科学通报 2026 年 第 71 卷 第 2 期: 370 ~ 399
特邀评述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

金属有机框架材料的合成、表征与性能

高明亮[1†], 薛天威[2†], 李江南[3†], 郭利霞[3†], 郑和奇[4†], 卢江封[5†], 彭丽[2*], 杨四海[3*], 崔元靖[4*], 钱国栋[4*], 徐刚[5*], 江海龙[1*]

1. 中国科学技术大学化学系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026
2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005
3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871
4. 浙江大学材料科学与工程学院, 硅及先进半导体材料全国重点实验室, 杭州 310027
5. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建省氢能关键材料与技术重点实验室, 福州 350002
† 同等贡献
* 联系人, E-mail: li.peng@xmu.edu.cn; Sihai.Yang@pku.edu.cn; cuiyj@zju.edu.cn; gdqian@zju.edu.cn; gxu@fjirsm.ac.cn; jianglab@ustc.edu.cn

2024-12-21 收稿, 2025-02-02 修回, 2025-03-10 接受, 2025-03-13 网络版发表
国家重点研发计划(2021YFA1500400)、国家自然科学基金(22101269, 22373080, 22078274, 22405274, 22325109, 52025131)、中国科学院战略性先导科技专项(XDB0450302, XDB0540000)、北京市科技新星计划、中国博士后科学基金(2024M750053)和浙江省科学技术厅(2024C01191)资助

摘要 金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料是由金属离子(簇)与有机配体通过配位键自组装而成, 具有丰富多样的结构以及可调控的孔隙等特性, 在诸多领域展现出重要应用前景. MOF材料的性能受其结构因素、客体分子性质以及外部环境因素的影响, 因此MOF材料的结构表征对于理解其功能和性能优化至关重要. 大科学装置, 如先进光源、先进中子源、核磁共振仪和电子显微镜等, 提供了先进实验技术和方法. 利用先进的表征技术探究MOF材料在实际应用中的结构-性能关系, 将为实现功能导向MOF材料的合理设计和可控制备提供重要理论基础. 本文综述了MOF材料的绿色合成及结构, 先进的原位表征技术及其在气体吸附与分离、荧光传感、质子传导、催化及工业领域中的应用及其前景分析, 最后对MOF材料的未来发展进行了展望. 尽管目前已经取得了诸多进展, 但仍需要解决诸如精确调控结构与相互作用、改善实际应用稳定性等问题. 未来的研究将着眼于开发功能导向MOF基材料、深入探究作用机制以及加强跨领域研究, 以此推动MOF材料的进一步发展, 为解决实际应用中重要的科学问题创造更多的可能性.

关键词 金属有机框架材料, 合成与先进表征, 气体吸附与分离, 荧光传感, 质子传导, 催化

在过去三十年中, 多孔材料于物理、化学以及材料科学等诸多探索性领域中引发了高度关注[1,2]. 诸如活性炭和沸石这类经典的多孔材料, 因成本低廉且稳定性高, 在吸附、分离、传感、质子传导与催化等领域得到广泛的实际应用. 近年来, 金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料作为一类新兴的晶态多孔材料脱颖而出, 受到广泛的关注[3~5]. 相较于沸石和活性炭等传统多孔材料, MOF材料是由金属离子或簇与有机配体通过配位键自组装而成的晶态多孔材料. 这种独特的构建方式使其结构高度有序且易于剪裁, 进而展现出丰富多样的性质和功能(图1)[6~9]. 1995年, Yaghi等人[10]首次将其构筑并报道的多孔配位聚合物命名为“金属-有机框架”(MOF), 并提出选取结构对称和功能性的构筑单元与金属离子配位的构筑策略, 为

引用格式: 高明亮, 薛天威, 李江南, 等. 金属有机框架材料的合成、表征与性能. 科学通报, 2026, 71: 370–399
Gao M-L, Xue T, Li J, et al. The synthesis, characterization and applications of metal-organic frameworks (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 370–399, doi: 10.1360/TB-2024-1353

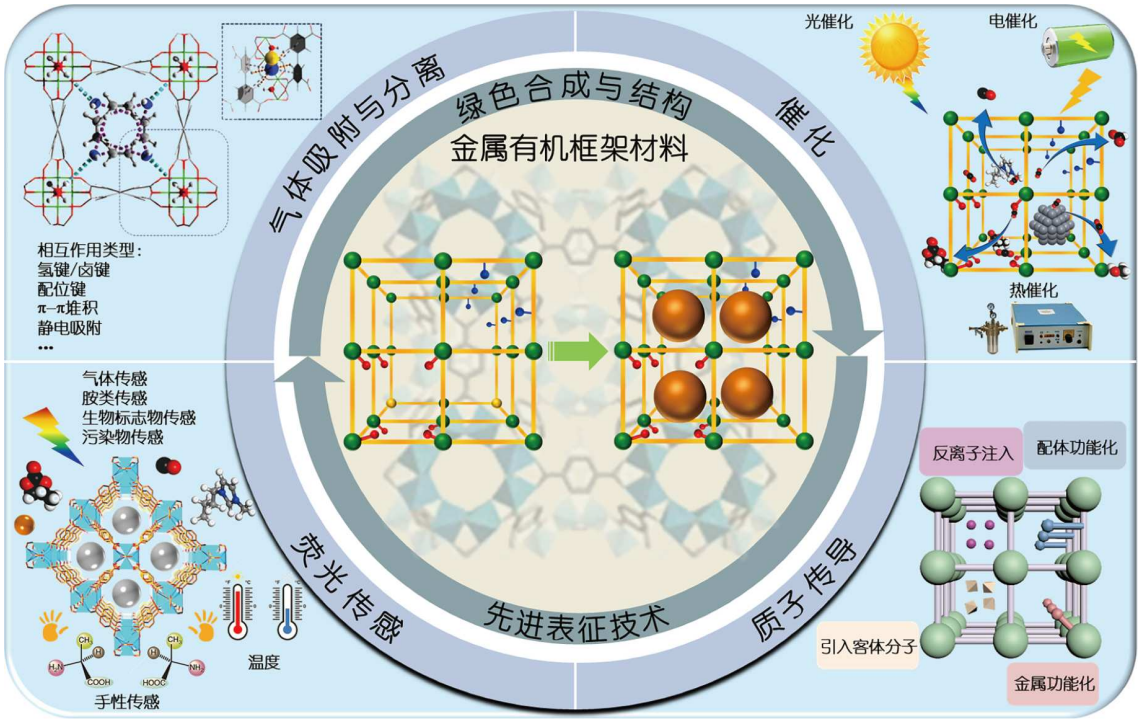

图 1 (网络版彩色)MOF材料的绿色合成、先进表征技术及其应用

Figure 1 (Color online) Schematic representation in the design, advanced characterization techniques, and applications of MOFs

该类材料的定向构筑提供了指导. 自此之后, MOF材料在众多研究领域均展现出重要的应用潜力[10~13]. 其结构多样性、可定制及易于剪裁的特性是其显著的特征. 种类繁多的金属节点和有机配体可通过理性的设计进行组合, 从而构建出具有不同拓扑结构和孔道尺寸的MOF材料[14~16]. 例如, 一些常见的过渡金属离子(例如Zr^{4+}、Ti^{4+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}等), 与不同的有机配体(如羧酸盐类、咪唑类等)相结合, 可以得到从一维链状到三维网状结构的MOF材料[15,17,18]. 凭借丰富多样的金属节点以及理论上数量无限的有机配体, 可以便捷地对MOF材料的组成与结构进行调整, 从而精准制备具有目标功能的MOF材料. 近年来, MOF材料已在多种应用领域得到了广泛的研究, 涵盖气体吸附与分离、化学传感器、生物医学、质子传导、多相催化等领域[19~21]. 在MOF材料的众多应用场景中, 绝大多数都涉及主客体相互作用[22]. 深入了解其作用机制不仅是理解MOF材料本质的关键所在, 更是解锁其广泛应用潜力和优异性能的重要途径[22,23].

到目前为止, 已有众多具有优异结构的MOF材料及先进的表征技术被开发并应用于研究其结构与其性能之间的构效关系. 这些先进的技术能够观察限域空间内的结构变化和扩散过程, 从而在原子水平上揭示MOF 限域空间与客体分子间的作用机制, 进一步指导MOF材料的设计和优化[24,25]. 从基础科学的角度来看, MOF材料与客体分子之间的相互作用的类型多种多样, 涵盖如范德华力、氢键、静电相互作用、π-π相互作用、配位作用等[26]. 这些相互作用并非孤立存在, 而是受到多种因素的影响, 例如: MOF材料自身的结构因素(包括孔径、金属节点与有机配体性质、框架稳定性与柔性)、客体分子性质(尺寸、形状、官能团与化学性质)以及外部环境因素(温度、压力、溶剂效应)等[27,28]. 利用MOF材料明确且可定制的结构结合先进的表征技术能够建立清晰的构效关系, 为MOF及其他功能材料的精准设计提供指导.

鉴于近年来已发表了大量与MOF相关的综述[3~9,29~33], 本文主要对MOF材料的绿色合成及其独特的结构优势(包括稳定性、孔隙特征等)展开探讨. 随后, 系统地总结先进的表征技术用于探究MOF材料的微观结构与性质之间的关系(如先进光源、先进中子源、核磁共振仪和电子显微技术等). 进一步, 系统介绍了MOF材料在各类功能应用中的探索情况, 同时着重强调结构-性能关系. 最后, 对MOF材料尚未解决的挑

战和未来发展趋势予以总结和展望，以期为功能MOF材料领域的研究提供有益参考和新思考.

1 MOF材料的绿色合成与结构

过去的二十多年中，由于金属节点、有机配体和配位方式的多样性，MOF材料的合成与结构研究不断涌现[13,34]，本综述关于这部分的内容主要侧重于MOF材料的绿色合成与结构稳定性讨论. 得益于MOF材料的多孔性、结构多样性和功能可调性，MOF材料在基础研究和应用方面取得了巨大进展, 然而, 传统的合成方法在很大程度上限制了MOF材料的大规模生产和产业化进程. 因此, 实现MOF材料的绿色可持续合成受到了各行各业研究者的广泛关注[35,36]. 此外, MOF材料在不同工作条件下的稳定性也是一个关键的性能评价指标, 直接关系到其在多样化环境下的应用潜力[37].

1.1 MOF材料的绿色合成

MOF材料的绿色合成不仅要求在合成过程中最大限度减少或避免有害物质的使用和产生，还追求以经济的成本实现MOF材料的可持续大规模生产(公斤级、吨级或更多). 本节将围绕以下4个方面展开讨论(图2). (1) 选用环保型反应物和溶剂: 优先考虑那些健康、安全、清洁、经济、可再生或可回收的反应物和溶剂, 以降低合成过程对环境的影响; (2) 采用高效节能的合成技术: 探索和应用安全、高效、节能且操作简便的合成方法和活化技术，以提高合成效率并减少能源消耗; (3) 构建MOF材料的全生命周期可持续性框架: 从MOF材料的合成、应用到回收或处理，设计全面的可持续性循环，确保MOF材料的整个生命周期都符合环境友好和资源节约的原则; (4) 实现MOF材料的大规模合成和连续化生产: 应根据MOF的产量、特性、可加工性，以及经济和可持续性方面分析大规模生产MOF材料的策略及其挑战，以弥合研究和产业方向之间的差距.

1.1.1 反应物与溶剂

MOF材料通常由金属阳离子或金属簇与有机配体构成. 常用的金属源如氯化物、硝酸盐和高氯酸盐溶解性好，但在溶剂热条件下会产生有害副产物(如HCl、NO_2或NO)，不仅污染环境，还可能损坏反应容器并引发安全风险[38,39]. 因此, 应优先选择生成无害副产物的金属源，如金属碳酸盐、氧化物、氢氧化物或部分有机金属盐[3,40,41]，这些前体的副产物主要是二氧化碳(CO_2)和水, 可降低对环境的影响.

另一方面，针对MOF材料的结构与拓扑特性的研究主要集中于有机配体上. 有机配体的选择不仅决定了MOF材料的结构特征，也直接影响其特定功能表现, 常见的有机配体主要包括羧酸盐、咪唑酸盐或膦酸盐等芳香族化合物. 这些芳香族有机配体大多数源自石化产品, 通常具有良好的溶解性. 然而, 为了实现绿色可持续合成，选择具有生物相容性组分、可再生性或可食用性组分作为传统芳香族配体的替代品显得尤为重要，例如呋喃-2,5-二羧酸、富马酸、苹果酸、鞣花酸以及生物分子等都是优秀的替代选择[42]. 此外, 淀粉衍生的γ-环糊精(CD)已被证明是有效的CD-MOF材料构建单元[43].

