

## 高稳定性金属有机骨架 UiO-66 的合成与应用

韩易潼<sup>a</sup> 刘 民<sup>a</sup> 李克艳<sup>a</sup> 左 轶<sup>a</sup> 张国亮<sup>b</sup> 张宗超<sup>c</sup> 郭新闻<sup>a\*</sup>(<sup>a</sup>大连理工大学化工学院, 宾州-大连联合能源研究中心, 精细化工重点实验室 辽宁 大连 116024;<sup>b</sup>浙江工业大学生物与环境工程学院 杭州 310014;<sup>c</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室 辽宁 大连 116023)

**摘 要** 金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种由金属中心与有机配体自组装而成的、具有三维网状有序孔结构的新型多孔晶体材料,其具有超高的比表面积、种类和结构多样性、可化学功能化等特点,在多个研究领域显示出了潜在的应用前景,已成为当前化学、材料学科的研究热点之一。然而大多数 MOFs 材料的稳定性较差,极大地束缚了 MOFs 材料的发展。以 Zr 为金属中心,对苯二甲酸为有机配体的 UiO-66 具有较好的热稳定性,结构可在 500 ℃ 保持稳定,并且其还具有很高的耐酸性和一定的耐碱性,引起了人们的关注。本文主要综述了 UiO-66 在合成调控、功能化合成和后改性方面的研究现状,以及其在吸附和催化等领域的应用前景。

**关键词** 金属有机骨架;UiO-66;合成;吸附;催化;综述

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)04-0367-12

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150439

金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由金属中心或者无机簇团为“节点”,羧酸类或含氮类有机多齿配体为“支柱”通过配位自组装而成的、具有周期性多维规整孔道结构的多孔晶体材料<sup>[1]</sup>。MOFs 与传统的多孔材料如沸石分子筛、活性炭相比具有超高的比表面积(可超过 7000 m<sup>2</sup>/g)以及永久性的孔隙率(可达 0.9 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[2]</sup>。通过各种不同配位形式的金属以及合适的有机配体自组装可以使 MOFs 的种类千变万化,其孔道大小和形状也可以进行调控和设计;MOFs 的另一个独特优势在于,通过原位合成或者后改性的方法,可在结构上修饰各种功能化基团或金属离子,使得 MOFs 具有特殊的化学性质<sup>[3-4]</sup>。基于这些优良的特性,MOFs 已成为当今新型多孔材料领域的一个研究热点,其在吸附与分离<sup>[5-9]</sup>、催化<sup>[10-14]</sup>、分子感应与检测<sup>[15]</sup>以及膜材料<sup>[16-20]</sup>等领域均表现出了潜在的应用价值。然而与沸石分子筛相比,MOFs 结构的水热稳定性以及化学稳定性相对较低,并且 MOFs 结构的稳定性随着有机配体链长的增加会进一步的下降,这一缺点在一定程度上制约了 MOFs 的应用开发。

挪威奥斯陆大学的 Cavka 研究组<sup>[21]</sup>在 2008 年首次报道了一种以 Zr 为金属中心,对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)为有机配体的刚性金属有机骨架材料,命名为 UiO-66(UiO = University of Oslo)。UiO-66 具有较出众的水热稳定性和化学稳定性,实验发现,UiO-66 的晶体结构可在 500 ℃ 下保持稳定,其骨架结构可承受 1.0 MPa 的机械压力。UiO-66 在水、DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)、苯或丙酮等溶液中可以保持结构稳定,并且还具有很强的耐酸性和一定的耐碱性<sup>[22]</sup>。UiO-66 具备如此出众的稳定性的原因在于:首先,在理想状态下,UiO-66 的结构单元是由[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]金属簇团与 12 个 H<sub>2</sub>BDC 配位连接而成,这是 MOFs 中可具有的最高的有机配体与金属簇团配位数。密集的结构单元使得整个结构稳定地连接;其次,Zr 具有很高的亲氧性,因此 UiO-66 结构中较强的 Zr—O 键也增加了结构的稳定性。UiO-66 的孔道结构由 1.1 nm 左右的正八面体笼与 0.8 nm 左右的正四面体笼通过 0.6 nm 的三角形窗口相连而成(见图 1)<sup>[23]</sup>。虽然 UiO-66 的理想配体配位数是 12,但是在其实际的结构中存在一定的配体缺陷现象,这种

2015-12-09 收稿,2016-01-26 修回,2016-02-04 接受

国家自然科学基金重点项目(21236008)、中央高校基本科研业务费(2342013DUT13RC(3)704)以及中国博士后科学基金(2014M551094)资助

通讯联系人:郭新闻,教授;Tel/Fax:0411-84986133;E-mail:guoxw@dlut.edu.cn;研究方向:纳米孔材料,新催化反应工艺

配体缺陷在其它 MOFs 中并不常见<sup>[24]</sup>。UiO-66 结构的配体缺陷程度直接影响着其比表面积的大小,配体缺陷可以通过合成条件(如晶化时间或温度等)以及添加不同种类的调节剂进行调控,因此,UiO-66 的比表面积一般在 600 ~ 1600 m<sup>2</sup>/g 范围内。

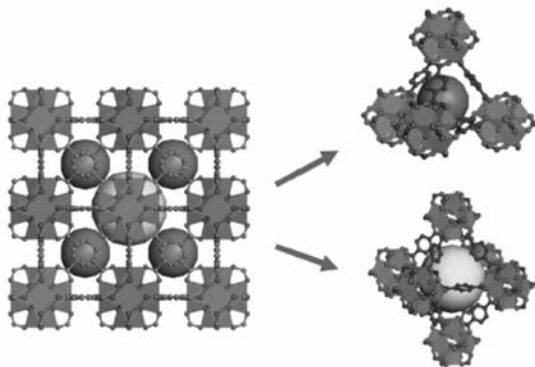


图1 UiO-66 的结构示意图。较大和较小的两种球形分别代表正八面体笼与正四面体笼中的孔道<sup>[23]</sup>

Fig.1 Illustration of the UiO-66 structure. The big sphere and small sphere represent the void regions inside the octahedral and the tetrahedral cages, respectively. Hydrogen atoms on the organic linkers were omitted for clarity<sup>[23]</sup>

UiO-66 以及其它 UiO 系列 MOFs 一经报道之后,立即引起了各研究领域人们的研究兴趣。本文主要从 UiO-66 的合成调控与功能化以及应用前景两方面进行综述。

## 1 UiO-66 的合成与功能化

### 1.1 调节剂在 UiO-66 晶化合成中的作用

UiO-66 的固体样品通常是经过经典的溶剂热方法晶化而得,将锆源  $\text{ZrCl}_4$  与配体  $\text{H}_2\text{BDC}$  溶解在溶剂 DMF 中,形成晶化母液,在 120 °C 下静态晶化 24 h,经过洗涤与干燥后即可得到晶体尺寸约为 150 nm,形貌近似为立方的 UiO-66 固体样品(见图2,本文作者未发表的数据)。在 UiO-66 合成中存在一个重要的影响因素,即调节剂,不同类型调节剂的添加可以对晶化体系的反应速率或者配位环境进行一定的改变,从而实现 UiO-66 的调控合成。

UiO-66 合成中,常用的调节剂是一类与  $\text{H}_2\text{BDC}$  具有相似羧基基团的羧酸类化合物,如甲酸、乙酸、苯甲酸等。Behrens 研究组<sup>[25]</sup>首次系统地考察了在合成体系中添加苯甲酸和乙酸对 UiO-66 以及其它几种 UiO 系列 MOFs ( $\text{UiO-66-NH}_2$  ( $\text{Zr-bdc-NH}_2$ ),  $\text{UiO-67}$  ( $\text{Zr-bpdc}$ ),  $\text{UiO-67-NH}_2$  以及  $\text{UiO-68-NH}_2$  ( $\text{Zr-tpdc-NH}_2$ ),  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$  为 2-amino-1,4- benzene dicarboxylic acid 2-氨基对苯二甲酸,  $\text{H}_2\text{bpdc}$  为 biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid 联苯-4,4'-二甲酸,  $\text{H}_2\text{tpdc}$  为 terphenyl-4,4''-dicarboxylic acid 对三联苯-4,4''-二羧酸)的晶体尺寸和形貌的影响。结果显示,随着苯甲酸加入量的增加(相对于  $\text{ZrCl}_4$  的 10 ~ 30 倍化学计量),UiO-66 的晶体形貌从 80 nm 左右的小晶粒团聚共生态,逐渐转变为 200 nm 左右的单分散正八面体晶体(见图3)。

