[59]利用SALI有效地将各种羧酸衍生物功能化的配体插入NU-1000(Zr)中作为电荷补偿单元, 还

图5 (网络版彩色)对MOFs进行SALE处理。(a)通过溶SALE对ZIF-8进行后合成修饰^[55];(b)通过溶SALE引入缺陷^[57]

Figure 5 (Color online) Treat MOFs by sSALE. (a) Post-synthetic modification of ZIF-8 by SALE^[55]; (b) introduction of defects by SALE^[57]

通过SALI改善了Zr₆-MOFs的稳定性^[60]。

2.2.4 机械法

机械法属于通过物理手段破坏MOFs结构中的配位键,使骨架中产生空位缺陷。例如, Bennett等人^[61]对MOFs进行球磨处理,破坏了UiO-66、MIL-140和MIL-140b等MOFs骨架中部分的配位键。Steenhaut等人^[62]对HKUST-1进行球磨处理后,发现其缺陷数量与研磨的持续时间有关,而且CO₂吸附实验表明HKUST-1的吸附能力主要取决于MOFs中缺陷的类型和数量,而非其表面积。虽然机械法与其他后合成修饰方法相比简便很多,并且可以控制缺陷形成的数量,但对于引入缺陷的类型还是难以控制,因此机械法可以结合其他后合成修饰法共同调控,从而合成性能优良的MOFs。

3 MOFs的缺陷调控

尽管缺陷在MOFs中的形成往往具有随机性,但也有最新研究表明:可以通过控制反应条件,有效地调控MOFs中缺陷的维度和尺度。Yang等人^[43]对单羧酸调控UiO-66的缺陷进行了比较全面的研究,首先采用了不同类型的单羧酸进行缺陷调控,并发现丙酸造成了缺陷含量最高的MOFs;进一步,研究了浓度和温度对丙酸在MOFs中产生缺陷的影响,发现可以通过控制单羧酸的浓度和反应温度有效地调控形成多级

孔MOFs。类似地, Assaad等人^[63]发现通过改变调节剂的类型和数量,如使用不同比例的醋酸和三氟乙酸作为UiO-66的调节剂,可以有效地调节和控制缺陷的分布密度。其中相对于醋酸而言,三氟乙酸会造成体积更大的缺陷,而且调节剂的比例越高,形成的缺陷分布密度更大。Shimoni等人^[64]表明,在合成UiO-66时加入不同浓度的HCl来对缺陷分布密度进行系统控制,并以此调节催化剂的空间分布,使电荷传输速率提升1个数量级。Zhang等人^[65]以十二烷基苯磺酸钠为模板剂,通过水热法制备了稳定的多级孔MOFs,并且发现通过改变模板剂的数量可以系统地调节MOFs的孔隙率。类似地, Cho等人^[66]通过在反应时改变DMF的体积,使反应物的总体浓度发生变化,从而对缺陷分布密度进行调节,发现高浓度下会形成缺陷分布密度高、粒径小的UiO-66。所以,通过引入模板,并调控模板剂的浓度、反应温度等条件可以很好地控制缺陷的维度和尺度,以获得具有合理缺陷密度和缺陷尺寸的MOFs。

当然,除了通过从头合成法调控外,也可以通过后合成处理进行缺陷调控。Feng等人^[67]采取了后合成处理的策略,在合成MOFs时加入不同比例的BDC和BDC-NH₂,然后再对MOFs进行热解处理,可以构建缺陷化MOFs。这是因为BDC-NH₂属于不耐热的配体,可在相对较低的温度(300°C)下通过加热分解去除,而BDC具有较高的热稳定性,在接近480°C时才开始分解。因此,可以通过调节配体之间的比例、热解温度和热解时间来调控缺陷的形成。类似地, Yuan等人^[68]通过构建具有不稳定配体的多孔PCN-160,然后采用酸处理去除不稳定的配体,通过控制酸的浓度以调控形成介孔晶体缺陷。还有, Wang等人^[69]则是通过加入可光解的配体,使用激光照射光解去除相应配体从而制备多级孔UiO-66。此外, Liu等人^[70]还发现使用配体交换法可以逐渐修复配体缺失缺陷,进而调整UiO-66的催化活性。该方法和上述的调节法调控缺陷相反,不是对“完好”的MOFs进行“破坏”,而是针对已有的缺陷进行“修补”,同样达到了调控缺陷的目的。

此外,研究者还对MOFs的缺陷进行设计,以达到所期望的效果。因为当引入缺陷以提升MOFs的吸附性能时,MOFs的稳定性可能会因为缺陷的增多而遭到破坏,为了在增强吸附性能和保持MOFs的稳定性之间寻求一个平衡, Thornton等人^[71]针对UiO-66设计了不同的缺陷(图6),并研究了不同数量的缺陷和调节剂对其

图6 缺陷结构的稳定性和多孔性模型计算。用空间依赖性的杨氏模量 E 表示其稳定性;从单个团簇(去除了额外的有机配体)的视角来展示缺陷(用颜色表示金属中心配位数: 淡蓝-12, 紫色-11, 深蓝-10, 绿-9, 橙-8, reo为金属中心团簇缺失缺陷);用蓝色部分表示探测直径为3 Å时可吸附的孔隙^[71]

Figure 6 Snapshot of calculations for stability and porosity on defective structures. Spatially-dependent Young's modulus E is shown to represent a measure of stability; defects are shown from the perspective of a single cluster (extra organic ligands are removed), each cluster is colored according to its coordination number: Light blue-12, purple-11, dark blue-10, green-9, orange-8; the blue part represents the porosity that can be adsorbed for a probe diameter of 3 Å^[71]

吸附性能和稳定性的影响。在使用三氟乙酸作为调节剂和金属中心团簇缺失时, MOFs稳定性受缺陷的影响最小。Yilmaz等人^[72]也对MOFs进行设计, 选择合理适合的配体, 并将缺陷和官能团引入其中, 以获得在气体储存、水体修复等方面具有良好应用性能的缺陷化MOFs。因此, 对MOFs进行针对性的缺陷设计可以确定

