

微纳米金属有机骨架材料的制备及形貌调控

赵雪妍^{a,b*} 包守信^{b*} 蔡学超^{b,c} 郑笑秋^{a*} 赵瑞雪^{a*} 李云辉^a 逢茂林^{b*}

(^a长春理工大学化学与环境工程学院 长春 130022;

^b中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022; ^c中国科学院大学 北京 100049)

摘要 金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)由于具有超高的比表面积和孔隙率、孔径大小和结构可调等优点,在能源、催化和生物医药等领域引起了人们广泛的重视。近年来,微纳米 MOFs 的可控制备成为了一个新的研究热点。本文总结了微纳米 MOFs 的合成方法、形貌调控以及应用方面的研究成果,并对其未来研究进行了展望。

关键词 金属有机骨架材料;微纳米;形貌调控

中图分类号:O611

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)09-0979-17

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170182

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs),亦称多孔配位聚合物(Porous Coordination Polymers, PCPs),是由金属离子或金属簇与含氧、氮等的多齿有机配体自组装而形成的一类具有网状结构的化合物^[1-3]。构筑 MOFs 的金属离子或金属簇以及有机配体种类繁多,且金属与配体间的配位方式具有多样性,使得 MOFs 具有了传统无机材料无可比拟的优点,如超高的比表面积和孔隙率、较低的密度、孔径大小和结构可调等。这些独特的性质使得 MOFs 在气体存储与分离、催化、传感、质子导体以及生物医药等领域具有潜在的应用前景^[4-8]。

相对于大量的 MOFs 单晶材料的制备和结构表征,合成微纳米 MOFs 材料的研究直到近几年才引起了人们的重视。微纳米 MOFs 由于其尺寸小、形貌可控,在催化、荧光标识和生物医药领域有着广泛的需求和应用前景,因此微纳米 MOFs 的可控制备迅速发展成为 MOFs 研究领域的一个新的热点^[9-13]。目前,关于微纳米 MOFs 方面的研究主要集中在以下 3 个方面:1)微纳米 MOFs 制备方法和形成机理的研究;2)微纳米 MOFs 的形貌控制;3)具有核壳、空心等复杂结构的微纳米 MOFs 的制备及其自组装。本文将结合我们课题组开展的一些工作,对近年来微纳米 MOFs 的制备、形貌控制、自组装方面的一些经典文献进行归纳总结,为制备尺寸均一、形貌可控、具有复杂结构与形貌的微纳米 MOFs 提供参考,最后对微纳米 MOFs 的应用进行了简单的介绍。

1 合成方法

在微纳米 MOFs 的制备方面,目前常用的方法主要有溶剂(水)热法、微波加热法、微乳液法、以及共沉淀法等。不同的合成方法和实验条件对金属和有机配体的配位方式、晶体成核生长、以及自组装过程均会产生影响,从而得到不同结构和形貌的产物。本文将对不同制备方法的优缺点进行比较,并探讨实验条件对产品结构、尺寸、形貌和结晶性的影响。

1.1 溶剂(水)热法

溶剂(水)热法是制备 MOFs 最常用的方法,该方法是将金属盐、有机配体、水或有机溶剂混合,并在

2017-05-27 收稿,2017-06-07 修回,2017-06-09 接受

国家自然科学基金(21471145)、吉林省科技发展计划项目(20170101179JC)和中科院百人计划资助

通讯联系人:逢茂林,研究员; Tel:0431-85262459; Fax:0431-85698041; E-mail:mlpang@ciac.ac.cn; 研究方向:微纳米材料、金属有机骨架材料、催化及生物医药应用

共同通讯联系人:郑笑秋,副教授; Tel/Fax:0431-85583018; E-mail:532197959@qq.com; 研究方向:环境友好材料

共同通讯联系人:赵瑞雪,副教授; Tel/Fax:0431-85583008; E-mail:735927287@qq.com; 研究方向:环境友好材料

*共同第一作者

一定温度和压力条件下反应一段时间得到最终产物。绝大多数的 MOFs 都可以用这种方法来制备,例如含 Fe 的 MIL (Material of Institute Lavoisier) 系列的 MOFs^[14-17],以及含 Zn 的 MOFs,如 MOF-5^[18]和 ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks)^[19]等。制备过程中,反应温度和时间、pH 值及金属与配体的摩尔比对 MOFs 的结构、尺寸和形貌影响很大,往往可以通过改变这些实验参数来控制 MOFs 的尺寸和形貌。此外,由于添加剂可以与金属离子发生配合作用或者与配体发生竞争反应,从而控制 MOFs 的成核与生长速度,因此添加剂的引入也可以调节产品的形貌和尺寸^[3,10-11,20-30]。如在制备 MIL 系列 MOFs 时,所加入的含羧酸的添加剂可以和 Fe(Ⅲ) 发生配合,阻碍有机羧酸配体与 Fe(Ⅲ) 的配位,从而控制 MOFs 晶粒的生长。采取类似的方法,Ranft 等^[30-31]用溶剂热法制备了粒径不同的纳米 HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) 和 IRMOF-3 (isorecticular metal-organic framework)。他们将醋酸铜和均苯三甲酸(H₃BTC)配体溶于水-乙醇-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂中,通过室温反应即可得到 HKUST-1 沉淀,而在加入不同量调节剂聚丙烯酸(PAA)的情况下,可以将粒子尺寸控制在 30 ~ 300 nm 之间;同样,通过调节聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的用量可以得到不同尺寸的 IRMOF-3 纳米颗粒。Mirkin 等^[32]在用溶剂热法制备以 Zr 为金属中心,对苯二甲酸(BDC)为有机配体的 UiO-66 (University of Oslo) 时,以 DMF 为溶剂,添加不同量的醋酸来调节晶粒尺寸,得到了 14、19 和 540 nm 共 3 种不同粒径的 UiO-66 纳米粒子。

尽管溶剂(水)热法目前仍然是制备微纳米 MOFs 常见的方法,并且可以通过改变实验参数或是引入添加剂等方法来控制 MOFs 粒子的尺寸与形貌,但是这种方法相对来说制备周期较长,有时甚至长达 1 ~ 3 d,并且常常需要在高温高压条件下进行。因而效率低下、能耗较高以及安全性较差等是溶剂(水)热法不可忽视的缺点。

1.2 微波加热法

微波加热法是利用微波直接对 MOFs 前驱体溶液进行加热,然后通过辐射的方式进行能量传递,从而为 MOFs 材料提供了快速的成核条件,使得 MOFs 可以快速结晶,因而利用这种方法可以大大缩短反应的时间^[33]。例如,Ni 等^[34]发现利用传统的溶剂热法制备 IRMOF-1 时需要 48 ~ 100 h,而用微波加热时,只需 25 s (150 W) 就可以得到几个微米大小的 IRMOF-1、IRMOF-2 和 IRMOF-3 (图 1)。再如,用水热法合成 MIL-101 (Cr) 时,在加入氢氟酸(HF)的情况下,需加热 16 h 才能得到尺寸不一的微米级的产物,而改用微波法制备时,不需要加入强腐蚀性的 HF,在 210 °C、600 W 的条件下,5 min 就可以得到尺寸在

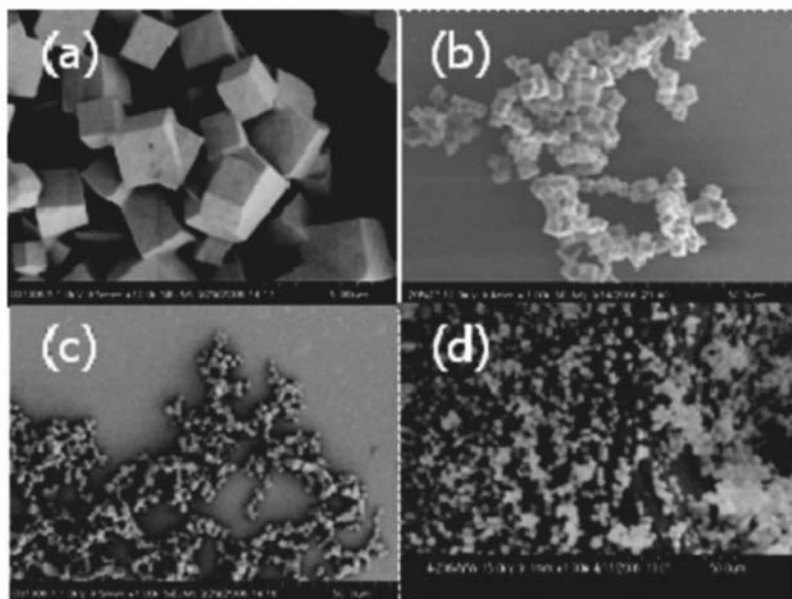


图 1 IRMOF-1、IRMOF-2 和 IRMOF-3 的 SEM 照片^[34]

Fig. 1 SEM images of micro IRMOF-1 (a,b), IRMOF-2 (c) and IRMOF-3 (d)^[34]

20 nm 左右的 MIL-101 (Cr)^[35]。Horcajada 等^[36]使用水和乙醇作为溶剂,通过微波法制备了纳米 MIL-100(Al,Cr,Fe),且产率高达 90% 以上,因为没有使用 DMF 等毒性较大的溶剂,因而利用这种绿色合成方法得到的纳米 MOFs 可以用于生物医药应用的研究。此外,微波-超声辅助法也常用于微纳米 MOFs 的合成。如 Qiu 等^[37]利用这种方法在常温常压下,仅需要 5 min 就高效地制备出了纳米 MOF 晶粒,且产率高达 75%,而用传统的水热法需要在 140 °C 下反应 24 h 才能得到相应的产品^[38-39]。

