

金属-有机框架在光催化中的应用

梁祥, 陈莲芬, 张利*, 苏成勇*

中山大学化学学院, 广州 510275

* 联系人, E-mail: zhli99@mail.sysu.edu.cn; cecscy@mail.sysu.edu.cn

2017-09-06 收稿, 2017-11-12 修回, 2017-11-24 接受, 2017-12-13 网络版发表

中山大学实验室开放基金(201610250060)、广州市计划科技项目(201707010168)和国家自然科学基金(21373278, 91222201)资助

摘要 为了缓解并最终解决能源问题, 自20世纪至今, 人们一直在探索如何利用光能如太阳光高效环保地将水分解生成清洁能源氢气, 以及利用光能实现人工二氧化碳的还原过程(模拟光合作用). 金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)具有独特的物理和化学性质, 如超高的比表面积、可设计和精确控制的孔洞、对光生电子的多种传递机制、方便与染料分子连接、或是可直接引入具有优异光学活性的配体和金属. 作为一大类近二十年来迅速发展的微孔/介孔材料, 在光催化领域引起了越来越多研究者的兴趣. 本文通过一些代表性的实例总结了MOFs作为新兴光催化材料的独特优势和内在优点, 展望了MOFs在光催化应用中的机遇和发展前景. 首先介绍了MOFs的基本概念和特性, 阐述了相对于其他材料而言, MOFs的独特优势, 并解释了为何它能在光催化领域引起广泛的关注; 之后将用于光催化的MOFs分成3大类, 分别是: (1) 依靠无机金属簇作为半导体结点的MOFs; (2) 引入具有光活性的有机连接体(即配体)的MOFs; (3) 以及利用超分子化学中主-客体相互作用, 在孔洞中包覆氧化还原物种的MOFs, 其中又细分为包覆纳米粒子或者金属催化剂、多金属含氧酸盐和其他纳米复合材料3个小类; 最后, 总结了MOFs在光催化中应用时仍需解决的问题, 展望了该领域的研究方向.

关键词 金属-有机框架, 异相催化, 光催化, 水分解, CO₂ 还原

自Lehn^[1]提出“超分子化学”的概念开始, 因其在化学乃至生物领域的重要意义, 以及超分子概念本身所拓展的极富创见性的研究前景, 各国科学家在主-客体化学的基础上创造出各种各样的超分子材料. 金属-有机材料(metal-organic materials, MOMs)即是其中发展最为迅速的代表之一. MOMs主要包括4大类: 金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)、金属-有机多面体(metal-organic polyhedra, MOP或者metal-organic cages, MOCs)、金属-有机凝胶(metal-organic gels, MOGs)以及其他众多单核或多核金属配合物组成的超分子结构.

MOFs又名多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs), 是由金属离子/簇和有机配体(也叫

有机连接体)自组装而形成的一种晶态多孔材料, 具有无限、长程有序的立体结构, 而且具有比表面大、孔道丰富、结构可以精确地设计调节、稳定性好、合成方便等特点^[2~5], 从而在吸附与分离^[6~8]、气体储存^[9,10]、催化反应^[11~18](包括化学催化、光催化、电催化和光电催化)、探针或传感器^[19,20]、复合材料^[21~24]、电子或光学器件^[25~28]等方面具有广泛的应用. 在催化应用方面, MOFs往往具有异相催化的特点, 这也就使得它在催化完成后可以方便地从体系中分离出来, 而且多半不需特殊处理, 就可以回收再利用, 而且稳定的结构往往使得它可以循环多次, 有的还可以进行“串联反应(tandem reaction)”^[29~33]. 就电催化而言, 由于MOFs往往不导电, 因此要使用它

引用格式: 梁祥, 陈莲芬, 张利, 等. 金属-有机框架在光催化中的应用. 科学通报, 2018, 63: 248–265

Liang X, Chen L F, Zhang L, et al. Applications of metal-organic frameworks in photocatalysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 248–265, doi: 10.1360/N972017-00949

作为电极,一般的手段是将其涂覆到导电电极上(比如玻碳电极、氧化石墨烯等),使得导电材料作为MOFs和体系中载流子的连接桥梁.而对光催化来说,MOFs的有机连接体往往具有大的 π -共轭体系,配体与金属之间往往存在电子转移(荷移跃迁)的趋势,而金属结点上可逆配位的溶剂分子又暗含了潜在的底物结合活性位点,说明MOFs具备作为一个光催化体系的基本条件.除此之外,如果使用本身就有光催化性能的含金属配体(如钌、铱联吡啶类似物),那么配体本身就能够产生光致电子,直接用于催化反应.

与电能不同,太阳光是典型的清洁能源,而且可以说是地球上所有能量的根本来源^[34],故此人们一直希望能高效地利用太阳能,以替代当下广泛使用的化石能源,既能控制污染,还能有效缓解并最终解决能源危机的问题.而除了利用太阳能电池将其直接转化为电能外,利用光解水产氢将之转化为氢气(化学能),然后用于燃料电池领域也是一个令人兴奋的研究方向,需要解决的问题包括储氢能力、产氢效率和高效率地释放能量^[35~38].本文结合MOFs本身的结构特点,举例简要综述了近年来MOFs在光催化反应(包括染料降解、有机反应、产氢和二氧化碳还原等)中的一些代表性应用,旨在厘清MOFs催化的特色,从已有的科研进展中思考该催化体系存在的问题,并对未来MOFs光催化研究的前景进行了扼要的展望.

1 MOFs在光催化中的应用

Duan课题组^[39]将MOFs光催化体系分为3类:无

机金属簇作为半导体结点、染料分子作为有机连接体、以及光氧化还原物种孔洞包覆.染料分子就是具有吸光活性的物质,如钌、铱联吡啶及其衍生物,大的有机共轭体系如蒽,金属配位的卟啉等.光氧化还原物种则包括多金属含氧酸盐(polyoxometalates, POMs)和纳米颗粒(nanoparticles, NPs),其中以后者的研究为多^[40],像Pt, Pd, Au, Ag等贵金属的纳米颗粒掺杂最为常见,也有通过包覆制成量子点(quantum dots, QDs)复合材料的^[41].三类体系具有各自光催化的机理和特点,下面根据以上3类MOF光催化体系简要介绍近年来MOFs在光催化领域中的应用.

1.1 无机金属簇半导体结点

由于MOFs的多孔性,底物往往能进入到框架空腔中(除非孔洞太小而底物太大),这样作为半导体的金属簇离底物的距离就更近,光生电子和光生空穴无需扩散到外表面即可发生反应.而且在MOFs中,金属离子/簇结点的密度很大,却又被有机连接体相互分离开来,不容易发生荧光猝灭.有人通过迟滞发光实验观察到,MOFs的电荷分离效率较高,不易产生电子-空穴再复合的问题.另外,有机连接体往往具有较强的吸光能力(大的 π -共轭体系),而且可以通过后修饰连接更好的吸光基团.表1列出一些依靠无机金属簇作为半导体结点的MOFs的代表性工作.

Xing和Su课题组^[42]用4,4'-(蒽-9,10-双(2,1-乙炔基苯基))二羧酸合成了一种含Zr₆簇的MOF,命名为NNU-28,其Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面为1490 m² g⁻¹.在1 atm (1.013×10⁵ Pa), 298和273 K下

表1 无机金属簇半导体结点^{a)}

Table 1 Summary of metal-oxo clusters as semiconductors

MOFs	金属簇	催化反应	参考文献
NNU-28(Zr)	Zr-O	CO ₂ 还原	[42]
NiTCPP-MOF(Zr)	Zr-O	硝基苯还原	[43]
PCN-222	Zr-O	CO ₂ 还原	[44]
UiO-66-Ti	Ti-O	染料降解	[45]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	Ti-O	伯胺氧化偶联	[46]
UiO-66(Zr/Ti)	Zr-O和Ti-O	Se(IV)还原	[47]
UiO-66-NH ₂ (Ti)	Ti-O	N-羟基氨基酸酯关环形成噁唑烷酮	[48]
MIL-101(Fe)	Fe-O	水分解产氧	[49]

a) NNU-28, [Zr₆O₄(OH)₄(L)₆]·6DMF, L结构如图1所示, DMF, 二甲基甲酰胺; NiTCPP-MOF, [Ni₃(Ni-HTCPP)₂(μ₂-H₂O)₂(H₂O)₄-(DMF)₂]·2DMF, H₄TCPP, 5,10,15,20-四(4'-羧基苯基)卟啉; PCN-222, Zr₆(μ₃-OH)₈(OH)₈(TCPP)₂; UiO-66(Zr/Ti), (Zr/Ti)₆O₄(OH)₄(bdc)₁₂; NH₂-MIL-125(Ti), Ti₈O₈(OH)₄(bdc-NH₂)₆, bdc-NH₂, 2-氨基对苯二甲酸; UiO-66-NH₂(Ti), Ti₆O₄-(OH)₄(bdc-NH₂)₁₂; MIL-101(Fe), Fe₃F(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)₃]₃·nH₂O, n≈25

UiO系列). 测试了NNU-28和配体的紫外-可见吸收光谱, 发现其在可见光区内有强烈的宽带吸收, 因此对二氧化碳的吸附量分别为33.42和63.43 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. 以锆为金属簇的MOFs往往都具有好的水、热稳定性(如研究了它在二氧化碳光还原反应中的催化性能. 研究表明NNU-28对二氧化碳的还原反应(三乙醇胺作为牺牲剂)具有很好的催化效果, 甲酸根离子转化速率达到183.3 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mmol}_{\text{MOF}}^{-1}$. 经过电子顺磁共振的研究, 并进行对照实验, 作者发现只使用配体(尽管它的吸光能力比NNU-28略强)时二氧化碳光催化还原的活性不高, 并得出结论: 在催化反应中配体的贡献是27.3%, 金属簇的贡献是77.7%. 可能的机理如图1所示, NNU-28在吸收光之后, 蒽衍生的配体不仅可以作为光捕获剂, 并且通过配体向金属电荷转移(ligand to metal charge transfer, LMCT)机理敏化Zr₆簇, 同时配体本身也可以通过形成自由基产生光生电荷. 图1中的两条催化路径同时为二氧化碳还原为甲酸根做贡献, 因此发生高活性的二氧化碳光还原反应. 很明显, 由于MOFs独特的结构, 将Zr-O簇和可以吸收可见光的有机配体连接起来, 孔洞的存在又允许了牺牲剂三乙醇胺(TEOA)和底物CO₂的扩散, 从而使得LMCT过程顺利进行. 再加上配体本身通过自由基产生的光致电子, 更为CO₂的还原过程开拓了一条新的途径.