缺陷类型和数量的最佳参数, 以得到所期望的缺陷化MOFs。

4 缺陷化MOFs的污染控制应用

MOFs规律的晶体结构决定其性质, 而引入缺陷会破坏MOFs内部的晶体结构, 进而较大程度地改变MOFs的性能, 如图7所示。就水中污染物吸附和气体吸附角度而言, 缺陷主要可以影响三方面的性质: 孔道分布、比表面积和表面电荷。引入配体或金属中心缺陷会使材料中本来规律的孔道结构局部变得无序, 产生新的微孔、介孔甚至大孔, 从而提高材料的孔隙体积和比表面积, 进而提升材料的吸附效果^[41]。在光响应的MOFs中引入缺陷可以促进光生电子的转移、抑制电子-空穴的复合^[73]、优化能带结构^[74], 从而提高材料的光催化性能; 从化学催化角度, MOFs中的配体或金属簇缺失形成的孔隙会使材料内部暴露, 在材料中创造额外的催化位点, 并且会使反应物更容易接触到催化中心, 从而提升材料的催化性能。总之, 缺陷化MOFs在催化领域具有较广的应用空间^[75]。因此, 可以根据需求针对性地通过改变晶体结构而对MOFs进行调控, 通过在MOFs中引入缺陷而优化其污染物吸附、光催化和其他化学催化等性能。下面将具体介绍缺陷化MOFs的污染控制应用。

图7 缺陷对MOFs性能的影响

Figure 7 The impact of defects on the performance of MOFs

4.1 吸附

4.1.1 水中污染物吸附

MOFs对水中污染物的吸附主要集中在染料^[19,76](如罗丹明B、藏红T等)、重金属离子^[77~79](砷、镉、铬、铅、汞)等。通过调控MOFs的缺陷,可以优化MOFs的孔道分布、比表面积和表面电荷等,进一步提高其对水中污染物的吸附去除。

足够数量的缺陷可以影响MOFs的孔道分布,进一步提升其吸附性能。随着缺陷水平的增加,微孔的骨架中逐渐形成介孔^[16],如图8所示。Wang等人^[19]发现缺陷化的UiO-66新产生了约15 Å的大孔隙,对藏红T染料的吸附能力大大增强,达到366 mg/g,而未缺陷化的UiO-66仅为39 mg/g。这是由于缺陷所产生的尺寸排斥效应,使缺陷化UiO-66对龙胆紫上的藏红T具有较高的选择性,可有效地将藏红T从与龙胆紫的混合物中分离出来。也有研究表明,使用三氟乙酸作为调节剂合成的缺陷化UiO-66对水中砷酸盐吸附量高达200 mg/g,与未引入缺陷的UiO-66相比,吸附效果提升了1倍以上^[63]。Zhu等人^[80]合成的UiO-67,由于存在配体缺失缺陷,其末端的羟基和Zr-O团簇连接形成了大量的Zr-OH基团,对草甘膦和草铵膦两种典型的有机磷农药具有很强的亲和力,吸附量可分别高达537和360 mg/g。类似地, Li等人^[81]通过调节法合成配体缺失的UiO-66,用于快速去除水溶液中的洛克沙砷(ROX)。缺陷不仅显著提升了UiO-66的孔隙率,并且促进生成了可有效吸附储存ROX的Zr-OH基团,使材料对ROX的吸附量提高至730 mg/g,吸附平衡时间缩短至30 min。上文提到的多级孔MOFs, Cai和Jiang^[82]通过采用不同浓度和长度的

调节剂制备的多级孔UiO-66对染料考马斯亮蓝R-250具有优异的吸附效果,极高的吸附量甚至使材料在吸附后由白色变成了淡蓝色。除调节法合成的MOFs外,在一系列通过配体混合法合成的不同配体比例的PCN-134s中, Gao等人^[83]发现其中的PCN-30因为在孔隙和缺陷之间微妙的平衡而对双氯芬酸有良好的吸附效果,其最大吸附容量可达2.04 mmol/g。Fan等人^[84]对合成的缺陷化ZnIr-MOF- $d_{0.3}$ 进行光降解对照实验时,发现在黑暗中2 mg的ZnIr-MOF- $d_{0.3}$ 对50 mg/L的罗丹明B溶液的吸附去除率能达到34%,远高于完整的ZnIr-MOF。以上表明,缺陷会影响MOFs的孔道分布,从而引入新的吸附位点,这显著提升MOFs对污染物的吸附效果。

缺陷化MOFs通常也因为功能化调控从而具有表面电荷,从而对某些物质的吸附能力有所提升。Hahn等人^[85]通过后合成修饰将季铵盐引入至DMOF-1中,并进行了选择性有机染料吸附实验,发现带正电的材料对带负电的有机染料有较强的吸附作用,但不吸附带正电的有机染料。Choi等人^[86]通过对完美的和不同缺陷构型的MOF-801进行研究,全面阐明了缺陷密度和空间分布对材料吸附性能的影响。随着配体缺陷数量的增加,缺陷结构对吸附物质的库仑力增加,导致材料具有更强的亲水性。Li等人^[76]以不同配比的BDC和均苯四甲酸合成了配体混合的UiO-66,发现随均苯四甲酸比例的增加,UiO-66的zeta电位由36.11 mV减小到-29.78 mV, MOFs的表面电荷变负促使其对正电荷染料的静电作用力增强,从而提升其吸附性能。不同缺陷化程度的UiO-66对亚甲基蓝和罗丹明B的吸附量分别可达94和84 mg/g。因此,缺陷可通过影响MOFs的表面

图8 缺陷使原本具有微孔的骨架中逐渐形成介孔。其中蓝色棍和红色短棍分别代表了完美的和有缺陷的配体;黄色和黑色球分别代表完美的和有缺陷的金属位点;绿色高亮的单元表示原本骨架中的微孔^[16]

Figure 8 The formation of mesopores caused by defects in the microporous frameworks. The blue and short red sticks represent perfect and defective linkers; the yellow and black balls represent perfect and defective metal sites, respectively; the green highlighted unit represents the original micropores^[16]

电荷使其对污染物的库仑力增加,与污染物之间的“连接”更加牢固,大大优化了MOFs的吸附能力。

然而,当通过引入缺陷来增强材料的吸附性能时,其稳定性可能会受到影响,通过控制缺陷的类型和分布可以保持材料具有一定的稳定性^[71]。例如,在缺陷的UiO-66结构中掺入三氟乙酸盐基团,不仅可以保持其在水中和酸性物质中的化学稳定性,也使UiO-66的平均孔径增大^[47]。总之,如果在追求缺陷化MOFs性能的同时,能使其与稳定性之间达到平衡,将对未来缺陷化MOFs的实际开发和应用产生重大意义。

综上所述,缺陷不仅会影响MOFs的孔道分布和比表面积从而引入新的吸附位点,而且会影响其表面电荷,进而增强与污染物之间的库仑力。若在增强MOFs吸附性能的同时,还可以保持其高稳定性,将会大大提升缺陷化MOFs在水中污染物吸附领域的应用前景。