由于微波加热法不需要经过容器传递热量,因此可以大大提升加热的速率,并降低热能在传导过程中的散失,因此使用微波加热可以明显缩短样品形成所需要的时间,并降低溶剂的用量。这种方法的缺点是反应太快,晶体的成核和生长速度较难控制,因而制备的产物尺寸均匀性较差。

1.3 共沉淀法

共沉淀法是用来制备 MOFs 的常用方法之一,其原理主要是通过引入不良溶剂使 MOFs 快速沉淀。根据不良溶剂的加入时间又细分为 2 种合成方法:1)不良溶剂作为反应的初始溶液使用,而生成的 MOFs 不溶于反应溶液中,从而析出得到产物;2)反应结束后,向反应溶液中加入不良溶剂,使得 MOFs 得以析出。Dong 等^[40]制备 Pt 和对苯二胺 (PPD) 配位聚合物时,将 H_2PtCl_6 和 PPD 在水溶液中进行混合,反应后即可得到单分散的球形纳米粒子(图 2)。

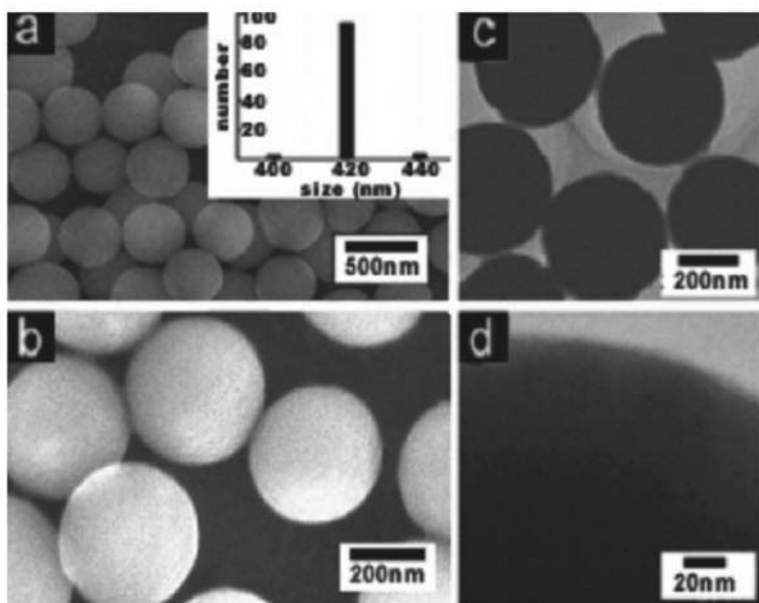


图2 粒子的 SEM 和 TEM 照片^[40]

Fig.2 Low magnification SEM image and corresponding size distribution histogram (inset, a), high magnification SEM image (b), and TEM image of the resulting particles (c); local magnification of a single colloid (d)^[40]

Mirkin 等^[41]用吡啶作为溶剂,以 BMSB (bis-metallotridentate Schiff base) 为结构基元,通过加入不良溶剂 (乙醚或戊烷),制备了含锌、铜和镍的 3 种球形的粒子(图 3)。

共沉淀法的优点是反应速度较快,可以用于批量制备产物,缺点是这种方法不具有普适性,只适用于合成一些常温下较容易合成的 MOFs,如 HKUST、ZIF-8 等等。

1.4 微乳液法

微乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂组成的热力学稳定的透明或半透明的胶体分散体系,分散相尺寸通常为纳米级或微米级。微乳液法的基本原理就是互不相溶的两种溶剂在表面活性剂和助表面活性剂的作用下形成一个均匀的小液滴,这些小液滴可以作为纳米 MOFs 的限域反应发生器。反应过程中,金属离子和有机配体在液滴界面进行反应,然后析出 MOFs 产物。整个成核、生长、以及析出过程都被限制在一个个微小的液滴中,因此,相比于溶剂热法、微波法和共沉淀法等制备方法,微乳液法具有可以精确调控 MOFs 尺寸和形貌的优点。2000 年, Mann 等^[42]首次将微乳液法应用于纳米

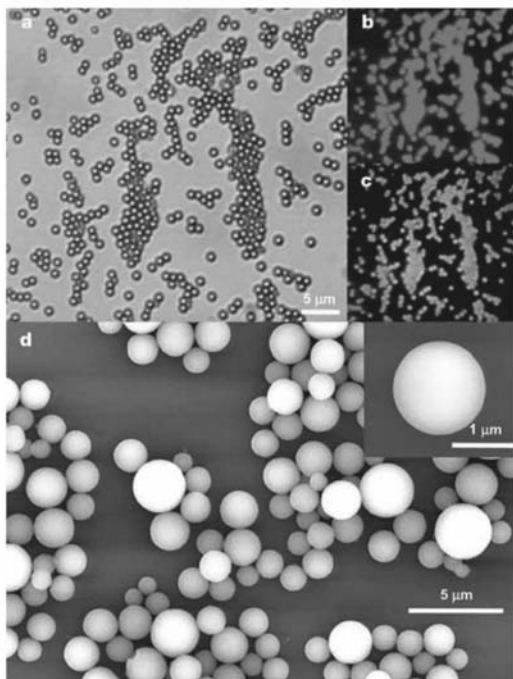


图 3 Zn-BMSB-Zn 的荧光和 SEM 照片^[41]

Fig. 3 Images of the spherical microparticles Zn-BMSB-Zn (a), fluorescence microscopy (b, c) and SEM (d; inset in d is a high-resolution, zoom-in image)^[41]

MOFs 的制备,他们利用水-异辛烷-AOT(琥珀酸-2-乙基己基磺酸钠)体系成功制备了粒径小于 50 nm 的普鲁士蓝纳米颗粒。Lin 等^[43]将微乳液法推广到其他纳米 MOFs 的制备中,并研究了水与表面活性剂的摩尔比以及温度等对 MOFs 形貌的影响。他们在 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)-庚烷-正己醇-水体系中分别制备了金属 Gd 和 BDC 的微乳液,然后将二者在室温下混合搅拌,进而得到产物。通过调节反应物浓度及水与表面活性剂 CTAB 的摩尔比 w 等参数,制备了不同尺寸的棒状 $\text{Gd}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$: 当 $w = 5$ 时,得到长为 100 ~ 125 nm,宽为 40 nm 的纳米棒;当 $w = 10$ 时,得到长为 1 ~ 2 μm ,宽为 100 nm 的

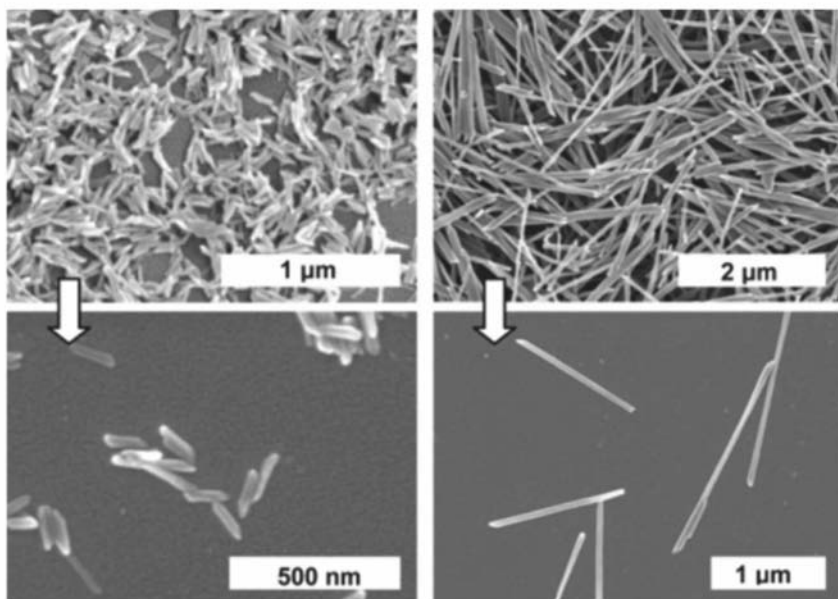


图 4 微乳液法制备的 $\text{Gd}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 SEM 照片^[43]

Fig. 4 SEM images of $\text{Gd}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ nanorods synthesized with $w = 5$ (left) and $w = 10$ (right)^[43]

微米棒(图4)。

在研究温度对 $\text{Gd}_2(\text{BHC})(\text{H}_2\text{O})_6$ (BHC = 苯六甲酸)形貌的影响时,Lin 等^[44]发现室温下只能得到胶状的无定形产物,而将微乳液的温度升高到120℃时,通过调节 w 值,可以得到尺寸约为100 nm的长方形纳米片;随着 w 值的增加,纳米片的长度逐渐增加,当 $w = 15$ 时,得到长度约为5 μm 的微米棒。Lin 等^[44]将这种方法称之为高温辅助的微乳液法。用微乳液法制备含镧的一种MOF^[45]和UiO-66^[46]纳米粒子时,可以通过调节表面活性剂CTAB的用量来调节产物尺寸。对于镧MOF来说,随着表面活性剂用量的增加,其粒径从2~4 μm 减小到100~400 nm;而对于UiO-66而言,却有相反的效果,即粒径随着CTAB用量的增加而显著增加。这种差异不仅是由于金属阳离子和有机配体的不同导致的,与合成方法也有很大关系:镧MOF是在油包水的微乳液中,在150℃下合成的^[45],而UiO-66是在乙醇-水体系中制备的^[46]。

一般来说,微乳液法需要引入大量表面活性剂,而这些表面活性剂极易吸附在MOFs材料的孔道中难以清除,进而会降低MOFs的比表面积和吸附能力。另外,这种方法也不具有普适性,只适用于制备一些较容易制备的MOFs。