在MOF材料的合成过程中，溶剂的选择至关重要, 它直接影响到金属节点和有机配体的溶解、反应和再结晶过程. 合适的溶剂能够提供适宜的溶解环境, 确保金属源和有机配体的充分溶解和均匀混合，进而影响MOF的收率、晶体形态和尺寸. 目前，MOF合成中使用的溶剂类型多样，包括有机溶剂、水、离子液体、低共熔溶剂、超临界流体等. (1) 有机溶剂: 高沸点有机溶剂如二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺和二甲亚砜因其对配体的良好溶解性而常用于MOF合成. 然而考虑到这些有机溶剂及其分解产物的生物毒性、可燃性和潜在致癌性，使用生物衍生的有机溶剂如二氢左旋葡萄糖酮, 可能更符合绿色化学的准则[44]. (2) 水: 水是MOF材料绿色合成的理想溶剂，具无毒、易得、低成本等优点, 并便于回收和纯化[45]. 为了解决反应物的溶解度问题，通常会在水中加入少量的无机酸/碱或有机酸/碱作为调节剂, 以控制MOF材料的生长过程. (3) 离子液体和低共熔溶剂: 这些溶剂具有优异稳定性、耐燃性、低挥发性和低蒸气压，适用于MOF材料绿色合成，这些溶剂对配体具有较好的溶解度，且性质可调, 有利于MOF材料结构和性能的调控. 然而这些溶剂的高黏度、可能堵塞孔隙和难以回收等问题可能会限制其进一步发展. (4) 超临界流体: 特别是超临界CO_2, 具有易得、无毒、成本低等优点，且超临界条件温和(31°C, 7.4 MPa). 同时，将超临界CO_2与少量有机溶剂互溶形成膨胀体系可以大大减少溶剂的使用量，并且赋予MOF材料独特的性质[46].

1.1.2 合成方法

近年来，开发MOF材料合成新方法引起了科研界极大的关注，尽管溶剂热合成仍然是MOF材料合成的

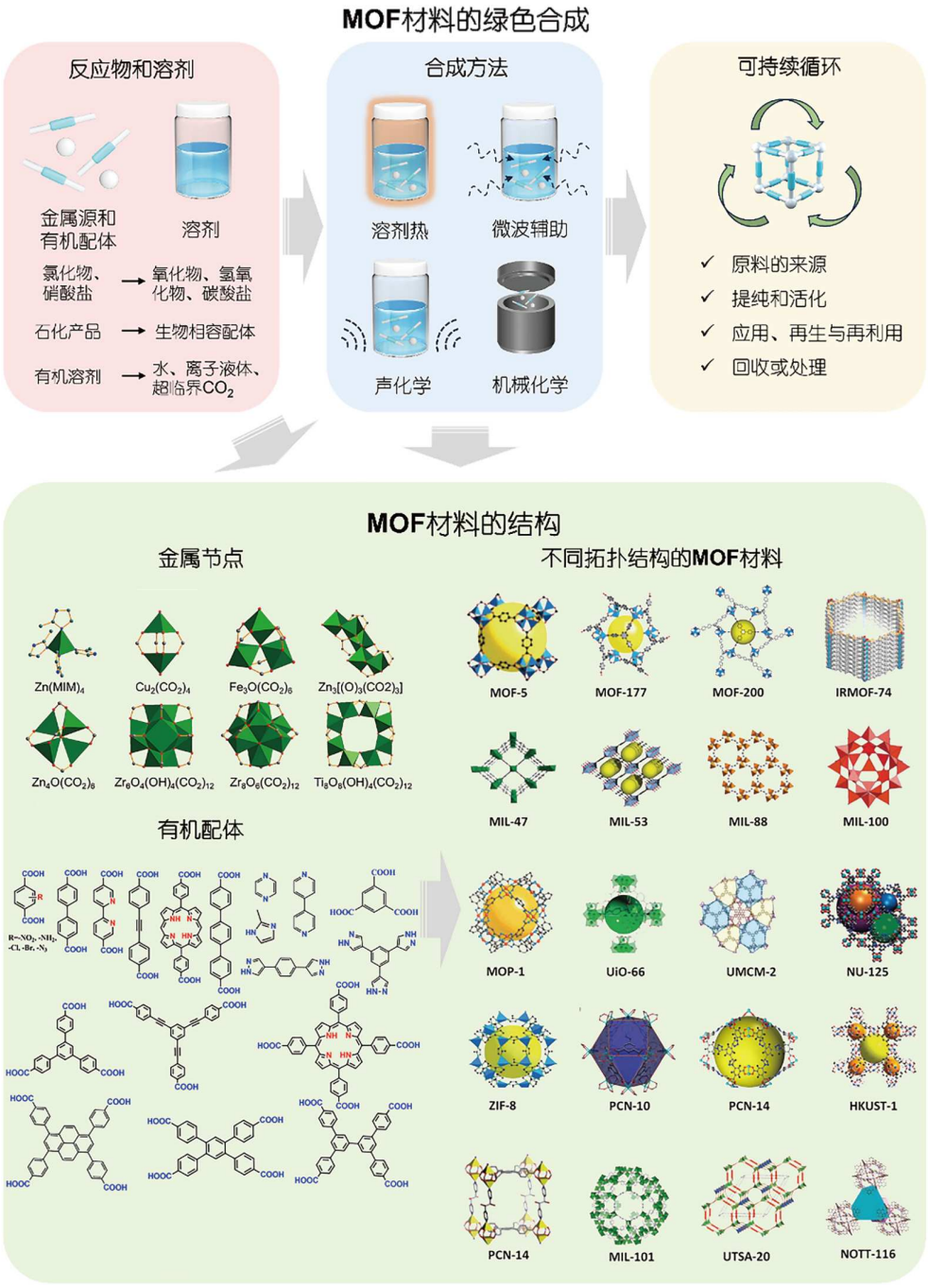

图 2 (网络版彩色)MOF材料的绿色合成及结构[13]
Figure 2 (Color online) Green synthesis and structures of MOFs[13]

主要技术，越来越多的研究开始转向更为节能和环境友好的合成方法，如机械合成、声化学合成、微波辅助合成等.

溶剂热法是合成MOF最为有效和普遍采用的方法之一，允许根据所需的物理化学特性和应用功能定制设计MOF材料. 通过精细调控反应物、溶剂、温度、pH和反应时间等参数，可以有效地调节MOF材料的结构、形态、性能、产率和合成成本. 然而，合成后MOF材料孔隙中通常会残留大量溶剂客体分子，通常需要通过溶剂交换和有效的活化过程来去除这些溶剂，

以获得稳定的孔隙结构[32]. 溶剂热法通常需要较长的反应时间(数天), 并且伴随着高温和高压的过程, 合成成本较高, 且大规模生产的安全性较差, 不利于MOF材料的绿色合成.

机械合成法被认为是一种极具潜力的绿色合成方法. 通过球磨机等设备, 利用机械能进行MOF材料的化学合成, 可以使反应在室温下进行, 同时减少反应所需的溶剂或完全避免使用溶剂, 并且显著缩短反应时间(5~60 min), 从而大幅降低MOF材料的合成成本[47]. 然而, 该方法可能在控制某些MOF晶体的形态和尺寸方面存在挑战, 且有时得到的晶体质量和孔隙率可能不尽如人意. 声化学合成和微波辅助合成法也可在室温下提高合成效率, 但可能破坏晶体结构并限制大晶体形成, 且难以实现大规模均匀生产[48]. 此外, 通过电化学法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、加速老化法等新兴的方法, 也有望实现MOF材料的绿色合成.

1.1.3 可持续性循环

尽管越来越多的研究专注于MOF材料的绿色合成, 但MOF材料真正实现绿色的应用仍需要付出更多的努力. 为了使MOF材料成为真正绿色可持续化工产品, 必须在整个生命周期包括原料获取、生产、应用、回收或废弃中实现更深层次的可持续性循环, 这可能涉及以下几个关键问题.

(1) MOF材料原料的来源: 探索从废弃塑料制品(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)中回收有机配体[49]; 考虑从电子废弃物固体或工业废水中回收金属离子.

(2) MOF材料的提纯和活化方式: 研究实现高能量效率的MOF材料提纯与活化技术, 以期得到均匀的MOF材料产品; 同时关注合成、提纯、活化过程中废液、废气的处理, 以及溶剂、未反应配体和副产物的回收和处理问题.

(3) MOF材料的应用、再生与再利用: 研究如何在定制应用场景中延长MOF材料的使用寿命; 探讨随着性能下降如何实现MOF材料的再生恢复孔隙率或其他领域的再利用[50].

(4) MOF材料的回收或处理: 当MOF材料无法使用后, 研究如何实现MOF材料的回收; 考虑MOF材料的高效降解处理, 以减少对生态系统的潜在损害[51].

1.1.4 大规模合成

近年来, 凭借多样化的合成技术, 在实验室的小型规模(即几克量级)上成功制备了众多潜力巨大的MOF材料. 随着这一领域的探索者进一步突破, 研发出了适用于实验室中试阶段(达到公斤级别)的MOF优化生产方案, 旨在推进能够在实际工业场景中应用的原型系统的开发进程, 例如MIL-100(Fe)的无氢氟酸公斤级合成[52]; HKUST-1的电化学大规模合成[53]; 通过连续流反应器的UiO-66及ZIF-8连续化生产等[54,55]. MOF材料的中试规模生产深受多种参数的影响, 诸如反应物种类、溶剂选择、反应类型、反应器的几何构型、混合的类型与速率、质量控制以及热传递效率等. 这些关键参数共同作用于工业化潜力的挖掘, 同时确保了安全与环保的双重标准. 这些进展不仅为科研人员铺平了道路, 还成功验证了在大规模工业生产条件下(吨级规模)实现MOF材料生产的可行性, 确保了这些材料能够保持与小规模生产时相当的性能特性. 事实上, 只有极少数企业和初创企业报告了用于商业目的的大规模(>公斤规模)的MOF生产, 例如BASF(德国)、Framergy(美国)、蓝廷(中国)、Nuada(英国)等[56].

1.2 MOF材料的结构与稳定性

MOF材料的金属节点与有机配体通过化学键自组装连接, 形成周期性的网状拓扑框架结构, 构成了MOF材料的晶格. 通过改变金属节点和配体的种类、尺寸和连接方式, 可以设计出数百甚至上千种拓扑网络结构, 以满足多样化的应用需求(图2). 这种独特的网状框架结构赋予了MOF材料显著的孔隙特性, 成为其最突出的特点和优势. 值得一提的是, 正是由于MOF材料的多孔性、化学可调性和结构可设计性, 使其成为了优良的主体平台. 利用MOF材料合适的空腔和丰富的相互作用位点, 可以与不同的客体分子形成超分子相互作用, 例如氢键、静电相互作用、π-π相互作用和疏水效应等. 通过设计开放金属位点、设计有机配体的官能团或调整孔隙环境, 可以很容易地调整MOF材料主客体相互作用的种类和强度. 在主客体相互作用的过程中, MOF材料通常起到分散、固定或稳定客体物种的作用, 从而在应用中表现电子/能量转移、氧化还原反应或主客体协同作用等新特性或新功能. 此外, 将特异性识别单元修饰到MOF材料的结构上, 将有利于MOF材料与特殊客体分子结合产生定向相互作用, 从而可以生成具有更加丰富功能的材料.

综上, MOF材料的特殊结构使其在吸附与分离、催化、荧光传感、质子传导等多种应用中展现出卓越的性能. 为了保持这些预期的功能和特性, 必须确保MOF框架的完整性和稳定性. 因此, MOF材料的稳定

性, 包括化学稳定性、热稳定性和机械稳定性, 是研究的主要关注点之一. 通常通过粉末X射线衍射(PXRD)图谱和Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积来表征MOF材料的稳定性[57]. PXRD图谱反映了材料的结晶度, N_2吸脱附等温线获得的BET表面积则表征了材料的孔隙率. 一般来说, 应用环境和MOF结构是影响其稳定性的主要因素. 在工业操作中, MOF材料可能面临水、酸、碱、配位阴离子等环境, 以及高温、高压、真空等催化条件, 这些都对MOF材料的结构稳定性提出了挑战.

影响MOF材料稳定性的结构因素主要包括: 金属节点和有机配体的连接性、配体的刚性和疏水基团等[17,33,58]. 一般而言, 高价金属离子因其较高的连接数, 能够增强MOF材料的稳定性. 这些金属离子与羧酸盐、膦酸盐、酚酸盐配体形成的强配位键, 使得MOF材料在酸性环境下展现出良好的稳定性[39]; 而低价金属离子和唑类配体形成的MOF材料具有更高的碱稳定性[18,59]. 配体的长度及配体上的基团与配体解离的活化能有关, 短而刚性的配体有利于稳定MOF材料的合成[60]; 在配体上引入疏水基团将大大增强MOF材料的水稳定性[61]. 因此, 针对特定的应用环境, 可以通过MOF材料的结构设计、合成后修饰以及构筑复合材料等多种途径, 来提升MOF材料的稳定性[33].

2 先进技术表征MOF材料构效关系

MOF材料因其高比表面积、可调节孔径和多样化的化学功能性而在气体存储、分离、催化等领域具有广泛的应用前景[9,62,63]. MOF材料的结构和性质表征对于理解其功能和优化其性能至关重要. 大科学装置, 如先进光源、先进中子源、核磁共振仪和电子显微镜等(图3), 提供了先进实验技术和方法, 深入探究MOF微观结构、性质及其功能之间的关系, 为实现功能导向MOF材料的合理设计和可控制备提供理论基础, 推动相关学科的交叉融合与发展[64].