随后, Ren 等<sup>[26]</sup>以甲酸为调节剂合成 UiO-66,通过增加甲酸的用量(100 倍化学计量)成功得到了晶体尺寸为 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  的正八面体形貌 UiO-66。Lillerud 等<sup>[27]</sup>以苯甲酸为调节剂,采用溶剂蒸发法成功地在锥形瓶壁上得到了 UiO-66 单晶,最大的单晶尺寸约为 10  $\mu\text{m}$ 。该研究组利用单晶 XRD 衍射方法对 UiO-66 的晶体结构做了详细的解析。以上这些调节剂对 UiO-66 晶体形貌的调控遵循最早由 Kitagawa

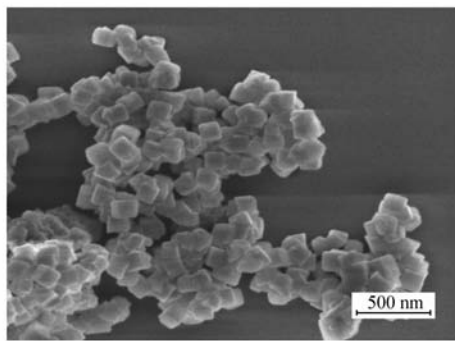


图2 UiO-66 的 SEM 照片(未发表数据)

Fig.2 The SEM image of UiO-66(unpublished data)

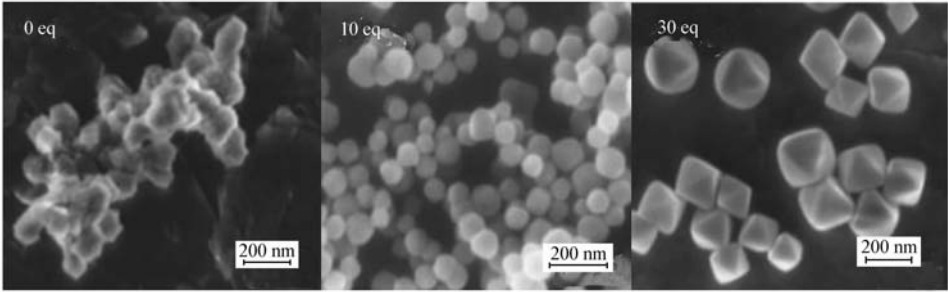


图 3 不同苯甲酸加入量下得到的 UiO-66 的 SEM 照片<sup>[25]</sup>

Fig. 3 The SEM images of UiO-66 obtained with varied additive amounts of benzoic acid<sup>[25]</sup>

提出的配位调节机理<sup>[28-29]</sup>。在 UiO-66 的晶化合成中,同样带有羧基基团的调节剂与  $\text{H}_2\text{BDC}$  之间产生了对  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  金属簇团的竞争配位,这种竞争配位打破了配体与金属簇团之间原有的配位平衡,使得 UiO-66 的成核受到抑制、速率下降,已成核的小晶粒则可生长为较大的晶粒。本研究组<sup>[30]</sup>首次使用不含有羧基基团的氢氟酸(40%)为调节剂,实现了对 UiO-66 晶体尺寸从 150 nm 到 7  $\mu\text{m}$ ,形貌从立方体到十四面体的有效调控。氢氟酸作为调节剂时,由于氟离子的强电负性,其可以快速地取代部分  $\text{H}_2\text{BDC}$ ,与  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  进行配位,同时其又可代替氯离子来补充 UiO-66 结构中的配体缺陷位,以保持骨架的电荷平衡。氟离子的引入,一定程度上阻碍了  $\text{H}_2\text{BDC}$  和  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  之间的配位连接,降低了反应速率,从而影响到晶体的成核与生长,实现了对 UiO-66 晶体尺寸和形貌上的调控(见图 4)。

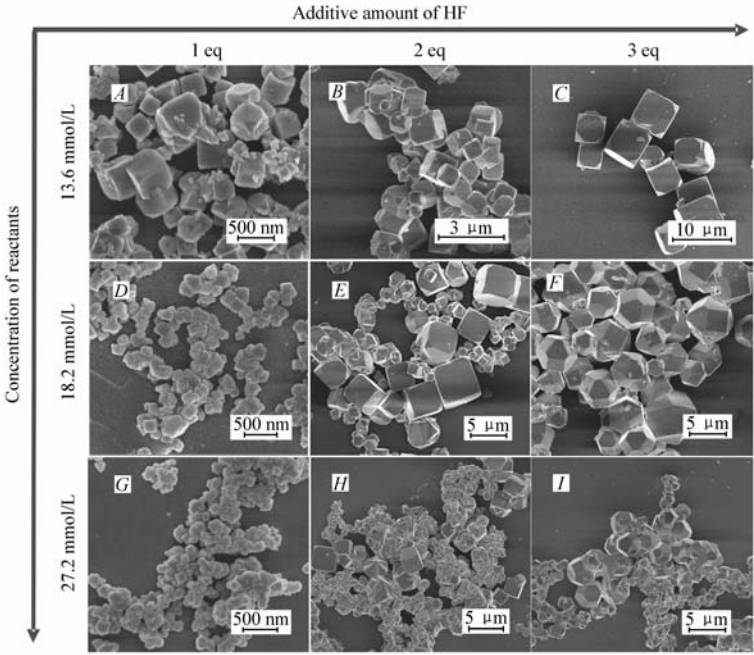


图 4 不同氢氟酸添加量和原料反应浓度下晶化得到的 UiO-66 晶体的 SEM 照片<sup>[30]</sup>

Fig. 4 The SEM images of UiO-66 obtained with varied additive amounts of hydrofluoric acid and concentrations of reactants<sup>[30]</sup>

多孔晶体材料晶体尺寸与形貌上的变化通常会引起材料本身一些物理或化学性质的改变。Behrens 研究组<sup>[25]</sup>发现,使用苯甲酸或者乙酸为调节剂,UiO-66 在晶体尺寸与形貌上具有相似的变化规律,但是在孔结构上却有着不同的结果。使用乙酸为调节剂,随着乙酸的量从 0 化学计量增加到 30 化学计量,UiO-66 的 Langmuir 比表面积从 700  $\text{m}^2/\text{g}$  增加到 1400  $\text{m}^2/\text{g}$ ;而使用苯甲酸为调节剂,其比表面积却没有随着苯甲酸的增加而增大。较大的分子直径使得困在 UiO-66 孔笼中的苯甲酸无法通过常规的洗涤、置换或干燥的方法除掉;而分子直径较小的乙酸则可以顺利地从小孔中逸出。羧酸类调节剂

的添加除了会对晶化速率产生影响外,它们还会参与到与 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 的配位中,形成一些以调节剂基团为配位终端的Zr中心,这些与Zr配位的调节剂基团在加热活化时分解,使结构中出现更多的配体缺陷位,配体缺陷位越多则可能拥有越发达的多孔性<sup>[31-33]</sup>。除了上述酸性调节剂外,Abid等<sup>[34]</sup>在UiO-66的合成中添加了氨水,发现氨水的加入起到了减小晶体尺寸的作用,控制氨水的加入量可以得到晶体尺寸在63.2~17.1 nm的UiO-66。氨水的作用机理可以解释为:首先,氨水的加入会提高晶化体系的pH值,导致溶质的溶解度增加;其次,氨水能够诱导 $\text{ZrCl}_4$ 水解后形成Zr的氢氧化物或者氧化物,这种形式的Zr物种可能充当了UiO-66的晶种,促进了晶体尺寸较小的晶体形成。另外,还有研究<sup>[25,35-37]</sup>报道,少量的盐酸或者水的添加可以提高 $\text{ZrCl}_4$ 在DMF中的溶解度,加快晶化体系的反应速率,促进UiO-66的快速成核,但是这两种调节剂并不能改变UiO-66的晶体尺寸和形貌。