利用自然界中的一些色素分子, 可以启发研究者们设计出一些“仿生”配体, 如光合作用中起重要作用的卟啉类色素, 经过设计和合成, 也发展出了许多具有光活性的MOFs. Nagaraja课题组^[43]报道了用5,10,15,20-四(4'-羧基苯基)卟啉, H₄TCPP与Ni²⁺合成的MOFs, 其特点在于卟啉环中间的4个氮原子可作为配位原子, 在卟啉环中间结合金属, 形成Ni(II)-HTCPP的金属配体, 这样在配体上就有了1个金属位点, 而且这个位点与作为金属结点的金属簇不同. 得

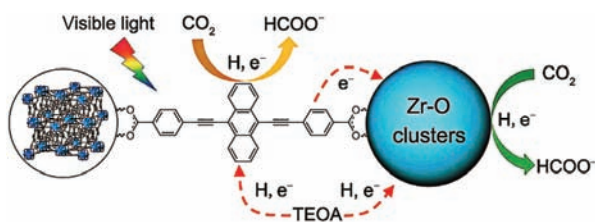


图1 (网络版彩色)NNU-28 光还原二氧化碳机理^[42]

Figure 1 (Color online) The proposed mechanism of dual photocatalytic routes for visible-light-driven CO₂ reduction in NNU-28^[42]

到的MOF结构中存在Ni₃-oxo结点作为次级结构单元(secondary building blocks, SBUs), 周期性不断向外延伸, 最终形成二维结构. 由于多个卟啉环的存在, 离域体系之间的 π - π 堆积作用不可忽视, 因此结晶时, 片层与片层之间能够堆积形成三维结构(图2). 以硼氢化钠为氢源, 测试了其在光还原硝基苯反应中的活性, 发现对一系列硝基苯类衍生物的还原能力都很好, 接近完全转化. 对照实验表明使用H₄TCPP-MOFs或是配体Ni(II)-HTCPP都没有光还原活性, 这可能是因为硼氢化钠对卟啉配体中心的单一镍离子亲和性不强. 可能的催化机理是光生电子从配体转移到镍氧簇, 光生空穴留在卟啉配体中间的活性Ni³⁺位点. 硝基苯在镍氧簇得到电子被还原, 硼氢化钠与卟啉中间的Ni³⁺结合失去电子被氧化(牺牲剂), 同时将Ni³⁺还原为Ni²⁺. 这种MOF催化的设计体现了卟啉配体中间的金属与外围金属簇的协同作用的必要性. 通过 π - π 堆积得到的“层-层”结构能强化对硼氢化钠的亲性和, 使得它与卟啉中间的Ni³⁺发生作用. 在MOFs巨大的超分子体系中, 原本属于弱作用的 π - π 堆积也能通过累积而对性质产生巨大的影响.

利用卟啉衍生的配体除了可以构建之前提到的层-层之间 π - π 堆积的MOFs, 也可以得到在三维空间上具有周期性立体结构的常规MOFs. 与Nagaraja课题组的工作不同, Zhang和Jiang课题组^[44]使用H₂TCPP和Zr金属盐合成了PCN-222, 卟啉的中间没有与4个氮原子配位的原子, 并利用其进行CO₂光还原催化活性的测试. 同样是基于Zr的MOF, 相比于

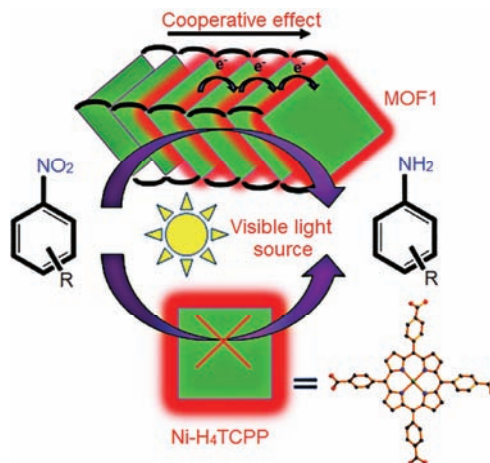


图2 (网络版彩色)NiTCPP-MOF的催化过程示意图^[43]

Figure 2 (Color online) The proposed mechanism of NiTCPP-MOF catalyzed nitroaromatics reduction^[43]

UiO系列而言, PCN-222由于使用了更大的卟啉共轭体系, 吸收光谱红移明显, 可以更有效的利用可见光. 利用乙腈做溶剂, TEOA做牺牲剂, 并用 ^{13}C 标记的 $^{13}\text{CO}_2$ 作为反应物以确认反应的碳源确实是 CO_2 , 利用 ^{13}C NMR检测, 只看到了甲酸根、碳酸根和碳酸氢根(^{13}C 标记). 如果是 $^{12}\text{CO}_2$, 则在 ^{13}C NMR中没有峰出现. 检测气相和液相的产物, 没有看到其他物质, 说明这个反应有高度的选择性, 只产生甲酸根产物. 一系列对照实验证明在只有配体的条件下, 或是没有牺牲剂、光、PCN-222存在时都没有 CO_2 的还原产物. 利用电子顺磁共振光谱, 证实了Zr(III)的存在, 即PCN-222中的染料分子卟啉吸收光子, 电子跃迁到激发态, 然后将电子传递给Zr金属簇, 发生Zr(IV)向Zr(III)的转变. 在牺牲剂TEOA的存在下, CO_2 被还原为甲酸根, TEOA则可能被氧化为醛的形式. 超快瞬态吸收光谱和光致发光光谱的研究, 证明了长寿命电子阱的形成对电子-空穴的分离至关重要, 其形成的方式即是利用MOFs的结构将光生空穴和电子有效分离, 使两个半反应发生在两个区域.

与Zr元素同族的Ti也是一个典型的光催化活性优越的元素. 如果解决了Ti-MOFs的合成问题, 就很有可能使它的光催化活性获得提升. Zhou等人^[45]报道了一种合成Ti-MOFs的方法, 希望能将钛元素优秀的光催化活性赋予MOFs. 由于Ti(IV)电荷高、半径小, 与配体配位作用强, 而且对称性低, 阻碍形成MOFs的周期性网状结构, 此外Ti(IV)化合物往往水解严重, 因此, Ti-MOFs的合成具有很大的挑战性. 采用种高价金属置换氧化(high valence metathesis and oxidation, HVMO)的方法, 即通过选择一个合适的MOF模板, 然后用相对目标元素较低价态的离子去占据模板MOF中的金属位点, 再将低价态的金属离子氧化到高价态, 从而得到目标MOF. 模板的选择要求包括以下3点: 首先, 模板MOF中的金属物种不能被三价钛还原, 否则生成的强Lewis酸四价钛会严重破坏MOF的结构; 其次, 模板MOF要含有开放的金属位点, 它们一般是通过弱的配位作用被中性溶剂分子占据的; 最后, 模板中的金属物种应当与目标金属物种具有相似的配位结构. Zhou等人^[45]选择PCN-333-Sc, MIL-100-Sc, MOF-74-Zn, MOF-74-Mg作为模板MOFs, $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 作为钛源(THF, 四氢呋喃), 金属交换之后再用氧气氧化, 得到目标的Ti-MOFs, 并研究了Ti-MOFs光降解染料的催化活性.

可能的反应机理如图3所示: 光生电子转移到金属簇上, 将Ti(IV)还原为Ti(III), 而配体发生酮-烯醇(醌-酚)式互变异构, 将亚甲基蓝(MB)氧化后恢复原来的结构, 然后氧气再将Ti(III)氧化为Ti(IV). Ti-MOFs兼具了纳米级二氧化钛(金属簇)与染料(有机配体)的能力, 在数分钟内就可将染料完全降解, 具有巨大的应用前景.

同样是以Ti为金属结点, Li课题组^[46]用2-氨基对苯二甲酸和钛酸正丁酯合成了 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$, 并研究了它在可见光照射下, 氧气存在时伯胺氧化偶联形成烯胺的活性. 紫外-可见吸收光谱表明 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 的吸收带位于450 nm之前, 在可见光区(420~800 nm)的吸收比较有限. 催化结果表明, 在可见光照射下, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 参与的伯胺氧化偶联反应仍然可以达到中等以上的转化率, 而且选择性普遍较高(副产物有醛、醛酐). 在循环试验中, 催化效果略有下降, 不过仍然较高. 催化机理如图4所示: 光生电子从配体转移到钛氧簇, 然后得到了还原性的Ti(III), 它与氧气作用产生超氧阴离子自由基, 自身回复到Ti(IV); 而在光生空穴存在的配体上, 伯胺被其氧化失去 $\alpha\text{-H}$ 并脱去1个质子, 失去1个电子, 形成自由基, 然后该自由基与上一步的超氧阴离子自由基作用形成醛, 醛与伯胺发生亲核加成-消去得到烯胺. 反应结束后的反应液(含伯胺、产物和MOFs)颜色变深且发黑, 通氧气一段时间后, 重新恢复为淡黄色的浊液, 与反应前的外观一致. 这里氨基所起的

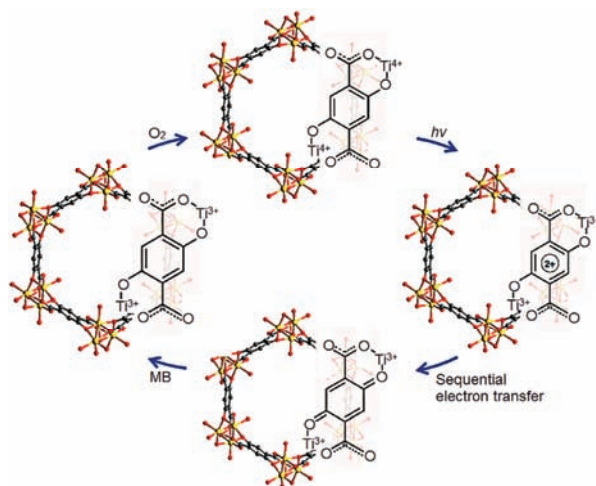


图3 (网络版彩色)UiO-66-Ti光降解MB机理^[45]

Figure 3 (Color online) The proposed mechanism of MB degradation by UiO-66-Ti in the presence of air^[45]

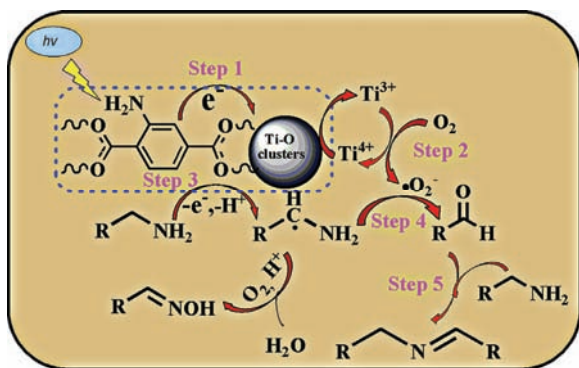


图4 (网络版彩色)NH₂-MIL-125(Ti)催化伯胺偶联机理^[46]

Figure 4 (Color online) The proposed mechanism of the amines oxidation over photocatalytic NH₂-MIL-125(Ti)^[46]

作用,主要是充当苯环的助色团,使其吸收波长红移,加强其对可见波段光的吸收。

Long课题组^[47]报道了一种利用微波反应辅助的方法,将UiO-66结点上的Zr金属簇部分替换为Ti元素。具体步骤是将得到的UiO-66和二茂钛(Ti(IV)Cp₂Cl₂, Cp=环戊二烯负离子)在DMF中放入微波反应器,并在120℃下反应,得到具有与UiO-66结构相同但是部分锆原子被钛原子取代的MOF材料,记作UiO-66(Zr/Ti)。由于电子从对苯二甲酸配体向Ti(IV)转移性比向Zr(IV)转移的几率高,因此Ti(IV)更容易接受电子。在反应过程中,金属作为电子阱。Zr(IV)能更有效的捕获电子,故而从配体接受电子的Ti(IV)能将电子贡献给Zr(IV)。总的来看,Ti的参与提高了从光激发态的对二苯甲酸配体向锆氧簇的界面电荷转移效率,这对光催化是有利的。用光化学气相发生(photochemical vapor generation, PCVG)装置研究了UiO-66(Zr/Ti)光催化Se(VI)还原的活性,生成的气相含硒物种通过原子发射光谱(AFS)进行定量分析,结果表明UiO-66(Zr/Ti)比UiO-66,或是UiO-66和TiCp₂Cl₂的混合物的光催化活性好很多。这是因为在形成MOFs后,“电子源”二苯甲酸配体到“电子阱”金属簇的距离变短,要远小于单纯将UiO-66和TiCp₂Cl₂混合起来时的二者的距离,因此对传输过程有利。