2.1 同步辐射X射线技术

同步辐射是电子在高速曲线运动时沿轨道切线方向产生的电磁辐射[69]. 同步辐射光源相对于传统X射线具有高能量、高亮度、高准直、高偏振、窄脉冲等多种优点, 为实现更高分辨率和更详细的材料结构研究提供了有力的工具, 广泛用于探索材料的构效关系. 例如, Yaghi等人[65]利用原位同步辐射X射线单晶衍射确定了水分子在MOF-303孔道中的填充机制, 即水分子先与极性官能团结合, 随后吸引更多的水分子依次形成水簇、簇链, 最后形成水网络. 该研究提出通过修饰MOF孔道化学环境, 可以调节第一个水分子的结合强度, 从而相应调整材料的水吸附行为和性能. Yang等人[70]利用原位同步辐射X射线衍射探究了系列MOF材料对腐蚀性气体的吸附机理, 发现了限域空间诱导的NO_2二聚不受压力和温度的限制. 该研究引导开发了对超低浓度NO_2具有优异捕集性能的MOF材料, MFM-520. 并且, Yang等人[71]利用系列大科学装置技术证实孔道形状和微环境的调控可促进NO_2的二聚从而提升MOF材料的NO_2富集性能. 与此同时, Goodwin等人[72~77]利用同步辐射高压X射线探索了系列MOF材料在压力下的结构相变[72], 指出压力诱导的结构无定形化[73]、等对称压缩[74]、对称性降低[75]、连接性的变化[76], 以及介质孔道内传递[77] 等有可能改变MOF的化学组成或拓扑结构来优化特定的响应. 近年来, 同步辐射X射线吸收谱技术, 包括X射线吸收近边结构(XANES)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS), 被广泛应用于MOF材料中金属中心的局部结构和电子状态的研究, 极大地促进了以MOF材料为载体的异相催化剂的发展[78]; 基于同步辐射X射线全散射技术得到的对分布函数(pair distribution function, PDF) 图谱可以有效地获取短程有序材料的结构信息, 结合结构模型能够有效地反映材料的局部结构, 强化了研究的深度[79].

2.2 中子散射技术

中子散射技术是一种利用低能中子的散射效应在原子、分子尺度上研究物质微观结构和运动规律的实验测量技术[80]. 中子散射技术凭借其强大的穿透力、轻元素的高灵敏度、无损分析和对磁性结构的探测能力, 在材料科学研究中占据重要地位[81]. 特别是在研究复杂体系如MOF时, 中子散射技术能够提供其他技术难以获得的详细结构和动力学信息, 为理解材料的基本性质和开发新型材料提供关键支持[82,83]. 例如, 研究者们利用中子对轻元素的高灵敏度对MOF材料的储氢吸附机制、氨气吸附动力学行为和结构特性进行了系列研究[84]: Long、Yang和Kepert等人[85~87]分别利用中子衍射技术确定了氢气分子在Mn-MOF、HKUST-1和MFM-132中的吸附位点, 并证实MOF材料中配位不饱和金属中心为氢气分子提供主要的作用位点, 其对优化储氢MOF材料的设计和开发具有重要意义; 而Zhou

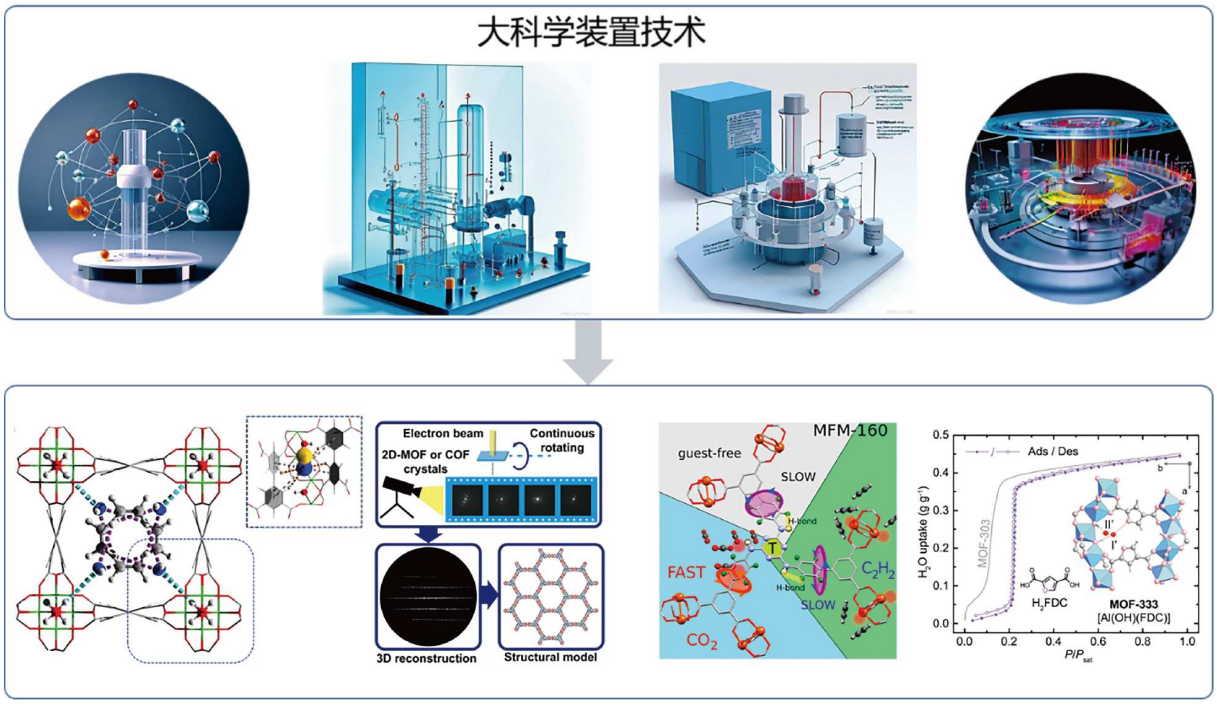

图 3 (网络版彩色)利用大科学装置技术表征MOF微观结构、性质及其功能之间的关系示意图[65~68]

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of the relationship between the microstructure, properties and functions of MOF characterized by large-scale scientific device technology[65–68]

等人[88]通过中子粉末衍射技术确定在多孔镧系MOF材料中，氢气分子与孔壁之间相互作用可有效增强氢气的吸附，并促进高浓度氢气负载下高度对称氢纳米簇的形成, 从而提升稀有金属有机框架的储氢性能. 氨气因其较高的能量密度和可压缩性，使其作为清洁能源受到越来越多的关注. Yang等人[66,89]利用中子衍射技术对氨气在MOF材料中的存储机制进行了系统研究, 不仅确定了氨气在系列MOF材料中的堆叠方式，并进一步地阐释了金属中心对氨气在孔道中堆叠方式的影响. 相比传统的光谱学手段，如红外和拉曼光谱，非弹性中子散射技术具有许多独特优势：如对氢原子高度敏感，能带范围宽(0~4000 cm^{-1})，不受光学选律限制, 所有的振动、转动和分子活化造成的形态变化都可直接观测，利用中子的高穿透性搭建多功能原位测量装置进行原位测试，利用密度泛函理论(DFT)计算可对中子散射谱进行全面解析等，使得其在MOF材料吸附动力学以及异相催化的机制探究中有独特的优势. Yang等人[90]利用原位非弹性中子散射技术细致地研究了C2化合物在MOF材料中的竞争吸附，他们成功地观测到乙烯分子在孔道中的两种吸附态(基态和激发态)及吸附态之间的相互转换能量壁垒，并根据吸附态的区别阐释了MFM-300(Al)的乙烯特异性吸附机制. Lin等人[67,81,91]将非弹性中子散射技术应用到生物质的转化、塑料降解、甲烷重整等多个异相催化的机制研究中, 利用中子的高穿透性和氢敏感度成功观测到多个催化转化中关键中间体的形成，为新型高效催化剂的设计提供了科学理论基础.

2.3 电子显微技术

电子显微技术(electron microscopy, EM)是一种利用电子束成像和分析材料微观结构的技术，具有高分辨率和高放大倍率的特点. 电子显微技术包括透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)等, 能够提供材料的形貌、晶体结构和化学组成等信息. 随着三维电子衍射技术(three-dimensional electron diffraction, 3DED)的高速发展, 该技术能够在纳米级别上解析微小的晶体结构, 特别适用于传统X射线衍射难以解析的纳米晶和微晶材料在纳米晶结构的解析[92]. 例如，二维MOF材料和共价有机框架(covalent-organic framework, COF)材料的结晶过程通常会产生片状形态的晶体. 由于其中一个维度的最短长度在纳米范围内,

这对单晶X射线衍射的结构分析提出了巨大挑战, 进而阻碍了我们对其基础结构-性质关系的理解. 虽然粉末X射线衍射已被用于二维MOF和COF材料的结构解析, 但峰重叠可能会阻碍不同结构模型的区分. 3DED作为一种重要的单晶分析方法, 它利用透射电子显微镜进行数据采集. 与X射线相比, 电子与物质之间的强相互作用使其能够从纳米晶体中提供高信噪比的数据. Zou、Sun和Han作为3DED技术发展的前驱开发者在3DED数据采集方法上进行了多项改进, 特别是在如何减少电子束对样品的损伤方面[68,93,94]. 他们开发了连续倾斜采集方法, 使得在倾斜目标纳米晶体的同时可以连续采集3DED数据. 这显著减少了施加在样品上的电子剂量, 从而保护了样品的结构完整性. Huang等人[92]利用3DED技术对多个复杂体系的结构进行了解析, 包括二维导电MOF (Cu-HAB)、二维COF (Py-1P)和多晶体系中ZIF-EC1的提取.

2.4 其他大科学装置

固体核磁共振(solid-state nuclear magnetic resonance, ssNMR)是一种强大的分析技术, 通过探测原子核在外部磁场中的响应, 提供材料的原子级别结构和动力学信息. ssNMR特别适用于研究无序或部分有序的固体材料, 其在化学位移、偶极耦合和四极耦合等方面的信息, 可揭示材料的局部结构和分子动力学特性. ssNMR在MOF材料研究中的应用始于21世纪初期, 通过ssNMR研究人员能够详细探讨MOF材料中有机配体和金属节点的局部环境、相互作用以及分子运动行为[90,95].

同步辐射红外光谱(Synchrotron Infrared Spectroscopy, SIRS)具有光源的亮度和强度远高于传统的红外光源, 波长覆盖范围广(远红外到近红外), 能够进行时间分辨光谱测量等特点, 使得SIRS能够在极小的样品区域内进行高灵敏度、灵活的光谱和快速动态过程的测量研究, 并适用于微小样品和薄膜的分析. 特别适用于MOF材料及MOF衍生膜等主客体相互作用的动态过程分析[96,97].

尽管大科学装置建设维护成本高, 操作与数据分析需专业知识技能, 但其在多学科领域发挥着显著作用. 随着科技的不断进步, 我们推测大科学装置未来将向多功能集成、智能化、环保和跨学科合作的方向迈进, 推动科学技术的不断进步和创新.

同时, 新材料与技术应用也将不断推动大科学装置的创新优化. 根据当前材料科学的需求, 我们预测未来大科学装置或集多种分析技术于一体, 例如将X射线衍射和吸收光谱结合进行原位动态过程观测分析, 同条件将获更多数据以深入理解材料结构和性质, 并为新材料的设计及其在吸附、分离、催化等方面的应用提供指导. 并且, 随着实验数据量的急剧增加, 我们预测大科学装置将越来越依赖大数据分析和人工智能(AI)技术. 未来, 通过发展机器学习和深度学习算法, 可以从海量数据中提取有价值的信息, 优化实验设计和数据处理流程, 提高研究效率.

3 MOF材料在吸附与分离领域中的应用

随着全球对清洁能源和环保需求的增长, 开发高效的气体储存、捕获和分离技术变得尤为重要. 与传统多孔材料(如多孔碳、沸石)相比, MOF材料具有结构可调、超高比表面积和孔隙度等优点. 这些特性使MOF材料在气体存储和分离领域具有显著优势. 本章节综述了MOF材料在关键能源气体(如H_2、CH_4、C_2H_2、NH_3)的储存、温室气体及有毒气体(包括CO_2、CS_2、NO_x、CO)的捕获, 以及工业化学品(如乙烯和丙烯)等高效吸附与分离等方面的最新研究进展.

3.1 能源气体的储存

H_2因其高能量密度、燃烧时无温室气体排放, 被视为理想能源载体. 美国能源部(DOE)对H_2储存系统设定了明确目标: 至2020年, H_2的重量容量达5.5 wt%, 体积容量达40 g/L, 期望未来提升至7.5 wt%和70 g/L. MOF材料的比表面积和孔道的尺寸与形状对H_2吸附有着显著影响. 最早报道MOF材料用于储氢研究的是Yaghi等人[98], 研究表明MOF-5能在78 K和1.0 bar下吸附4.5 wt%的H_2. 虽然MOF-5的储氢性能并不优越, 但该研究开辟了将MOF材料用于H_2存储的新思路. Chen等人[99]发现具有笼型孔的MOF可为H_2提供更紧密的堆积环境, 其中笼型Zr-MOF—NPF-200在77 K和5 bar下H_2体积容量高达37.2 g/L, 并兼具高重量容量(11.7 wt%)(图4(a)).