## 1.2 UiO-66的原位功能化及后合成改性

与传统多孔材料相比,MOFs独有的一个特性就是结构的可化学功能化,通过选取带有功能基团的配体原位合成(*In-situ* synthesis)进行功能化或者采用后合成交换(Postsynthetic exchange, PSE)的方法,使MOFs结构上带有特定的功能基团或者金属离子,从而能够有目的地合成具有独特功能的MOFs。

原位功能化合成UiO-66-X,使用具有特定功能基团的 $\text{H}_2\text{BDC-X}$ 代替 $\text{H}_2\text{BDC}$ 为配体,如 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{BDC-Br}$ 、 $\text{H}_2\text{BDC-NO}_2$ 以及 $\text{H}_2\text{BDC-(CH}_3)_2$ 等<sup>[38-42]</sup>,通过功能基团的引入来改变UiO-66的物理或化学性质。功能化的UiO-66-X保持了与UiO-66相同的晶体结构和拓扑结构,但是比表面积会因功能基团的不同在1500~600  $\text{m}^2/\text{g}$ 之间产生差异。体积和质量都较大的功能基团,如一Br和一 $\text{NO}_2$ 的引入减小了UiO-66结构中孔道的自由空间,导致UiO-66-Br和UiO-66- $\text{NO}_2$ 的比表面积相比UiO-66有所下降;而UiO-66- $\text{NH}_2$ 的孔道空间受 $-\text{NH}_2$ 的影响较小,可保持与UiO-66相近的比表面积<sup>[38-39, 43]</sup>。在稳定性方面,UiO-66-Br与UiO-66相似,结构可在450  $^\circ\text{C}$ 下保持稳定,而UiO-66- $\text{NH}_2$ 与UiO-66- $\text{NO}_2$ 的稳定性相对较低,在350  $^\circ\text{C}$ 结构开始分解。

然而,一些功能基团无法通过原位合成的方法连接在UiO-66的结构上,因此研究者们致力于使用简单高效的后合成交换(PSE)的方法得到UiO-66-X。Fei等<sup>[44]</sup>将UiO-66与2,3-二羟基对苯二甲酸(CAT-BDC)在溶液中进行配体交换,由于CAT-BDC与 $\text{H}_2\text{BDC}$ 具有很高的结构相似性,因此,通过CAT-BDC交换UiO-66结构中的部分 $\text{H}_2\text{BDC}$ ,从而将 $-\text{OH}$ 基团嫁接到UiO-66上,得到UiO-66-CAT(见图5)。UiO-66-CAT不仅保留了UiO-66较高的结晶度,而且不同交换比例的UiO-66-CAT同样具有968  $\text{m}^2/\text{g}$ 到1206  $\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,证实了 $-\text{OH}$ 的引入并非以CAT-BDC封装或者掺杂的形式存在于UiO-66孔道中。随后该研究组<sup>[45]</sup>使用相同的方法,将2,3-二巯基对苯二甲酸(TCAT-BDC)与UiO-66进行配体交换,成功地将 $-\text{HS}$ 基团连接在UiO-66的结构上,得到UiO-66-TCAT。并通过UiO-66-TCAT上一 $\text{HS}$ 基团对金属Pd的吸附作用,制得了具有金属催化位点的UiO-66-PdTCAT。

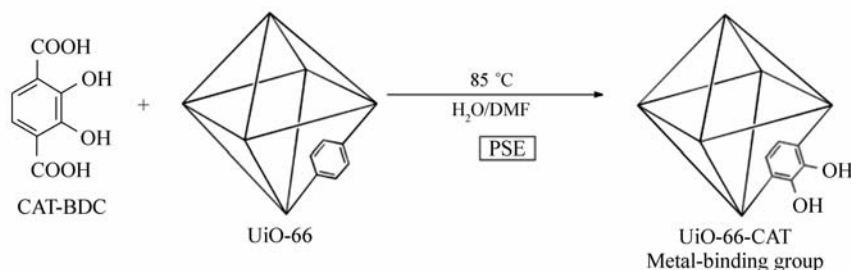


图5 UiO-66-CAT的合成示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 5 The synthesis scheme of the UiO-66-CAT<sup>[44]</sup>

## 2 UiO-66的应用前景

### 2.1 吸附

UiO-66因其较高的比表面积、发达的微孔结构以及突出的结构稳定性等特点,在吸附方面有着较

大的应用潜能,引起了人们极大的研究兴趣。

UiO-66 的结构具有羟基化与脱羟基化两种形式。室温下存在的 UiO-66 结构中带有丰富的—OH, UiO-66 在 200 ~ 330 °C 热处理时会经历脱羟基过程,Zr-O 金属簇团上的—OH以 H<sub>2</sub>O 的形式离开,Zr 从八配位形式转变为七配位形成脱羟基化 UiO-66<sup>[24,46]</sup>。Wiersum 等<sup>[35]</sup>研究了羟基化与脱羟基化的结构对 UiO-66 气体吸附性能的影响。首先,他们通过脱羟基化的 UiO-66 在 25 和 80 °C 下的水蒸气吸附-脱附循环测试结果得知,UiO-66 的羟基化与脱羟基化两种结构可以在一定的环境下相互转化,并且保持结构稳定。其次,对不同程度脱羟基的 UiO-66 进行了不同压力下的 CO<sub>2</sub>、CO 和 CH<sub>4</sub> 的吸附测试。结果表明,羟基化与脱羟基化的结构差异并不会对 UiO-66 的吸附能力产生明显的影响。针对极性气体吸附,如 CO<sub>2</sub>,UiO-66 显示出与 NaY 分子筛相近的吸附能力,并且吸附主要由于其微孔骨架结构主导,而不是通过与 CO<sub>2</sub> 的化学配位产生,这使得 UiO-66 更易再生。由此可见,基于高稳定性、高多孔性的 UiO-66 为主体的材料可能成为高效的 CO<sub>2</sub> 吸附剂之一。Lau 等<sup>[47]</sup>通过后合成交换的方法使 UiO-66 中部分的 Zr 被 Ti 取代,形成了 Zr-Ti 双金属 MOF 进行 CO<sub>2</sub> 吸附。结果表明,原子半径更小的 Ti 取代 Zr 后,结构中形成了键长小于 Zr—O 键的 Ti—O 键,导致正八面体型孔道的孔径减小而正四面体型孔道保持不变,比表面积和总孔体积随之增加。缩小的孔径不仅更接近于 CO<sub>2</sub> 的理想吸附孔径,并且可以提高 CO<sub>2</sub> 的等量吸附热,使吸附表面之间传递更多的有效势能来增加吸附能力。0 °C 下 CO<sub>2</sub> 的吸附结果显示,56% Ti 取代的 UiO-66 的吸附量为 4 mmol/g,相比无 Ti 取代的 UiO-66 吸附能力提高 81%。不同配体功能化的 UiO-66-X 对 CO<sub>2</sub> 的吸附也显示出一定的差异。Huang 等<sup>[41]</sup>首先研究了 UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NO<sub>2</sub> 以及 UiO-66-Br 在 0 和 20 °C,0.1 MPa 条件下吸附 CO<sub>2</sub> 的性能。实验结果显示(见图 6A,6B),—(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、—NH<sub>2</sub> 以及 —NO<sub>2</sub> 基团的引入都可以不同程度上提高对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力,其中 UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的吸附能力最高,相比 UiO-66 提高了 33%,而—Br 则表现出相反的作用。从图 6C 可看出,UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 具有最高的 CO<sub>2</sub> 等量吸附热是其最优吸附性能的主要原因。由此可见,可以通过适当缩小 UiO-66 孔径的方法来提高其对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力。