Yuan和Uribe-Romo课题组^[48]用MIL-125-NH₂和UiO-66-NH₂研究了蓝光(LED光源)下光催化N-羟基氨基甲酸酯关环形成噁唑烷酮的活性。光转化发生在MOF颗粒靠近表面的地方,反应中的限速步骤为光氧化还原过程,除此之外还进行了量子效率的表征。MIL-125-NH₂和UiO-66-NH₂分别为Zr(IV)和

Ti(IV)的MOFs,同属IVB族,既稳定,还具有较好的光催化活性。可见光催化N-羟基氨基甲酸酯关环的过程中,只检测到了底物和关环产物,没有发现其他分解产物,说明这个反应是很专一的。使用紫外光照时,能检测到副产物的形成,很可能是强氧化性物种存在下的光致底物降解。化学猝灭实验表明在λ>305 nm下能产生羟基自由基,但是在λ>385 nm下不能产生,这说明MOFs结构中2-氨基对苯二甲酸以及底物降解具有重要的影响。MOF量子产率的研究表明,对MOFs进行合适的分子设计可以制造更优秀的光氧化还原催化剂,因为如果化学反应发生在孔道里而不是晶体的表面,反应动力学和量子产率就会和温度有强烈的关联——高的温度能加快了底物和产物的扩散,有利于MOF孔道中的传质过程。为了证实反应的机理和亚硝基化合物中间体,作者在反应体系中加入了一系列猝灭剂:草酸铵,过硫酸钾,叠氮化钠,叔丁醇,依次用于猝灭光生空穴、Ti(III)离子、单线态氧和羟基自由基,并通过加入氙气、赶走氧气以避免超氧阴离子自由基的产生。实验结果表明,反应过程中存在光生空穴、Ti(III)离子、超氧阴离子自由基和羟基自由基,从而证明有载流子的分离,金属簇是光生电子转移的目标,并揭示了反应机理。

除了CO₂光还原和有机反应外,MOFs在光催化水分解反应中也有应用研究。Su课题组^[49]利用MIL-101(Fe)和MIL-101-NH₂(Fe)作为水氧化催化剂(water oxidation catalysts, WOCs),进行可见光驱动的水产氧反应测试。电化学测试表明,在循环伏安曲线中,MIL-101(Fe)的起始电位更靠前,载流子密度更高,而且在1.2 V达到电流密度峰值,相比之下MIL-101-NH₂(Fe)在该电位下电流密度只有它的6%。反应利用[Ru(II)(bpy)₃](ClO₄)₂作为光敏剂(bpy=2,2'-联吡啶)。在反应过程中用UV-Vis监控发现,随着反应的进行,逐渐生成Ru(III)(bpy)₃³⁺,这表明在催化循环中选用的光敏剂不能被有效地利用。通过对照实验确定了反应合适的pH(~10),高的pH在热力学上对产氧反应是有利的,但会导致光敏剂的分解。提出了反应机理:光敏剂吸光后,电子进入激发态,传递给牺牲剂过二硫酸钠,从Ru(II)变成Ru(III),同时得到1个电子的过二硫酸钠生成了1个硫酸根SO₄²⁻和1个自由基SO₄^{•-},自由基是一个强氧化剂,能将Ru(II)氧化为Ru(III),最终Ru(bpy)₃³⁺从催化剂(Fe-MOFs)得到电子回到初始状态,同时生成并释放氧气。

1.2 光活性有机连接体

诸如钌联吡啶、铱联吡啶和蒽等物质,在吸收合适波长的光的能量后,电子跃迁到激发态,如果从激发态以光辐射的形式释放能量跃迁回基态,将发出荧光,而激发态本身则相当于一个高活性的催化剂,可以与合适的底物作用.这类物质对可见光的吸收很强,激发态寿命长.在MOF异相催化体系中,发光基团之间的聚集被有效阻止,生成的激发单线态可以在MOF的相邻位点进行能量转移,因此MOF提供了一种有利于光催化的能量转移和激子迁徙的途径.表2列出一些引入具有光活性的有机连接体(即配体)的MOFs的代表性工作.

Wang课题组^[50]用H₂mtpdc以及H₂etpdc(图5),与Zr盐自组装合成了一个UiO-68的衍生物,命名为UiO-68-mtpdc/etpdc. UiO-68-mtpdc/etpdc具有强烈的蓝绿光发光性能,并且能用于检测具有荧光猝灭性能的三硝基甲苯、间二硝基甲苯等爆炸物.在蓝光(LED光源)和空气存在条件下,研究了UiO-68-mtpdc/etpdc在2-苯基四氢异喹啉与吡啶的交叉脱氢偶联反应(cross dehydrogenative coupling, CDC)上的催化性能,在最优条件下,产率高达93%.对照实验表明,催化剂的种类、光照情况、氧气对这一需氧催化反应都有影响,同时发现若使用没有四苯基乙烯基衍生物的UiO-68-mtpdc,该反应不能发生.单独的配体不具有类似的催化活性,表明起催化作用的是MOFs框架,也即在光照后配体和金属簇能够起到光生电子-空穴分离的作用.该例子有效证明了修饰光活性基团所带来的丰富性质:除了吸收光外,还有发射荧光的特点.由于增大了共轭体系的大小,引入了咪唑环和四苯基乙烯基,原本UiO-68的吸光能力得到大幅度提升. UiO-68-mtpdc/etpdc的可能催化机理如下:光激发作用下,底物2-苯基四氢异喹啉向激发态光

催化剂UiO-68-mtpdc/etpdc进行单电子转移,得到的2-苯基四氢异喹啉正电荷自由基从超氧阴离子自由基获得一对电子,生成普通自由基,被氧气氧化为亚铵正离子,在富电子的吡啶作为亲核试剂进攻下发生偶联反应.

除了在配体侧链上连接一些光活性有机基团外,将UiO系列中的联苯二羧酸换成联吡啶二羧酸,利用联吡啶上的两个氮原子可以与一些具有强烈光活性的金属配位,从而改善原配体的吸光活性,使得MOFs结构中存在两种金属. Luo课题组^[51]用三(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II)与InCl₃合成了MOF-Ru-In.从紫外-可见吸收光谱可以看出,原配体的吸收峰和发射峰都处于600~800 nm的可见光长波段,而MOF-Ru-In则在小于约570 nm的波段有宽的吸收带,说明其发生了蓝移.研究者用吸收光谱监测了MOF-Ru-In光催化降解甲基橙染料的过程,证明了该MOF具有很好的光降解染料活性.可能的机理为在氧化还原循环中配体[Ru(dcbpy)₃]⁴⁺产生的羟基自由基对甲基橙进行了降解,进一步的过滤和之后的X射线粉末衍射测试表明在光催化结束后MOF-Ru-In的结构没有发生变化.

Lin课题组^[52]将一些染料分子连接到4,4'-联苯二羧酸的衍生物(如5,5'-二羧酸-2,2'-联吡啶、2-对羧基苯基-5-羧基吡啶)上,构建了不同金属元素掺杂的UiO-67体系,如钌联吡啶、铱联吡啶、羰基铈、茂基铈等分子,分别记为H₂L₁, H₂L₂, H₂L₃, H₂L₄, H₂L₅, H₂L₆.用配体L₁, L₂, L₃制备得到的MOF 1~3都是高效的WOCs;使用配体L₄合成得到的MOF 4对光还原二氧化碳有活性;通过L₅和L₆与金属离子自组装得到的MOF 5和MOF 6则被用于以下3个光催化反应:胺-Henry反应、氧化胺自偶联和苯甲硫醚氧化反应.需要注意的是3个催化反应中只使用配体催化也具有较

表2 光活性有机连接体^{a)}

Table 2 Summary of ligands/metalloligands as photocatalysts

MOFs	有机连接体类型	催化反应	参考文献
UiO-68-mtpdc/etpdc(Zr)	苯并咪唑-四苯基乙烯	CDC反应	[50]
MOF-Ru-In(In)	钌联吡啶	染料降解	[51]
UiO-67衍生物(Zr)	钌联吡啶, 铱联吡啶, 羰基铈或茂基铈	CO ₂ 还原, 胺-Henry, 氧化胺自偶联或苯甲硫醚氧化	[52]
Pt _n -Ir-BUiO(Zr)	铱联吡啶或铂联吡啶	水分解产氢	[53]
UiO-67-[Mn(bpy)(CO) ₃ Br](Zr)	锰联吡啶	CO ₂ 还原	[54]

a) mtpdc, 对-二羧基-2',5'-三联苯; etpdc, 中间苯环上修饰了苯并咪唑-四苯基乙烯基团的二羧酸配体, 见图5; bpy, 2,2'-联吡啶

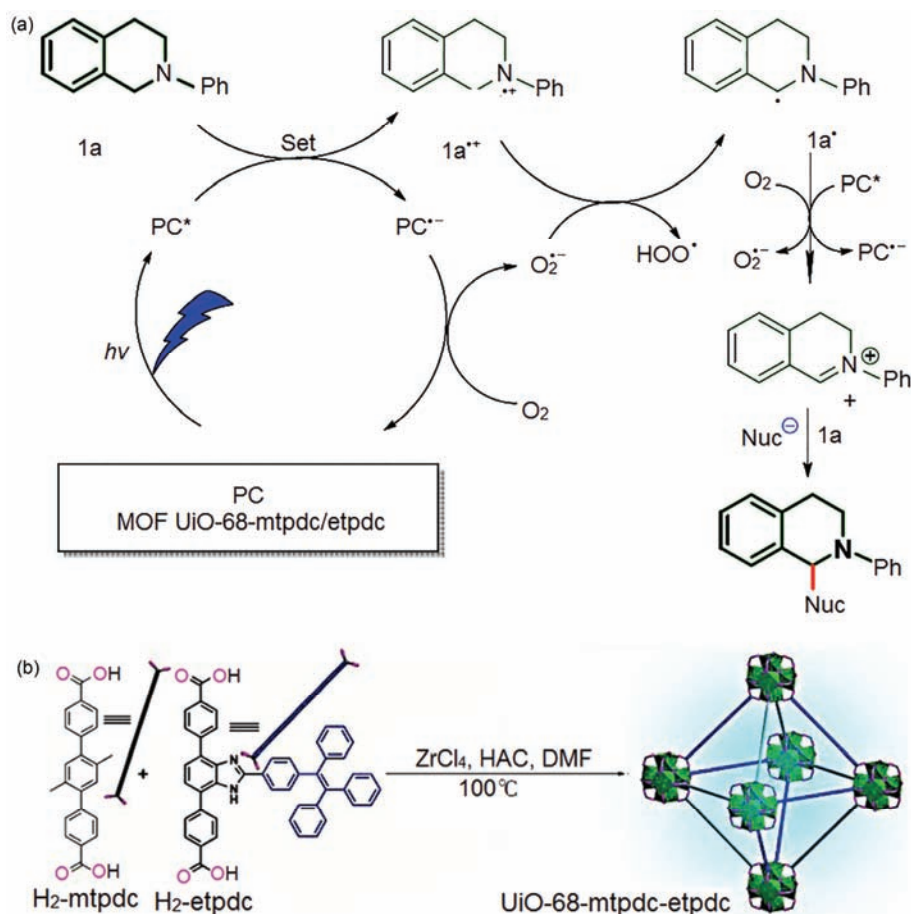


图5 (网络版彩色)UiO-68-mtpdc/etpdc催化CDC反应机理(a)和配体结构图(b)^[50]

Figure 5 (Color online) The proposed mechanism of CDC catalytic reaction (a) and the structures of ligands (b)^[50]

高的活性. 二氧化碳的还原反应中, 产物为一氧化碳, 并进行了不加二氧化碳的对照实验, 以排除配体或MOFs本身分解释放出CO干扰反应结果的可能. 在 CO_2 还原反应中, 也产生了少量的氢气, 其数量从5%到23%不等(相当于产生CO的量). WOCs的最高转化频率(TOFs)可达 $4.8\ h^{-1}$, 二氧化碳还原的总转化数(TON)为10.9. 由此可见, 借助多种光活性的金属小分子配合物, 将其建构在MOFs的有机连接体上, 能够改善光催化活性. 而且在一些催化反应(如本例中提到的胺-Henry反应、氧化胺自偶联和苯甲硫醚氧化反应)中, 只使用配体催化也能得到较高的活性, 表明引入的Ru, Ir, Re等金属本身就是一个光催化的活性位点.