4.1.2 气体吸附

缺陷化MOFs因孔隙率和比表面积增大,对CO₂、CH₄、甲苯等气体的吸附性能具有明显提升。针对缺陷化MOFs的气体吸附性能开展了大量研究。

作为一种经典的MOFs,UiO-66是深入研究的对象。Wu等人^[12]发现对于一个完美的UiO-66晶体,理论上孔隙体积和比表面积分别为0.426 cm³/g和954 m²/g。假设1个晶体内有12个配体,人工去除其中1个配体,孔容和比表面积将分别增加至0.502 cm³/g和1433 m²/g。这是因为配体缺失形成的缺陷使得材料中本来规律的孔道变得无序,从而提高了材料的孔容和比表面积,进而对CH₄和CO₂具有更强的吸附能力。Thornton等人^[71]也在UiO-66中引入了不同数量的缺陷,发现随配体缺失数量的增加,其对CO₂的吸附量出现明显的变化:在低压条件下,随着缺陷浓度的增加,吸附量降低;而在高压下,当缺陷浓度增加时,吸附量增大,最高可达440 mg/g。Zhang等人^[30]通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)引入的配体缺失缺陷可以有效地提高UiO-66对甲苯的捕获能力至275 mg/g,是未缺陷化UiO-66的1.8倍。依此类推,不仅仅局限于UiO-66,缺陷也可以在很多其他类型的MOFs中发挥功效。

在MOFs的缺陷类型中,配体缺失缺陷是一种比较常见的缺陷类型,它会在MOFs中形成微孔、介孔甚至大孔,提高MOFs的孔隙率,使其金属中心团簇暴露,形成新的开放位点。比如,在USTC-253合成过程中引入三氟乙酸(TFA)会形成金属中心暴露的缺陷化USTC-253,对CO₂的吸附能力是未缺陷化USTC-253的1.67

倍^[87]。Gadipelli和Guo^[50]发现含苯甲酸酯缺陷的MOF-5由于具有Zn的金属不饱和配位点而对CO₂具有更强的吸附能力,其效果是未处理MOF-5的2.5倍。同样是针对CO₂气体,结构缺失的NOTT-202a对CO₂的亲合力较高,可以从气体混合物中对CO₂形成特异性的捕获和储存,从而使其与其他气体分离^[88]。此外,用4-十二烷氧基苯甲酸合成具有介孔和大孔的缺陷化MOF-5对CO₂的吸附能力明显增强^[20]。对于挥发性有机化合物,Duan等人^[89]在合成多孔MIL-100(Fe)时引入对苯醌和BDC,使得到的MIL-100(Fe)具有丰富的微孔和大孔(40 nm),形成了新的位点,对甲苯和对二甲苯的吸附性能明显优于传统的MOFs。中孔结构的缺陷化ZnIr-MOF-d_{0.3}对正丁醇气体的吸附速度比未缺陷化的ZnIr-MOF快很多^[84]。在合成缺陷化MOFs的过程中,使用多种不同类型的调节剂引入缺陷,MOFs对气体的吸附能力均有提升,Chong等人^[90]研究了13种MOFs配体缺失的情况下,CH₄吸附量均有不同程度的提高,部分缺陷导致材料CH₄吸附量显著增强,这意味着原本材料内无法发挥作用的孔隙在配体缺失后已可用于CH₄吸附。因此,调控有机配体以调节MOFs中的缺陷从而进一步影响孔隙形成,是一种简单且有效的增强MOFs对气体吸附能力的方法。

除CH₄、CO₂、甲苯等气体,对于一些用于生化战的剧毒性化合物,López-Maya等人^[91]将缺陷化MOFs与纤维复合制备材料,用于保护人类免受剧毒化学气体的侵害,这说明缺陷化MOFs对于气体吸附的普适性。

缺陷除了影响MOFs的孔隙率、比表面积等主要因素之外,近些年,研究发现对于某些柔性MOFs,比如CID-4拥有与“门”一样的开闭结构,缺陷可以使其结构转变而发生气体吸附行为变化^[92]。Ohsaki等人^[92]通过自由能分析表明,由于CID-4中的醋酸取代有机配体导致 π - π 堆积作用的增强而产生缺陷,缺陷化CID-4的开闭结构比完整的CID-4更不稳定,可通过晶体缺陷控制其吸附行为。这种通过缺陷调控柔性MOFs的开闭结构来控制材料吸附效果的研究还未大量开展,在污染物气体吸附方面具有很大的发展潜力。

4.2 催化

4.2.1 光催化降解污染物

缺陷在MOFs中主要可以通过抑制电子-空穴的复合和优化能带结构这两方面提高材料光催化降解污染物的能力。缺陷化MOFs不仅对水中的抗生素、染料等

具有优异的光催化降解能力,而且可以降解空气中的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs),并且对CO₂具有很好的还原能力。

将缺陷引入MOFs中可以促进其电子-空穴分离,从而提高材料的光催化活性。通过加入HCl作为调节剂合成的缺陷化MIL-53比表面积有所增加,且其电子-空穴更容易分离,对浓度为10 mg/L的四环素光催化降解效率可达95%以上,光催化活性比完整的MIL-53提高了1.5倍^[93]。Gao等人^[83]合成的缺陷化PCN-134投加量为0.1 g/L时,可以将0.1 mmol/L的双氯芬酸完全光催化降解。Fan等人^[84]合成的缺陷化ZnIr-MOF-d_{0.3}对罗丹明B的光催化降解效率最高可达90%。除水中污染物,空气中的CO₂虽然不会对人体健康造成危害,但它作为温室气体,也会破坏地球生态环境。在Fu等人^[74,94]的研究中,缺陷可以形成活跃的结合位点和更开放的骨架,从而促进光生电子的转移,抑制电子-空穴复合。在可见光照射下,使用三乙醇胺为牺牲剂光催化还原CO₂时,所有系列的缺陷化Zr-MOF比其相应的完整Zr-MOF均具有更强的光电流,其中Zr-MOF-473K经过10 h的照射大约可以产生129.8 μmol/(g_{cat} h)的甲酸,比掺杂Co的NH₂-MIL-125(Ti)(38.4 μmol/(g_{cat} h))效果更佳。当然,缺陷含量并不是越高越好,过多的缺陷不仅会破坏MOFs的结构,也会降低其催化活性。Ma等人^[95]和Jiang等人^[93]都发现在所有样品中,具有较佳结构缺陷含量的样品具有最好的光催化活性,说明适量的缺陷可以有效促进电子-空穴分离,但不同水平的缺陷密度对电荷分离效率的影响差异显著,过多的缺陷反而会影响光催化性质。总的来说,适量的缺陷对MOFs中电子-空穴对的高效分离至关重要,从而显著促进光催化效果。