这里需要强调的是,目前用于制备微纳米MOFs的方法都或多或少地存在缺点和不足,如方法不具有普适性、产物制备周期长、产物形貌尺寸均匀性差等,因而找到一种可以制备出尺寸均一、形貌可控、具有复杂结构与形貌的微纳米MOFs的通用制备方法仍然具有极大的挑战性。

2 形貌调控

由于MOFs的尺寸、形貌对其性能有很大的影响,因而可以通过调控MOFs的尺寸、形状得到具有不同性能的功能化材料,近年来,形貌调控已经成为MOFs领域的研究热点之一^[9-13]。例如,可以通过调控MOFs的晶粒尺寸改变其吸附速率,还可以将纳米MOFs制成薄膜^[47-50],这些具有发达的孔结构和化学构成易于调节的纳米MOFs薄膜,越来越成为催化、化学传感器等领域的新宠儿,另外,纳米MOFs还被用于生物医药等领域^[7-8]。

2.1 零维和一维结构

零维MOFs具有各向同性的特点,即向所有方向的生长速度都是一样的。迄今为止,人们已经合成出了多种具有不同形貌的零维MOFs,包括球形、立方体、八面体、十二面体等。特别是一些具有不规则形状的MOFs,往往有着特殊的物理化学性质^[9-13]。合成零维和一维纳米MOFs材料主要包括3种方法:1)用乳化剂或模板在纳米尺度上控制MOFs的形成和自组装;2)在MOFs形成初期,通过引入不良溶剂、微波加热或超声等手段使其快速沉淀;3)在合成微纳米MOFs的过程中通过引入调节剂等方法来调控产物的尺寸和形貌^[9-13]。

纳米微乳液是一种由很多小液滴组成的悬浮液,由水油两相形成油包水或水包油的结构,在表面活性剂的作用下,液滴和溶剂不会混合。这些纳米尺寸的小液滴可以作为“纳米反应器”来限制MOFs的成核、生长和自组装过程。在用这种方法制备MOFs材料时,金属和有机配体通常分别溶解在水油两相里,并且被液滴表面的表面活性剂分隔开来,当液滴之间发生碰撞,或溶液受到外部刺激,如温度变化、光照、微波辐射等,液滴会破碎或聚合,使金属和配体相遇生成MOFs。整个过程发生在液滴内,故用这种方法制备的MOFs材料一般粒径较小。Mann 等^[42]在油包水的纳米乳液中成功制备出普鲁士蓝纳米颗粒及其超晶格。

利用微乳液法、共沉淀法、微波加热法以及溶剂热法可以得到零维和一维的MOFs,除此之外,在合成微纳米MOFs的过程中,为了得到粒径均匀且高度单分散的纳米粒子,还可以通过引入调节剂等方法来调控产物的尺寸和形貌^[9-13,20-30]。如Oh 等^[20]使用碱性的结构导向剂(SDAs)控制晶体的生长速率,从而得到不同形貌的MOFs。这主要是由于导向剂可以与MOFs的特定晶面相互作用,从而终止晶体在该方向的生长而不影响其它方向的生长(图5)。

Kitagawa 等^[21-24]用酸性的调节剂来调控MOFs的形貌,这些调节剂含有与有机配体相似的官能团,

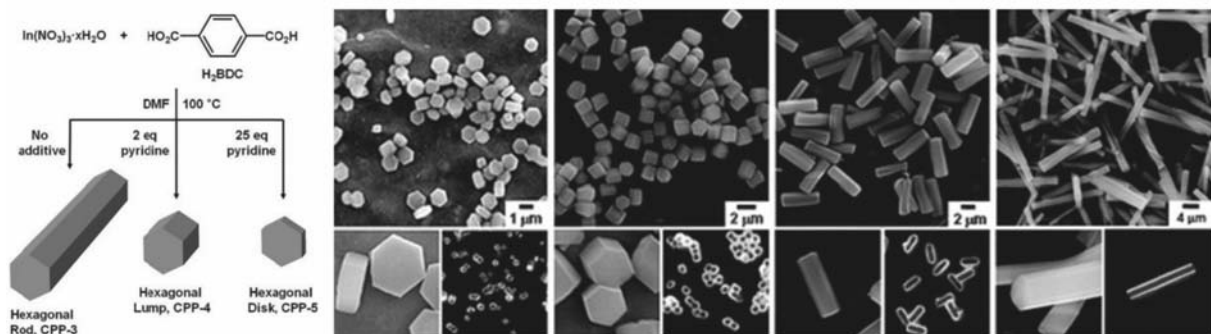


图 5 零维和一维 In-BDC-MOF 的合成方法及 SEM 照片^[20]

Fig. 5 Schematic representation of the synthetic strategies used for synthesizing 0- and 1-D In-BDC-MOF^[20]

且能够与金属离子配位,进而与配体产生竞争作用,限制 MOFs 在特定方向上的生长。通过改变模板剂的种类和用量可以达到调控 MOFs 形貌的目的,如 Kitagawa 等^[22]在制备 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ 时发现,增加调节剂月桂酸的用量, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ 从八面体逐渐演变到截角八面体,最后变为立方体,而晶面则从(111)面变为(110)面(图 6)。

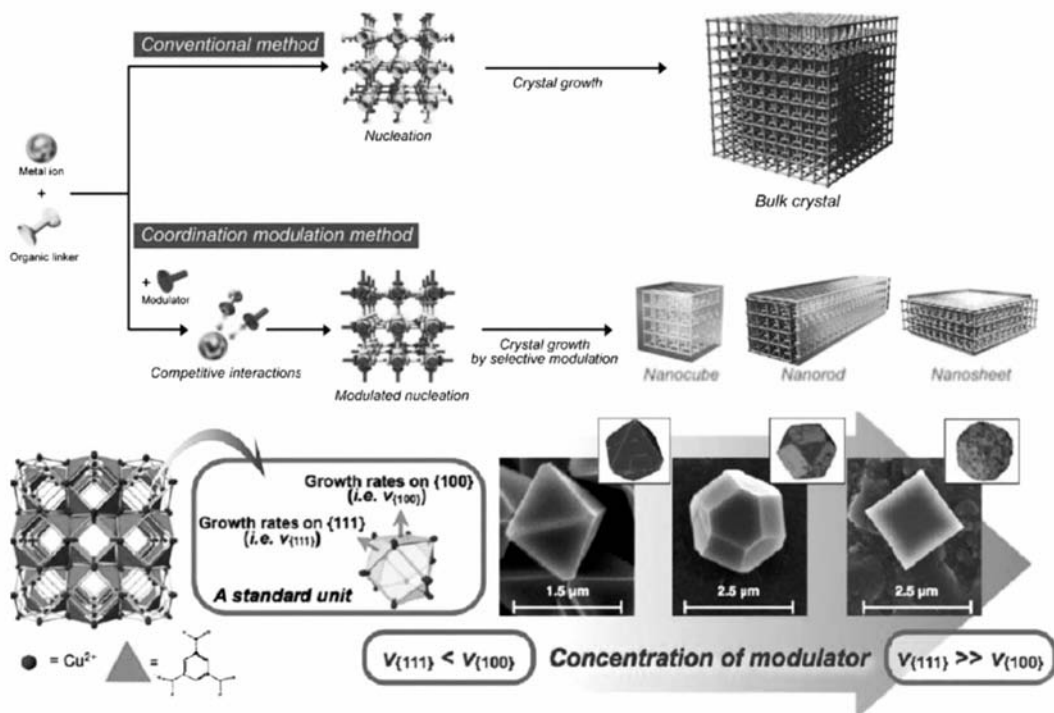


图 6 共配位调节剂法制备纳米 MOFs 的示意图^[21-22]

Fig. 6 Schematic representation of coordination modulation method for fabricating MOFs nanocrystal^[21-22]

不同类型的调节剂通过影响晶种的成核速度和生长过程,进而影响 MOFs 的形貌和尺寸。Pang 等^[28]发现在反应体系中加入十六烷基三甲基溴化胺、四甲基硝酸铵、三乙胺等碱性调节剂时,可以得到均匀的尺寸在 1 ~ 2 μm 的 In-NDC-MOF(1,4-naphthalenedicarboxylic acid)颗粒,而加入醋酸等酸性调节剂时,粒径变为 6 μm 左右。这主要是由于酸性和碱性调节剂在控制 MOFs 的形状和尺寸上起着不同的作用:碱性调节剂通过去质子化作用,快速生成很多小晶种来加速成核过程,进而得到尺寸相对较小的产物,而酸性调节剂则通过与 NDC 配体的竞争作用抑制成核过程,得到相对较大的产物(图 7a ~ 7d)。

表面活性剂在合成高度单分散的纳米 MOFs 的过程中起着非常重要的作用。PVP 作为典型的非离子型表面活性剂常被用来调控 MOFs 的尺寸、形状和均匀性。Pang 等^[26]将氯化铁(FeCl_3)和 BDC 在