Whang和Park课题组^[53]报道了一个基于UiO-67的更为复杂的体系, 同时包括2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸以及其他两种光活性衍生物, 如图6所示. Zr盐和

含Ir的配体, 如铱联吡啶衍生物(二(2-苯基吡啶)·2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸合铱(III))和2,2'-联吡啶二羧酸进行自组装, 构建MOFs框架, 再加入乙烯-三氯合铂(III)酸钾($K[PtCl_3(C_2H_4)]$)进行后合成金属化(post-synthetic metalation, PSM), 最终得到的MOFs框架中同时含有Ir(III)和Pt(II)联吡啶配体, 将该MOFs命名为 Pt_n -Ir-BUiO, 其中 n 表示负载的不同量的铂. 这里的铱配体是作为光敏剂使用的, 而铂配体则作为催化产氢的活性位点. 研究了 Pt_n -Ir-BUiO对光解水产氢反应的催化活性, 以及影响催化活性的因素, 如铂的负载量等. 有趣的是, 本工作深入研究了铂胶体的有害自聚, 发现一旦反应开始, 这个有害的自聚过程也随之开始, 因此Pt(II)复合物很容易就受到损害. 通过Pt(II)复合物的自聚形成铂胶体, 相当于Pt(II)复合物是铂胶体的前驱体. 在汞中毒实验中, 通过加入汞使得铂胶体中毒, 能观察到明显的催化活性下降,

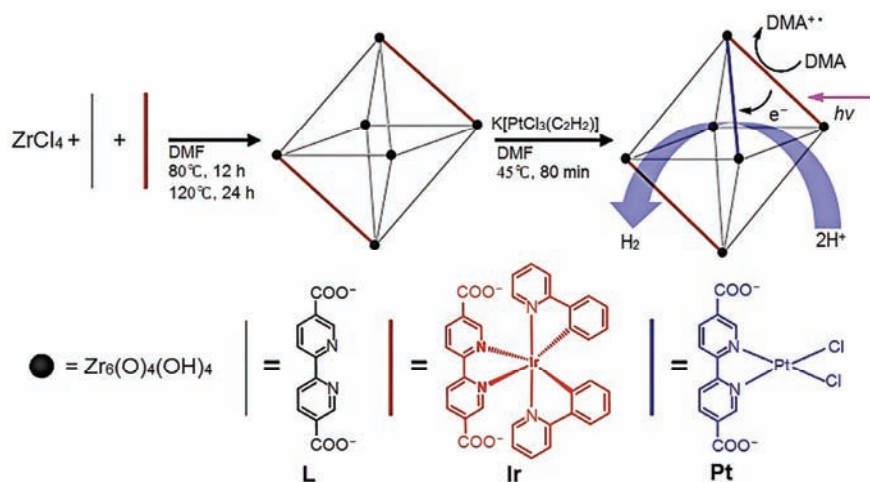


图6 (网络版彩色)Pt_{0.1}Ir-BUiO的合成及配体结构^[53]

Figure 6 (Color online) Synthesis of Pt_{0.1}Ir-BUiO and structures of ligands^[53]

表现为产氢的TOF值减小. 他们把光催化过程分为3个阶段: 前7.5 h属于分子催化阶段, 之后就开始形成铂胶体(7.5~9 h), 9 h以后就相当于胶体在催化了, 这也正是该体系的有趣之处——配体H₂L(其结构见图6所示). L对催化剂的自修复有着重要的作用, 因为它可以让Pt重新与2个氮原子配位, 恢复催化活性. 类似地, 铱配体Na⁺Ir⁻(结构见图7所示Ir)在离开配位的氮原子后会发生降解, 这无疑对光解水产氢反应的催化是有害的, 因此又研究了H₂L配体对铱配体Na⁺Ir⁻的修复作用. 结果表明H₂L对铂配体(结构见图7所示Pt)和铱配体都有自修复的作用, 说明这是一个具有自修复能力体系, 多加入的配体H₂L对Pt和Ir都有修复作用. 优化后选择Pt_{0.1}Ir-BuiO作为催化体系, 其H₂L与H₂Pt的比例为100:1, 在6.5 d之后都不发生胶体化, 可见其稳定性.

Kubiak和Cohen课题组^[54]用(2,2'-联吡啶)-4,4'-二羧酸作为配体, 合成了UiO-67衍生物UiO-67-bpy, 其中联吡啶环的引入使其具有螯合配位点, 能与溴化五羰基合镍Mn(CO)₅Br作用, 生成溴羰基锰联吡啶衍生物UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br, 大大提升UiO-67的吸光能力, 进行光催化反应. 本例选用的催化反应是CO₂的光还原反应. 在DMF/TEOA的环境下, 使用Ru(dmb)₃²⁺为光敏剂(dmb=4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶), 二胺基己烷(BNAH)为牺牲剂, UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br能将CO₂还原为甲酸根, 机理如图7所示. BNAH给出电子将激发的Ru(dmb)₃²⁺还原为Ru(dmb)₃⁺, 开启光催化过程, 然后Ru(dmb)₃⁺将电子传递给UiO-

67-Mn(bpy)(CO)₃Br结构上的Mn(bpy)(CO)₃Br, 离去1个Br⁻, 形成·Mn(bpy)(CO)₃(Mn(0), 有1个单电子)参与催化. TEOA可以提供1个质子和1个电子, 与·Mn(bpy)(CO)₃结合生成Mn(I)-H复合物, 然后CO₂与之发生插入反应, 形成一个类似甲酸酯的结构, 然后再进行消除就得到了产物甲酸根, 同时催化剂结合1个Br⁻恢复到原来的形态. 由于Ru光敏剂比UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br的窗口尺寸小, 因此它可以进入到UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br的孔洞内部, 这可以从UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br吸收Ru(dmb)₃²⁺后导致的溶液变色观察到.

1.3 光氧化还原物种孔洞包覆

研究这类体系的文献较多, 尤其是纳米颗粒(NPs), 本文仅列举了少量代表性工作, 所涉及的参考文献及其主要内容如表3所示. 使用的MOFs既有典型的MIL和UiO等系列, 也有研究者自己设计的一些相对复杂的配体(如氧化哌嗪)和金属盐组装形成的MOFs. 所负载的光氧化还原物种类型十分丰富, 包括金属纳米粒子、金属催化剂、多金属含氧酸盐(POMs)、二氧化钛纳米颗粒和氮化碳纳米片等等. 催化的反应除了之前已经讨论过的染料降解、二氧化碳还原和水分解产氢以外, 还涉及了一些有机化学反应, 如C-C键的活化.

金属NPs和金属催化剂在MOFs参与的光催化反应中, 主要是作为还原反应发生的场所, 实际上相当于替代了金属簇型半导体的功能. 表3中的Pt-NPs功

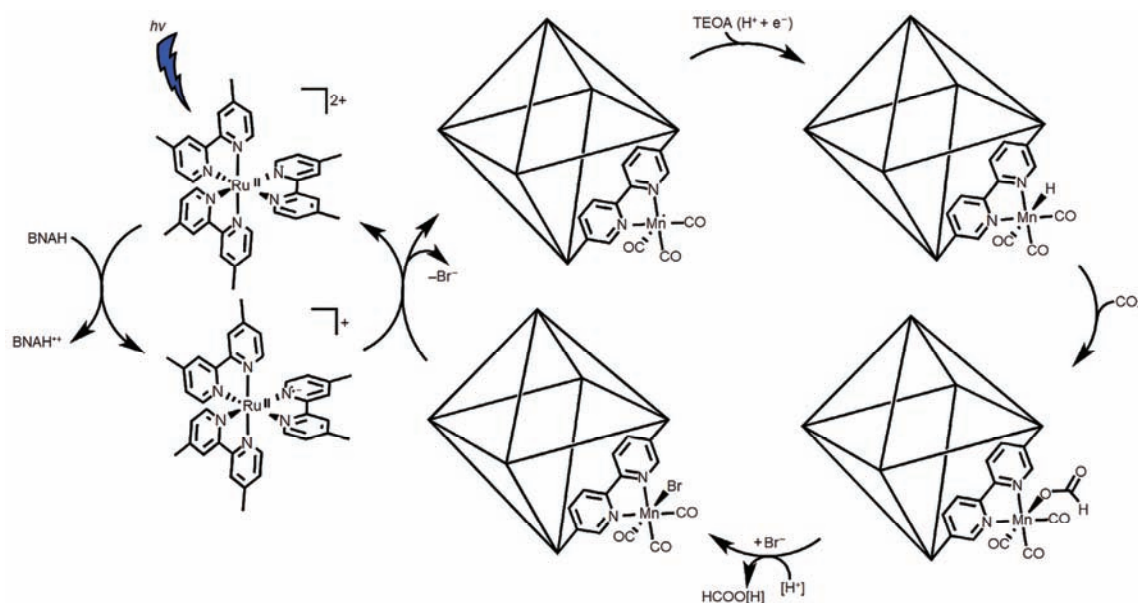


图7 UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br催化CO₂还原机理^[54]

Figure 7 The proposed mechanism for the formate formation catalyzed by UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br^[54]

能类似, 都是接收了来自吸收光的有机配体的电子, 然后让底物得到电子发生还原反应. NPs因为处于纳米尺度而往往具有与宏观上不同的优秀性质. POMs多是含钨的, POMs与NPs具有相似之处, 在化学反应中POMs作为阴离子参与催化, 相当于其本身是一个富电子体系. POMs具有优秀的酸催化性能, 但作为固体催化剂, 它的表面积有限, 因此进入MOFs的孔道中能使它在分子水平上分散开来, 体现更好的催

化能力. NPs和POMs两种物质在符合孔道尺寸要求的时候是可以被包覆到MOFs的空腔中的. 这种类型的光催化体系具有如下优点: 首先是合适尺寸的氧化还原物种作为客体进入到MOFs的空腔里, 主-客体作用使它稳定地处于孔道中, 而且被MOFs的多孔结构分散开来; 其次底物也可以进入孔道中与NPs或是POMs作用, 从而对底物也产生了尺寸选择性; 最后MOFs结构丰富、可调节性高, 更能有效地模拟酶

表3 光氧化还原物种孔道包覆的研究^{a)}

Table 3 Summary of MOFs with active species in the cavities

MOFs	负载物种	催化反应	参考文献
UiO-66-NH ₂ (Zr)	Pt NPs	水分解产氢	[55]
UiO-66-NH ₂ (Zr)	Pt NPs	水分解产氢	[56]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	Co配合物	水分解产氢	[57]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	[Co ^{II} (TPA)Cl][Cl]	水分解产氢	[58]
Al-ATA MOF(Al)	Ni配合物	水裂解	[59]
NH ₂ -MIL-53(Al)	磷钨酸和Pt NPs	水分解产氢	[60]
UiO-MOF(Zr)	[Ni ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻	水分解产氢	[61]
CR-BPY1(Cu)	硅钨酸钨	C-C键偶联	[62]
HKUST-1(Cu)	TiO ₂	CO ₂ 还原	[63]
MIL-100(Fe)	CN纳米片	RhB降解	[64]
PCN-222(Zn)	TiO ₂	RhB和MB降解	[65]

a) MIL, Material from Institute Lavoisier, 拉瓦锡材料研究所; ATA, 2-氨基对苯二甲酸; PCN-222(Zn), [Zn(TCPP)]₂(Zr₆O₈)

催化剂.