CH_4是重要的燃料气体. MOF在CH_4储存方面取得了显著进展. 大量研究表明合适的孔尺寸和有利的结合位点是提升MOF材料对甲烷存储性能的关键. 但在高压存储情况下, 孔容是决定存储容量的最终因素. Yan等人[100]发现得益于其独特的孔隙结构和优化的孔径(图4(b)), MFM-115实现了室温和5~80 bar的条件下, CH_4吸附量高达208 cm^3/cm^3(STP). 经典的MOF材料

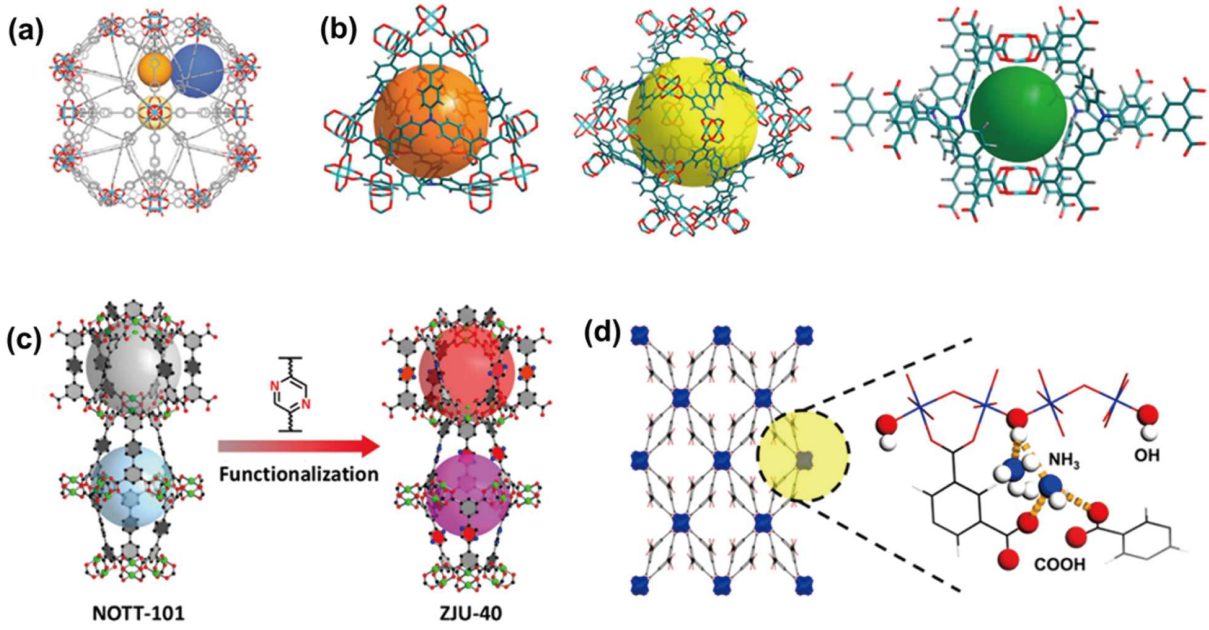

图 4 (网络版彩色)应用于能源气体存储的MOF材料. (a) NPF-200 的三个主要笼子[99]; (b) MFM-115框架中不同笼结构[100]; (c) MFM-101和MFM-190(R)的结构示意图[106]; (d) NH_3在MFM-300(Sc)中的吸附作用位点[66]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of MOFs for energy gas storage. (a) Three major cages of NPF-200[99]; (b) the different cage structures in MFM-115 frameworks[100]; (c) structure of MFM-101 and MFM-190(R)[106]; (d) binding sites between NH_3 and MFM-300(Sc)[66]

HKUST-1[101]则因其高比表面积和丰富微孔结构, 在室温和65 bar下, CH_4的吸附量达267 cm^3/cm^3(STP), 满足存储标准.

C_2H_2是石化工业关键原料, 同时具高热值可作清洁能源, 但其高爆炸性为安全储存和运输带来了巨大挑战. 工业上常采取溶剂辅助的方式进行罐装储存, 使其在使用过程中纯度受限. Yang等人[102~105]发现, 吡啶、甲基、硝基等有机官能团的引入可为C_2H_2提供氢键位点进而提升其存储容量. 例如, 经吡啶和硝基修饰后的MFM-190(NO_2)展现了较高的C_2H_2吸附量(320 cm^3/g, 298 K和1 bar)(图4(c))[106].

NH_3作为氢能源载体应用前景广阔, 但其高毒性和腐蚀性限制了存储与使用. Hong等人[107]研究表明具有暴露金属位点的MOF材料有利于NH_3存储. 例如, Mg_2(dobpdc)在298 K和1 bar时的NH_3吸附量可达到23.9 mmol/g, 是目前已知多孔吸附剂中的最高吸附量. 然而, 由于NH_3与金属中心的强相互作用, NH_3吸附量随着测试次数增加会略有下降. Yang等人[66,89,108,109]研究了一系列富含羟基(-OH)的稳健MOF材料: MFM-300(Al)、MFM-300(V)、MFM-300(Fe)、MFM-300(Cr)、MFM-300(Sc)和MFM-300(Ti). 研究发现, MFM-300(Sc)因其较高的比较面积、丰富的-OH官能团以及良好的化学稳定性, 展现了优异的NH_3存储性能(13.5 mmol/g, 298 K和1 bar)和良好的循环稳定性(高达90次), 是目前在存储性能和循环稳定性方面表现最为优异的材料之一(图4(d)).

3.2 温室气体及有毒气体的捕集

CO_2是主要的温室气体之一, 其捕获与封存对于减缓温室效应至关重要. Huang等人[110]通过调控孔形状开发出与CO_2形状高度互补的锌基MOF (MAF-stu-1), 可捕获单个CO_2分子, 实现了CO_2的高效存储(3.54 mmol/g; 298 K和1 bar)(图5(a)). Lin等人[111]成功合成出易放大生产的锌基MOF材料CALF-20, 其三维孔结构与CO_2的动力学直径较匹配, 不仅对CO_2吸附量高(4.07 mmol/g; 293 K和1.2 bar), 而且对CO_2具有特异选择性, 可在实际烟道气中进行碳捕获.

CO既是重要的化工原料也是剧毒气体, 其捕集对工业和环境安全具有重要意义. Zhang等人[112]通过准开放金属位点(qOMS)的构筑, 开发了一系列CO特异性识别的柔性MOF材料, 并通过对配体侧基的精准调控实现了多种混合气氛围中CO的选择性捕集. 其中,

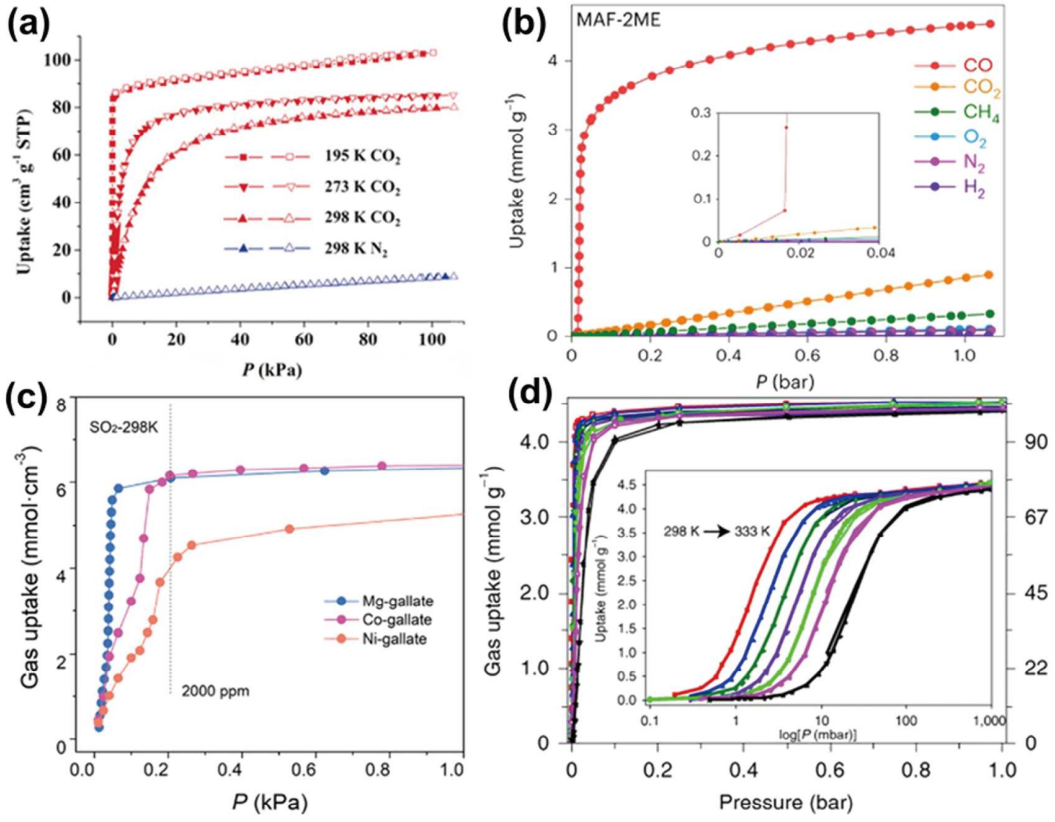

图 5 (网络版彩色)用于温室气体及有毒气体的捕集的MOF材料性能. (a) MAF-stu-1对CO_2在不同温度下(273~373 K)的吸附等温线[110]; (b) MAF-2ME对CO及其他(CO_2、CH_4、O_2、N_2、H_2)在298 K下的吸附等温线[112]; (c) Mo-gallate、Co-gallate和Ni-gallate对SO_2在298 K下的吸附等温线[113]; (d) MFM-520对NO_2在不同温度下(298~333 K)的吸附等温线[71]

Figure 5 (Color online) The greenhouse gas and toxic gas capture performance of MOFs. (a) Isotherms of MAF-stu-1 for CO_2 at different temperatures (273–373 K)[110]; (b) isotherms of MAF-2ME for CO and other gases (CO_2, CH_4, O_2, N_2, H_2) at 298 K[112]; (c) isotherms of Mo-gallate, Co-gallate and Ni-gallate for SO_2 at 298 K[113]; (d) isotherm of MFM-520 for NO_2 at different temperatures (298–333 K)[71]

MAF-2ME同时实现了低浓度CO的高效捕集和高浓度CO的有效存储(3.5和4.5 mmol/g, 0.01和1 bar, 298 K) (图5(b)).

SO_2和NO_2是大气污染物的主要组成成分, 对人类健康和生态环境构成了严重威胁. 研究表明合适的孔道及丰富的孔道环境有利于SO_2和NO_2低压捕获. 例如, Bao和Chen等人[113]系统研究了一系列基于没食子酸的MOF(M-gallate, M = Mg, Ni, Co), 其中, Co-gallate实现了对超低浓度SO_2的高效捕集(6.13 mmol/cm^3, 0.002 bar和298 K)(图5(c)), 这归因于其丰富的氢键供体、适宜的孔道尺寸. Yang和Schröder等人[71]通过修饰配体开发了锌基MOF: MFM-520. 该材料因其与NO_2二聚体高度相似的孔大小和形状, 实现了室温下对超低浓度NO_2的高效、可逆吸附NO_2(4.2 mmol/g, 0.01 bar; 1.3 mmol/g, 0.001 bar)(图5(d)). 并且, 该材料能将捕集的NO_2高效地转化为工业原料——硝酸, 实现了污染物的资源化再利用.

3.3 工业化学品的分离

3.3.1 低碳烃化合物分离

低碳烯烃(如乙烯C_2H_4、丙烯C_3H_6)是石化工业的核心化学品, 主要源自石油、天然气及煤炭加工, 但常与同碳烷烃杂质共存. 其提纯能耗高, 约占全球能源消耗的15%[114]. 烷烃吸附剂因能选择性吸附烷烃、一步绿色分离烯烃而备受瞩目. Li等人[115]研发的$Fe_2(O_2)$(dobdc)烷烃吸附剂, 凭借铁过氧化物位点优先吸附C_2H_6, 首次实现了C_2H_4的一步高效纯化. Li等人[116]通过调控MOF拓扑结构, 构筑了C_3H_8选择性吸附剂HIAM-402, 该材料可从C_3H_8/C_3H_6和$C_3H_8/C_3H_6/C_3H_4$等多种混合气体中一步产出高纯度C_3H_6 (图6(a), (b)).