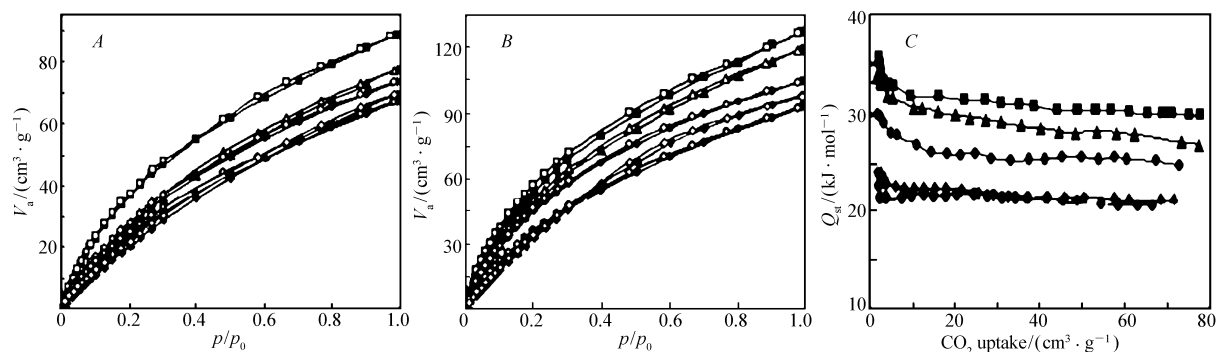


图 6 20 °C (A) 和 0 °C (B) UiO-66-X 的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线及 UiO-66-X 上吸附 CO<sub>2</sub> 的等量吸附热曲线 (C)<sup>[41]</sup>

Fig. 6 CO<sub>2</sub> isotherms at 20 °C (A) and 0 °C (B), and calculated isosteric heat of adsorption as a function of CO<sub>2</sub> uptake (C) for UiO-66 MOFs. UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pink (■); UiO-66-NH<sub>2</sub>, blue (▲); UiO-66-NO<sub>2</sub>, red (●); UiO-66, green (◆); UiO-66-Br, black (◆)<sup>[41]</sup>

另外,UiO-66 自身的极性性质也可以影响对 CO<sub>2</sub> 的吸附。Biswas 等<sup>[40]</sup>原位合成了带有功能基团—SO<sub>3</sub>H、—CO<sub>2</sub>H 及—I 的 UiO-66-X,其中—SO<sub>3</sub>H、—CO<sub>2</sub>H 属于极性基团,—I 为非极性基团,并考察了这 3 种基团对 UiO-66 高压下选择性吸附 CO<sub>2</sub> 的影响。在 33 °C,2.5 MPa 条件下,UiO-66-X 对单组份 CO<sub>2</sub> 的吸附能力表现为 UiO-66-CO<sub>2</sub>H > UiO-66-SO<sub>3</sub>H = H-UiO-66 > UiO-66-I,UiO-66-CO<sub>2</sub>H 的最高吸附量为 6.4 mmol/g,这一实验结果与相关的理论计算结果相符合<sup>[48]</sup>。极性基团—CO<sub>2</sub>H 和—SO<sub>3</sub>H 的引入虽然降低了 UiO-66 的比表面积,但是 UiO-66-CO<sub>2</sub>H 及 UiO-66-SO<sub>3</sub>H 具有极性性质的结构反而可以增加对 CO<sub>2</sub> 的吸附。相反地,UiO-66-X 对单组份 CH<sub>4</sub> 的吸附能力则主要取决于孔结构,具体吸附能力顺序表现为 UiO-66 > UiO-66-CO<sub>2</sub>H > UiO-66-I > UiO-66-SO<sub>3</sub>H,UiO-66 的最高吸附量为 3.2 mmol/g。而 3 种功能化

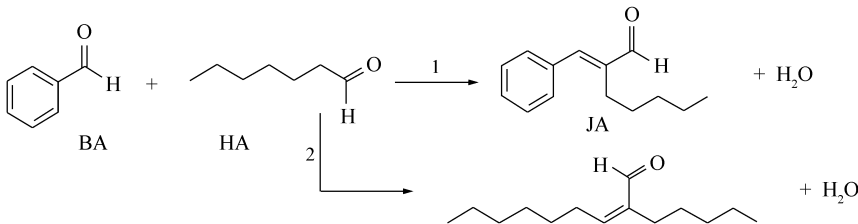
UiO-66-X 在 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气体吸附实验中,对 CO<sub>2</sub>选择性都可达到 UiO-66 的 2 倍。

除了对 CO<sub>2</sub> 的吸附外,还有研究<sup>[50]</sup>报道了通过 UiO-66 晶化合成中加入 CeCl<sub>3</sub> 得到 Ce 掺杂的 Ce-UiO-66,研究了其对 NO<sub>2</sub> 的吸附性能。Ce 可能会通过削弱骨架完整性或者与 Zr 竞争配位的方式对 UiO-66 的结构进行调整,实验发现掺杂 Ce 可以在一定程度上提高 UiO-66 的比表面积和总孔体积,并且对微孔分布也有一定的影响。与 UiO-66 相比,Ce-UiO-66 在室温下的 NO<sub>2</sub> 吸附能力提高了 25%。Moreira 等<sup>[51]</sup>还研究了 UiO-66 对二甲苯同系物的吸附性能,他们实验发现粉末、结块和挤条形态的 UiO-66 均可以显示出对邻二甲苯优先吸附,而对对二甲苯则具有最低的吸附性能。

2.2 催化

由于 UiO-66 结构中具有由 Zr 的不饱和配位产生的 L 酸酸性位,以及自身的微孔结构和化学功能化等特点,常被作为催化剂活性中心或负载催化活性组分的载体进行研究。

Vermoortele 等<sup>[52]</sup>以 UiO-66 及 UiO-66-NH<sub>2</sub>作为酸催化剂,研究了其催化苯甲醛(BA)与庚醛(HA)羟醛缩合生成  $\alpha$ -n-戊基香茅醇(JA)的反应,反应式如下:



实验结果发现,UiO-66 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>的活化过程对催化活性有很重要的影响。空气中 150 ℃ 活化后的 UiO-66 为催化剂时,反应 1 h 后 HA 的转化率仅为 30%,经过 300 ℃ 真空活化后 UiO-66 的转化率可提高到 42%;两种活化方法处理后的 UiO-66 都具有 80% 左右的 JA 选择性和产率。而以 UiO-66-NH<sub>2</sub> 为催化剂时则显示出较高的催化活性。空气中 150 ℃ 活化后的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 HA 转化率最高,为 67%,而高温真空活化后的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 仅有 38% 的转化率;相比 UiO-66,两种活化方法处理的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 均拥有更高的 JA 选择性和产率,约为 90%。UiO-66 与 UiO-66-NH<sub>2</sub> 催化性能的差异可以解释为:高温活化可得到脱羟基化的 UiO-66,其结构中具有更多配位不饱和的 Zr 位,导致酸性增加,催化活性提高,但是完全脱羟基的 UiO-66 中强酸位过多也会导致目标产物 JA 选择性下降;带有碱性—NH<sub>2</sub> 基团的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 属于酸碱活性位同时存在的催化剂,酸性的 Zr 位可以活化苯甲醛,同时碱性的—NH<sub>2</sub> 基团又可以活化脂肪醛,这就使得 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有更优越的催化活性。Chung 等<sup>[53]</sup>以—SO<sub>3</sub>H 功能化的 UiO-66-SO<sub>3</sub>H 作为对二甲苯与苯甲酰氯的 Friedel-Crafts 酰基化反应的催化剂,同样发现了 UiO-66 结构的酸性与催化活性有直接的关系。他们分别使用原位合成和后合成交换的方法制备了 UiO-66-SO<sub>3</sub>H,通过 NH<sub>3</sub>-TPD 表征发现 UiO-66 存在更多的弱中等强酸位,UiO-66-SO<sub>3</sub>H 则具有更多的强酸位,原位合成得到的 UiO-66-SO<sub>3</sub>H 的总酸量最高。各催化剂上反应结果(见表 1)显示,总酸量最高的 UiO-66-SO<sub>3</sub>H 具有最