1.3.1 金属纳米颗粒@MOFs或者金属催化剂@MOFs

Liu和Su课题组^[55]在UiO-66-NH₂(Zr)中包覆了Pt NPs之后,将得到的Pt@UiO-66-NH₂放入到杯芳烃(记作Calix-3)的氯仿/DMF溶液中,得到了一个杯芳烃染料敏化的Pt@UiO-66-NH₂结构.通过控制合成条件,得到了氨基质子化程度较低的UiO-66-NH₂-1(加入盐酸,铵基比例22%)和UiO-66-NH₂-2(不加盐酸,铵基比例33%).从UV-Vis中可以看出,Calix-3的引入使得峰值吸收红移,且吸收强度增大. Mott-Schottky曲线的正值斜率表明得到的MOFs复合材料是n型半导体,求得上述两种MOFs在未负载Pt NPs和Calix-3时还原电位分别为-0.60和-0.65 V(vs. NHE,下同),氧化电位分别为2.08和1.96 V.由于Calix-3的还原电位高达-1.00 V,因此热力学上电子从染料转移到MOFs是有利的. FT-IR研究表明,Calix-3链上的羧基与MOFs上配体的氨基(或铵基)存在氢键作用.利用稳态发光光谱研究了激发态Calix-3向UiO-66-NH₂的电子转移.光谱研究表明,单独存在的Calix-3发射峰位于745 nm,在与Pt@UiO-66-NH₂-1-200形成复合物以后,其发射峰强度明显下降,蓝移约37 nm,这表明在界面处存在激发态的Calix-3*向UiO-66-NH₂框架的电子转移,以及二者之间存在相互作用,因此认为它们之间存在 π - π 作用和氢键是合理的.最

终,电子转移到Pt表面,产出氢气(图8).

Zhang和Jiang课题组^[56]研究了通过不同方法往UiO-66-NH₂掺入Pt NPs形成的复合材料的光催化性能(图9).首先合成粒径为3 nm的Pt NPs,然后在DMF中分散,加入ZrCl₄以及配体2-氨基对苯二甲酸原位生长MOFs,将所得的复合材料记为Pt@UiO-66-NH₂.作为对比,先合成UiO-66-NH₂,然后在DMF溶液中组装得到Pt NPs,得到的材料记为Pt/UiO-66-NH₂.二者的区别在于,Pt@UiO-66-NH₂中Pt NPs被“包覆”在UiO-66-NH₂的孔道内部,而Pt/UiO-66-NH₂中Pt NPs则分散在MOF粒子的巨大表面.基于结构上的不同,他们采用一系列表征手段来研究这两种复合材料的光催化性质. UV-Vis漫反射光谱表明,二者能带大致相同,而且吸收带都近似在300~450 nm,但Pt@UiO-66-NH₂的吸收强度略高,可能归因于Pt和UiO-66-NH₂的堆积更紧密.而在光电流测试中,也是Pt@UiO-66-NH₂的光电流更大,说明它的电荷转移效率更高.在光致发射(photoluminescence, PL)光谱中,UiO-66-NH₂的信号强度最高,Pt/UiO-66-NH₂的信号强度略低,Pt@UiO-66-NH₂的信号强度最低.由于PL过程中发光意味着电子和空穴的复合,因此信号越低,电子和空穴的分离程度越高.这表明Pt@UiO-66-NH₂具有作为光催化剂的潜力.在光解水产氢的实验中对3种材料产氢效率,符合PL光谱的结果:UiO-66-NH₂产氢效率极低,Pt/UiO-

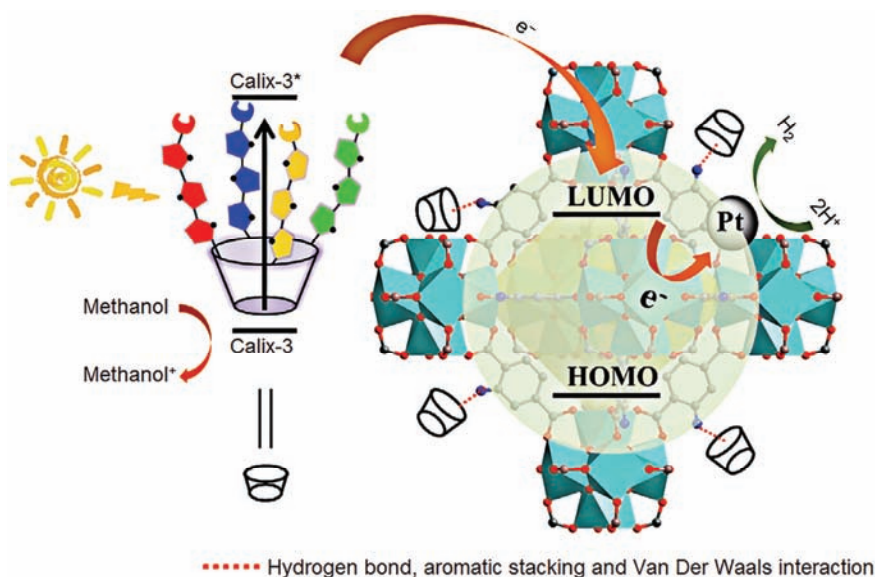


图8 (网络版彩色)Pt@UiO-66-NH₂与Calix-3复合物催化光解水产氢机理示意^[55]

Figure 8 (Color online) The proposed mechanism of water reduction to produce H₂ over Pt@UiO-66-NH₂ and Calix-3 complex^[55]

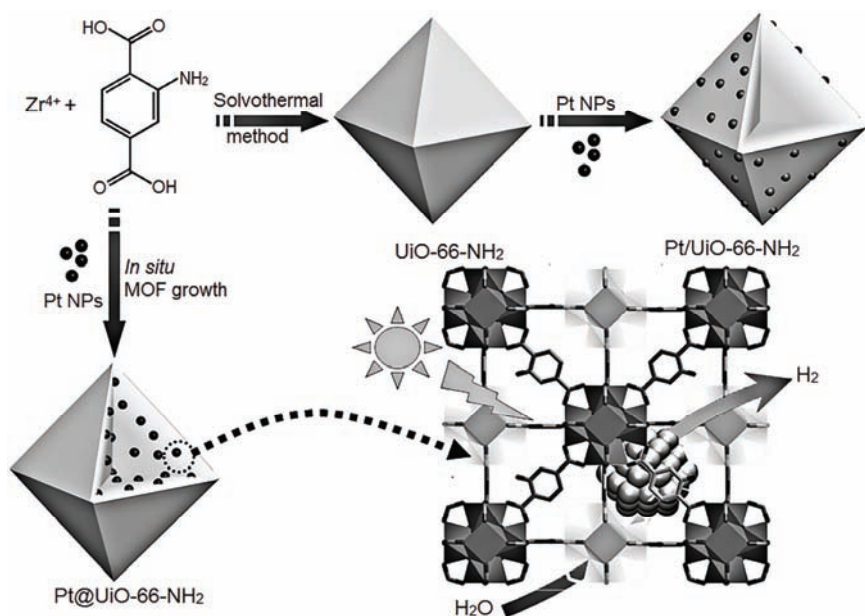


图9 Pt/UiO-66-NH₂和Pt@UiO-66-NH₂的合成及光催化过程概念图^[56]

Figure 9 Synthesis of Pt/UiO-66-NH₂ and Pt@UiO-66-NH₂ and their applications in photocatalysis^[56]

66-NH₂产氢效率略有提升, 而Pt@UiO-66-NH₂效率远高于前两者. 利用超快瞬态吸收(transient absorption, TA)光谱, 研究了3种复合材料产氢过程中的动力学特征. 结果表明, 对于不同位置Pt的负载, TA光谱的形状区别不大, 但TA动力学常数则有明显的变化. 相比于UiO-66-NH₂, Pt/UiO-66-NH₂和Pt@UiO-66-NH₂的TA衰变动力学过程加快了, 这是因为电子转移的路径多了1条, 即从UiO-66-NH₂转移到Pt NPs. 无论是时间常数还是PL寿命, Pt@UiO-66-NH₂都很小, 这也是因为拓宽了电子转移的通道, 抑制了光生电荷的复合.

Reek, van der Vlugt, Gascon课题组^[57]用丁二酮肟的衍生物(DOH)₂pn(记作L^{H2}, 结构式见图10)与Co(III)形成的配合物Co^{III}Br₂L^H, 随之与NH₂-MIL-125(Ti)作用, 合成了Co@NH₂-MIL-125(Ti)复合材料. 需要注意的是这个过程并不是直接的, 由于配合物体积太大, 不能进入孔道当中(半径12 Å, 窗口仅6 Å), 而配体(DOH)₂pn体积较小(宽度小于6 Å), 因此MOFs与Co配合物混合时实际上进入孔道中的是(DOH)₂pn配体, 通过结合MOFs的空位点在孔道内达到亚稳态, 然后加入溴化亚钴(CoBr₂)并通入空气使(DOH)₂pn配体与Co配位并将Co(II)氧化成Co(III), 最终得到NH₂-MIL-125(Ti)中包含有Co^{III}Br₂L^H的复合材料. Co^{III}Br₂L^H的发射峰在435 nm(激发波长380 nm),

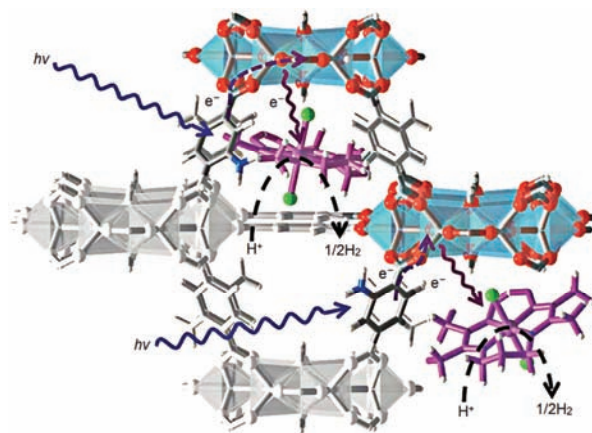


图10 (网络版彩色)包有Co配合物的MOFs复合材料催化产氢示意^[57]

Figure 10 (Color online) H₂ production using a multifunctional MOF-based composite^[57]

NH₂-MIL-125(Ti)的发射峰为433 nm(激发波长380 nm), 而Co@NH₂-MIL-125(Ti)的发射峰为一个宽峰, 且在418和437 nm有2个肩峰, 研究者认为存在以下可能: (1) 418 nm发射峰的蓝移在框架结构中受到限制, 同时NH₂-MIL-125(Ti)本身的发射峰不受影响; (2) 蓝移的418 nm发射峰是NH₂-MIL-125(Ti)与Co^{III}Br₂L^H作用的结果, 没变的437 nm发射峰属于Co^{III}Br₂L^H; (3) 属于NH₂-MIL-125(Ti)的2种不同的发射峰, 一个受到Co^{III}Br₂L^H的作用, 一个没有. 电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)没有

检测到Ti(III)物种,表明这种复合材料经历的机理和上一节提到的第一种金属簇作为半导体结点的光催化机理不同.光激发 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 后产生的空穴很快与牺牲剂三乙胺作用,电子转移给 $\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}_2\text{L}^{\text{H}}$,将其还原为 Co^{II} ,实现电荷分离.推测有效的电荷分离状态发生在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 与Co配合物之间.