此外,缺陷也可以通过优化MOFs的能带结构提高材料的光催化活性。在缺陷化UiO-66中,无机金属离子Zr与Ti交换会使材料的Ti-O键变形,进而导致芳香环中C原子的O-C键的调整,使O和C的最高占据分子轨道(HOMO)能级增大,带隙减小,同时缺陷可以在能带结构中形成中间能级,从而进一步减小带隙^[96]。Li等人^[97]通过基态的密度泛函理论计算,证明了在UiO-66上引入的-NH₂、-NO₂等官能团会改变光活性芳香C的电子环境,从而减小带隙,提高光催化活性。此外,去除UiO-66的配体也会导致金属中心周围的环境发生变化,降低未占据的d轨道(ΔE_{LMCT}),促进电荷转移,从而提高光催化活性。以此为依据,Feng等人^[98]以ZrOCl₂·8H₂O为Zr前驱体,再结合Ti取代后合成处理形成缺陷化的

UiO-66-NH₂,其中的缺陷提供了暴露在表面的-NH₂基团,最终在材料中观察到极高的电子-空穴分离效率,且可吸附光催化还原80%以上的Cr(VI)。Chen等人^[99]合成的丰富缺陷化UiO-66可在可见光下吸附并光催化还原70%以上的Cr(VI)。此外,对于VOCs气体,Gao等人^[100]对MIL-125进行N/Zn掺杂以形成缺陷位点,成功合成的MIL-125(N-Ti₉Zn₁)对乙醛的降解能力是常规MIL-125(Ti)的2倍以上。总的来说,缺陷化MOFs可以同时具有气体吸附能力和光催化能力,在水中污染物去除和VOCs控制领域具有很大的应用潜力。

4.2.2 其他化学催化污染控制

缺陷化MOFs的催化活性影响因素主要来自其不饱和配位点的数量和材料内部的孔道结构。其中,MOFs中的不饱和配位点作为催化位点,是材料的催化中心;而缺陷会改变MOFs的孔道分布,对典型的多级孔MOFs而言,其中的介孔甚至大孔使其成为更开放材料,进而使大分子进入催化中心,都显著提升缺陷化MOFs在催化领域的应用价值。

首先,通过引入缺陷增加MOFs的催化位点数量,可以有效地提高UiO-66^[25]、UiO-67、NU-1000和MOF-808^[101]等MOFs的催化效率。其次,MOFs内部的孔道结构也对其催化活性具有显著的影响。虽然团簇缺失缺陷和配体缺失缺陷的产生可以使反应物更好地靠近催化中心,但是受限于缺陷的大小,有些体积较大的反应物仍然无法靠近催化中心进而阻止反应发生。因此,需要引入体积较大的缺陷方可促进大分子物质的催化反应效率,而较大缺陷的引入改变了MOFs原本的孔道结构。一般而言,可在孔隙尺寸为微孔的MOFs中引入介孔和大孔来构建多级孔MOFs,以优化UiO-66^[82]、Cu-BTC^[65]等MOFs的催化性能。除了对催化位点数量和孔道结构的影响外,Zhang等人^[102]通过密度泛函理论(DFT)计算研究了Mn-MOF-74中的羧基和羟基氧空位缺陷对材料催化性能的影响,发现存在氧空位的MOF-74吸附NH₃、NO、O₂和NO₂的HOMO-LUMO能带隙明显低于无缺陷的Mn-MOF-74,这表明氧空位缺陷使反应分子具有更高的活性,并且降低了金属位点与反应分子之间的结合能,从而有利于分子的解吸,因此在选择性催化还原(SCR)反应中,NO₂更容易从含有氧空位缺陷的MOFs中的Mn位点解吸到气相中,与吸附的NH₃反应,反应效率得到有效得提高。

除上述催化应用外,MOFs在汽油脱硫应用方面也有相当多研究。燃油汽车污染排放一直是备受关注的

问题,含硫燃料燃烧后排放的 SO_x 气体会对环境造成危害.因此,为了从燃料中去除含硫化合物,研究发明了一系列脱硫技术,其中加氢脱硫(HDS)由于它能有效地去除硫醇、硫化物和二硫化物而被广泛使用,但其在去除难降解含硫化合物如二苯并噻吩(DBT)及其衍生物时效果较差.而氧化脱硫(ODS)因对DBT去除效率高、成本低而成为最有前途的工艺之一^[103,104]. Smolders等人^[105]成功制备了配体混合的COK-47,它作为固有缺陷的MOFs,是二苯并噻吩氧化的高效催化剂,转化率可达100%. Ye等人^[106]合成的缺陷化UiO-66在DBT和4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的氧化脱硫反应中均展现了很好的催化活性.他们合成了每个晶胞中分别有2.16和1.53个配体缺失的UiO-66-free和UiO-66-solvent,其中缺陷化程度较高的UiO-66-free可将DBT的去除率提高至99.6%,而UiO-66-solvent的相应值为80.5%;对于4,6-DMDBT,它们之间的去除率相差更大,分别为98.1%和52.5%. Granadeiro等人^[107]将制备的缺陷化UiO-66用于ODS反应,经过3轮循环,对DBT、4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)和4,6-DMDBT的脱硫率均达95%以上. Zhang等人^[108]在研究磷钼酸/UiO-66复合材料时发现, Zr-MOF(UiO-66)容易失去晶格中的氧,从而形成易捕获电子的氧空位.这些氧空位的能级接近UiO-66导带的底部,因此被捕获的电子容易被激发到导带,转移至磷钼酸中较低的导带,形成异质结,从而增强材料的氧化脱硫性能. Xiao等人^[109]将 ZrCl_4 、DBC、氨水和DMF混合,通过调整合成时间制备了缺陷化UiO-66,发现快速合成有利于缺陷的形成,且缺陷有利于提高其催化活性:其中快速合成的UiO-66-0.5 h(合成时间为0.5 h)和UiO-66-1 h(合成时间为1 h)具有高密度的缺陷,在DBT的氧化中表现出优异性能,转化率接近100%.因为UiO-67具有与UiO-66相同的拓扑结构,但孔径大于UiO-66, Hao等人^[110]在相似的反应条件下,将UiO-67作为ODS反应的催化剂,发现UiO-67的性能优于UiO-66,证明较大的孔隙有助于氧化反应的进行,研究者还进一步合成了缺陷含量更高

的多级孔UiO-66,发现其催化效果明显强于微孔UiO-66.综上所述可以看出,缺陷化MOFs氧化脱硫效果的影响因素也是MOFs中缺陷位点的数量和材料的孔隙结构^[110],可以通过改变这些因素对MOFs的氧化脱硫效果进行有效调控.