表 1 不同酸催化剂上二甲苯与苯甲酰氯反应结果<sup>[53]</sup>

Table 1 *p*-Xylene acylation with benzoyl chloride using various acid catalyst<sup>[53]</sup>

Entry	Catalyst	Benzoyl chloride conversion/%
1	Blank	—
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	68.5
3	HBEA (Si/Al = 12.5)	46.0
4	Cu-BTC	36.4
5	MIL-101 (Cr)	21.4
6	UiO-66	17.2
7	UiO-66-SO <sub>3</sub> H (grafting)	40.8
8	UiO-66-SO <sub>3</sub> H (solvothermal)	55.7

Reaction conditions catalyst (0.05 g), *p*-xylene (100 mmol), benzoyl chloride (16.7 mmol), tetradecane (0.5 g), 403 K, 4 h.  
<sup>a</sup> 0.005 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used as a homogeneous catalyst.

高的苯甲酰氯转化率,而UiO-66则转化率最低。总体而言,虽然UiO-66类材料作为酸催化剂的催化活性仍低于传统的酸性催化剂,但是通过以上研究结果也可以看出其潜在的应用价值。

UiO-66 类材料在光催化方面也具有一定的应用价值。早在 2010 年, Silva 等<sup>[54]</sup>发现 UiO-66 和功能化的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 均可作为在甲醇、水或者甲醇/水混合溶液中光催化制氢的催化剂。UiO-66 的紫外光谱(见图 7)显示其只对紫外光( $\lambda < 420$  nm)进行吸收利用。以 UiO-66 为催化剂,只有在紫外光照射,甲醇/水溶液中的甲醇充当给电子剂时才会检测到有 H<sub>2</sub> 生成。而 UiO-66-NH<sub>2</sub> 由于具有富电子的 -NH<sub>2</sub> 基团,其紫外光谱在 360 ~ 440 nm 处出现较强的吸收峰,因此 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有更强的可见光吸收能力,其可在可见光照射下进行光催化制氢。他们还在两种催化剂上负载了贵金属 Pt 来促进光催化性能, Pt 的负载使两种催化剂的活性均有所提高(见图 8), 其中 Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> 的光催化性能最高。

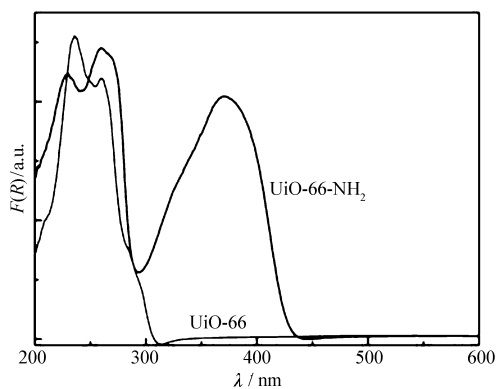


图 7 UiO-66 与 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的紫外可见光谱<sup>[54]</sup>

Fig. 7 UV/Vis spectra of UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> MOFs<sup>[54]</sup>

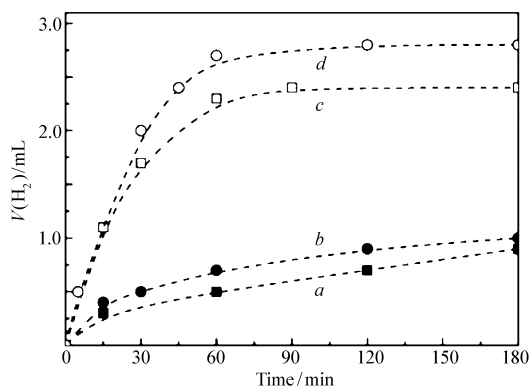


图 8 UiO-66 (a)、Pt/UiO-66 (b)、UiO-66-NH<sub>2</sub> (c) 及 Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> (d) 催化剂上生成的氢气体积<sup>[54]</sup>

Fig. 8 Volume of hydrogen evolved ( $V_{H_2}$ ) during the photocatalytic reactions using UiO-66 (a), Pt/UiO-66 (b), UiO-66-NH<sub>2</sub> (c) and Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> (d)<sup>[54]</sup>

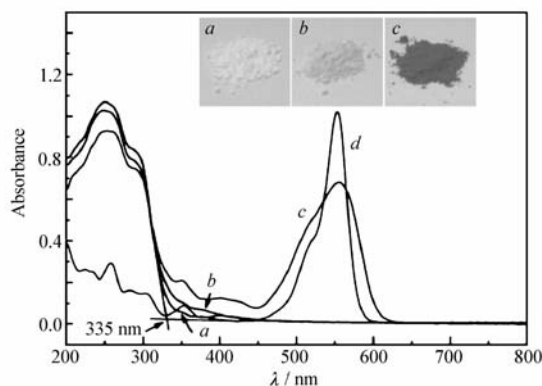


图 9 UiO-66 (Zr) (a)、Pt@UiO-66 (Zr) (b)、RhB-sensitized Pt@UiO-66 (Zr) (c) 及  $5 \times 10^{-6}$  RhB 水溶液 (d) 的 UV-Vis 光谱<sup>[55]</sup>

Fig. 9 UV-Vis spectra of UiO-66 (Zr) (a), Pt@UiO-66 (Zr) (b), RhB-sensitized Pt@UiO-66 (Zr) (c) and  $5 \times 10^{-6}$  RhB (d)<sup>[55]</sup>

有研究报道使用染料复合敏化的方法也可以提高 Pt/UiO-66 可见光下光催化制氢的能力。如 He 等<sup>[55]</sup>将 Pt/UiO-66 与罗丹明 B 进行复合得到 RhB/Pt@UiO-66, 其紫外吸收边界达到了 600 nm 左右(见图 9)。在可见光照射, 三乙醇胺 (TEOA) 为给电子剂的条件下, 罗丹明 B 的引入使得 RhB/Pt@UiO-66 的催化制氢能力达到 Pt@UiO-66 的 30 倍, 为  $116 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

随后, Yuan 等<sup>[56]</sup>报道了用染料藻红 B 作为敏化剂同样可以起到提高 Pt@UiO-66 在可见光下的光催化制氢能力。除了光催化制氢外, 以 UiO-66 为主体的复合材料还可作为光催化降解水中大分子染料的催化剂。例如, Wu 研究组先后将钨酸铋 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )<sup>[57]</sup> 和溴氧化铋 ( $\text{BiOBr}$ )<sup>[58]</sup> 负载在 UiO-66 上进行可见光下光催化降解罗丹明 B。通过  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  或  $\text{BiOBr}$  的负载, UiO-66 复合材料的可见光吸收利用能力均高于无负载的 UiO-66, 吸收边界可达到 450 nm。在 15 mg/g 浓度的罗丹明 B 水溶液降解实验中,  $\text{BiOBr}/\text{UiO-66}$  的降解能力均高于  $\text{BiOBr}/\text{UiO-66-NH}_2$  或  $\text{BiOBr}/\text{Fe-MIL-53-NH}_3 \cdot 3$ 。

除了构建以 UiO-66 为活性中心为催化剂主体的催化体系外, 也有研究报道了将 UiO-66 作为催化剂载体负载活性中心。Fei 等<sup>[44]</sup>利用 PSE 方法将 Cr 通过化学键合嫁接在 UiO-66 上制备了 UiO-66-CrCAT,