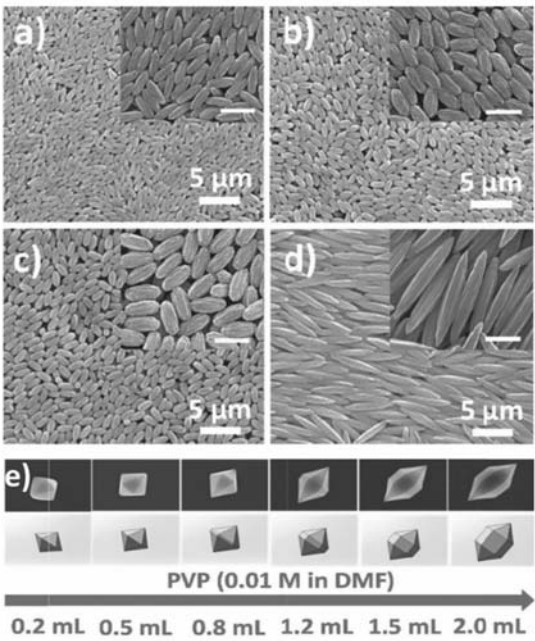


图 7 In-NDC-MOF 的 SEM 照片 (a ~ d) 以及 Fe-MIL-88B 由六角双锥体逐渐演变为双锥六棱柱的示意图(e) [26,28]

Fig. 7 SEM images for In-NDC-MOF synthesized in the presence of CTAB (a), TEA (b), TMAN (c), and AcOH(d), as well as morphological evolution of Fe-MIL-88B particles from hexagonal bipyramids to bipyramidal hexagonal prism(e) [26,28]

DMF 中混合,通过改良的溶剂热法得到了尺寸高度均匀的 Fe-MIL-88B,同时发现,随着表面活性剂 PVP 用量的增加,产物的形状由六角双锥体逐渐演变为双锥六棱柱(图 7e)。

除了上述原位反应的方法直接得到零维或一维 MOFs 外,Granick 等^[51]还发现了一种由零维材料自组装成一维材料的方法。他们先在 ZIF-8 表面包覆了一层 PVP,然后在静电引力和外加电场的作用下,使得 ZIF-8 自组装形成一维的链状结构,且移除外电场之后,这种结构仍然得以保持(图 8)。

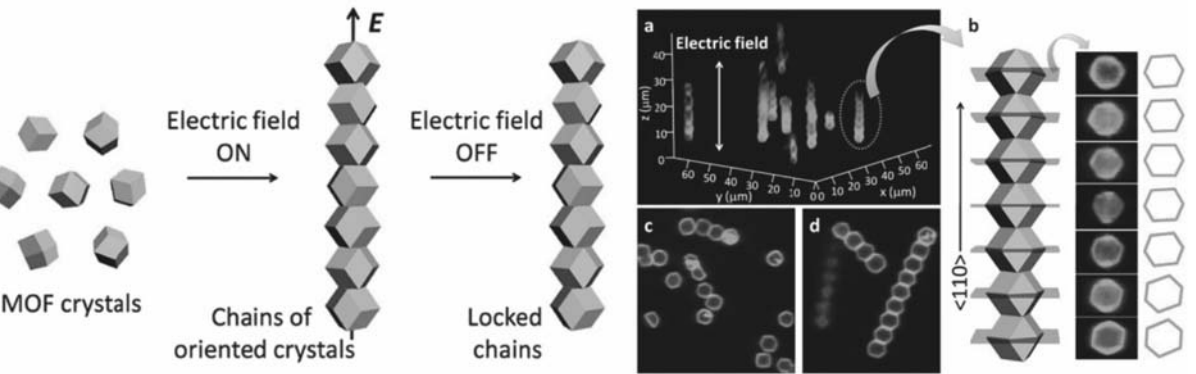


图 8 ZIF-8 在外加电场的作用下自组装形成一维的链状结构^[51]

Fig. 8 Illustration of the electric field assembly of ZIF-8 microcrystals and typical *in situ* observations of 1-D chains of rhombic dodecahedra along the direction of the electric field by confocal microscopy^[51]

2.2 二维结构

功能化的二维薄膜,在电子导体、传感、吸附等领域都有很大的应有价值。二维 MOFs 薄膜常用的制备方法主要包括 3 种:1)层层组装法(LBL)。首先在基底上制备出单层 MOFs 薄膜,然后再将其依次浸入金属和配体的前驱体溶液中,如此循环多次,即可得到具有一定厚度的多层 MOFs 薄膜;

2) Langmuir-Blodgett (LB) 法;3) 直接在基底上生长 MOFs 薄膜。关于二维薄膜的制备及应用详见相关综述^[47-50], 这里仅介绍两篇利用溶液化学的方法得到二维超晶格的报道。

尺寸高度均匀的基本结构基元是形成二维超晶格的先决条件, 因此, Pang 等^[24] 利用溶剂热法制备了尺寸均一、不同形貌的微米级 In-soc-MOF (square octahedron), 并系统地研究了溶剂、反应温度、时间、调节剂种类及用量等因素对产物形貌和尺寸的影响, 最后通过引入调节剂和表面活性剂的方法, 首次得到了较大面积的二维超晶格(图 9)。

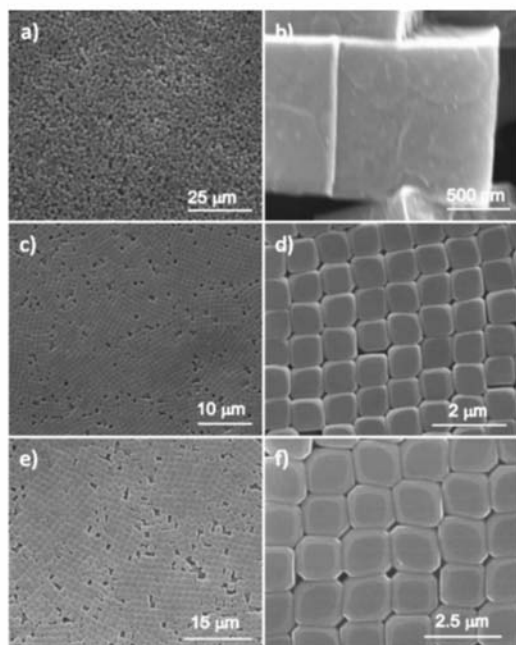


图 9 soc-MOF-1a 的 SEM 照片^[24]

Fig. 9 SEM images of soc-MOF-1a crystals: cubes (a, b), edge- and corner-rounded cubes (c, d), and (110)-truncated cubes with small {110} facets (e, f)^[24]

紧接着, Lu 和 Huo 等^[52] 先用溶剂热法制备出 UiO-66 纳米颗粒, 然后利用溶剂蒸发的方法, 在单晶硅的表面得到了厚度为 1~3 层的、较大面积的二维和三维超晶格(图 10)。

2.3 三维结构

MOFs 材料在三维空间上的自组装较二维超晶格要复杂得多。通常利用硬模板法、软模板法、以及液-液、气-液界面反应等方法制备三维 MOFs 材料。Oh 等^[53] 利用硬模板法制备了 ZIF-8 三维空心球。他们首先在聚苯乙烯 (PS) 球外包覆一层 ZIF-8, 得到核壳结构的实心球, 然后再用 DMF 将内部的聚苯乙烯球刻蚀掉, 最终得到 ZIF-8 空心球(图 11)。

Huo 等^[54] 利用软模板法制备了 ZIF-8 空心球。他们首先制备出 ZIF-8 纳米颗粒, 然后这些纳米颗粒在微乳球(水包油)的表面通过皮克林乳液聚合的方法自组装, 生成了 PS-MOF 复合实心球, 最后通过去除溶剂或溶剂交换的方法得到了 ZIF-8 空心球(图 12)。

De Vos 等^[55] 使用微流体法利用界面反应制备了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 空心球。在反应过程中, 他们先将铜离子的水溶液和含有配体 H_3BTC 的辛烷溶液分别注入到 T 型管的两个注射器中, 然后通过对注射器进行加压, 使得铜和 BTC 在水油两相界面接触并发生反应, 最终生成 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 空心球(图 13)。

Maspoch 等^[56] 利用气-液界面反应的原理, 通过喷雾干燥法制备了一系列 MOFs 空心球。反应过程中, 先将金属和配体溶液分别雾化, 然后在一定温度下由喷雾干燥仪喷出, 喷射出来的含有金属和配体的小液滴在高温下瞬间发生反应生成 MOFs, 并在小液滴表面进行自组装, 随着气泡的破灭, 最终得到 MOFs 空心球(图 14)。这种方法大大缩短了制备周期, 并具有较强的普适性。

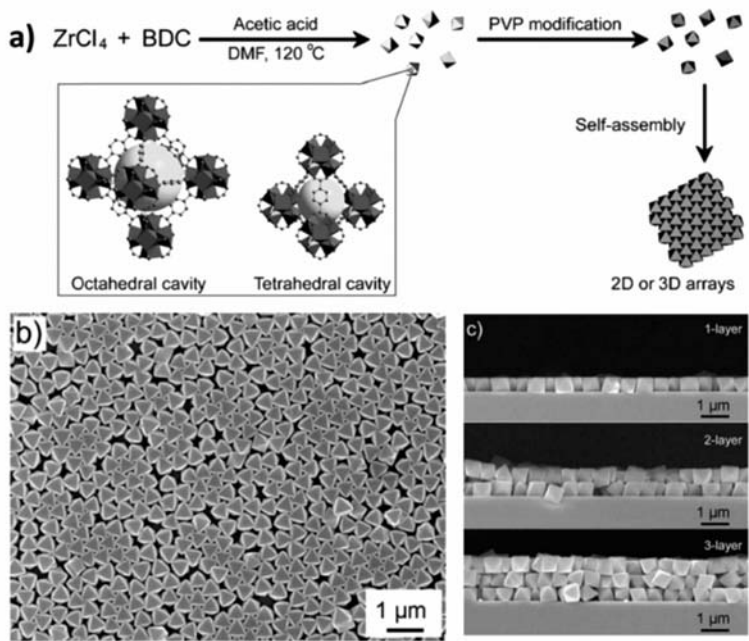


图 10 UiO-66 合成示意图及 SEM 照片^[52]