5 总结与展望

大量的环境领域研究已经证明, MOFs进行定向的缺陷化调控可以有效地提升其在污染物吸附和催化降解污染物等污染控制方面的性能.然而,目前的研究还存在诸多局限性.首先,引入缺陷可能会影响MOFs的稳定性,未来需致力于合成方法的优化,使MOFs在引入缺陷的同时保持高稳定性,一旦MOFs可以在复杂的环境下高度稳定地发挥作用,其应用前景将大大扩展.虽然调控缺陷的类型和分布可以在一定程度上保持MOFs的稳定性,但精确控制缺陷的类型和分布仍然是一个棘手的问题.若在未来几年可以做到精确调控缺陷的形成,不仅可以保持MOFs的稳定性,还可以调控活性位点的产生位置,进一步优化MOFs的催化效率.其次,缺陷在增强MOFs某一方面性能的同时,也可能导致其他方面性能的减弱,未来需致力于优化其多方面性质协同强化的研究,如同时增强MOFs的吸附和催化性能,使其更高效地应用于污染控制领域.再者,目前MOFs的研究应用领域仍具有一定的局限性,比如吸附的水体污染物种类有限,主要集中在染料和重金属离子,而在气体吸附中,目前多数集中在 CO_2 、 CH_4 和甲苯等;催化应用时,光催化的光响应范围有限,目前多数集中在波长为420 nm左右的可见光,无法充分利用太阳光,在其他化学催化方面,若未来可以将不同类型的催化位点引入至同一种MOFs材料中,将可以大大拓宽MOFs的催化应用范围.最后,合成MOFs的工艺成本也是一个值得重视的问题,进一步探索低成本的合成路径,可以提高其规模化生产和实际应用的可能性.总之,缺陷化MOFs的制备和调控及其污染控制应用具有广阔的研究空间和巨大的研究潜力.

参考文献

- Shen Y, Zhu C, Chen J, et al. A hybrid block consisting of covalent triazine frameworks and GO aerogel with switchable selectivity between adsorption of UV filters and regeneration under sunlight. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125074
- Zhu C, Shen Y, Wang S, et al. Bidirectional progressive optimization of carbon and nitrogen defects in solar-driven regenerable adsorbent to remove UV-filters from water. *ACS EST Eng*, 2021, 1: 456-466
- Zhu C, Xu J, Song S, et al. TiO_2 quantum dots loaded sulfonated graphene aerogel for effective adsorption-photocatalysis of PFOA. *Sci Total*

- [Environ](#), 2020, 698: 134275
- 4 Shen Y, Zhu C, Chen B, et al. Novel photocatalytic performance of nanocage-like MIL-125-NH₂ induced by adsorption of phenolic pollutants. [Environ Sci-Nano](#), 2020, 7: 1525–1538
 - 5 Yaghi O M, Li H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. [J Am Chem Soc](#), 1995, 117: 10401–10402
 - 6 Shen Y, Zhu C, Song S, et al. Defect-abundant covalent triazine frameworks as sunlight-driven self-cleaning adsorbents for volatile aromatic pollutants in water. [Environ Sci Technol](#), 2019, 53: 9091–9101
 - 7 Wang Y, Li L J, Dai P C, et al. Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal-organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity via a microdroplet flow reaction. [J Mater Chem A](#), 2017, 5: 22372–22379
 - 8 Cliffe M J, Wan W, Zou X, et al. Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework. [Nat Commun](#), 2014, 5: 4176
 - 9 Barin G, Krungleviciute V, Gutov O, et al. Defect creation by linker fragmentation in metal-organic frameworks and its effects on gas uptake properties. [Inorg Chem](#), 2014, 53: 6914–6919
 - 10 Shen L, Yang S W, Xiang S, et al. Origin of long-range ferromagnetic ordering in metal-organic frameworks with antiferromagnetic dimeric-Cu(II) building units. [J Am Chem Soc](#), 2012, 134: 17286–17290
 - 11 Sang X, Zhang J, Xiang J, et al. Ionic liquid accelerates the crystallization of Zr-based metal-organic frameworks. [Nat Commun](#), 2017, 8: 175
 - 12 Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, et al. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. [J Am Chem Soc](#), 2013, 135: 10525–10532
 - 13 De Vos A, Hendrickx K, Van Der Voort P, et al. Missing linkers: An alternative pathway to UiO-66 electronic structure engineering. [Chem Mater](#), 2017, 29: 3006–3019
 - 14 Karagiari O, Vermeulen N A, Klet R C, et al. Functionalized defects through solvent-assisted linker exchange: Synthesis, characterization, and partial postsynthesis elaboration of a metal-organic framework containing free carboxylic acid moieties. [Inorg Chem](#), 2015, 54: 1785–1790
 - 15 Marshall R J, Forgan R S. Postsynthetic modification of zirconium metal-organic frameworks. [Eur J Inorg Chem](#), 2016, 2016: 4310–4331
 - 16 Fang Z, Dürholt J P, Kauer M, et al. Structural complexity in metal-organic frameworks: Simultaneous modification of open metal sites and hierarchical porosity by systematic doping with defective linkers. [J Am Chem Soc](#), 2014, 136: 9627–9636
 - 17 Carlucci L, Ciani G, Moret M, et al. Polymeric layers catenated by ribbons of rings in a three-dimensional self-assembled architecture: A nanoporous network with spongelike behavior. [Angew Chem Int Ed](#), 2000, 39: 1506–1510
 - 18 Choi J S, Son W J, Kim J, et al. Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered. [Microporous Mesoporous Mater](#), 2008, 116: 727–731
 - 19 Wang K, Li C, Liang Y, et al. Rational construction of defects in a metal-organic framework for highly efficient adsorption and separation of dyes. [Chem Eng J](#), 2016, 289: 486–493
 - 20 Choi K M, Jeon H J, Kang J K, et al. Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework. [J Am Chem Soc](#), 2011, 133: 11920–11923
 - 21 Fang Z, Bueken B, De Vos D E, et al. Defect-engineered metal-organic frameworks. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 7234–7254
 - 22 Wang J, Liu L, Chen C, et al. Engineering effective structural defects of metal-organic frameworks to enhance their catalytic performances. [J Mater Chem A](#), 2020, 8: 4464–4472
 - 23 Krause S, Reuter F S, Ehrling S, et al. Impact of defects and crystal size on negative gas adsorption in DUT-49 analyzed by *in situ* ¹²⁹Xe NMR spectroscopy. [Chem Mater](#), 2020, 32: 4641–4650
 - 24 Hu P, Zhao Z, Sun X, et al. Construction of crystal defect sites in N-coordinated UiO-66 via mechanochemical *in-situ* N-doping strategy for highly selective adsorption of cationic dyes. [Chem Eng J](#), 2019, 356: 329–340
 - 25 Qi Y, Xu H, Li X, et al. Structure transformation of a luminescent pillared-layer metal-organic framework caused by point defects accumulation. [Chem Mater](#), 2018, 30: 5478–5484
 - 26 Yin C, Liu Q, Chen R, et al. Defect-induced method for preparing hierarchical porous Zr-MOF materials for ultrafast and large-scale extraction of uranium from modified artificial seawater. [Ind Eng Chem Res](#), 2018, 58: 1159–1166
 - 27 Gutov O V, González Hevia M, Escudero-Adán E C, et al. Metal-organic framework (MOF) defects under control: Insights into the missing linker sites and their implication in the reactivity of zirconium-based frameworks. [Inorg Chem](#), 2015, 54: 8396–8400
 - 28 Lucier B E G, Chen S, Huang Y. Characterization of metal-organic frameworks: Unlocking the potential of solid-state NMR. [Acc Chem Res](#), 2018, 51: 319–330
 - 29 Iacomì P, Formalik F, Marreiros J, et al. Role of structural defects in the adsorption and separation of C₃ hydrocarbons in Zr-fumarate-MOF (MOF-801). [Chem Mater](#), 2019, 31: 8413–8423
 - 30 Zhang X, Yang Y, Song L, et al. Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies. [J Hazard Mater](#), 2019, 365: 597–605