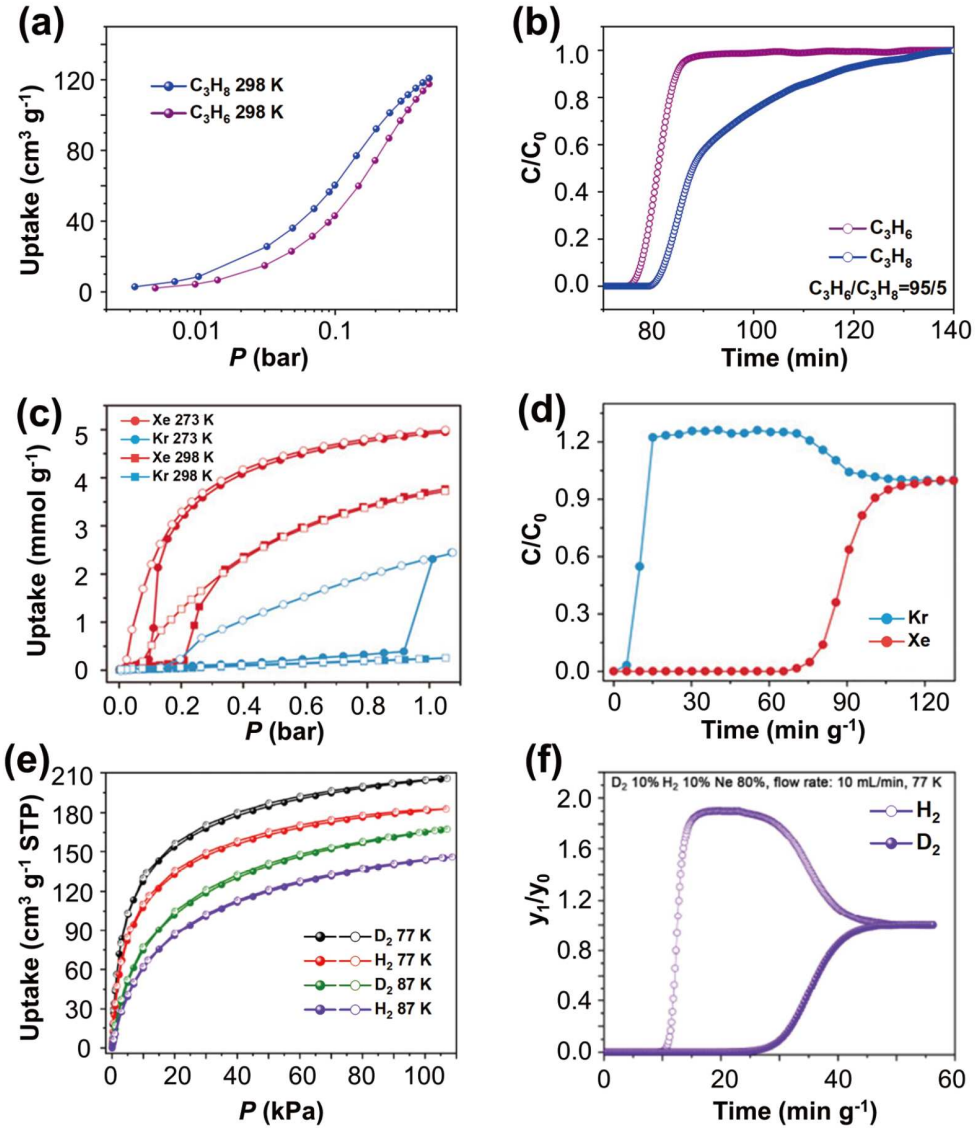

图 6 (网络版彩色)应用于工业化学品的分离的MOF材料性能. (a) C_3H_6和C_3H_8在HIAM-402上吸附等温线(298 K); (b) C_3H_6/C_3H_8 (v/v, 95/5)混合物在HIAM-402中的穿透曲线[116]; (c) Xe和Kr在ZU-62上的等温吸附线(273和298 K); (d) Xe/Kr (v/v, 20/80)混合物在ZU-62中穿透曲线(273 K和1 bar)[117]; (e) H_2和D_2在FJI-Y11上吸附等温线(77和87 K); (f) H_2/D_2/Ne (v/v, 10/80/80)混合物在FJI-Y11中穿透曲线[118]

Figure 6 (Color online) Properties of MOFs for separation of industrial chemicals. (a) Isotherms of HIAM-402 for C_3H_6 and C_3H_8 (298 K); (b) breakthrough curves of C_3H_6/C_3H_8 (v/v, 95/5) on HIAM-402[116]; (c) isotherms of ZU-62 for Xe and Kr (273 and 298 K); (d) breakthrough curves of Xe/Kr (v/v, 20/80) at 273 K and 1 bar)[117]; (e) isotherms of FJI-Y11 for H_2 and D_2 at 77 and 87 K; (f) breakthrough curves of H_2/D_2/Ne (v/v, 10/80/80) on FJI-Y11[118]

3.3.2 稀有气体分离

氙气(Xe)与氪气(Kr)是国民经济中重要的稀有气体, 在照明显示、电子芯片等行业有着广泛应用. Xe和Kr主要来源于大型空气分离的副产物, 其含有20% Xe和80% Kr (动力学直径, Xe: 4.10 Å; Kr: 3.69 Å). Yang和Xing等人[117]利用"反向筛分"策略, 构建了双功能吸附剂ZU-62. 该材料通过对高含量小尺寸Kr的排阻, 转向吸附低含量大尺寸的Xe的方式, 实现了超高Xe/Kr分离选择性(43.29)和超高Xe吸附容量(4.95 mmol/g, 273 K和1 bar) (图6(c), (d)).

3.3.3 同位素分离

氢同位素(如D_2和H_2)在科学研究、能源和医疗等领域有着广泛用途. D_2和H_2性质相似, 分离极具挑战. Yuan和He等人[118]构建了具有罕见CHA拓扑的微孔

FJI-Y11. 其强吸附位点与合适的微孔孔径(3.8 Å)使得FJI-Y11在77 K下对H_2和D_2的吸附量分别高达183和205 cm^3/g, 并实现了10/10/80 vol.%(H_2/D_2/Ne)混合气下H_2/D_2的高效分离(图6(e), (f)).

3.4 其他

3.4.1 水吸附

全球范围内2/3的人口存在水资源短缺的问题. 空气中的水蒸气和液滴约占全球湖泊等淡水资源的10%, 其有效利用将会解决水资源紧缺问题. Yaghi与Wang等人[119]设计了介孔MOF-801, 该材料在潮湿空气(湿度为20%)中, 可实现在没有外界能量供应时, 实现高效捕集水(每天2.8 L/kg的吸附量).

3.4.2 二甲苯分离

对二甲苯是合成聚酯(涤纶)的主要原料. 全球的产能高达5500万吨, 年均增长速度达15%. 其市场规模仅次于乙烯和丙烯. 二甲苯异构体的分离和纯化是一个工业上重要但具有挑战性的过程. Cui和Xing等人[120]开发了具有客体响应性的阴离子柱撑框架材料ZU-61, 该材料框架中$NbOF_5^{2-}$阴离子位点具有转动柔性, 可以根据不同二甲苯异构体客体分子进行不同程度的旋转, 进而识别异构体之间的微小差异.

3.4.3 苯/环己烷分离

苯是重要的工业原料, 同时也是一级致癌物. Yang和Schröder等人[121]以MIL-125作为研究对象, 在MOF结构缺陷位点修饰单原子金属位点, 成功实现了对痕量苯的高效捕获. 在298 K和1.2 mbar条件下, MIL-125-Zn的苯吸附量达到7.63 mmol/g, 在0.12 mbar, MIL-125-Zn仍保持5.33 mmol/g的优异吸附量.

MOF材料作为一种新型多孔材料, 在气体吸附与分离领域展现出巨大的潜力. 通过调控MOF的结构和引入功能化基团, 可以实现对不同气体的高效储存、捕获和分离. 未来, 随着MOF材料合成技术的不断发展和完善, MOF材料在吸附与分离领域的应用前景将更加广阔.

4 MOF材料在荧光传感领域中的应用

荧光传感是指待测物与荧光探针产生相互作用时, 探针的发光特性(强度、峰位、寿命、半高宽等)会发生改变, 从而实现待测物的定性和定量识别. 荧光传感技术因其响应速度快、灵敏度高、选择性好、空间分辨率高、非接触、无损伤、设备操作简单等优点, 受到了研究人员的广泛关注, 并在生物、医学等领域展现出广阔的应用前景. 目前, 发光MOF材料已在荧光传感、发光显示、光催化和生物医学成像等领域得到了广泛研究. 发光MOF材料在荧光传感领域有许多独特的优势: 由于MOF材料的发光特性对于框架结构、离子配位环境、孔道的表面特性以及MOF材料与客体分子的相互作用, 如氢键、范德华力、π-π相互作用等十分敏感, 从而为MOF材料在荧光传感领域的应用提供了多种可能; MOF材料的多孔特性使分析物的吸附实现了预富集过程, 增强了主-客体相互作用, 提高了传感器的灵敏度; MOF材料的不同尺寸孔道结构可以有效筛选不同大小的分子, 从而实现对分析物的高效选择或特异性检测. 过去十几年中, 该领域取得了令人瞩目的研究成果, 发光MOF已被广泛用于检测阴离子和阳离子、pH、温度、金属离子、污染物、氨基酸和其他小分子的检测[122].

4.1 温度传感

温度是工农业生产和科学研究领域的基本物理参数之一, 随着科学技术的发展, 对极端条件和特殊环境下的温度传感正受到越来越多的关注, 例如: 低温温度的测量, 生物组织内部温度的测量等. 在强磁场、强辐射下的低温测量, 传统的温度传感器如热电偶和热电阻均无法使用. 生物体内的许多生物过程都会受到温度的强烈影响, 实现生物组织内部温度的实时监测和成像在生物医学诊断和治疗中具有重要意义. 荧光温度传感器是一类新型的温度探针, 具有测温准确、分辨率高、动态响应好、抗电磁干扰等优点, 并可实现非接触式探测, 对被测对象无干扰[124]. 荧光温度传感通常利用材料的发光特性(如强度、寿命、波长等)对温度的依赖实现对温度的探测, 基于发光强度的荧光温度传感是目前常用的方法之一. 基于单一荧光强度的探测往往容易受到诸多外界干扰, 从而导致探测精度的下降. 双发射MOF材料具有自校准的优势, 能够有效消除外部干扰, 提高探测精度. Chen和Qian等人[125]已经展示了第一个基于混合Eu^{3+}/Tb^{3+}比例的发光MOF温度计. 为了引入具有更高三重态能量的新型功能有机配体, Qian等人[126]制备了$Tb_{0.9}Eu_{0.1}$PIA (H_2PIA=5-(4-吡啶基)间苯二甲酸), 相对灵敏度为3.27% K^{-1}. 近十年来, Qian和Cadiau等人在稀土MOF荧光温度探测方面作出了杰出贡献, 主要包括构建混合稀土MOF温度计[125,127]、有效利用MOF的孔道结构

来构建主客体型MOF温度计[128]. 最近, Qian和Cui等人[123]通过原位策略将两种发光染料(蓝色发光的4-甲基伞形酮(4-Mu)和绿色发光的荧光素(Flu))同时掺入ZIF-8的孔中, 构建了双发射ZIF-8⊃4-Mu+Flu复合材料(图7). 该材料实现了具有高空间分辨率的多模温度传感(发光强度比和最大发射波长). 最近, MOF薄膜温度计受到广泛关注. 为了克服MOF材料稳定性差的局限性, Chen等人[129]通过光诱导共聚使用2,5-双(烯丙氧基)制备了柔性混合稀土MOF $Eu_{0.0025}Tb_{0.9975}$-BABDC-PBMA聚合物杂化薄膜. 该薄膜表现出良好的结构完整性和对温度的优异线性发光响应性能.

4.2 气体传感

发光MOF材料能够实现准确检测环境中的SO_2、O_2、H_2、H_2S、NH_3、挥发性气体(VOCs)及放射性气体等[130], 这对环境监测具有重要意义, 具有高孔隙率和大比表面积的MOF材料在该领域近年来同样取得不少进展. Zang等人[131,132]报道了一种新型的基于银-硫原子团簇的MOF (Ag_{12}bpy和Ag_{12}bpy-NH_2)用于超高灵敏度检测O_2. Angelo Monguzzi等人[133]结合闪烁共轭配体二羧基-9,10-二苯基蒽的铪基MOF材料(Hf-DPA), 开创性地实现了MOF闪烁体用于吸附和检测气体放射性核素(^{85}Kr、^{222}Rn和^{3}H). 2022年, Hong团队[134]实现了基于聚集诱导发光类生色团(AIEgen)的MOF, FJI-H31 $[Ln(TPDB)\cdot 2DMF\cdot 2H_2O]\cdot NO_3$ (Ln=Gd^{3+}, Eu^{3+})作为CO_2、Ar、N_2等气体的发光压力传感器. 在常压环境下(101.3 kPa), FJI-H31显示出明亮的发光; 然而, 在真空条件中, FJI-H31没有明显发光, 并且在气体压力恢复后可以恢复到初始状态. 2023年, Chen等人[135]报道了一种新的柔性MOF材料, 即$[Sr_2(BINDI)(DMF)(H_2O)]\cdot G$ (WYU-61, H_4BINDI=N,N′-双(5-间苯二甲酸)-萘二酰亚胺, G=0.8DMF), WYU-61晶体具有单晶到单晶的转变过程(SCSC). 有趣的是, 开孔阶段对微量苯蒸气和其他芳烃蒸气显示出显著的荧光增强效应. 然而, 当前的研究大多数均利用粉末样品进行荧光传感, 这严重限制了发光MOF框架的实际应用. 2014年, Qian等人[136]首次通过尝试使用后修饰法制备两例稀土金属–有机框架MIL–100(In) Tb^{3+}薄膜和CPM–5 Tb^{3+}薄膜并将其应用于氧气的荧光检测, 该传感器对氧气具有优异的选择性和灵敏度. 这一结果表明, MOF薄膜具有便携、可承受气体吹扫、与气体接触面积大等不可替代的优点, 发光MOF薄膜在荧光传感领域具有巨大的潜在应用前景.