在 2-庚醇氧化制 2-庚酮的反应中表现出了较高的催化活性(见表 2)。在叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂,70 ℃下反应,摩尔分数 0.5% Cr 负载的UiO-66-CrCAT具有最高的催化活性,其在无溶剂的条件下 8 h 内 2-庚醇几乎完全转化为 2-庚酮。

表 2 Cr 基催化剂上 2-庚醇催化氧化制 2-庚酮反应结果<sup>[44]</sup>  
Table 2 Oxidation of 2-heptanol on Cr-based catalysts<sup>[44]</sup>

Entry	Catalyst	Cr/% (molar fraction)	MOF/% (molar fraction)	Solvent	Time/h	Yield/% <sup>b</sup>
1	Blank	0	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	8
2	UiO-66	0	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	8
3	UiO-66-CAT	0	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	12
4	UiO-66, K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	0.08	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	12
5	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1.5	N/A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	35
6	Cr(acac) <sub>3</sub>	1.5	N/A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	28
7	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> /catbdc	1.5	N/A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	35
8	UiO-66-CrCAT	1	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	99
9	UiO-66-CrCAT	0.5	1	neat	8	99

a. Reaction conditions: 1 mmol 2-heptanol; 1.3 mmol TBHP in 1 mL chlorobenzene(or neat) at 70 ℃; b. based on GC-MS analysis; c. UiO-66 was treated with K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> at pH = 3 and rinsed extensively with fresh H<sub>2</sub>O and MeOH before testing as a catalyst.

Yaghi 研究组<sup>[59]</sup>分别使用浸渍法和原位合成法将 Pt 纳米粒子以不同的存在形式负载在纳米晶体尺寸的 nUiO-66(n: nanocrystalline)上制备了 Pt-on-nUiO-66 和 Pt⊂nUiO-66(见图 10),用于甲基环戊烷(MCP)的氢解反应。他们发现催化剂上 Pt 纳米粒子的存在形式对反应路径有一定的影响(见图 11)。浸渍法制得的Pt-on-SiO<sub>2</sub>和Pt-on-nUiO-66,Pt 纳米粒子主要分布在载体的外表面,以二者为催化剂,MCP

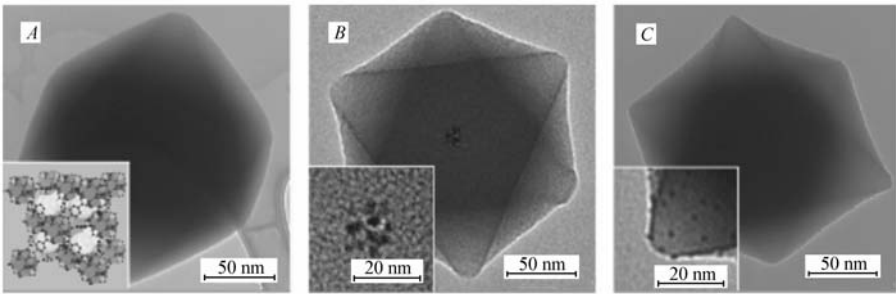


图 10 nUiO-66(A)、Pt⊂nUiO-66(B)及 Pt-on-nUiO-66(C)的 SEM 照片<sup>[59]</sup>

Fig. 10 The SEM images of nUiO-66(A), Pt⊂nUiO-66(B) and Pt-on-nUiO-66(C)<sup>[59]</sup>

只进行脱氢和异构化反应。当以 Pt 纳米粒子封装在 nUiO-66 结构中的 Pt⊂nUiO-66 为催化剂时,除了

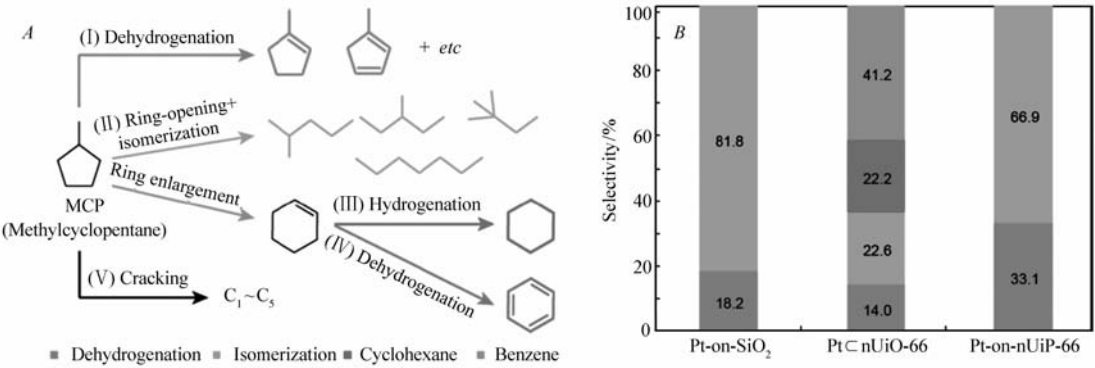


图 11 MCP 氢解反应路径示意图(A)及 3 个催化剂 150 ℃反应下不同反应路径的产物选择性(B)<sup>[59]</sup>

Fig. 11 Schematic reaction diagram of hydrogenative conversion of MCP(A) and products selectivity obtained at 150 ℃ over three catalysts(B)<sup>[59]</sup>



脱氢和异构化产物,反应还得到了大于 60% 的  $C_6$  环烃产物。随后,他们使用相同的制备方法,以一  $NH_2$ 、一  $SO_3H$ 、一  $NH_3^+$  和一  $SH_3Na$  基团功能化的 UiO-66-X 为载体,负载 Pt 纳米粒子制备 MCP 氢解催化剂,研究了功能基团对反应路径的影响<sup>[60]</sup>。通过以上研究得知,以 UiO-66 或者其它 MOFs 为载体制备负载型催化剂时,可以通过控制活性金属中心在载体上的负载位置来调整产物的选择性。

### 2.3 分子感应与检测

在传统传感器制备过程中,载体与探针结合之前通常要使用价格昂贵的表面活性剂对载体进行改性,这样大大增加了传感器制备的成本。MOFs 基于其发达的微孔结构以及结构可功能化等优点,在分子感应与检测研究领域也有重要应用价值。

Shahat 等<sup>[61]</sup>利用 UiO-66 的微孔结构与较高的稳定性,以 UiO-66 为载体直接采用浸渍法负载疏水发色探针双硫脲(DZ),制成光学传感器。UiO-66 传感器的制备中不需要表面活性剂,从而降低了制备成本。这种光学传感器可以通过双硫脲探针在不同 pH 值的检测溶液中显示不同的颜色这一机理,对痕量的有毒金属,如铋(Ⅲ)、锌(Ⅱ)、铅(Ⅱ)、汞(Ⅱ)和镉(Ⅱ)进行检测和选择性分辨。最近 Yan 等<sup>[62]</sup>使用原位合成法,以 UiO-66- $NH_2$  为主体掺杂金属 Eu,制备了用于检测  $Cd^{2+}$  的新型荧光检测器。UiO-66- $NH_2$ -Eu 具有良好的光致发光性和水中荧光稳定性, $Eu^{3+}$  的存在使其对  $Cd^{2+}$  具有强烈荧光发射反应,UiO-66- $NH_2$ -Eu 对  $Cd^{2+}$  还显示出了很低的检测下限(0.22  $\mu mol/L$ )、广泛的检测范围(0.22 ~ 500  $\mu mol/L$ )以及很短的检测时间(< 5 min)。

除了以上介绍的几个主要研究领域外,UiO-66 在膜材料<sup>[63-64]</sup>、色谱柱<sup>[65-66]</sup>以及医学成像<sup>[67]</sup>领域也有相应的研究报道。