- 31 Vinu M, Senthil Raja D, Jiang Y C, et al. Effects of structural crystallinity and defects in microporous Al-MOF filled chitosan mixed matrix membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 83: 143–151
- 32 Guo S, Zhao Y, Wang C, et al. A single-atomic noble metal enclosed defective MOF via cryogenic UV photoreduction for CO oxidation with ultrahigh efficiency and stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 26068–26075
- 33 Rodríguez-Albelo L M, López-Maya E, Hamad S, et al. Selective sulfur dioxide adsorption on crystal defect sites on an isorecticular metal organic framework series. *Nat Commun*, 2017, 8: 14457
- 34 Mofokeng T P, Ipadeola A K, Tetana Z N, et al. Defect-engineered nanostructured Ni/MOF-derived carbons for an efficient aqueous battery-type energy storage device. *ACS Omega*, 2020, 5: 20461–20472
- 35 Xu W, Thapa K B, Ju Q, et al. Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev*, 2018, 373: 199–232
- 36 Bunc D N, Dichtel W R. Mixed linker strategies for organic framework functionalization. *Chem Eur J*, 2013, 19: 818–827
- 37 Kleist W, Maciejewski M, Baiker A. MOF-5 based mixed-linker metal-organic frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application. *Thermochim Acta*, 2010, 499: 71–78
- 38 Goh T W, Xiao C, Maligal-Ganesh R V, et al. Utilizing mixed-linker zirconium based metal-organic frameworks to enhance the visible light photocatalytic oxidation of alcohol. *Chem Eng Sci*, 2015, 124: 45–51
- 39 Ravon U, Savonnet M, Aguado S, et al. Engineering of coordination polymers for shape selective alkylation of large aromatics and the role of defects. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 129: 319–329
- 40 Dissegna S, Epp K, Heinz W R, et al. Defective metal-organic frameworks. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704501
- 41 Shearer G C, Chavan S, Bordiga S, et al. Defect engineering: Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis. *Chem Mater*, 2016, 28: 3749–3761
- 42 Liu X, Qi W, Wang Y, et al. A facile strategy for enzyme immobilization with highly stable hierarchically porous metal-organic frameworks. *Nanoscale*, 2017, 9: 17561–17570
- 43 Yang P, Mao F, Li Y, et al. Hierarchical porous Zr-Based MOFs synthesized by a facile monocarboxylic acid etching strategy. *Chem Eur J*, 2018, 24: 2962–2970
- 44 Chaemchuen S, Luo Z, Zhou K, et al. Defect formation in metal-organic frameworks initiated by the crystal growth-rate and effect on catalytic performance. *J Catal*, 2017, 354: 84–91
- 45 Ingleson M J, Barrio J P, Bacsá J, et al. Generation of a solid Bronsted acid site in a chiral framework. *Chem Commun*, 2008, 11: 1287–1289
- 46 Vermoortele F, Ameloot R, Alaerts L, et al. Tuning the catalytic performance of metal-organic frameworks in fine chemistry by active site engineering. *J Mater Chem*, 2012, 22: 10313–10321
- 47 Jiao Y, Liu Y, Zhu G, et al. Heat-treatment of defective UiO-66 from modulated synthesis: Adsorption and stability studies. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 23471–23479
- 48 Shearer G C, Chavan S, Ethiraj J, et al. Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66. *Chem Mater*, 2014, 26: 4068–4071
- 49 Tu B, Pang Q, Wu D, et al. Ordered vacancies and their chemistry in metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14465–14471
- 50 Gadipelli S, Guo Z. Postsynthesis annealing of MOF-5 remarkably enhances the framework structural stability and CO₂ uptake. *Chem Mater*, 2014, 26: 6333–6338
- 51 Valvickens P, Jonckheere D, De Baerdemaeker T, et al. Base catalytic activity of alkaline earth MOFs: A (micro)spectroscopic study of active site formation by the controlled transformation of structural anions. *Chem Sci*, 2014, 5: 4517–4524
- 52 Jayachandrababu K C, Sholl D S, Nair S. Structural and mechanistic differences in mixed-linker zeolitic imidazolate framework synthesis by solvent assisted linker exchange and *de novo* routes. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5906–5915
- 53 Karagiari O, Bury W, Sarjeant A A, et al. Synthesis and characterization of isostructural cadmium zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange. *Chem Sci*, 2012, 3: 3256–3260
- 54 Takaishi S, DeMarco E J, Pellin M J, et al. Solvent-assisted linker exchange (SALE) and post-assembly metallation in porphyrinic metal-organic framework materials. *Chem Sci*, 2013, 4: 1509–1513
- 55 Karagiari O, Lalonde M B, Bury W, et al. Opening ZIF-8: A catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18790–18796
- 56 Shearer G C, Vitillo J G, Bordiga S, et al. Functionalizing the defects: Postsynthetic ligand exchange in the metal organic framework UiO-66. *Chem Mater*, 2016, 28: 7190–7193
- 57 Karagiari O, Bury W, Mondloch J E, et al. Solvent-assisted linker exchange: An alternative to the *de novo* synthesis of unattainable metal-organic frameworks. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4530–4540
- 58 Deria P, Mondloch J E, Tylkanis E, et al. Perfluoroalkane functionalization of NU-1000 via solvent-assisted ligand incorporation: Synthesis and CO₂ adsorption studies. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16801–16804