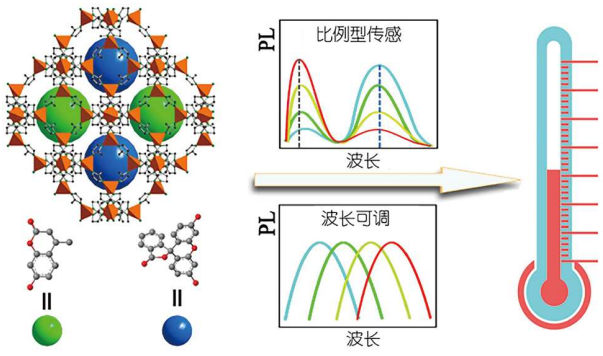

图 7 (网络版彩色)染料封装的纳米金属有机框架材料, 用于具有高空间分辨率的多模温度传感[123]

Figure 7 (Color online) Dyes encapsulated nanoscale metal-organic frameworks for multimode temperature sensing with high spatial resolution[123]

4.3 手性分子传感

不同的手性对映异构体药物具有不同的分子镜像形式, 通常对人体有不同效果, 特别是在治疗效果和毒副作用方面可表现出显著差异. 由于对映异构体的高度相似性, 实时快速区分它们仍然是一个巨大的挑战. 由于MOF材料容易引入功能化位点, 特别是特异性或者手性位点的引入将极大提高针对手性分子的探测精确度, 因而发光MOF传感器在手性化合物的探测方面具有重要的应用前景. 师唯等人对MOF进行功能化, 分别将手性中心和发光中心引入到MOF材料中, 制备得到的系列MOF材料对手性化合物表现出比率传感性能. 比如, 他们通过简单的离子交换法将具有5个手性中心的光学纯化合物N-苄基奎宁氯和Tb^{3+}分别引入到离子型Zn-MOF框架的孔道中, 制备得到了Zn-MOF-C-Tb[137]. 具有双发光中心的Zn-MOF-C-Tb由于配体和Tb^{3+}对对映异构体分子的猝灭效率不同, 可以通过两个发光中心猝灭效率的比值来检测辛可宁和辛可尼定差向异构体和氨基醇对映异构体. 2024年, 该课题组[138]继续开发了一种基于MOF材料的对映选择性传感材料PCN-700-C, 该材料通过将手性分子D-樟脑酸插入到PCN-700的结构中获得. PCN-700-C在多种手性药物的发光传感中表现出好的稳定性和对映选择性.

4.4 生物标志物传感

实现对肿瘤标志物的检测是疾病诊断与治疗领域的重要研究课题之一, 但其浓度在正常和病理状态之

间通常波动很小, 从而对癌症阴阳性的精准诊断构成重大挑战. 2019年, Li等人[139]通过组装腺嘌呤作为识别元件, 设计了一种多机制驱动的光学生物传感器(Eu-ade-MOF), 用于在复杂的人工和真实人类尿液环境中快速定性(30 s和4 min)和定量(ppb级)荧光检测DNA损伤标志物8-氧代-2′-脱氧鸟苷(8-oxo-dG). 2024年, 该课题组继续[140]设计并合成了一种新型的氧化还原/光活性稀土MOF荧光探针(Tb-CeMOF-X), 可实现对一种前列腺癌的标志物酸性磷酸酶(ACP)的"突跃"式响应探测. 这些研究为设计基于主-客体相互作用的高精准荧光探针用于癌症早期诊断提供了新方法和新思路.

4.5 有机胺与生物胺传感

发光MOF传感器被广泛应用在包括有机胺和生物胺等的传感, 如氨基酸等. 最近, Ma等人[141]报道了稀土MOF Tb-MOF (MMCF-4)用于选择性检测有机胺. 单晶解析结果表明, 荧光的显著增强可以归因于甲胺分子与MMCF-4之间的氢键相互作用而导致的柔性配体的刚性化, 从而调节"天线效应"对于稀土金属离子的敏化效率, 并最终实现显著的荧光增强(图8). 虽然已有不少关于有机胺与生物胺荧光传感的文献报道, 但是由于粉末材料存在分散不均匀、稳定性差, 以及难以制备成传感器件等问题, 而开发薄膜荧光传感则是近年来具有代表性的代替方案之一. 最近, Chen等人[142]将5-异硫氰酸荧光素(5-FITC)分子与稀土MOF[Eu-(atpt)$_{1.5}$(phen)(H$_2$O)]$_n$共价偶联制备了具有双发射的Eu-MOF-FITC复合材料. EuMOF-FITC在5~50 mg L^{-1}范围表现出对生物胺的荧光增强型比例探测性能. 此外, 这种MOF探针及其薄膜材料还显示了其他类似生物胺的荧光增强型和比率型探测.

虽然MOF材料在荧光传感领域已取得系列重要研究进展, 但离实际应用还有很大的距离, 亟需研究人员的共同努力. 在MOF材料的荧光传感机理方面仍然需要进行深入的研究和探索. 目前MOF材料的荧光传感主要是基于荧光强度的变化而开展的, 缺乏对荧光寿命、量子效率和偏振特性的系统研究, 荧光传感效果容易受到外界环境和测试条件的干扰. 因此, 发展基于荧光寿命、强度比、发光峰位以及偏振态比等参数的荧光传感应该是今后值得开展的研究方向之一, 从而有望使得MOF材料在高灵敏度和高精确度的荧光探测方面取得更大的突破. 虽然近年来自校准型的荧光传感材料得到了极大发展, 但是其实际应用受到材料稳定性差、粉体材料应用受限等缺点的巨大限制, 基于MOF的薄膜复合材料制备而成的传感器的开发越来越受到科研工作者的关注. MOF的薄膜复合材料的优势主要包括制备简单、可携带、稳定性好、与待测分析物的接触面积大等, 相信MOF材料的薄膜复合材料是未来的重要研究方向之一.

5 MOF材料在质子传导领域中的应用

MOF材料凭借其卓越的高孔隙率、巨大的比表面积、可调控的结构、优异的化学稳定性以及多样的质子传导路径, 为质子导电应用提供了独特的主-客体相互作用平台, 因而被广泛视为下一代质子导电材料的有力竞争者[4,143~145]. MOF材料不仅拥有丰富的质子传输通道, 且其主-客体相互作用(如配体与质子载体分子或离子的作用)能够有效提升质子的迁移率. 此外, MOF在高湿度环境下表现出卓越的水稳定性, 并具备高质子电导率和低成本的合成方法, 这些优势为其在燃料电池、传感器和质子电器件等领域的应用提供了广阔的前景. 在本节中, 我们将探讨质子导电MOF材料的导电机制、设计策略、表征手段及其应用潜力.

5.1 MOF材料质子导电机制

在MOF材料中, 质子导电主要通过两种机制实现(图9(a)): 跳跃机制(grotthus mechanism)[146]和载体机制(vehicle mechanism)[147].

跳跃机制描述了质子如何通过氢键网络在水分子间进行传递. 质子与水分子结合, 形成水合离子H_3O^+, 这些水合离子通过与邻近分子或基团建立连续的氢键网络, 从而使质子能够从一个水合离子跳跃到另一个邻近的水分子, 构建出一条完整的质子传导路径. 在这个过程中, 由于只有质子本身在移动, 所需的活化能(E_a)相对较低(E_a < 0.4 eV). 载体机制涉及水合离子在亲水通道中的扩散运动, 同时未被质子化的水分子在浓度梯度的驱动下向相反方向移动, 从而实现质子的净传输. 在这种机制下, 质子传导依赖于水分子的整体迁移, 而非单个质子的跳跃式移动, 因此所需的活化能相对较高(E_a > 0.4 eV). 值得注意的是, 质子传导过程通常同时涉及这两种传导机制, 它们在不同材料和环境条件下的相对比例不同[153].

5.2 MOF材料质子导电设计策略

MOF材料通过精确的合成策略和后合成修饰能显

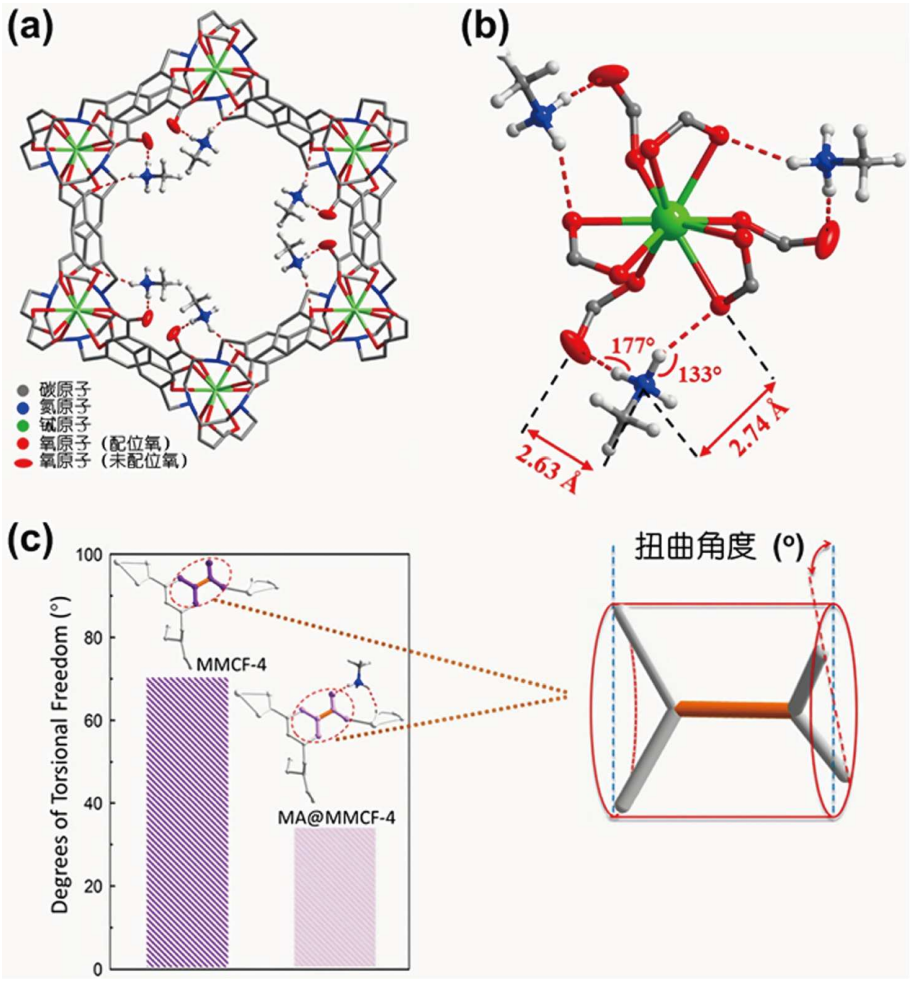

图 8 (网络版彩色)MMCF-4用于选择性检测有机胺[141]. (a) MA@MMCF-4吸附物中单个孔的透视图, 沿*c*轴, 显示在MMCF-4中保持的甲基胺客体分子; (b) MA@MMCF-4中主客体相互作用的细节图; (c) MMCF-4和MA@MMCF-4中配体的扭曲角度

Figure 8 (Color online) Selective detection of organic amines used by MMCF-4[141]. (a) Perspective view of a single pore in MA@MMCF-4 adsorbate, along the *c* axis, showing methyl amine guest molecules held in MMCF-4; (b) details of host-guest interactions in MA@MMCF-4; (c) degrees of torsional freedom for L in MMCF-4 and MA@MMCF-4

著提升质子导电性能(图9(b)). 反离子注入技术是其中一种有效的手段, 通过引入带电粒子在MOF材料中形成带电网络结构, 增加质子跳跃位点, 并通过构建连续的氢键网络, 增强水分子或其他质子供体/受体与反离子之间的相互作用, 从而提升质子迁移效率. 例如, 水合氢离子、铵离子或阴离子与客体水分子或框架主体通过氢键的作用, 有效促进质子导电路径的形成[154~156]. 此外, 引入功能性客体分子如酸分子、质子性有机分子、离子液体、多氧金属酸盐和金属-有机多面体分子, 能充分利用MOF材料的高孔隙率特性. 这些分子不仅增加质子载体的浓度, 构建连续的氢键网络, 还增强MOF材料结构的稳定性, 并有效利用其缺陷位点, 从而提高质子迁移率[143~147,153~161]. 金属中心和配体功能化也是提升质子导电性的重要途径. 通过将具有未配位位点的金属中心与水分子或质子供体/受体形成配位键, 促进质子的跳跃传导. 此外, 配体中的酸性或碱性官能团, 如-SO_3H、-COOH和-NH_2, 以及离子液体分子, 可以作为质子跳跃的活跃位点, 进一步提升质子传导效率[162~164]. 这些方法的综合作用, 将有效优化MOF材料的质子导电性能.