Jiang 课题组^[58]利用一种Co(II)分子催化剂 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (TPA=三(2-吡啶基甲基)胺),将其包覆到 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}(\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC-NH}_2)_6$, $\text{BDC-NH}_2=2\text{-氨基对苯二甲酸}$)的腔中,将得到的复合材料记为 $\text{Co(II)@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$,用于催化光解水产氢(图11).值得注意的是,由于该Co配合物的尺寸比 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的孔径要大,只有柔性未配位的自由TPA配体才能扩散到腔中,然后再通过加入Co(II)盐,使得配合物在腔内自组装,形成刚性的Co配合物 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$.由于配合物大小为10 Å,大于孔道窗口直径6 Å,小于腔直径12 Å,因此它能很好地被限制在其中.尝试了不同量Co(II)的加入,在负载最多客体的复合材料(记为 $\text{Co}_2\text{@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$)中,表现出最低BET比表面积和空腔率,

这说明Co(II)配合物的负载量最大.而其UV-Vis的肩峰吸收也比其他低负载或无负载的材料要强,PL光谱中 $\text{Co}_2\text{@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的吸收最弱,表明电子和空穴的复合被最大程度地抑制.利用扫描电子显微镜(SEM)和高角环形暗场扫描投射电子显微镜(HAADF-STEM)进行表征,发现MOF的形貌并不因Co配合物的包覆而改变,晶体外观完好,且Co(II)配合物均匀分布在MOF当中.而在光解水产氢实验中,研究发现 $\text{Co}_2\text{@MIL-125-NH}_2$ 的高于大部分MOFs基的光催化剂,甚至还要高过一些使用了贵金属(如Pt等)的光催化剂,这说明该复合材料很有潜力.将 MIL-125-NH_2 , $\text{Co}_2\text{@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 和Co(II)配合物置于110 K并用可见光照射进行电子顺磁共振(ESR),由于在 $\text{Co}_2\text{@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 未发现 Ti^{3+} 的峰,推测光生电子直接从 BDC-NH_2 转移到Co(II)配合物,将 Co^{2+} 还原为 Co^+ ,而没有或仅有很少的电子转移到Ti-O簇.这也是容易理解的,因为 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ 的还原电势恰好处在 BDC-NH_2 的LUMO能级和 H^+/H_2 电对的电势之间.

Liu和Huang课题组^[59]利用Al-ATA MOF中的氨

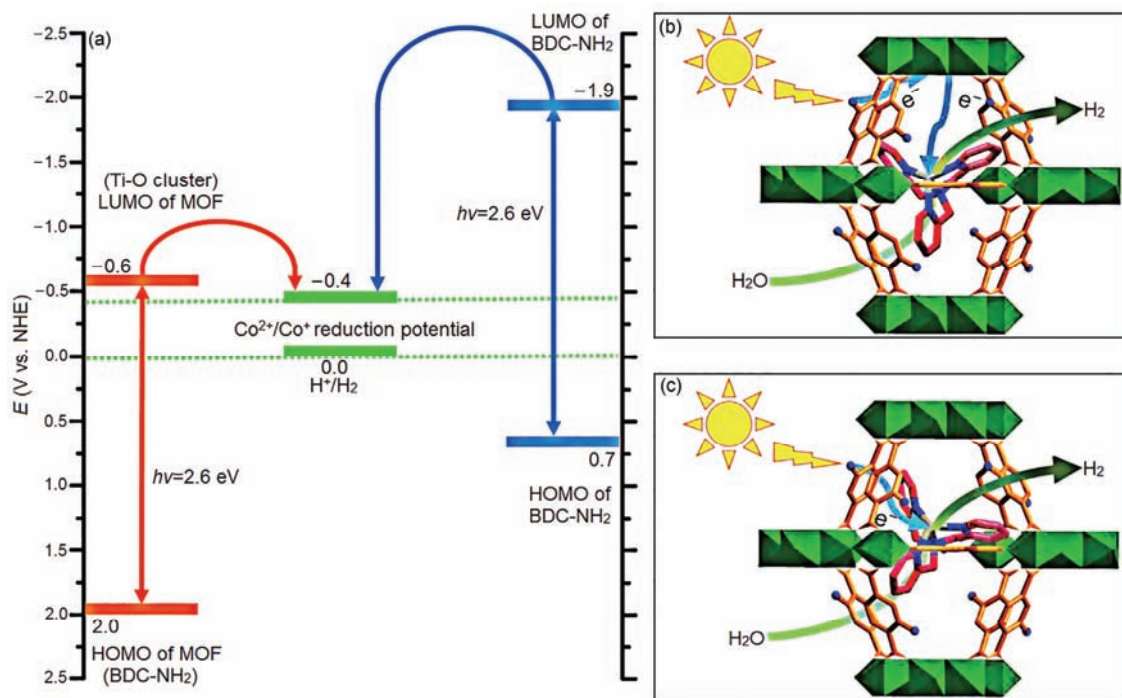


图11 (网络版彩色) 电极电势及反应机理. (a) 各物种电极电势; (b) 电子从 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 转移到Co(II)配合物; (c) 电子从 BDC-NH_2 转移到Co(II)配合物^[58]

Figure 11 (Color online) Potentials and reaction mechanisms. (a) Reduction potentials of the species; (b) electron transfer from $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ to Co(II) complex; (c) electrons transfer from BDC-NH_2 to Co(II) complex^[58]

基与 Ni^{2+} 配位,形成了一种特殊的 Ni^{II} 配位Al基MOFs材料,并将其用于光催化水分解.令人惊奇的是,它结合了两个能催化水解裂半反应的物种,故而可以构成一个完整的反应,完成水的裂解.其中 ATA^{2-} 上的苯环能形成空穴,用于进行产氧反应;而 Ni^{2+} 则是一个高效的产氢助催化剂,能够把 Ni^{2+} 和 ATA^{2-} 连接起来,构成一个“复合材料”.X射线吸收近边结构(XANES)和X射线吸收精细结构(EXAFS)测定表明,Al-ATA-Ni MOF中Ni的氧化态为+2且属八面体配位,并通过计算各原子间的作用力和距离大小判断出,Ni是单独存在而非形成了Ni纳米晶.结合所得的原子距离以及孔洞大小等数据,确认配位的水合 Ni^{2+} 离子确实位于Al-ATA MOF孔道中.而为了探索 Ni^{2+} 在体系中的作用,利用CV和EPR以及滕氏蓝反应进行研究,证明当 Ni^{2+} 以Al-ATA-Ni MOF的形式存在并处于UV/Vis光照下时,其 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ 还原电极电位正向移动了0.2 V,在 NiCl_2 溶液中也能观察到类似的现象,说明UV/Vis光照在Ni物种的还原过程中起到重要的作用,而 Ni^+ 的产生又是Al-ATA-Ni MOF光催化产氢的必要条件.研究者根据之前对Al-ATA MOF的研究,结合本文工作,认为光生电子更倾向于转移到 Ni^{2+} ,而光生空穴则留在苯环上,将水氧化为 O_2 ,氧化半反应与Al-ATA MOF相同.值得一提的是,这项工作将均相催化(Ni^{2+})和异相催化(Al-ATA MOF)结合起来,共同构成了水裂解的氧化半反应和还原半反应,从而不需要加入牺牲剂,这样的复合思路是很有启发性和创建性的.

1.3.2 多金属含氧酸盐@MOFs

Hill课题组^[60]报道了包覆NPs和POMs的MOFs,记为PNPMOF.先单独合成 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$,随后将异丙醇、六氯合铂(IV)酸和磷钨酸体系置于光照下,得到还原的磷钨酸阴离子把Pt-NPs包裹在中间,然后将反应液与 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 混合后即得到PNPMOF.以抗坏血酸为牺牲剂兼缓冲剂,研究了其光解水产氢的性能,实验表明POMs有以下作用:(1)将铂源还原为Pt-NPs并使其稳定;(2)诱导Pt-NPs(负电荷)与质子化的氨基(正电荷)之间产生强的静电作用以紧密结合;(3)稳定易被光氧化的2-氨基对苯二甲酸和Pt-NPs;(4)促进催化还原反应活性.对光敏感的2-氨基对苯二甲酸在形成PNPMOF以后得到了保护.反应机理被认为是光生电子通过POMs传递到Pt-NPs上,最终在Pt-NPs发生还原反应产生氢气.

Lin课题组^[61]报道的含镍多金属含氧酸盐 $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (简记为 Ni_4P_2)包覆在铈联吡啶衍生的UiO-MOF中,用于研究产氢反应(hydrogen evolution reaction, HER).配体记作 H_2L_1 (含联吡啶·二苯基吡啶铈的结构),得到的金属-有机框架即分别记为MOF-1,相应的复合材料为 $\text{Ni}_4\text{P}_2@\text{MOF-1}$.进行了催化光解水产氢实验,其效率较高,然后继续用荧光猝灭和寿命测定的方法来研究反应机理.由于结构上 Ni_4P_2 与光敏剂较接近,便于处于激发态的光敏剂向POMs转移电子,因此其寿命较短,猝灭很快.再从CV以及差分脉冲伏安法曲线中得出,产氢过程包含1个三电子的转移.首先光活性的 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 被激发为 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$,然后转移1个电子给 Ni_4P_2 生成 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{2+}$.在每个POM都得到3个电子之后, $[\text{POM}]^3-$ 能够推动质子还原,产生氢气. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 能够被牺牲剂甲醇还原为 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 以完成催化循环.

对于POMs催化的有机化学反应,情况要稍复杂一些.比如Duan课题组^[62]构建的CR-BPY1(Cu)体系,在催化*N*-苯基四氢苯并异喹啉和苯乙酮类衍生物 α -H偶联时,所用的硅钨酸钌(III)阴离子 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ 先与底物*N*-苯基四氢苯并异喹啉作用形成亚铵正离子,而MOFs上的铜离子(Lewis酸)则通过与苯乙酮的弱配位作用诱导其形成烯醇,后者作为一个亲核试剂与亚铵正离子作用,形成C-C键.上述机理也是一个活化C-H键的过程.与此同时,通过协同催化作用,铜离子也能提高*N*-苯基四氢苯并异喹啉的活性.作为对照,研究了一个苯乙酮对位被两个叔丁基取代的苯基取代的底物,其催化结果发现这个大体积的底物参与的反应的产率小于10%,证明超过孔道尺寸的底物无法进入到CR-BPY1(Cu)中,也就无法被孔道中的POMs和 Cu^{2+} 协同催化.这些结果表明,催化过程发生在CR-BPY1(Cu)的腔中,而不是催化剂的表面.以上分析表明,CR-BPY1(Cu)是一个Cu催化剂/Ru光催化剂的复合体系,并且二者之间具有协同作用.