- 59 Deria P, Bury W, Hupp J T, et al. Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation. *Chem Commun*, 2014, 50: 1965–1968
- 60 Deria P, Chung Y G, Snurr R Q, et al. Water stabilization of Zr₆-based metal-organic frameworks via solvent-assisted ligand incorporation. *Chem Sci*, 2015, 6: 5172–5176
- 61 Bennett T D, Todorova T K, Baxter E F, et al. Connecting defects and amorphization in UiO-66 and MIL-140 metal-organic frameworks: A combined experimental and computational study. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 2192–2201
- 62 Steenhaut T, Grégoire N, Barozzino-Consiglio G, et al. Mechanochemical defect engineering of HKUST-1 and impact of the resulting defects on carbon dioxide sorption and catalytic cyclopropanation. *RSC Adv*, 2020, 10: 19822–19831
- 63 Assaad N, Sabeh G, Hmadeh M. Defect control in Zr-based metal-organic framework nanoparticles for arsenic removal from water. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 8997–9008
- 64 Shimoni R, He W, Liberman I, et al. Tuning of redox conductivity and electrocatalytic activity in metal-organic framework films via control of defect site density. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 5531–5539
- 65 Zhang H, Huo J, Li J, et al. Hierarchically porous metal-organic frameworks with single-crystal structures and their enhanced catalytic properties. *CrystEngComm*, 2018, 20: 5754–5759
- 66 Cho K Y, Seo J Y, Kim H J, et al. Facile control of defect site density and particle size of UiO-66 for enhanced hydrolysis rates: Insights into feasibility of Zr(IV)-based metal-organic framework (MOF) catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 635–647
- 67 Feng L, Yuan S, Zhang L L, et al. Creating hierarchical pores by controlled linker thermolysis in multivariate metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2363–2372
- 68 Yuan S, Zou L, Qin J S, et al. Construction of hierarchically porous meta-organic frameworks through linker labilization. *Nat Commun*, 2017, 8: 15356
- 69 Wang K Y, Feng L, Yan T H, et al. Rapid generation of hierarchically porous metal-organic frameworks through laser photolysis. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11349–11354
- 70 Liu L, Chen Z, Wang J, et al. Imaging defects and their evolution in a metal-organic framework at sub-unit-cell resolution. *Nat Chem*, 2019, 11: 622–628
- 71 Thornton A W, Babarao R, Jain A, et al. Defects in metal-organic frameworks: A compromise between adsorption and stability? *Dalton Trans*, 2016, 45: 4352–4359
- 72 Yilmaz G, Peh S B, Zhao D, et al. Atomic- and molecular-level design of functional metal-organic frameworks (MOFs) and derivatives for energy and environmental applications. *Adv Sci*, 2019, 6: 1901129
- 73 Dhakshinamoorthy A, Li Z, Garcia H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 8134–8172
- 74 Fu Y, Wu J, Du R, et al. Temperature modulation of defects in NH₂-UiO-66(Zr) for photocatalytic CO₂ reduction. *RSC Adv*, 2019, 9: 37733–37738
- 75 Vermoortele F, Bueken B, Le Bars G, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr). *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11465–11468
- 76 Li T T, Liu Y M, Wang T, et al. Regulation of the surface area and surface charge property of MOFs by multivariate strategy: Synthesis, characterization, selective dye adsorption and separation. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 272: 101–108
- 77 Wang C, Luan J, Wu C. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Res*, 2019, 158: 370–382
- 78 Chakraborty A, Bhattacharyya S, Hazra A, et al. Post-synthetic metalation in an anionic MOF for efficient catalytic activity and removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Chem Commun*, 2016, 52: 2831–2834
- 79 Li X, Gao X, Ai L, et al. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chem Eng J*, 2015, 274: 238–246
- 80 Zhu X, Li B, Yang J, et al. Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-based MOFs of UiO-67. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 7: 223–231
- 81 Li B, Zhu X, Hu K, et al. Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 2016, 302: 57–64
- 82 Cai G, Jiang H L. A modulator-induced defect-formation strategy to hierarchically porous metal-organic frameworks with high stability. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 563–567
- 83 Gao Y, Xia J, Liu D, et al. Synthesis of mixed-linker Zr-MOFs for emerging contaminant adsorption and photodegradation under visible light. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122118
- 84 Fan K, Nie W X, Wang L P, et al. Defective metal-organic frameworks incorporating iridium-based metalloligands: Sorption and dye degradation properties. *Chem Eur J*, 2017, 23: 6615–6624
- 85 Hahm H, Kim S, Ha H, et al. Charged functional group effects on a metal-organic framework for selective organic dye adsorptions.