Fig. 10 Schematic representation for the synthesis, modification, and self-assembly of monodispersed UiO-66 octahedral microcrystals that possess tetrahedral and octahedral cavities (a); SEM image of a 2D array of monodispersed UiO-66 octahedral microcrystals in a transferred monolayer on a silicon platform(b); Cross sectional SEM images of silicon platform-supported thin films comprising one, two, and three monolayers of microcrystals prepared by repetition of the transfer process (c) ^[52]

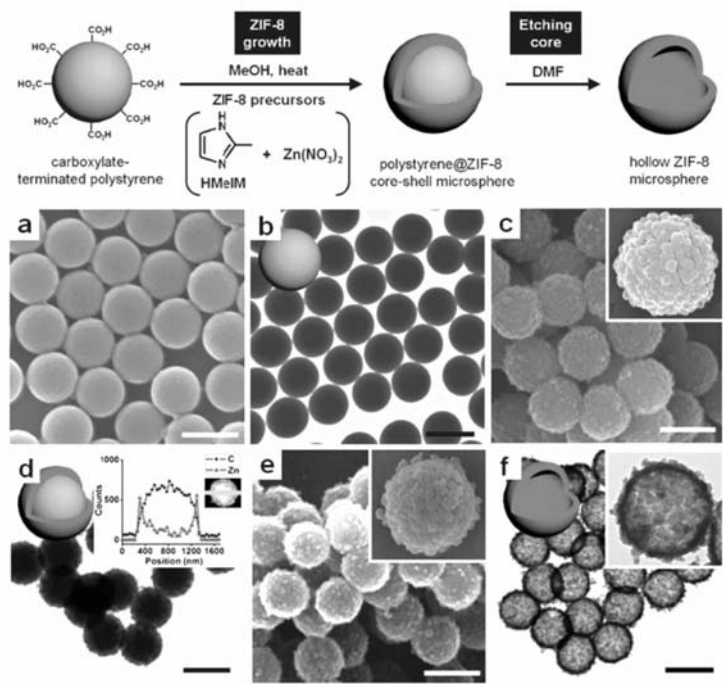


图 11 聚苯乙烯@ ZIF-8 核壳结构和 ZIF-8 空心球的 SEM 及 TEM 照片^[53]

Fig. 11 Preparation of polystyrene@ ZIF-8 core-shell and hollow ZIF-8 microspheres. (a) SEM and (b) TEM images of carboxylate-terminated polystyrene spheres, (c) SEM and (d) TEM images of polystyrene@ ZIF-8 core-shell microspheres. (e) SEM and (f) TEM images of hollow ZIF-8 microspheres ^[53]

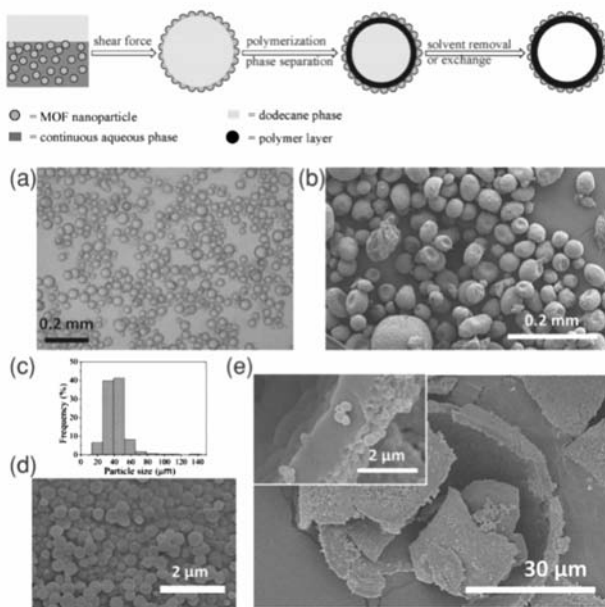


图 12 ZIF-8@PS 及 ZIF-8 空心球的形成过程及 SEM 照片^[54]

Fig. 12 Illustration of MOF-polymer composite capsule formation. Optical microscopy image of a typical o/w emulsion stabilized by ZIF-8 NPs (a). SEM image of intact ZIF-8@PS microcapsules (b). Size distribution of the microcapsules shown in Fig 12b (c). SEM image of the surface of a single microcapsule showing embedded ZIF-8 NPs (d). SEM image (and inset) of a single broken capsule revealing the hollow interiors (e)^[54]

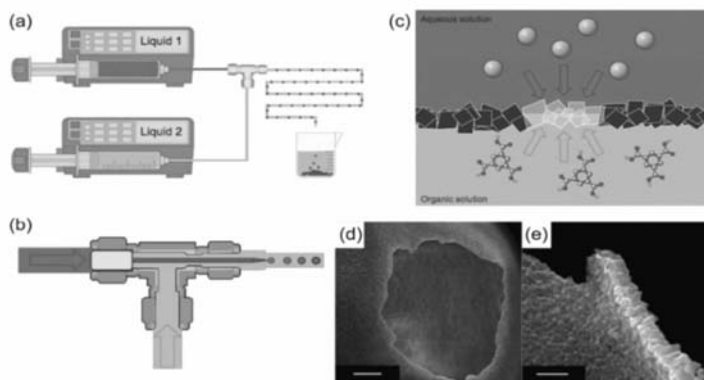


图 13 利用液-液界面反应生成 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 空心球^[55]

Fig. 13 Overview of the process of liquid-liquid interfacial reaction (a). Cut-away view of the T-junction showing details of the emulsification step (b). Interfacial preparation of a MOF layer using a biphasic synthesis mixture consisting of an aqueous metal-ion-containing solution (blue) and an organic ligand solution (purple) (c). SEM image of a capsule crushed with a needle tip showing its hollow interior (d). Cross-sectional view of the capsule wall, showing its thin and uniform thickness (e)^[55]

Pang 等^[25] 利用一步反应的方法成功的制备出了由单层 Fe-soc-MOF 立方体自组装所形成的致密的空心球 (colloidosomes), 这也是首篇由立方体这种高对称性的非球形基元得到 MOFs colloidosomes 空心球的报道。通过改变乳化剂吐温 85 的用量, 可以调控 colloidosomes 空心球的大小: 当加入较少量吐温 85 的时候, 所得到的空心球尺寸较大 ($10 \sim 20 \mu\text{m}$); 而当加入较大量吐温 85 的时候, 所制备的空心球尺寸较小 ($3 \sim 5 \mu\text{m}$) (图 15a 和 15b)。Pang 等^[26] 还将这种方法进一步推广到 Ga-soc-MOF colloidosomes 的制备过程中, 在用 AOT 和 Span 85 作为乳化剂的情况下, 首次制备出了由尺寸高度均匀的 Ga-soc-MOF 十四面体基元自组装形成的 colloidosomes 空心球 (图 15c)。

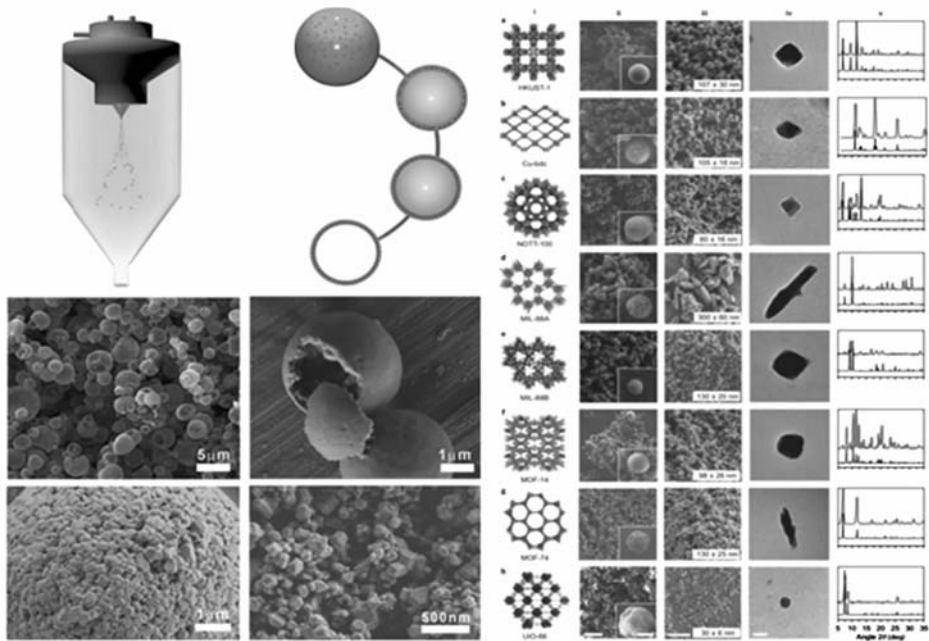


图 14 喷雾干燥法合成 MOFs 空心球的示意图^[56]

Fig. 14 Schematic showing the spray-drying process used to synthesize HKUST-1, MIL-88B, MOF-74 and UiO-66 superstructures^[56]