1.3.3 MOFs@纳米复合材料

Jiang, Zhang 和 Xiong 课题组^[63]报道的 $\text{Cu}_3\text{-(BTC)}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料($\text{BTC}=1,3,5\text{-均苯三羧酸}$),合成方法简单,只需用HKUST-1(结构式为 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)晶体与钛酸正丁酯在乙醇溶液中搅拌,再加入氢氟酸后放入烘箱即可.SEM和TEM所示,得到的复合材

料具有典型的核-壳结构,其中MOFs的微晶作为“核”, TiO_2 的纳米颗粒作为“壳”(图12).由于HKUST-1本身的吸光能力不强,因此光生电子机理可能为:二氧化钛作为一个经典的半导体吸收光子释放出电子,电子转移到和它紧密相连的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 上,在二氧化钛上留下光生空穴,在HKUST-1上留下光生电子.根据理论计算, CO_2 接受双电子电荷(two-electron charge)才能将它的活化能垒下降到合适的值,使得反应发生.这就说明氧化半反应和还原半反应发生的位点得到了分离.分离效果取决于还原半反应的活性位点(即 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的铜离子),还有电荷分离的效率,这也体现了核壳结构防止再复合的优越性.

Petit课题组^[64]利用氮化碳纳米片(CNNSs)与MIL-100(Fe)形成复合材料,生成异质结,同样是为了提高电子-空穴对的分离效率.由于CNNSs具有更好的电子流动性和更多的活性位点(相比于块状材料),因此制备这一复合材料希望它能在纳米尺度上进行均相的电子分配.有趣的是,将CNNSs和MIL-100(Fe)物理混合后,在CNNSs的特征吸收峰处信号强度明显降低,只不过降低的程度不及原位化学合成的复合材料,这说明化学合成后的复合材料分散得更为均匀.为了理解其催化染料降解的机理,他们测试了两个材料价带和导带的结构,并求得禁带宽度.CNNSs的价带为1.96 eV(相对于Ag/AgCl电极),导带-0.92 eV,禁带宽度2.88 eV;MIL的价带为1.73 eV,导带-0.24 eV,禁带宽度1.97 eV.这表明两种材料的价带能量相近,因此没有特别的动力使光生空穴在CNNSs和MIL-100(Fe)间转移;而相反地MIL-100(Fe)的导带能级明显比CNNSs的导带低,因此光生电子在激发态很容易从CNNSs向MIL-100(Fe)跃迁,然后与过氧化氢作用产生羟基自由基.氧化半反应和还原半反应由此得到了有效分离.

Zhao等人^[65]报道了利用PCN-222(Zn)与 TiO_2 NPs复合,分别制备PCN-222(Zn)和 $\text{PySH}@\text{TiO}_2$,然后利用4-巯基吡啶上氮原子的孤对电子,使S键合的 TiO_2 通过4-巯基吡啶与TCPP中间的Zn结合,得到的复合材料记为TP-222(Zn).在粉末X射线衍射(PXRD)实验中,我们发现衍射图样兼有PCN-222 ($2^\circ\sim 20^\circ$)和锐钛矿($20^\circ\sim 80^\circ$)的特点,而且分别与它们各自的纯物质吻合得很好.而后经由PL光谱、紫外光电子能谱(UPS)等表征手段,研究了TP-222(Zn)光降解染料(以RhB和MB为例)的机理.首先在可见光照下,PCN-222(Zn)受激产生电子-空穴对.由于能量匹配,电子转移到 TiO_2 的价带,故而抑制了电子-空穴的再复合.降解过程中存在超氧阴离子自由基,其产生途径有二:一是由 TiO_2 价带上的电子与氧分子作用得到,二是先前配体光激发的电子转移到Zr-O簇上,将 Zr^{IV} 还原为 Zr^{III} ,从而将氧分子还原为超氧阴离子自由基.在 H_2O_2 的存在下, H_2O_2 能与超氧阴离子自由基作用,得到羟基自由基;或 H_2O_2 将先前得到的 Zr^{III} 氧化为 Zr^{IV} ,自身则形成羟基自由基和超氧自由基,这两种自由基都是强力的氧化剂,适于这种有机污染物的氧化降解.由此我们可以看出,TP-222(Zn)如此之高的光催化效率归因于两点:一是电荷分离效率高, TiO_2 通过4-巯基吡啶作为“桥”与TCPP中间配位的Zn连接起来;二是TP-222(Zn)对 H_2O_2 Fenton型催化剂的致活作用,如图13所示.

2 结语及展望

综上所述,MOFs应用于光催化的诸多优点已经在不同MOF光催化体系中被发现和报道,然而,进一步的研究同时需要关注这类材料的潜在缺点:(1)大部分光催化MOFs尚不能一次性高通量合成;(2)大部分选用的光活性配体或者所包覆的纳米颗粒通常

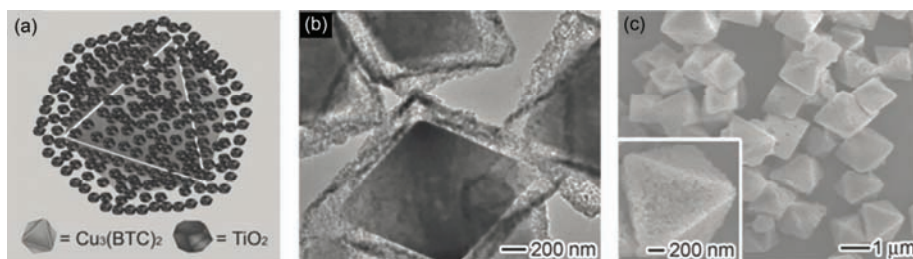


图12 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$ 结构。(a) 结构插图, (b) TEM图, (c) SEM图(菱面体状的是 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, 外边包的是 TiO_2)^[63]
Figure 12 Structural illustrations of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$ (a), TEM (b) and SEM (c)^[63]

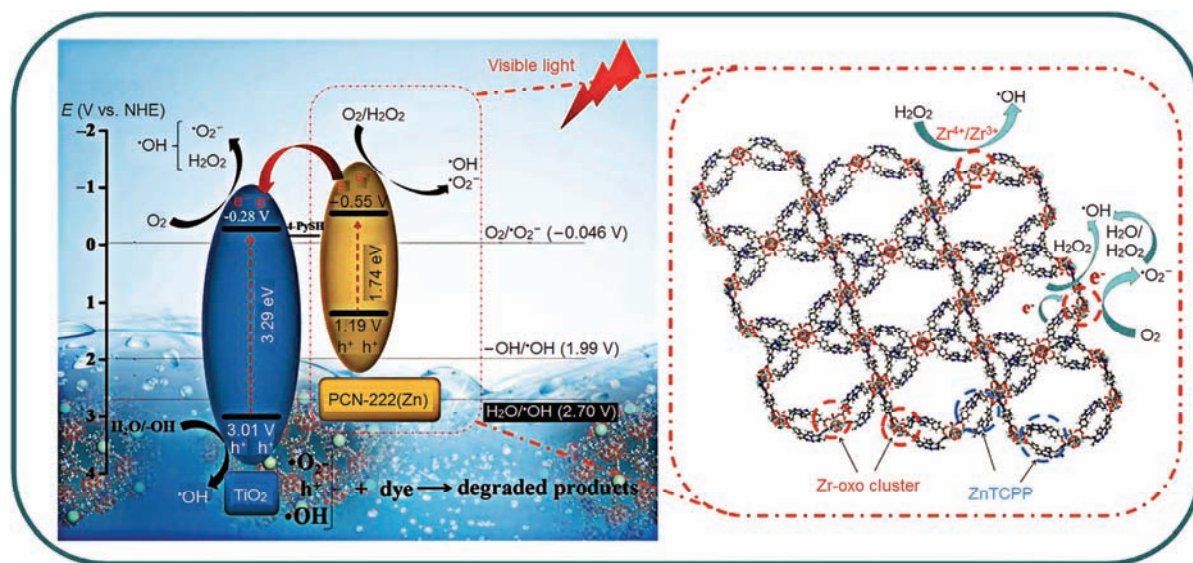


图 13 (网络版彩色)TP-222(Zn)光降解染料机理^[65]

Figure 13 (Color online) The proposed mechanism of dye degradation by TP-222(Zn) under visible light^[65]

含有贵金属, 如Ru, Pd, Pt, Au等; (3) 在光催化水分解产氢反应中的效率有限; (4) 与传统的有机化学反应催化有类似的问题, 提高普适性和高效性的研究仍存在挑战^[66,67].

对比三种类型的MOF光催化剂, 以金属簇为半导体的MOFs具有合成简单、不需要外加修饰配体或包覆其他物种的好处, 但其电荷分离效率也往往不及后两者; 在配体上修饰了光活性物种的MOFs, 兼具了光催化与荧光发射的性质, 而且根据修饰的配体不同其应用范围也相当广泛, 只不过在成本和合成难度上仍需进一步努力; 第三种氧化还原物种孔洞包覆型MOFs, 它能获得NPs或POMs的优秀性质, 进一步提升了电荷分离的效率, 而且研究范围广阔,

并能够与当下热门的碳材料进行复合, 从而得到性质更为优秀、独特的新型催化材料.

就以上三类光催化MOFs而言, 尽管研究工作已有不少, 但真正高效的实用化光催化MOFs仍然十分有限, 往往是由于稳定性不高或者光谱吸收范围和效率有限. 从未来的理想化应用角度来看, 目前报道的光催化体系几乎都是用牺牲剂的, 与可持续发展的理念不符^[68]. 随着研究的深入, 我们期待可以构建出真正能用于全水分解的MOF光催化剂, 这也许需要找到高活性且具有合适还原能力的半导体(如 C_3N_4 , CdS , TiO_2 等), 并充分发挥MOF基光催化系统的优势, 利用MOFs的特点^[69,70], 最终得到不需贵金属、不用牺牲剂的理想光催化体系.