- [CrystEngComm](#), 2015, 17: 8418–8422
- 86 Choi J, Lin L C, Grossman J C. Role of structural defects in the water adsorption properties of MOF-801. [J Phys Chem C](#), 2018, 122: 5545–5552
- 87 Jiang Z R, Wang H, Hu Y, et al. Polar group and defect engineering in a metal-organic framework: Synergistic promotion of carbon dioxide sorption and conversion. [ChemSusChem](#), 2015, 8: 878–885
- 88 Yang S, Lin X, Lewis W, et al. A partially interpenetrated metal-organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide. [Nat Mater](#), 2012, 11: 710–716
- 89 Duan C, Yu Y, Yang P, et al. Engineering new defects in MIL-100(Fe) via a mixed-ligand approach to effect enhanced volatile organic compound adsorption capacity. [Ind Eng Chem Res](#), 2019, 59: 774–782
- 90 Chong S, Thiele G, Kim J. Excavating hidden adsorption sites in metal-organic frameworks using rational defect engineering. [Nat Commun](#), 2017, 8: 1539
- 91 López-Maya E, Montoro C, Rodríguez-Albelo L M, et al. Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 6790–6794
- 92 Ohsaki S, Nakazawa R, Teranishi A, et al. Control of gate adsorption characteristics of flexible metal-organic frameworks by crystal defect. [Microporous Mesoporous Mater](#), 2020, 302: 110215
- 93 Jiang D, Zhu Y, Chen M, et al. Modified crystal structure and improved photocatalytic activity of MIL-53 via inorganic acid modulator. [Appl Catal B-Environ](#), 2019, 255: 117746
- 94 Fu Y, Yang H, Du R, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction over Co-doped NH₂-MIL-125(Ti) under visible light. [RSC Adv](#), 2017, 7: 42819–42825
- 95 Ma X, Wang L, Zhang Q, et al. Switching on the photocatalysis of metal-organic frameworks by engineering structural defects. [Angew Chem Int Ed](#), 2019, 58: 12175–12179
- 96 Yasin A S, Li J, Wu N, et al. Study of the inorganic substitution in a functionalized UiO-66 metal-organic framework. [Phys Chem Chem Phys](#), 2016, 18: 12748–12754
- 97 Li J T, Musho T, Bright J, et al. Functionalization of a metal-organic framework semiconductor for tuned band structure and catalytic activity. [J Electrochem Soc](#), 2018, 166: H3029–H3034
- 98 Feng Y, Chen Q, Cao M, et al. Defect-tailoring and titanium substitution in metal-organic framework UiO-66-NH₂ for the photocatalytic degradation of Cr(VI) to Cr(III). [ACS Appl Nano Mater](#), 2019, 2: 5973–5980
- 99 Chen Q, Feng Y, Tian R, et al. Defect rich UiO-66 with enhanced adsorption and photosensitized reduction of Cr(VI) under visible light. [Ind Eng Chem Res](#), 2019, 58: 21562–21568
- 100 Gao Z, Wang J, Muhammad Y, et al. Enhanced moisture-resistance and excellent photocatalytic performance of synchronous N/Zn-decorated MIL-125(Ti) for vaporous acetaldehyde degradation. [Chem Eng J](#), 2020, 388: 124389
- 101 Liu Y, Klet R C, Hupp J T, et al. Probing the correlations between the defects in metal-organic frameworks and their catalytic activity by an epoxide ring-opening reaction. [Chem Commun](#), 2016, 52: 7806–7809
- 102 Zhang M, Gu K, Huang X, et al. A DFT study on the effect of oxygen vacancies and H₂O in Mn-MOF-74 on SCR reactions. [Phys Chem Chem Phys](#), 2019, 21: 19226–19233
- 103 Bhadra B N, Jung S H. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts. [Appl Catal B-Environ](#), 2019, 259: 118021
- 104 Zhang J, Wang A, Li X, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀. [J Catal](#), 2011, 279: 269–275
- 105 Smolders S, Willhammar T, Krajnc A, et al. A titanium(IV)-based metal-organic framework featuring defect-rich Ti-O sheets as an oxidative desulfurization catalyst. [Angew Chem](#), 2019, 131: 9258–9263
- 106 Ye G, Zhang D, Li X, et al. Boosting catalytic performance of metal-organic framework by increasing the defects via a facile and green approach. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2017, 9: 34937–34943
- 107 Granadeiro C M, Ribeiro S O, Karmaoui M, et al. Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66(Zr). [Chem Commun](#), 2015, 51: 13818–13821
- 108 Zhang X, Zhang Z, Zhang B, et al. Synergistic effect of Zr-MOF on phosphomolybdic acid promotes efficient oxidative desulfurization. [Appl Catal B-Environ](#), 2019, 256: 117804
- 109 Xiao W, Dong Q, Wang Y, et al. Time modulation of defects in UiO-66 and application in oxidative desulfurization. [CrystEngComm](#), 2018, 20: 5658–5662
- 110 Hao L, Stoian S A, Weddle L R, et al. Zr-based MOFs for oxidative desulfurization: What matters? [Green Chem](#), 2020, 22: 6351–6356

Summary for “缺陷化金属有机骨架材料的合成及其污染控制应用”

Synthesis and environmental applications of defective metal organic frameworks

Yi Shen, Junjie Xu, Chao Zhu, Zhiqiao He & Shuang Song*

College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

* Corresponding author, E-mail: ss@zjut.edu.cn

Metal organic frameworks (MOFs) are attracting increasing attention in the field of pollution control due to their inherent characteristics, such as high porosity, large specific surface areas, and tunable structure and composition. Though more than 20000 kinds of MOFs structures have been reported so far, the majority of them are regular and composed of different kinds of building units. Defect engineering in MOFs is an exciting concept for tailoring material properties, which opens up novel opportunities in practical application. Defects are usually present in MOFs, which would alter the performance of MOFs by changing surface properties, pore structure, and the number of active sites. Since defects can enhance the performance of MOFs in adsorption and catalytic degradation of pollutants, various methods for designing and generating defects have been employed.

Based on selected reports spanning the last decades, this review focuses on the most recent and significant developments in the classification of defects in MOFs and methods of introducing defects into MOFs. According to the composition of MOFs, defects can be divided into missing-linkers defect and missing-clusters defect. The main methods of introducing defects into MOFs include *de novo* synthesis and post-synthetic treatment. *De novo* synthesis method includes mixed linker approach, modulation approach and fast crystal growth approach. Post-synthetic treatment method involves acid/base treatment approach, harsh activation approach, solvent-assisted linker exchange and mechanical treatment approach. The use of defective MOFs as adsorbent and catalyst in pollutant removal is also highlighted. Because single physical-chemical characterization has its limitations, researchers adopt various techniques to characterize the existence and concentration of defects, such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. Reasonable defects could be controlled by adjusting the synthesis conditions in an attempt to obtain MOFs with excellent performance in adsorption and catalysis. At the hand of adsorption, the adsorption of pollutants in water and gases onto defective MOFs is mainly affected by pore distribution, specific surface area and surface charge. The introduction of missing-linkers defect or missing-clusters defect would make the regular pore structure into locally disordered structure, and create new micropores, mesopores even macropores. Thereby, the pore volume and specific surface area of MOFs are increased, and then enhancing the adsorption performance. In view of photocatalysis, introducing defects into photo-responsive MOFs can not only promote the transfer of photo-generated electrons, but also inhibit electron-hole recombination, and even optimize the energy band structure, which synergistically results in the improvement of photocatalytic performance. From the perspective of chemical catalysis, the pores formed by missing-linkers defect or missing-clusters defect in MOFs would expose the interior surface, which creates additional catalytic sites for pollutants reaching, and then enhances the catalysis performance of MOFs. In short, defective MOFs have a wide range of applications in the fields of adsorption and catalysis.

After summarizing the recent progress of the field, the advantages and shortcomings of present defective MOFs in pollution control are presented. On the basis of this, it is apparent that further deepening the basic theoretical study of defective MOFs will be helpful for its wide applications. The defect engineering of MOFs is beneficial for further industrialization. Finally, some potential research topics in construction of defects in MOFs for environmental application have also been proposed in the review.

metal organic frameworks (MOFs), defects, adsorption, catalysis, pollution control

doi: [10.1360/TB-2020-1513](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1513)