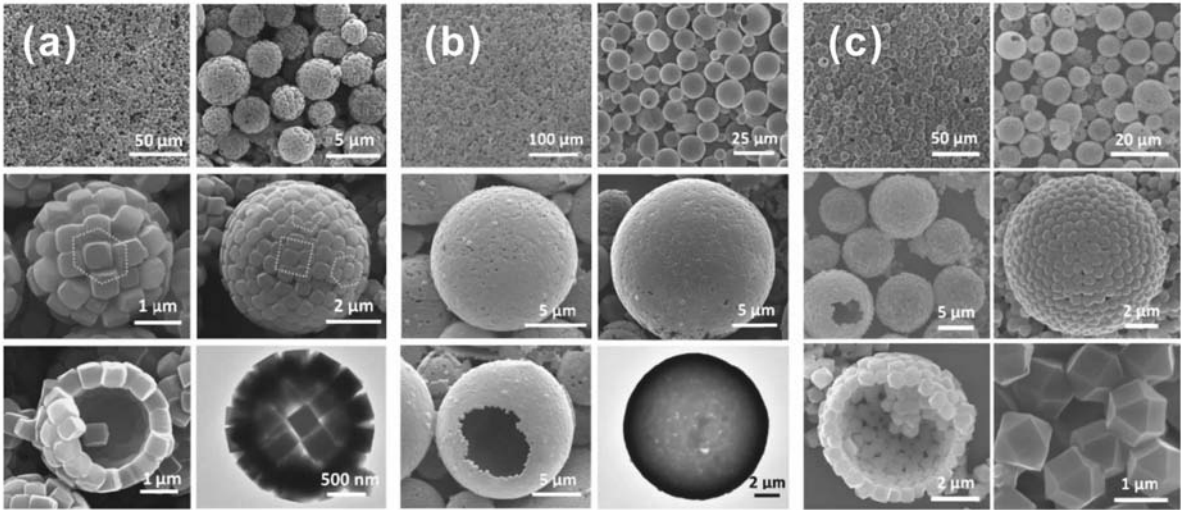


图 15 (Fe, Ga)-soc-MOF colloidosomes 空心球的 SEM 和 TEM 照片^[25-26]

Fig. 15 SEM and TEM images for (a, b)Fe-soc-MOF and (c)Ga-soc-MOF hollow colloidosomes^[25-26]

3 微纳米金属有机骨架材料的应用

微纳米 MOFs 材料由于尺寸较小,且含有配位不饱和金属位点、大小可调的孔径和超高的比表面积等优点,因而在催化、气体存储、传感、质子导体、生物医药等方面有着潜在的应用前景。由于相关综述较多,这里就不再一一赘述,仅举一些代表性的例子对其应用加以简单介绍。

3.1 催 化

在 MOFs 的众多应用中,催化是发展较为迅速的应用领域之一^[6,57-60]。当 MOFs 本身作为催化剂的活性组分时,骨架中的金属离子为催化反应提供了高密度的、均匀分散的活性中心,极大的孔径和孔容也保证了催化剂的活性中心与底物之间接触的更充分。因此,MOFs 结合了均相催化剂和异相催化剂的

两大优势,即催化反应的高效性和催化剂的可回收再利用性。与普通异相催化剂相比,由于 MOFs 孔洞的形状和大小可调,因此通过改变 MOFs 的有机配体,可以调节 MOFs 的孔洞大小和形状,从而选择性催化尺寸不同的底物。此外,MOFs 还可以作为复合催化剂的载体,将具有催化活性的组分负载在 MOFs 的孔道或表面上,不仅可以使活性组分的活性位点充分暴露,还可以降低催化剂在催化过程中的团聚和脱落现象,保证复合催化剂具有更高的稳定性^[61]。需要说明的是,使用微纳米 MOFs 作为催化剂具有更大的优势,如催化效率高、扩散距离短、催化剂再生更容易等。

3.2 气体吸附与分离

MOFs 由于具有超高的比表面积、孔容和孔隙率,因而在气体吸附和存储领域受到了极大的关注^[5,47-50]。有报道指出,MOFs 的晶体结构和大小会影响其吸附行为,主要包括吸附量^[24,62-63]和吸附动力学^[64]。粒子越小,表面能越大,扩散距离越短,吸附量可能会变大;同一粒子中,不同晶面的表面能不一样,对不同物质的吸附能力也不同;孔的结构、大小与吸附物质的种类密切相关。此外,颗粒的大小也会影响柔性 MOFs 的吸附行为^[64-66]。

3.3 生物医药

与已知的脂质体、聚合物、金属簇、碳材料、氧化物、金属氮化物等药物载体相比,MOFs 作为药物载体有很多优势,如可以克服许多药物不稳定、水溶性差、毒性大等缺点,同时还可以实现高载药量和药物缓释^[7-8]。可调的孔隙结构、多样化的构成以及两亲的内部环境使得 MOFs 能够负载大量具有不同物理化学性质的药物,而这些药物不仅可以负载在 MOFs 的孔道或是表面,还可以作为 MOFs 骨架的组分之一,形成所谓的生物 MOFs。此外,控制微纳米 MOFs 的粒径大小对于药物输送和生物成像方面的应用起着至关重要的作用。人们可以利用微纳米 MOFs 具有更高的渗透率和 EPR 效应的特点,在恶性肿瘤的诊疗一体化中起到更好的效果^[7-8]。Horcajada 等^[67]利用铁(Ⅲ)基 MOFs 作为无毒的药物载体,可以负载亲水性、疏水性以及两亲性的药物,而传统的材料很难做到这一点。Lin 等^[68]提出另一个靶向药物传输的方法,即在载体上嵌入连接体,而这种连接体就是药物前驱体。微纳米 MOFs 在生物成像方面也有着较好的应用前景^[43-44,69-70]。例如,Lin 等^[43-44]发现单位毫摩尔/升的纳米粒子就能产生非常大的弛豫值,这使得微纳米 MOFs 在磁共振成像方面显示出很强的应用前景。

3.4 荧光与传感

众所周知,客体分子会与 MOFs 发生作用改变其物理化学性质,因此 MOFs 材料可以用作传感器来识别特定分子或离子^[71]。Mirkin 等^[72]发现含 Zn^{2+} 的 ICPs (Infinite coordination polymers) 具有识别 Cu^{2+} 的功能:将 ICPs 暴露在含 Cu^{2+} 的溶液中,由于 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 发生离子交换反应,反应后的 ICPs 会失去荧光性质,以此来检测 Cu^{2+} 。此外,尺寸较小的 ICPs 粒子的阳离子交换速度更快,能够更有效地识别 Cu^{2+} ,说明纳米 MOFs 传感器能够更快地识别目标物质。Lin 等^[73]发现还可以通过功能化的方法使没有传感功能的 MOFs 作为传感器来识别特定分子。例如,在 Eu 掺杂的 Gd-MOF 外包覆一层二氧化硅,然后在其表面修饰 Tb-EDTM (无荧光) 用来检测 2,2'-二吡啶胺 (DPA, 2,2'-dipyridylamine)。当体系中没有 DPA 时,用 278 nm 的激光照射后,只能观察到 Eu 的荧光;而当有 DPA 存在时, Tb-EDTM (ethylenediamine triacetic acid monoamide) 可以和 DPA 发生作用生成 Tb-EDTM-DPA,在 278 nm 的激光照射下, Tb-EDTM-DPA 能够产生荧光,因此,这种功能化的 MOFs 纳米粒子可以用作传感器。需要强调的是,制备方法的改良不仅能够达到调控形貌的目的,也为其功能化的应用奠定了基础^[74-75]。事实上,人们已经研制出多种 MOFs 荧光晶体,并研究了其光电性能^[76-86]。另外,人们还发现某些 MOFs 的光致发光性能与样品粒径的大小有着直接的关系。如 Kitagawa 等^[87]发现硝基苯可以在较短时间内使小尺寸的 MOFs 晶体发生荧光猝灭,这主要是因为小尺寸的颗粒与硝基苯的作用更快。

最后值得一提的是,MOFs 还可以作为制备其它功能材料的模板,例如近些年来许多课题组利用高温分解、烧结和溶液浸渍等方法来制备金属氧化物、碳化物和氢氧化物等^[88-92]。有趣的是,在某些情况下,MOFs 晶体的形貌和多孔结构在转变过程中被保留了下来。因此,不管是从 MOFs 的应用出发,还是将其作为制备其它功能材料的模板,对于 MOFs 晶粒尺寸和形貌的调控均显得尤为重要。

4 结论和展望

近年来,具有大孔径、高比表面积金属有机骨架材料已经成为多孔材料的研究热点之一。这类材料制备方法简单,配位方式多种多样,而且绝大多数材料在除去孔道中的溶剂分子后仍能保持骨架的完整性。相对于大量 MOFs 单晶材料而言,微纳米 MOFs 材料的合成与应用近年来才引起人们的重视。由于其尺寸较小,且具有超高的比表面积、有序的孔结构等优点,使其在催化、气体存储、传感、质子导体、生物医药等方面有着潜在的应用前景。

本文简要介绍了微纳米 MOFs 材料的合成方法及形貌调控方面的工作。其中合成方法主要包括溶剂(水)热法、微波加热法、共沉淀法和微乳液法。通过改变反应温度和时间、pH 值、金属与配体的摩尔比、表面活性剂和调节剂种类以及用量等实验条件可以有效调节微纳米 MOFs 的形貌和尺寸。需要说明的是不同的制备方法均或多或少的存在着缺点和不足,如方法不具有普适性、产物制备周期长、产物形貌尺寸均匀性差等,因而找到一种通用的可以制备出尺寸均一、形貌可控、具有复杂结构与形貌的微纳米 MOFs 的制备方法仍然具有极大的挑战性。

近年来,在 MOFs 自组装方面取得了很大进展,人们将零维 MOFs 组装成了一维、二维、三维结构,这些特殊的结构展现出零维材料没有的性能。本文从零到三维的角度简要介绍了微纳米 MOFs 形貌调控和自组装方面的工作。在制备零到一维的微纳米 MOFs 的过程中,可以通过引入酸性或是碱性调节剂的方法来调控产物的尺寸和形貌,而酸性和碱性调节剂在控制 MOFs 的形状和尺寸上起着不同的作用:碱性调节剂通过去质子化作用,快速生成很多小晶种来加速成核过程,进而得到尺寸相对较小的产物,而酸性调节剂则通过与配体的竞争作用抑制成核过程,得到相对较大的产物。同时通过引入表面活性剂可以得到单分散的、尺寸较为均一的微纳米 MOFs。对于二维的 MOFs 超晶格来说,相关的报道比较少。需要强调的是 MOFs 材料在三维空间上的自组装较二维材料要复杂得多,通常利用硬模板法、软模板法、以及液-液、气-液界面反应等方法制备三维材料,这方面的报道也很少。