5.3 MOF质子导电表征方法

电导率测量是评估质子导电材料性能的关键方法, 其中电化学阻抗谱(EIS)[165]是一种常用的技术, 通过施加微小交流电压或电流并监测其电化学响应, 可以揭示电荷转移和离子扩散等电化学过程. EIS技术监测频

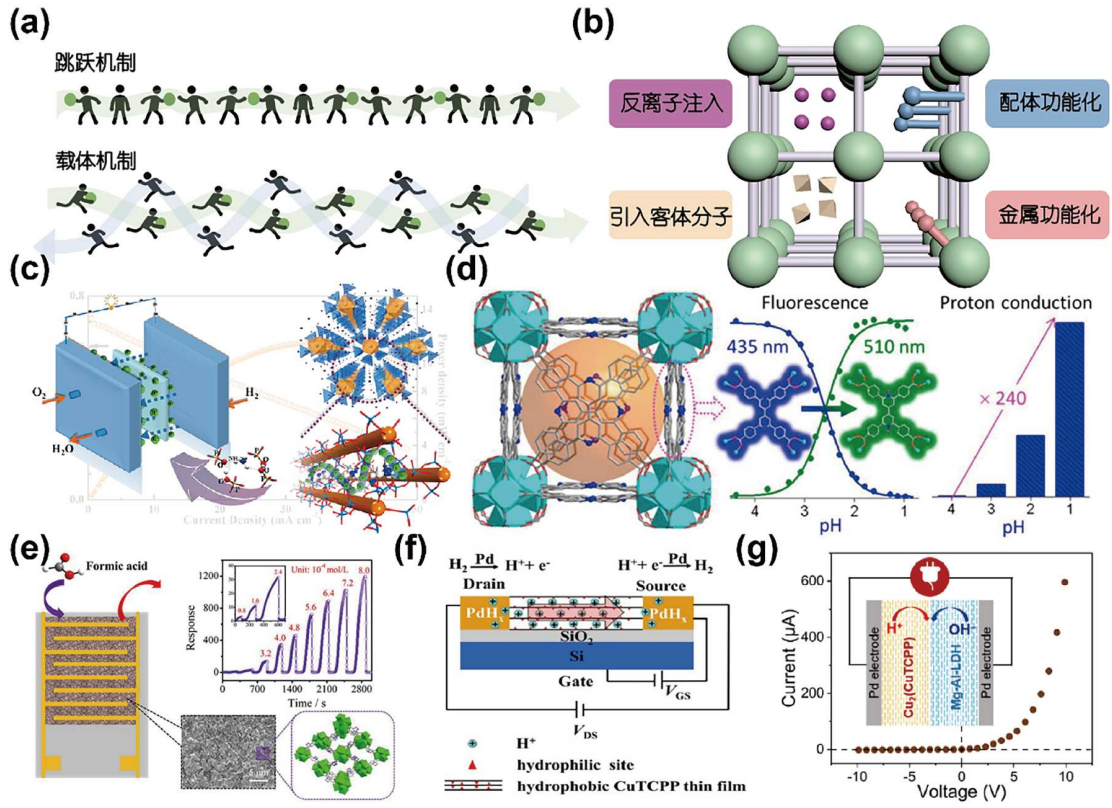

图 9 (网络版彩色)MOF质子导体及其应用. (a) 质子导电跳跃机制和载体机制示意图; (b) 质子导电MOF材料的设计策略; (c) 一维MOF $(NH_4)_3[Zr(H_{2/3}PO_4)_3]$在燃料电池中的应用[148]; (d) Zr-TCPBP MOF荧光转变pH传感器[149]; (e) MOF-805薄膜甲酸蒸汽传感器[150]; (f) Cu-TCPP薄膜制备的质子晶体场效应管[151]; (g) Cu_2(CuTCPP)/Mg-Al-LDH(NO_3)异质结薄膜质子整流器[152]

Figure 9 (Color online) MOF proton conductors and their applications. (a) Schematic diagram of the proton hopping mechanism and carrier mechanism; (b) proton conductive MOF design strategy; (c) utilization of one-dimensional MOF $(NH_4)_3[Zr(H_2/_3PO_4)_3]$ for fuel cells application[148]; (d) Zr-TCPBP MOF fluorescence-based pH sensor[149]; (e) MOF-805 film formic acid vapor sensor[150]; (f) Cu-TCPP thin film-based proton crystal field-effect transistor[151]; (g) Cu_2(CuTCPP)/Mg-Al-LDH(NO_3) heterojunction thin film proton rectifier[152]

率范围广，从MHz到Hz，能够实时监测质子在MOF中的迁移行为，以及分析电导率如何随温度和湿度的变化. 其优势在于不会对样品造成损伤，且测量精度高，是获取材料电阻信息的理想工具. 除了EIS，固态核磁共振(ssNMR)技术[166]也对深入理解质子导电机制至关重要，它能够在原子层面揭示MOF材料中质子的传导过程，特别是水分子或其他质子供体/受体与反离子之间的相互作用. ssNMR可以在不同温度和压力下捕捉质子的动态行为, 提供质子迁移的详细信息. 尽管面临分辨率和数据分析的挑战，ssNMR依然是研究质子传导的核心工具. 准弹性中子散射(QENS)[167]则通过精确测量中子散射强度的变化，能够直观观察质子在MOF孔道中的跳跃行为及其与水分子或质子供体/受体的关键相互作用. 虽然QENS对氢元素敏感度高，但由于设备限制和高成本, 应用上受到一定制约.

5.4 MOF材料质子传导的应用

MOF材料因其优异的质子电导率，多样化功能和形貌可调节已在燃料电池的质子交换膜(PEM)[148]、液流电池[168,169]、质子传感器[149,150]、质子场效应晶体管(FETs)及质子整流器[151,152]等领域开展了应用研究.

5.4.1 燃料电池

在质子交换膜燃料电池的结构中，质子交换膜(PEM)担当着核心部件的角色. 然而, 目前市场上广泛使用的Nafion膜存在若干局限性, 包括对水分的高依赖性、在高温条件下的不稳定性、较差的阻隔性能以及相对较高的成本. 这些限制激发了科研人员寻找更优的替代材料的热情. MOF材料因其优异的结构可调性

和出色的质子传导性能，有望克服Nafion的这些缺陷，并展现出成为PEM膜材料的巨大潜力.

Wang等人[148]成功构筑了一种名为$(NH_4)_3[Zr(H_{2/3}PO_4)_3]$的MOF材料. 他们通过在孔道中引入磷酸基团和$NH_4^+$反离子, 作为质子给体或受体, 显著提升了材料的质子导电性(图9(c)). 在180°C的无水环境下, 该材料展现出1.45×10^{-3} S/cm质子电导率. 当这种复合质子交换膜被集成到H_2/O_2燃料电池中时, 能够在180°C下实现12 mW/cm^{2}的功率密度. 此外, 在直接甲醇燃料电池的应用中, 该材料能够稳定运行超过15 h, 且性能未出现明显衰减.

5.4.2 液流电池

液流电池薄膜, 也称为离子传导膜(ICM), 是液流电池中的核心部件. 它不仅负责传递维持电荷平衡的离子, 形成电流回路, 还隔离正负极的活性物质, 防止它们相互污染. 质子传导型MOF材料因其卓越的比表面积、化学和热稳定性、保水性能、高选择性以及优异的循环稳定性, 在液流电池的应用中展现出巨大的潜力.

Chen等人[168]通过在UiO-66-NH_2的孔中进行磺化单体的原位聚合, 制备了含聚苯乙烯磺酸的S-UiO, 随后将其掺入磺化聚醚醚酮(SPEEK)中, 设计得到SPEEK/S-UiO复合膜. 与原SPEEK膜相比, MOF的引入增大了亲水结构域的尺寸和相分离程度, 从而显著提高了质子电导率. 此外, S-UiO还能作为钒离子渗透的屏障, 将钒渗透性降低了83%. 综合来看, 在120 mA/cm^{2}下, 该复合膜的能量效率提高了6.5%.

5.4.3 质子感应器

质子传感器作为连接物理世界与数字世界的桥梁, 能够将环境中的物理和化学量转化为电信号, 对于环境监测与控制、生物医学应用以及材料科学等领域具有至关重要的作用. 然而, 当前质子传感器的研究仍面临精度和选择性不足等挑战. MOF材料以其结构的可设计性和可调节的质子传导性能, 有望显著提升质子传感器的精度和选择性.

Gao等人[149]合成了一种由Zr-O团簇和联吡啶基四羧酸连接物构成的MOF. 由于吡啶位点的质子化, 其对较小的pH波动变化表现出突变性的荧光转变(图9(d)). 研究者利用这种响应特性, 初步证明了该材料在 pH 传感器、气体盐酸传感器、化学触发光开关和逻辑电路等领域的应用潜力. Ren等人[150]制备了一种MOF-805薄膜器件, 该器件能够在室温下高效检测甲酸蒸汽(图9(e)). 尽管分析物与传感层之间的质子转移机制尚待深入研究, 但得益于其薄膜表面独特的氢键构型, 该器件展现出对甲酸蒸汽的高选择性检测能力.

5.4.4 质子FET及质子整流器

质子场效应晶体管(H^+-FETs)和质子整流器的研究对于开发新型质子导电材料以及推动能源转换与存储技术的进步至关重要. 这些质子器件的开发将进一步推动生物电子接口和分子电子学领域的快速发展. 同时, MOF材料凭借其导电性能的可调性以及形态的多样性, 成为设计和集成这些器件的理想材料选择.

Xu等人[151]巧妙地利用MOF纳米级薄片, 构建了一种高取向的Cu-TCPP薄膜, 该薄膜具有独特的含亲水位点的二维间隙疏水纳米通道. 利用该薄膜进一步制成的H^+-FET, 可以通过改变其栅极电极上的电压来可逆地调节质子的输运(图9(f)). 在所有报道的H^+-FETs中, 该器件具有最高的质子迁移率(9.5×10^{-3} cm^2/(V s))和最高的开关率(4.1). Kitagawa等人[152]提出了一种在纳米尺度上控制质子传输方向的新方法: 通过简单的机械层压技术, 结合质子导电MOF聚合物(Cu_2(Cu-TCPP))及离子导电的层状双氢氧化物(Mg-Al-LDH-(NO_3)), 成功制备了一种全固态质子整流器(图9(g)). *I-V*特性测量显示, 在25°C和90%相对湿度下, 该整流器的整流比超过200, 是目前报道的最高值.

MOF材料凭借其独特的结构多样性和可调性, 在质子传导领域展现出巨大的应用潜力. 这些材料的质子传导性能可以通过调整配位分子构建模块来优化, 从而实现更高效的质子传输. 尤其值得关注的是刺激响应性MOF材料, 它们能够对温度、压力、光、电场以及客体分子的变化做出响应, 通过结构转变来动态调控质子传导性能, 为质子传导提供了新的调控机制. 在质子交换膜技术领域, MOF材料已经取得了显著的进展, 特别是在提升质子电导率和增强膜的机械性能方面. 未来, 研究者可以进一步探索将MOF粉体作为增强相的混合基质质子交换膜, 以及MOF材料与离子液体的结合, 这将有助于扩展MOF材料质子导体在中高温条件下的应用范围, 为能源转换和传感技术的发展提供新的可能性.

6 MOF材料在催化领域中的应用

MOF材料由金属离子或簇与有机配体通过配位键自组装而成的晶态多孔材料, 这种独特的构建方式使其结构高度有序且易于剪裁, 在催化领域备受关

注[3,5,6,11,12,170,171]. 1994年, Fujita等人[172]用基于Cd的MOF材料进行路易斯酸催化, 验证了MOF催化概念. 早期的工作主要是基于MOF材料作为非均相酸碱催化剂催化有机反应, 其结合了均相、非均相催化剂优点, 通过金属位点、含催化位点的有机配体进行多相催化. MOF 材料的孔结构利于底物分子的扩散, 限域空间能积累反应物分子以促进反应物的活化及转化[170,173]. 通过结合均相和多相催化剂的优点, MOF材料展现出许多优于传统无机或有机材料的独特特性. 随后, MOF材料的功能得到扩展, 因其具有高的永久孔隙率, 将各种活性客体(如金属配合物、金属氧化物、金属纳米颗粒和酶等) 封装到MOF材料的孔空间中可以进一步扩展催化场景[170,173]. 近年来, 科研人员聚焦其框架结构及限域空间内化学微环境, 其多孔结构可创造高比例的催化位点与材料间的界面且不干扰催化位点的可及性, 便于调节相互作用, 孔/通道尺寸和形状可精细调控实现尺寸选择性催化, 金属节点和有机连接体易修饰以协同提高催化性能, 其形态、粒径及催化位点位置变化同样可改变催化位点周围的微环境[11,12,15,170,174]. 此外, MOF材料中的催化位点具有结构明确且可定制的特性, 利于确定限域空间内的相互作用关系、理解结构-功能关系. 其高度有序的多孔特性、灵活的反应空间、丰富的催化位点、可定制的微环境, 为理解催化过程中的主客体相互作用提供理想模型. 鉴于MOF材料优异的催化性能, 使其有望在精细化工领域得到大规模应用.

6.1 提升客体物种的稳定性

MOF材料具有规则的孔道结构, 这些孔道可以为客体物种提供受限的空间环境. 同时, MOF材料的组成及结构可以调节其孔道内部的微环境, 改变客体物种周围的酸碱度或电子云密度等, 从而增强客体物种的稳定性[12,175]. Jiang等人[176]通过静电相互作用制备MAg_{24}@UiO-66-NH_2, 其中MAg_{24}团簇中(M = Ag、Pd、Pt、Au). MOF材料的空间限域效应可以抑制金属纳米团簇的迁移聚集, 稳定MAg_{24}团簇的结构, 所构建MOF与金属纳米团簇的复合材料, 可形成异质结光催化系统, 从而延长光生载流子的寿命, 增强光催化活性(图10(a)). Ouyang等人[177]提出一种MOF孔道分区-疏水化协同策略, 较好地解决了载体的传质动力学问题, 并借助孔道疏水界面作用激活脂肪酶的优势催化构象, 成功实现脂肪酶@MOF复合催化剂活性和稳定性的同步提升 (图10(b)). Fei等人[178]开发了一种异质成核方法来稳定N-杂环卡宾功能化多孔MOF材料中的超小且高度分散的金纳米团簇. 在光催化CO_2还原方面表现出稳定且优异的活性. Li等人[179]利用非溶剂诱导相分离将多胺和二酐单体集中并引导到MOF颗粒表面形成亚纳米层, 用于将均相催化剂磷钨酸封装在介孔MIL-101 (Cr), 表现出优异的催化稳定性.