参考文献

- 1 Lehn J. Supramolecular chemistry. Science, 1993, 260: 1762–1763
- 2 Liu J, Chen L, Cui H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. Chem Soc Rev, 2014, 43: 6011–6061
- 3 Odoh S O, Cramer C J, Truhlar D G, et al. Quantum-chemical characterization of the properties and reactivities of metal-organic frameworks. Chem Rev, 2015, 115: 6051–6111
- 4 Maurin G, Serre C, Cooper A, et al. The new age of MOFs and of their porous-related solids. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3104–3107
- 5 Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton A W, et al. New synthetic routes towards MOF production at scale. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3453–3480
- 6 Qiu S, Xue M, Zhu G. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application. Chem Soc Rev, 2014, 43: 6116–6140
- 7 Adil K, Belmabkhout Y, Pillai R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3402–3430

- 8 Bobbitt N S, Mendonca M L, Howarth A J, et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3357–3385
- 9 He Y, Zhou W, Qian G, et al. Methane storage in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5657–5678
- 10 Evans J D, Jelfs K E, Day G M, et al. Application of computational methods to the design and characterisation of porous molecular materials. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3286–3301
- 11 Chughtai A H, Ahmad N, Younus H A, et al. Metal-organic frameworks: Versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6804–6849
- 12 Corma A. Heterogeneous catalysis: Understanding for designing, and designing for applications. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6112–6113
- 13 Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal-organic framework (MOF) compounds: Photocatalysts for redox reactions and solar fuel production. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5414–5445
- 14 Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Mixed-metal or mixed-linker metal organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5238–5261
- 15 Dias E M, Petit C. Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22484–22506
- 16 Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7502–7513
- 17 García-García P, Müller M, Corma A. MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. *Chem Sci*, 2014, 5: 2979
- 18 Gascon J, Corma A, Kapteijn F, et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis? *ACS Catal*, 2013, 4: 361–378
- 19 Wales D J, Grand J, Ting V P, et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4290–4321
- 20 Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3242–3285
- 21 Zhu Q-L, Xu Q. Metal-organic framework composites. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5468–5512
- 22 Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5262–5284
- 23 Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S, et al. Hybridization of MOFs and polymers. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3108–3133
- 24 Lian X, Fang Y, Joseph E, et al. Enzyme-MOF (metal-organic framework) composites. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3386–3401
- 25 Stavila V, Talin A A, Allendorf M D. MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5994–6010
- 26 Medishetty R, Zareba J K, Mayer D, et al. Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4976–5004
- 27 Stassen I, Burtch N, Talin A, et al. An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3185–3241
- 28 Silva C G, Corma A, García H. Metal-organic frameworks as semiconductors. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3141
- 29 Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1450–1459
- 30 Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 856
- 31 Huang Y B, Liang J, Wang X S, et al. Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 126–157
- 32 Kim K, Banerjee M, Yoon M, et al. Chiral metal-organic porous materials: Synthetic strategies and applications in chiral separation and catalysis. *Top Curr Chem*, 2009, 293: 115–153
- 33 Liu Y, Xuan W, Cui Y. Engineering homochiral metal-organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis and enantioselective separation. *Adv Mater*, 2010, 22: 4112–4135
- 34 Lewis N S. Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science*, 2016, 351: 6271
- 35 Horiuchi Y, Toyao T, Takeuchi M, et al. Recent advances in visible-light-responsive photocatalysts for hydrogen production and solar energy conversion—From semiconducting TiO₂ to MOF/PCP photocatalysts. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 13243–13253
- 36 Kaur R, Kim K H, Paul A K, et al. Recent advances in the photovoltaic applications of coordination polymers and metal organic frameworks. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3991–4002
- 37 Li Y, Xu H, Ouyang S, et al. Metal-organic frameworks for photocatalysis. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 7563–7572
- 38 Meyer K, Ranocchiari M, van Bokhoven J A. Metal organic frameworks for photo-catalytic water splitting. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1923–1937
- 39 Zeng L, Guo X, He C, et al. Metal-organic frameworks: Versatile materials for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catal*, 2016, 6: 7935–7947
- 40 Falcaro P, Ricco R, Yazdi A, et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 237–254
- 41 Aguilera-Sigalat J, Bradshaw D. Synthesis and applications of metal-organic framework–quantum dot (QD@MOF) composites. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 267–291

- 42 Chen D, Xing H, Wang C, et al. Highly efficient visible-light-driven CO₂ reduction to formate by a new anthracene-based zirconium MOF via dual catalytic routes. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 2657–2662
- 43 Deenadayalan M S, Sharma N, Verma P K, et al. Visible-light-assisted photocatalytic reduction of nitroaromatics by recycle Ni(II)-porphyrin metal-organic framework (MOF) at RT. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5320–5327
- 44 Xu H Q, Hu J, Wang D, et al. Visible-light photoreduction of CO₂ in a metal-organic framework: Boosting electron-hole separation via electron trap states. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13440–13443
- 45 Zou L, Feng D, Liu T F, et al. A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks. *Chem Sci*, 2016, 7: 1063–1069
- 46 Sun D, Ye L, Li Z. Visible-light-assisted aerobic photocatalytic oxidation of amines to imines over NH₂-MIL-125(Ti). *Appl Catal B Environ*, 2015, 164: 428–432
- 47 Tu J, Zeng X, Xu F, et al. Microwave-induced fast incorporation of titanium into UiO-66 metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic properties. *Chem Commun*, 2017, 53: 3361–3364
- 48 Logan M W, Lau Y A, Zheng Y, et al. Heterogeneous photoredox synthesis of *N*-hydroxy-oxazolidinones catalysed by metal-organic frameworks. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5647–5655
- 49 Chi L, Xu Q, Liang X, et al. Iron-based metal-organic frameworks as catalysts for visible light-driven water oxidation. *Small*, 2016, 12: 1351–1358
- 50 Li Q Y, Ma Z, Zhang W Q, et al. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis. *Chem Commun*, 2016, 52: 11284–11287
- 51 Zhang S, Han L, Li L, et al. A highly symmetric metal-organic framework based on a propeller-like Ru-organic metalloligand for photocatalysis and explosives detection. *Crys Growth Des*, 2013, 13: 5466–5472
- 52 Wang C, Xie Z, deKrafft K E, et al. Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13445–13454
- 53 Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: robust molecular system for photocatalytic H₂ evolution from water. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8698–8701
- 54 Fei H, Sampson M D, Lee Y, et al. Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn(I) molecular catalyst in a robust metal-organic framework. *Inorg Chem*, 2015, 54: 6821–6828
- 55 Chen Y F, Tan L L, Liu J M, et al. Calix4arene based dye-sensitized Pt@UiO-66-NH₂ metal-organic framework for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production. *Appl Catal B Environ*, 2017, 206: 426–433
- 56 Xiao J D, Shang Q, Xiong Y, et al. Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: The platinum location matters. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9389–9393
- 57 Nasalevich M A, Becker R, Ramos-Fernandez E V, et al. Co@NH₂-MIL-125(Ti): Cobaloxime-derived metal-organic framework-based composite for light-driven H₂ production. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 364–375
- 58 Li Z, Xiao J-D, Jiang H-L. Encapsulating a Co(II) molecular photocatalyst in metal-organic framework for visible-light-driven H₂ production: Boosting catalytic efficiency via spatial charge separation. *ACS Catal*, 2016, 6: 5359–5365
- 59 An Y, Liu Y, An P, et al. Ni(II) coordination to an Al-based metal-organic framework made from 2-aminoterephthalate for photocatalytic overall water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3036–3040
- 60 Guo W, Lv H, Chen Z, et al. Self-assembly of polyoxometalates, Pt nanoparticles and metal-organic frameworks into a hybrid material for synergistic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5952–5957
- 61 Kong X J, Lin Z, Zhang Z M, et al. Hierarchical integration of photosensitizing metal-organic frameworks and nickel-containing polyoxometalates for efficient visible-light-driven hydrogen evolution. *Angew Chem*, 2016, 128: 6521–6526
- 62 Shi D, He C, Qi B, et al. Merging of the photocatalysis and copper catalysis in metal-organic frameworks for oxidative C–C bond formation. *Chem Sci*, 2015, 6: 1035–1042
- 63 Li R, Hu J, Deng M, et al. Integration of an inorganic semiconductor with a metal-organic framework: A platform for enhanced gaseous photocatalytic reactions. *Adv Mater*, 2014, 26: 4783–4788
- 64 Hong J, Chen C, Bedoya F E, et al. Carbon nitride nanosheet/metal-organic framework nanocomposites with synergistic photocatalytic activities. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5042–5051
- 65 Zhao Y, Dong Y, Liu F, et al. Coordinative integration of a metal-porphyrinic framework and TiO₂ nanoparticles for the formation of composite photocatalysts with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15380–15389
- 66 Santaclara J G, Kapteijn F, Gascon J, et al. Understanding metal-organic frameworks for photocatalytic solar fuel production. *CrystEngComm*, 2017, 19: 4118–4125
- 67 Zhang T, Lin W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5982–5993
- 68 Wang S, Wang X. Multifunctional metal-organic frameworks for photocatalysis. *Small*, 2015, 11: 3097–3112
- 69 Zhao M, Ou S, Wu C D. Porous metal-organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1199–1207
- 70 Gu Z Y, Park J, Raiff A, et al. Metal-organic frameworks as biomimetic catalysts. *ChemCatChem*, 2014, 6: 67–75

Summary for “金属-有机框架在光催化中的应用”

Applications of metal-organic frameworks in photocatalysis

Xiang Liang, Lianfen Chen, Li Zhang* & Cheng-Yong Su*

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

* Corresponding authors, E-mail: zhli99@mail.sysu.edu.cn; cecscy@mail.sysu.edu.cn

To relieve and solve the energy problem, effective methods to use solar energy must be built up. To be more specifically, we need figure out how to utilize sunlight for water splitting reaction, giving rise to hydrogen as clean energy, and photoreduction of carbon dioxide, leading to the formation of useful liquid products (e.g., HCOO^- , HCHO and CH_3OH) or gaseous products (e.g., CH_4 and CO). As a class of distinguished and unique materials, metal-organic frameworks (MOFs) have drawn a lot of attention, considering that they display special physical and chemical properties such as exceedingly high surface areas, designable and controllable cavities, different mechanisms of photo-induced electrons transfer, and moreover photoactive parts can be easily introduced into MOFs by either encapsulating dye molecules into the cavities or constructing the frameworks with optically active bridging ligands or metal nodes. In this review, we have commented on the challenges in this field, summarized the unique advantages and inherent merits of MOFs as the emerging materials, and pointed out the opportunities and development strategies of MOFs for their applications in photocatalysis. Firstly, we have introduced MOFs' concepts and features, distinguishing them from other porous materials, and their advantages in photocatalysis. MOFs are crystalline porous materials formed from ligands (including metalloligands) and transition-metal nodes. The structures of MOFs are of facile design, and can be further modified through post-synthetic methods. Some MOFs display high thermal and chemical stability, which can be stable up to 500°C and resist a variety of reaction media either organic solvents or aqueous, even in acidic and basic solutions. MOFs can be photoresponsive through light absorption by the organic linker, the metal oxide nodes or the photoactive species entrapped in the voids. Photoexcitation of the light absorbing units in MOFs generates the excited state, which might induce photocatalytic activity. Next, we have classified photocatalytic MOFs into three types, including (1) metal-oxo clusters as semiconductor dots, (2) ligands/metalloligands as photocatalysts, and (3) photocatalytic species (nanoparticles, polyoxometalates, nano-composites, and etc.) encapsulated into the pore, and discussed their applications in photocatalysis in details. As for type I, metal-oxo clusters, especially Zr-O or Ti-O clusters, as the nodes have been assembled into MOFs. Upon the absorption of photons with the energy greater than the bandgap of the ligand, a ligand-to-metal charge-separation state was generated, resulting in photocatalytic activity. In type II, a few molecular photocatalysts based on metal-polypyridine complexes, usually being Ru and Ir complexes, metalloporphyrins and organic dyes have been incorporated into MOFs to afford photocatalysts under visible light. Considering type III, photoactive species, including polyoxometalates and metal nanoparticles (e.g., Pt, Pd, Au, and Ag NPs), have been doped into the cavities of MOFs. In addition, integration of an inorganic semiconductor with a MOF gives rise to a composite photocatalyst, which combines the advantages of both materials and then results in higher efficiency, selectivity and stability (especially low metal leaching and recyclability). Finally, we have provided our perspectives for the future of MOFs as photocatalysts. MOFs have displayed the potentials in photocatalysis, but there still exist large improvement spaces. The relatively low stability of MOFs compared to inorganic semiconductors limits their applications for practice. In most reports of MOF photocatalysts, sacrificial agents are required, which isn't consistent with the sustainable development concept. MOFs with strong absorption of visible light, long lifetime of excited state, high product selectivity and stability are in pursuing.

metal-organic frameworks, heterogeneous catalysis, photocatalysis, water splitting, CO_2 reduction

doi: 10.1360/N972017-00949