尽管科学家们在微纳米 MOFs 研究领域已经取得了一些成果,但是基于以上介绍和分析,我们发现,除了如前所述的制备方法上存在着缺点和不足外,绝大多研究成果只局限于极少数的几种 MOFs,如 IRMOFs、ZIF-8、HKUST、UiO-66、MIL 系列等,而且绝大多数产物形貌尺寸均匀性较差,对其生长机理的探讨也很少;同时,合成具有复杂形貌和结构的 MOFs,如核-壳结构、空心结构、超晶格等的报道极少。此外,对于这些 MOFs 自组装过程的研究应该以其最终能够组装成器件为目的,然而目前这方面的研究还处于初级阶段。因此,在微纳米 MOFs 的合成、形貌调控、机理探讨和应用方面,科学家们还面临着巨大的挑战。同时我们也坚信,微纳米 MOFs 的合成方法学会得到进一步发展,包括控制 MOFs 组份、尺寸、形貌以及相应的理论研究等,并最终将这类材料应用于催化、分离、吸附、生物医药以及传感等相关领域。

参 考 文 献

- [1] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework[J]. *Nature*, 1995, **378**(6558): 703-706.
- [2] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2013, **341**(6149): 1230444.
- [3] Stock N, Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks(MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 933-969.
- [4] Li B, Wen H M, Cui Y, et al. Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(40): 8819-8860.
- [5] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1477-1504.
- [6] Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-Organic Framework Materials as Catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1450-1459.
- [7] He C, Liu D, Lin W. Nanomedicine Applications of Hybrid Nanomaterials Built from Metal-Ligand Coordination Bonds:

- Nanoscale Metal-Organic Frameworks and Nanoscale Coordination Polymers[J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(19):11079-11108.
- [8] Horcajada P, Gref R, Baati T, *et al.* Metal-Organic Frameworks in Biomedicine[J]. *Chem Rev*, 2011, **112**(2):1232-1268.
- [9] Furukawa S, Reboul J, Diring S, *et al.* Structuring of Metal-Organic Frameworks at the Mesoscopic/Macroscopic Scale[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16):5700-5734.
- [10] Carne A, Carbonell C, Imaz I, *et al.* Nanoscale Metal-Organic Materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(1):291-305.
- [11] Spokoyny A M, Kim D, Sumrein A, *et al.* Infinite Coordination Polymer Nano- and Microparticle Structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5):1218-1227.
- [12] Sindoro M, Yanai N, Jee A Y, *et al.* Colloidal-Sized Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications[J]. *Acc Chem Res*, 2014, **47**(2):459-469.
- [13] Carne-Sanchez A, Imaz I, Stylianou K C, *et al.* Metal-Organic Frameworks: From Molecules/Metal Ions to Crystals to Superstructures[J]. *Chem Eur J*, 2014, **20**(18):5192-5201.
- [14] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area[J]. *Science*, 2005, **309**(5743):2040-2042.
- [15] Serre C, Mellotdraznieks C, Surlé S, *et al.* Role of Solvent-Host Interactions that Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks[J]. *Science*, 2007, **315**(5820):1828-1831.
- [16] Chalati T, Horcajada P, Gref R, *et al.* Optimisation of the Synthesis of MOF Nanoparticles Made of Flexible Porous Iron Fumarate MIL-88A[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(7):2220-2227.
- [17] Horcajada P, Serre C, Grosso D, *et al.* Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(19):1931-1935.
- [18] Hermes S, Witte T, Hikov T, *et al.* Trapping Metal-Organic Framework Nanocrystals: An *in-situ* Time-Resolved Light Scattering Study on the Crystal Growth of MOF-5 in Solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(17):5324-5325.
- [19] Cravillon J, Müntzer S, Lohmeier S J, *et al.* Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework[J]. *Chem Mater*, 2009, **21**(8):1410-1412.
- [20] Cho W, Lee H J, Oh M. Growth-Controlled Formation of Porous Coordination Polymer Particles[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(50):16943-16946.
- [21] 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.
- [22] Umemura A, Diring S, Furukawa S, *et al.* Morphology Design of Porous Coordination Polymer Crystals by Coordination Modulation[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(39):15506-15513.
- [23] 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.
- [24] Pang M, Cairns A J, Liu Y, *et al.* Highly Monodisperse MIII-Based soc-MOFs (M = In and Ga) with Cubic and Truncated Cubic Morphologies[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(32):13176-13179.
- [25] Pang M, Cairns A J, Liu Y, *et al.* Synthesis and Integration of Fe-soc-MOF Cubes into Colloidosomes *via* a Single-Step Emulsion-Based Approach[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(28):10234-10237.
- [26] Cai X, Deng X, Xie Z, *et al.* Synthesis of Highly Monodispersed Ga-soc-MOF Hollow Cubes, Colloidosomes and Nanocomposites[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(64):9901-9904.
- [27] Cai X, Lin J, Pang M. Facile Synthesis of Highly Uniform Fe-MIL-88B Particles[J]. *Cryst Growth Des*, 2016, **16**(7):3565-3568.
- [28] Bao S, Cai X, Shi Y, *et al.* Effect of Modulators on Size and Shape-Controlled Growth of Highly Uniform In-NDC-MOF Particles[J]. *CrystEngComm*, 2017, **19**(14):1875-1878.
- [29] Pan Y, Heryadi D, Zhou F, *et al.* Tuning the Crystal Morphology and Size of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Solution by Surfactants[J]. *CrystEngComm*, 2011, **13**(23):6937-6940.
- [30] Ranft A, Betzler S B, Haase F, *et al.* Additive-Mediated Size Control of MOF Nanoparticles[J]. *CrystEngComm*, 2013, **15**(45):9296-9300.
- [31] Chui S S-Y, Lo S M-F, Charmant J P, *et al.* A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 1999, **283**(5405):1148-1150.
- [32] Morris W, Briley W E, Auyeung E, *et al.* Nucleic Acid/Metal Organic Framework (MOF) Nanoparticle Conjugates[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(20):7261-7264.
- [33] Zhu Y J, Chen F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase[J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(12):6462-6555.
- [34] Ni Z, Masel R I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks *via* Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(38):12394-12395.
- [35] Demessence A, Horcajada P, Serre C, *et al.* Elaboration and Properties of Hierarchically Structured Optical Thin Films of MIL-101(Cr)[J]. *Chem Commun*, 2009, **46**:7149-7151.

- [36] García Márquez A, Demessence A, Platero-Prats A E, *et al.* Green Microwave Synthesis of MIL-100 (Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012, **2012**(32):5165-5174.
- [37] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, *et al.* Facile Synthesis of Nanocrystals of a Microporous Metal-Organic Framework by an Ultrasonic Method and Selective Sensing of Organoamines[J]. *Chem Commun*, 2008, **31**:3642-3644.
- [38] Yaghi O, Li H, Groy T. Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(38):9096-9101.
- [39] Yoshida J, Nishikiori S I, Kuroda R. Formation of 1D and 3D Coordination Polymers in the Solid State Induced by Mechanochemical and Annealing Treatments: Bis(3-Cyano-Pentane-2,4-Dionato) Metal Complexes[J]. *Chem Eur J*, 2008, **14**(34):10570-10578.
- [40] Sun X, Dong S, Wang E. Coordination-Induced Formation of Submicrometer-Scale, Monodisperse, Spherical Colloids of Organic-Inorganic Hybrid Materials at Room Temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(38):13102-13103.
- [41] Oh M, Mirkin C A. Chemically Tailorable Colloidal Particles from Infinite Coordination Polymers[J]. *Nature*, 2005, **438**(7068):651-654.
- [42] Vaucher S, Li M, Mann S. Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**(10):1793-1796.
- [43] Rieter W J, Taylor K M, An H, *et al.* Nanoscale Metal-Organic Frameworks as Potential Multimodal Contrast Enhancing Agents[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(28):9024-9025.
- [44] Taylor K M, Jin A, Lin W. Surfactant-Assisted Synthesis of Nanoscale Gadolinium Metal Organic Frameworks for Potential Multimodal Imaging[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(40):7722-7725.
- [45] Xu H, Rao X, Gao J, *et al.* A Luminescent Nanoscale Metal-Organic Framework with Controllable Morphologies for Spore Detection[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(59):7377-7379.
- [46] Liu Q, Jin L N, Sun W Y. Facile Fabrication and Adsorption Property of a Nano/Microporous Coordination Polymer with Controllable Size and Morphology[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(70):8814-8816.
- [47] Shekha O, Liu J, Fischer R, *et al.* MOF Thin Films: Existing and Future Applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(2):1081-1106.
- [48] Zacher D, Shekha O, Wöll C, *et al.* Thin Films of Metal Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5):1418-1429.
- [49] Zacher D, Schmid R, Wöll C, *et al.* Surface Chemistry of Metal-Organic Frameworks at the Liquid Solid Interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(1):176-199.
- [50] Gascon J, Kapteijn F. Metal-Organic Framework Membranes-High Potential, Bright Future? [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(9):1530-1532.
- [51] Yanai N, Sindoro M, Yan J, *et al.* Electric Field-Induced Assembly of Monodisperse Polyhedral Metal Organic Framework Crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **135**(1):34-37.
- [52] Lu G, Cui C, Zhang W, *et al.* Synthesis and Self-Assembly of Monodispersed Metal-Organic Framework Microcrystals[J]. *Chem Asian J*, 2013, **8**(1):69-72.
- [53] Lee H J, Cho W, Oh M. Advanced Fabrication of Metal-Organic Frameworks: Template-Directed Formation of Polystyrene@ZIF-8 Core-Shell and Hollow ZIF-8 Microspheres[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(2):221-223.
- [54] Huo J, Marcello M, Garai A, *et al.* MOF-Polymer Composite Microcapsules Derived from Pickering Emulsions[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(19):2717-2722.
- [55] Ameloot R, Vermoortele F, Vanhove W, *et al.* Interfacial Synthesis of Hollow Metal-Organic Framework Capsules Demonstrating Selective Permeability[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(5):382-387.
- [56] Carné-Sánchez A, Imaz I, Cano-Sarabia M, *et al.* A Spray-Drying Strategy for Synthesis of Nanoscale Metal Organic Frameworks and Their Assembly into Hollow Superstructures[J]. *Nat Chem*, 2013, **5**(3):203-211.
- [57] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(41):7502-7513.
- [58] Zhao M, Ou S, Wu C D. Porous Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Biomimetic Catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2014, **47**(4):1199-1207.
- [59] Dhakshinamoorthy A, Opanasenko M, Cejka J, *et al.* Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Production of Fine Chemicals[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(10):2509-2540.
- [60] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Commercial Metal-Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(92):11275-11288.
- [61] Zhu Q L, Xu Q. Metal-Organic Framework Composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16):5468-5512.
- [62] Li D, Wang H, Zhang X, *et al.* Morphology Design of IRMOF-3 Crystal by Coordination Modulation[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, **14**(11):5856-5864.
- [63] Lin Y, Kong C, Chen L. Facile Synthesis of Aluminum-Based Metal-Organic Frameworks with Different Morphologies and