## 3 结论与展望

以 Zr 为金属的 UiO-66 以及其它 UiO 系列 MOFs,  $[Zr_6O_4(OH)_4]$  金属簇团中稳定的 Zr—O 键以及最高的单元配体配位数,使这类材料成为整个 MOFs 家族中稳定性的佼佼者。UiO-66 或者配体功能化的 UiO-66-X 在各个研究领域都具有很高的研究价值,并且也显示出了一定的应用前景。虽然相比分子筛等传统的多孔材料,UiO-66 仍具有一些缺点,例如耐碱性较差、产率不高等。但是到目前为止,对于 UiO-66 或者其它 MOFs 材料结构优化以及性能开发的研究还处于起步阶段,相信在不久的将来会取得更丰富、更有价值的研究进展,为 MOFs 的学术研究以及工业上的实际应用带来源源不断的动力与支持。

## 参 考 文 献

- [1] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, **73**(1/2): 3-14.
- [2] Ockwig N W, O'Keeffe M, Yaghi O M, et al. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks[J]. *Acc Chem Res*, 2005, **38**(3): 176-182.
- [3] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2013, **341**(1230444): 974-986.
- [4] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage[J]. *Science*, 2002, **295**(5554): 469-472.
- [5] Rowsell J L C, Yaghi O M. Strategies for Hydrogen Store in Metal-Organic Frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(30): 4670-4679.
- [6] Jia J H, Lin X, Wilson C, et al. Twelve-connected Porous Metal-Organic Frameworks with High  $H_2$  Adsorption[J]. *Chem Commun*, 2007, (8): 840-842.
- [7] Barin G, Krungleviciute V, Gutov O, et al. Defect Creation by Linker Fragmentation in Metal-Organic Frameworks and Its Effects on Gas Uptake Properties[J]. *Inorg Chem*, 2014, **53**(13): 6914-6919.
- [8] López-Maya E, Montoro C, Colombo V, et al. Improved  $CO_2$  Capture from Flue Gas by Basic Sites, Charge Gradients, and Missing Linker Defects on Nickel Face Cubic Centered MOFs[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(39): 6130-6135.
- [9] Trens P, Belarbi H, Shepherd C, et al. Adsorption and Separation of Xylene Isomers Vapors onto the Chromium Terephthalate-based Porous Material MIL-101(Cr): An Experimental and Computational Study[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, **183**(1): 17-22.

- [10] Cirujano F G, Lladró X, Xamena F X, Corma A. MOFs as Multifunctional Catalysts: One-pot Synthesis of Menthol From Citronellal over a Bifunctional MIL-101 Catalyst[J]. *Dalton Trans*, 2012, **41** (14): 4249-4254.
- [11] Opelt S, Turk S, Dietzsch E, *et al.* Preparation of Palladium Supported on MOF-5 and Its Use as Hydrogenation Catalyst[J]. *Catal Commun*, 2008, **9** (6): 1286-1290.
- [12] Ramos-Fernandez E V, Pieters C, Linden B, *et al.* Highly Dispersed Platinum in Metal Organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) Containing Phosphotungstic Acid-Characterization and Catalytic Performance[J]. *J Catal*, 2012, **289**: 42-52.
- [13] Fazaeli R, Aliyan H, Moghadam M, *et al.* Nano-rod Catalysts: Building MOF Bottles (MIL-101 Family as Heterogeneous Single-site Catalysts) Around Vanadium Oxide Ships[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **374/375**: 46-52.
- [14] Schejn A, Mazet T, Falk V, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8: Magnetically Recoverable Catalysts by Loading Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Inside a Zinc Imidazolate Framework[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44** (22): 10136-10140.
- [15] Liu D M, Lu K D, Poon C, *et al.* Metal-Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents[J]. *Inorg Chem*, 2014, **53** (4): 1916-1924.
- [16] Hermes S, Schroder F, Chelkowski R, *et al.* Selective Nucleation and Growth of Metal-Organic Open Framework Thin Films on Patterned COOF/CF<sub>3</sub>-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au (111) [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127** (40): 13744-13745.
- [17] Bux H, Chmelik C, Krishna R, *et al.* Ethene/ethane Separation by the MOF Membrane ZIF-8: Molecular Correlation of Permeation, Adsorption, Diffusion[J]. *J Membr Sci*, 2011, **369** (1/2): 284-289.
- [18] Zhang F, Zou X Q, Gao X, *et al.* Hydrogen Selective NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) MOF Membranes with High Permeability[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22** (17): 3583-3590.
- [19] Kathuria A, Al-Ghamdi S, Abiad M G, *et al.* The Influence of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> Metal Organic Framework on the Permeability and Perm-selectivity of PLLA-MOF Mixed Matrix Membranes[J]. *J Appl Polym S*, 2015, **132** (46): 42764-42773.
- [20] Shekha O, Cadiou A, Eddaoudi M. Fabrication and Non-covalent Modification of Highly Oriented Thin Films of a Zeolite-like Metal-Organic Framework (ZMOF) with Rho Topology[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, **17** (2): 290-294.
- [21] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130** (42): 13850-13851.
- [22] Piscopo G, Polyzois A, Schwarzer M, *et al.* Stability of UiO-66 Under Acidic Treatment: Opportunities and Limitations for Post-synthetic Modifications[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2015, **208**: 30-35.
- [23] Ramsahye N A, Gao J, Jobic H, *et al.* Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66 (Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118** (47): 27470-27482.
- [24] Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, *et al.* Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory[J]. *Chem Mater*, 2011, **23** (7): 1700-1718.
- [25] Schaate A, Roy P, Godt A, *et al.* Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals[J]. *Chem Eur J*, 2011, **17** (24): 6643-6651.
- [26] Ren J W, Langmi H W, North B C, *et al.* Modulated Synthesis of Zirconium-Metal Organic Framework (Zr-MOF) for Hydrogen Storage Applications[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, **39** (2): 890-895.
- [27] Øien S, Wragg D, Reinsch H, *et al.* Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal-Organic Frameworks[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, **14** (11): 5370-5372.
- [28] Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y, *et al.* Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48** (26): 4739-4743.
- [29] Diring S, Furukawa S, Takashima Y, *et al.* Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes[J]. *Chem Mater*, 2010, **22** (16): 4531-4538.
- [30] Han Y T, Liu M, Li K Y, *et al.* Facile Synthesis of Morphology- and Size-controlled Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66: The Role of Hydrofluoric Acid in Crystallization[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, **17** (33): 6434-6440.
- [31] Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, *et al.* Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135** (28): 10525-10532.
- [32] Vermoortele F, Bueken B, Bars G L, *et al.* Synthesis Modulation as a Tool to Increase the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66 (Zr) [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135** (31): 11465-11468.
- [33] Shearer G C, Chavan S, Ethiraj J, *et al.* Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal-Organic Framework UiO-66 [J]. *Chem Mater*, 2014, **26** (14): 4068-4071.
- [34] Abid H R, Ang H M, Wang Shaobin. Effects of Ammonium Hydroxide on the Structure and Gas Adsorption of Nanosized Zr-MOFs (UiO-66) [J]. *Nanoscale*, 2012, **4** (10): 3089-3094.
- [35] Wiersum A D, Soubeyrand-Lenoir E, Yang Qingyuan, *et al.* An Evaluation of UiO-66 for Gas-based Application[J]. *Chem Asian J*, 2011, **6** (12): 3270-3280.
- [36] Katz M J, Brown Z J, Colon Y J, *et al.* A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives[J]. *Chem Commun*, 2013, **49** (82): 9449-9451.