- Structures through an OH⁻ Assisted Method[J]. *Chem Asian J*, 2013, **8**(8):1873-1878.
- [64] Tanaka D, Henke A, Albrecht K, *et al.* Rapid Preparation of Flexible Porous Coordination Polymer Nanocrystals with Accelerated Guest Adsorption Kinetics[J]. *Nat Chem*, 2010, **2**(5):410-416.
- [65] Sakata Y, Furukawa S, Kondo M, *et al.* Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing[J]. *Science*, 2013, **339**(6116):193-196.
- [66] Zhang C, Gee J A, Sholl D S, *et al.* Crystal-Size-Dependent Structural Transitions in Nanoporous Crystals: Adsorption-Induced Transitions in ZIF-8[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(35):20727-20733.
- [67] Horcajada P, Chalati T, Serre C, *et al.* Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging[J]. *Nat Mater*, 2010, **9**(2):172-178.
- [68] Huxford-Phillips R C, Russell S R, Liu D, *et al.* Lipid-Coated Nanoscale Coordination Polymers for Targeted Cisplatin Delivery[J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(34):14438-14443.
- [69] Dekrafft K E, Xie Z, Cao G, *et al.* Iodinated Nanoscale Coordination Polymers as Potential Contrast Agents for Computed Tomography[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(52):9901-9904.
- [70] Yuan G, Zhu C, Liu Y, *et al.* Nano- and Microcrystals of a Mn-Based Metal-Oligomer Framework Showing Size-Dependent Magnetic Resonance Behaviors[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(11):3180-3182.
- [71] Hu Z, Deibert B J, Li J. Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16):5815-5840.
- [72] Oh M, Mirkin C A. Ion Exchange as a Way of Controlling the Chemical Compositions of Nano- and Microparticles Made from Infinite Coordination Polymers[J]. *Angew Chem*, 2006, **118**(33):5618-5620.
- [73] Rieter W J, Taylor K M, Lin W. Surface Modification and Functionalization of Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Controlled Release and Luminescence Sensing[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(32):9852-9853.
- [74] Batabyal S K, Peedikakkal A M P, Ramakrishna S, *et al.* Coordination-Polymeric Nanofibers and Their Field-Emission Properties[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2009, **30**(15):1356-1361.
- [75] Liu K, Zheng Y, Yang M, *et al.* Fabrication of Size-Controllable and Luminescent Dysprosium Benzenetricarboxylate Nanobelts at Room Temperature[J]. *Solid State Sci*, 2010, **12**(12):2047-2053.
- [76] Cui Y, Yue Y, Qian G, *et al.* Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2):1126-1162.
- [77] Rocha J, Carlos L D, Paz F A, *et al.* Luminescent Multifunctional Lanthanides-Based Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(2):926-940.
- [78] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, *et al.* Luminescent Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5):1330-1352.
- [79] Liu K, Zheng Y, Jia G, *et al.* Nano/Micro-Scaled La(1,3,5-BTC)(H₂O)₆ Coordination Polymer: Facile Morphology-Controlled Fabrication and Color-Tunable Photoluminescence Properties by Co-Doping Eu³⁺, Tb³⁺ [J]. *J Solid State Chem*, 2010, **183**(10):2309-2316.
- [80] Yang J, Wang H, Lu L, *et al.* Controlled Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Nanofibers by a Wet-Chemical Route[J]. *Synth Met*, 2008, **158**(14):572-576.
- [81] Leong W L, Batabyal S K, Kasapis S, *et al.* Fluorescent Magnesium(II) Coordination Polymeric Hydrogel[J]. *Chem Eur J*, 2008, **14**(29):8822-8829.
- [82] Zhao X J, Yang J H, Liu Y, *et al.* Metal-Organic Coordination Polymers of Tb_{2-x}Eu_x(BDC)₃(H₂O)_n with Tunable Fluorescence and Smart Response Toward Aldehydes (0 ≤ x ≤ 2, BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(5):2573-2576.
- [83] Xu B, Guo H, Wang S, *et al.* Solvothermal Synthesis of Luminescent Eu(BTC)(H₂O)DMF Hierarchical Architectures[J]. *CrystEngComm*, 2012, **14**(8):2914-2919.
- [84] Cai D, Guo H, Wen L, *et al.* Fabrication of Hierarchical Architectures of Tb-MOF by a “Green Coordination Modulation Method” for the Sensing of Heavy Metal Ions[J]. *CrystEngComm*, 2013, **15**(34):6702-6708.
- [85] Zhao S N, Li L J, Song X Z, *et al.* Lanthanide Ion Codoped Emitters for Tailoring Emission Trajectory and Temperature Sensing[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, **25**(9):1463-1469.
- [86] Song X Z, Song S Y, Zhao S N, *et al.* Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Europium(III) Metal-Organic Framework Producing a Multi-responsive Luminescent Sensor[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(26):4034-4041.
- [87] Uehara H, Diring S, Furukawa S, *et al.* Porous Coordination Polymer Hybrid Device with Quartz Oscillator: Effect of Crystal Size on Sorption Kinetics[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(31):11932-11935.
- [88] Yu L, Hu H, Wu H B, *et al.* Complex Hollow Nanostructures: Synthesis and Energy-Related Applications[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**:1604563.
- [89] Xia W, Mahmood A, Zou R, *et al.* Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy

Storage and Conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(7):1837-1866.

- [90] Xie Z, Xu W, Cui X, *et al.* Recent Progress in Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Energy and Environmental Applications[J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(8):1645-1663.
- [91] Xu X, Cao R, Jeong S, *et al.* Spindle-Like Mesoporous A-Fe₂O₃ Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(9):4988-4991.
- [92] Santos V P, Wezendonk T A, Jaén J J D, *et al.* Metal Organic Framework-Mediated Synthesis of Highly Active and Stable Fischer-Tropsch Catalysts[J]. *Nat Commun*, 2015, **6**:6451.

Size and Shape Controlled Growth of Micron or Nano Sized Metal Organic Frameworks

ZHAO Xueyan^{a, b, ‡}, BAO Shouxin^{b, ‡}, CAI Xuechao^{b, c}, ZHENG Xiaoqiu^{a, *},

ZHAO Ruixue^{a, *}, LI Yunhui^a, PANG Maolin^{b, *}

(^a*School of Chemistry & Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;*

^b*State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^c*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract Size and shape controlled growth of nano or micron sized metal-organic frameworks (MOFs) has attracted great attention in recent years. The ability to deliberately access monodisperse nano or micro-sized MOFs offers prospective applications in heterogeneous catalysis, porous membranes, thin-film devices, controlled drug release, and biomedical fields. This review highlights the recent development of size and shape controlled growth as well as the application of nano or micron sized MOFs, finally the future prospective is briefly addressed.

Keywords metal-organic frameworks; nano or micron size; size and shape control

Received 2017-05-27; Revised 2017-06-07; Accepted 2017-06-09

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21471145), the Science and Technology Development Planning Project of Jilin Province (No. 20170101179JC), the “Hundred Talents Program” of the Chinese Academy of Sciences

Corresponding author: PANG Maolin, professor; Tel: 0431-85262459; Fax: 0431-85698041; E-mail: mlpang@ciac.ac.cn; Research interests: micron or nano sized materials, metal-organic frameworks, catalysis and biomedical application

Co-responding author: ZHENG Xiaoqiu, associate professor; Tel/Fax: 0431-85583018; E-mail: 532197959@qq.com; Research interests: environmental benign materials

Co-responding author: ZHAO Ruixue, associate professor; Tel/Fax: 0431-85583008; E-mail: 735927287@qq.com; Research interests: environmental benign materials

[‡]These authors contributed equally to this work