- [37] Ragon F, Horcajada P, Chevreau H, *et al.* In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66[J]. *Inorg Chem*, 2014, **53**(5):2491-2500.
- [38] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, *et al.* Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(24):6632-6640.
- [39] Garibay S J, Cohen S M. Isoreticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(41):7700-7702.
- [40] Biswas S, Zhang J, Li Z B, *et al.* Enhanced Selectivity of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Sulphonate-, Carboxylate- and Iodo-functionalized UiO-66 Frameworks[J]. *Dalton Trans*, 2013, **42**(13):4730-4737.
- [41] Huang Y T, Qin W P, Li Z, *et al.* Enhanced Stability and CO<sub>2</sub> Affinity of a UiO-66 Type Metal-Organic Framework Decorated with Dimethyl Groups[J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(31):9283-9285.
- [42] Shen L J, Liang R W, Luo M B, *et al.* Electronic Effects of Ligand Substitution on Metal-Organic Framework Photocatalysts: The Case Study of UiO-66[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(1):117-121.
- [43] Cmarik G E, Kim M, Cohen S M, *et al.* Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(44):15606-15613.
- [44] Fei H H, Shin J W, Meng Y S, *et al.* Reusable Oxidation Catalysis Using Metal-monocatecholato Species in a Robust Metal-Organic Framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(13):4965-4973.
- [45] Fei H H, Cohen S M. Metalation of a Thiocatechol-Functionalized Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework for Selective C—H Functionalization[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(6):2191-2194.
- [46] Shearer G C, Forselv S, Chavan S, *et al.* In Situ Infrared Spectroscopic and Gravimetric Characterisation of the Solvent Removal and Dehydroxylation of the Metal Organic Frameworks UiO-66 and UiO-67[J]. *Top Catal*, 2013, **56**(9/10):770-782.
- [47] Lau C H, Babarao R, Hill M R. A Route to Drastic Increase of CO<sub>2</sub> Uptake in Zr Metal Organic Framework UiO-66[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(35):3634-3636.
- [48] Yuan Q Y, Iersum A D, Llewellyn P L, *et al.* Functionalizing Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr) for Natural Gas Upgrading: A Computational Exploration[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(34):9603-9605.
- [50] Ebrahim A M, Bandosz T J. Ce(III) Doped Zr-Based MOFs as Excellent NO<sub>2</sub> Adsorbents at Ambient Conditions[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(21):10565-10573.
- [51] Moreira M A, Santos J C, Ferreira A F P, *et al.* Reverse Shape Selectivity in the Liquid-Phase Adsorption of Xylene Isomers in Zirconium Terephthalate MOF UiO-66[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(13):5715-5723.
- [52] Vermoortele F, Ameloot R, Vimont A, *et al.* An Amino-modified Zr-terephthalate Metal-Organic Framework as an Acid-base Catalyst for Cross-aldol Condensation[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(5):1521-1523.
- [53] Chung Y M, Kim H Y, Ahn W S. Friedel-Crafts Acylation of *p*-Xylene over Sulfonated Zirconium Terephthalates[J]. *Catal Lett*, 2014, **144**(5):817-824.
- [54] Silva C G, Luz I, Llabrés i Xamena F X, *et al.* Water Stable Zr-Benzene Dicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation[J]. *Chem Eur J*, 2010, **16**(36):11133-11138.
- [55] He J, Wang J Q, Chen Y J, *et al.* A Dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) Metal-Organic Framework for Visible-light Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(53):7063-7066.
- [56] Yuan Y P, Yin L S, Cao S W, *et al.* Improving Photocatalytic Hydrogen Production of Metal-organic Framework UiO-66 Octahedrons by Dye-Sensitization[J]. *Appl Catal B*, 2015, **168/169**:572-576.
- [57] Sha Z, Sun J L, Sze On Chan H, *et al.* Bismuth Tungstate Incorporated Zirconium Metal-Organic Framework Composite with Enhanced Visible-light Photocatalytic Performance[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(110):64977-64984.
- [58] Sha Z, Wu J S. Enchanted Visible-Light Photocatalytic Performance of BiOBr/UiO-66 Composite for Dye Degradation with the Assistance of UiO-66[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(49):39592-39600.
- [59] Na K, Choi K M, Yaghi O M, *et al.* Metal Nanocrystals Embedded in Single Nanocrystals of MOFs Give Unusual Selectivity as Heterogeneous Catalysts[J]. *Nano Lett*, 2014, **14**(10):5979-5983.
- [60] Choi K M, Na K, Somorjai G A, *et al.* Chemical Environment Control and Enhanced Catalytic Performance of Platinum Nanoparticles Embedded in Nanocrystalline Metal-Organic Frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(24):7810-7816.
- [61] Shahat A, Hassana H M A, Azzazy H M E. Optical Metal-Organic Framework Sensor for Selective Discrimination of Some Toxic Metal Ions in Water[J]. *Anal Chim Acta*, 2013, **793**(2):90-98.
- [62] Xu X Y, Yan B. Eu(III) Functionalized Zr-based Metal-Organic Framework as Excellent Fluorescent Probe for Cd<sup>2+</sup> Detection in Aqueous Environment[J]. *Sens Actuators B*, 2016, **222**:347-353.
- [63] Liu X L, Demir N K, Wu Z T, *et al.* Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(22):6999-7002.
- [64] Fei H H, Pullen S, Wagner A, *et al.* Functionalization of Robust Zr(IV)-based Metal-Organic Framework Films via a Postsynthetic Ligand Exchange[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(1):66-69.

- [65] Chang N, Yan X P. Exploring Reverse Shape Selectivity and Molecular Sieving Effect of Metal-Organic Framework UiO-66 Coated Capillary Column for Gas Chromatographic Separation[J]. *J Chromatogr A*, 2012, **1257**:116-124.
- [66] Zhao WW, Zhang C Y, Yan Z G, *et al.* Separations of Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic hydrocarbons Using Normal- and Reverse-phase High Performance Liquid Chromatography with UiO-66 as the Stationary Phase[J]. *J Chromatogr A*, 2014, **1370**:121-128.
- [67] de Krafft K E, Boyle W S, Burk L M, *et al.* Zr- and Hf-based Nanoscale Metal-Organic Frameworks as Contrast Agents for Computed Tomography[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(35):18139-18141.

## Preparation and Application of High Stability Metal-Organic Framework UiO-66

HAN Yitong<sup>a</sup>, LIU Min<sup>a</sup>, LI Keyan<sup>a</sup>, ZUO Yi<sup>a</sup>, ZHANG Guoliang<sup>b</sup>, ZHANG Zongchao<sup>c</sup>, GUO Xinwen<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, PSU-DUT Joint Center for Energy Research,

School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China;

<sup>b</sup>College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang

University of Technology, Hangzhou 310014, China;

<sup>c</sup>Dalian National Laboratory for Clean Energy Dalian Institute of Chemical

Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China)

**Abstract** Metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of hybrid porous crystalline materials constructed from metal-oxygen clusters with organic linkers, creating three dimensional ordered frameworks. As porous materials, MOFs usually possess very high surface area. The framework topologies and pore size of MOFs can be designed *via* choosing various metal centers and organic linkers, their chemical properties can be modified by chemical functionalization of linkers and post modification. These unique characteristics make MOFs one of the research hot spots in the fields of chemistry and materials, and they have shown potential applications in various research areas. But there is a crucial weakness which hinders the development of MOFs, namely, the low stability. However, zirconium-terephthalate-based MOF UiO-66 has remarkable hydrothermal stability, the framework is claimed to be stable up to 500 °C, and it is also highly resistant to many solvents. UiO-66 has gained great attention since the outstanding qualities. In this review, details of the synthesis modulation and functionalization of UiO-66 are presented. In addition, the research actuality and prospective of UiO-66 in the fields of adsorption, catalysis, *etc.* are also discussed.

**Keywords** metal-organic frameworks; UiO-66; synthesis; adsorption; catalysis; review

Received 2015-12-09; Revised 2016-01-20; Accepted 2016-02-04

Supported by the State Key Program of National Natural Science Foundation of China(No.21236008), the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No.2342013DUT13RC(3)704), the China Postdoctoral Science Foundation(No.2014M551094)

Corresponding author: GUO Xinwen, professor; Tel/Fax: 0411-84986133; E-mail: guoxw@dlut.edu.cn; Research interests: porous nanomaterials, new catalytic reaction process