6.2 底物的富集/预活化

众所周知, MOF材料孔空间允许不同底物的选择性富集, 这具有通过反应动力学调控催化选择性的巨大潜力[13]. MOF材料中的化学微环境, 如疏水/亲水环境等, 可以被构建以模拟酶的结合口袋, 并调控催化位点对底物/产物的亲和力[170]. Kitagawa等人[182]开发了一种Zr-bpdc/RuCO, 在5%二氧化碳/氩气的混合气体条件下, 可以有效地富集CO_2, 使其光催化活性仍能保持, 体现出吸附位点与催化活性位点之间的协同效应. Jiang等人[183]于Pd/UiO-66在表面沉积了一层很薄并带有缺陷的聚二甲基硅氧烷层, 使获得的催化剂表面在疏水的同时, 并不影响催化反应产物/底物的传输, 因而使得疏水性反应底物可以通过聚二甲基硅氧烷薄层在Pd催化活性位点附近进行富集. Ling和Tsung等人[180]联合使用Ag NPs@ZIF-8作为催化剂催化CO_2在巯基苯酚底物上进行了羧基化(Kolbe-Schmitt), 原位拉曼光谱结合DFT模拟的结果表明, CO_2持续富集在纳米颗粒-MOF界面, 从而在界面处创造CO_2的高压微环境, 进而该反应能够在常温常压条件下顺利进行(图10(c)). 唐智勇等人[181]开发了三明治结构的MOF@MNP@MOF催化剂, 用于提升α,β-不饱和醛加氢反应中对不饱和醇的选择性. 最优催化剂MIL-101(Fe)@Pt@MIL-101 (Fe)中, $Fe_3OCl(COO)_6H_2O$具有强的Lewis酸性, 底物分子的羰基被优先被金属节点预活化, 进一步被Pt NPs加氢, 从而有利于产物选择性(图10(d)).

6.3 反应路径和选择性的调控

MOF材料中的金属节点和有机配体可以通过多种方法进行功能化修饰, 引入不同的官能团或活性中心. 这些修饰后的活性位点能够与反应物分子发生特异性的相互作用, 如氢键、静电作用、配位作用等. 通过合理设计活性位点的类型和空间分布, 可调控反应的起始步骤, 决定反应的路径和产物的选择性[184~193]. 近期, Duan课题组[184]提出了一种缺陷工程策略, 在有缺陷的

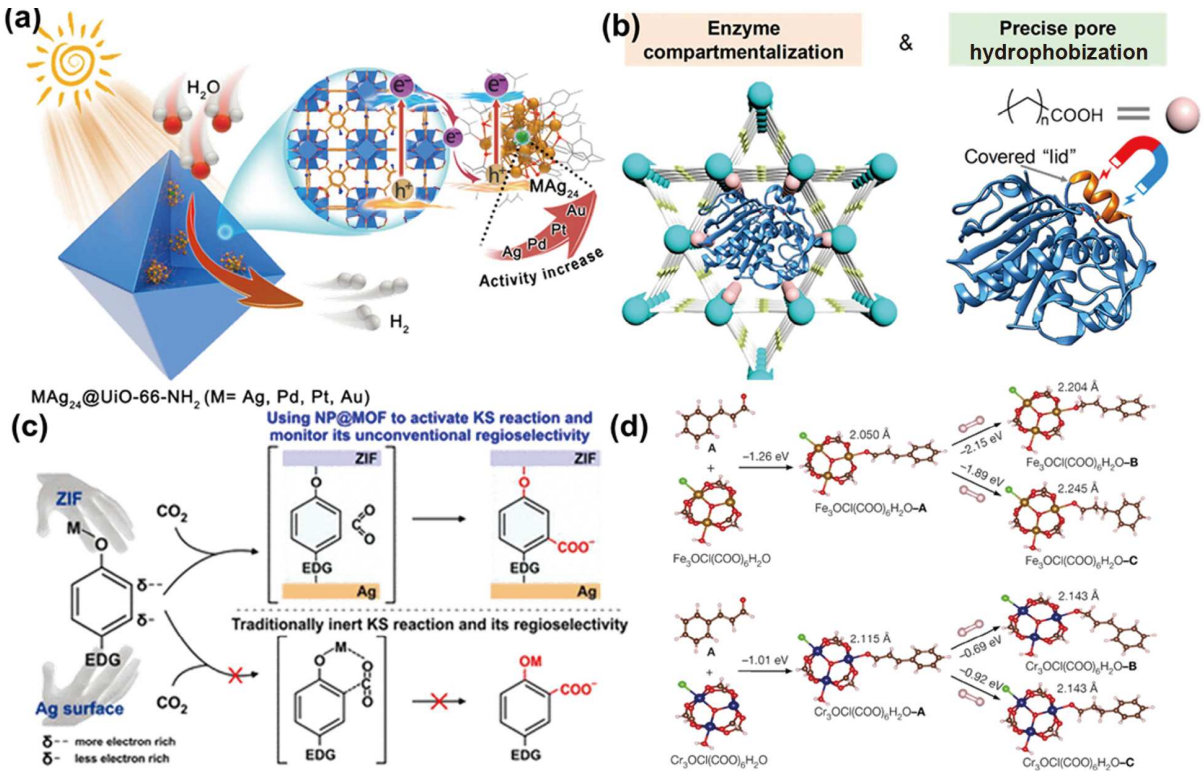

图 10 (网络版彩色)MOF材料提升客体物种稳定性及底物的富集/预活化. (a) MAg_{24}@UiO-66-NH_2的催化剂的结构与性能示意图[176]; (b) 脂肪酸修饰的NU-1003孔道中稳定和激活酶的协同作用区分和孔道疏水修饰策略的示意图[177]; (c) 示意图描述了NP@MOF界面激活惰性Kolbe-Schmitt (KS)反应并原位监测其非常规区域选择性的重要性, 特别是在1 atm和25°C的环境温度下[180]; (d) 肉桂醛分别与Fe三聚体或Cr三聚体的相互作用的理论计算[181]

Figure 10 (Color online) Enhanced guest species stability and substrate enrichment/preactivation based on MOFs. (a) Structure and properties of MAg_{24}@UiO-66-NH_2 catalysts[176]; (b) schematic representation of the synergetic compartmentalization and pore-hydrophobization strategy for stabilizing and activating TL in fatty acid-modified NU-1003[177]; (c) schematic depicting the importance of a NP@MOF interface to activate an inert Kolbe-Schmitt (KS) reaction and in situ monitor its unconventional regioselectivity, notably at an ambient operation of 1 atm and 25°C[180]; (d) theoretical calculations of the interaction of cinnamaldemyde with Fe trimers or Cr trimers[181]

金属有机框架UiO-66-NH_2的连接节点处引入铜位点, 通过对催化位点的巧妙设计, 以实现选择性地将CO_2整体光还原成丙酮. 其中CuN_2O_2单元中的两个NH_2基团吸附CO_2, 并与铜离子作用形成三原子催化位点, 协同催化CO_2还原. Cao和Zhang等人[185]通过在UiO-67骨架上安装柔性侧链并锚定Cu位点, 成功构建了模拟酪氨酸酶活性位点的非共价Cu金属对, 实现了仿酶双金属催化剂的设计合成, 该催化剂对氧气分子的远程协同结合和活化, 能够高效催化Chan-Lam反应, 具有较高的催化活性. Tsung等人[186]通过调节非共价封装的过渡金属Ru PNP钳形复合物客体与UiO-66-X(X = H, CH_3, F, Br, NO_2, NH_2, NH_3^+)主体之间的相互作用, 有效地控制外层空间对催化剂反应性的影响, 且UiO-66-NH_3^+作为载体是表现出最优活性(图11(a)), 实现了孔壁官能团对于反应路径/选择性的精细调控. 随后, Jiang等人[187]探究Pd NPs在MOF材料中的位置对反应选择性的影响, 结果表明Pd NPs在MOF材料中的位置不同会导致Pd NPs周围的Lewis酸微环境不同, 当Pd NPs与周围的Lewis酸位点存在丰富界面时有利于高选择性生成DMC, 反之有利于生成DMO. 表明Pd NPs周围的Lewis酸微环境对CO酯化反应有重要作用(图11(b)). 最后, Lin等人[188]报道了利用单层金属有机框架材料的合理分子设计, 组装由催化位点、氨基酸和辅因子构成的仿酶催化体系, 从而实现了多功能协同仍光合作用.

6.4 调控电荷/能量转移

电荷/能量转移过程通过促进光能转化为化学能在

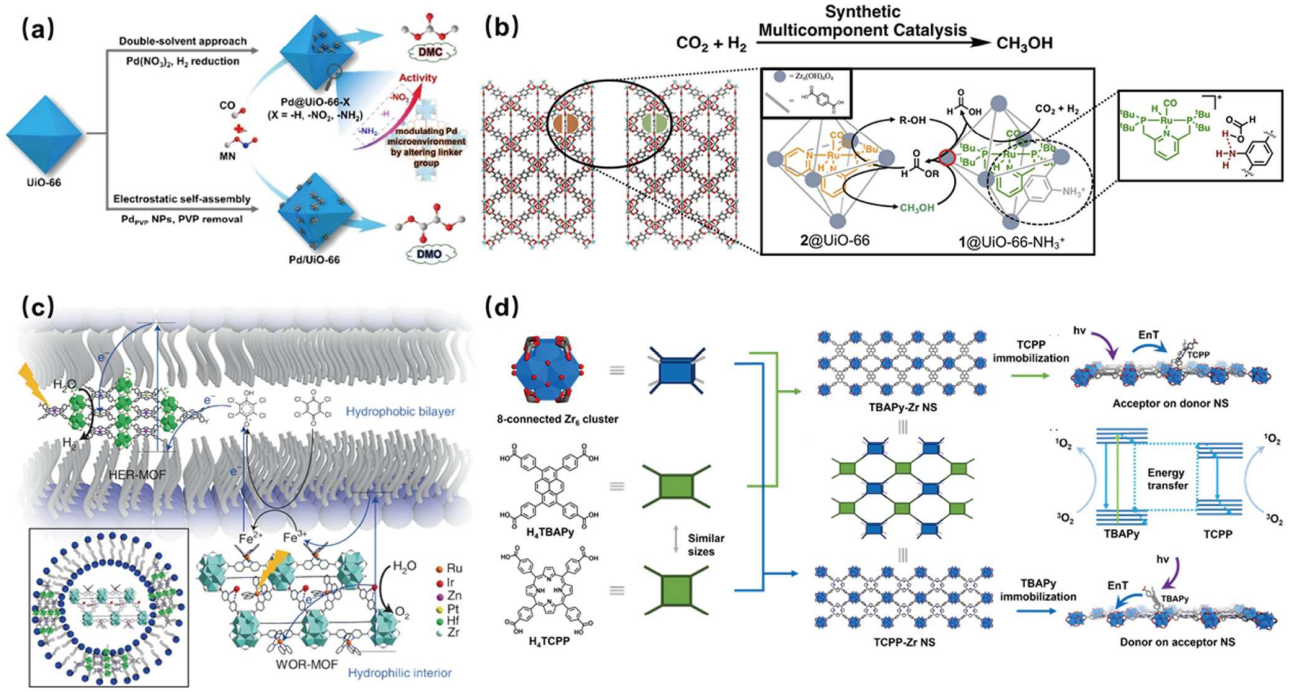

图 11 (网络版彩色)MOF材料调控反应路径/选择性及电荷/能量转移过程. (a) 二氧化碳加氢制甲醇、甲酸或甲酸酯的合成多组分主客体催化剂体系[186]; (b) Pd@UiO-66-X(X=-H, -NO_2, -NH_2)和Pd/UiO-66上MN直接CO酯化反应不同转化率和选择性的示意图[187]; (c) 图中的双分子层代表脂质体的一部分: 用于析氢的HER-MOF结合在疏水链之间, 用于水氧化的WOR-MOF在水相中[194]; (d) 构建TBAPy-Zr NS和TCPP-Zr NS的SBUs示意图以及acceptor-on-donor-NS模型的示意图[195]

Figure 11 (Color online) Regulated reaction pathways/selectivity or charge/energy transfer processes based on MOFs. (a) The synthetic multicomponent host-guest catalyst system reported here for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol, formic acid or formate ester[186]. (b) Schematic diagram for different conversion and selectivity in the direct CO esterification with MN over Pd@UiO-66-X (X=-H, -NO_2, -NH_2) and Pd/UiO-66[187]. (c) The bilayer in the illustration represents a section of the liposome. The HER-MOF for hydrogen evolution is incorporated between the hydrophobic chains, and the WOR-MOF for water oxidation is in the aqueous phase[194]. (d) Schematic diagrams of the SBUs for the construction of TBAPy-Zr NS and TCPP-Zr NS and the schematic illustration of the acceptor-on-donor-NS model[195]

光催化中起着关键作用. MOF材料接受外界激发将电荷/能量传递给催化活性位点, 通过调控MOF材料与催化位点间的电荷/能量转移过程可提高催化反应的效率[196,197]. Wang等人[194]将HER-MOF和WOR-MOF纳米片集成到脂质体结构中, HER-MOF纳米片包含集光Zn-porphyrin和Pt-porphyrin部分, 并用疏水基团进行表面修饰, 以促进它们结合到脂质体的疏水脂质双层中, 在光催化过程中以分离产生的电荷(图11(c)). Lu和Zhang等人[198]将长激发态寿命、强可见光吸收的3IL型光敏剂与催化剂整合于MOF材料中构筑新型分子复合材料UiO-67-Ir-Cou 6/M (M=Co, Cu), 通过调控MOF激发态类型显著提升MOF材料的光敏化能力, 加速界面、框架内电荷转移, 提升太阳光利用率与人工光合成效率. Zhou、Pang和Gu等人[195]合作利用了在MOF和MOF纳米片的体系中配体与配体之间的距离和角度受到MOF拓扑的限制这一特性, 构建了两类以MOF纳米片作为基底的、具有较高能量转移效率的新型光催化剂(图11(d)).

6.5 机器学习在MOF催化中的应用

在当今材料科学领域, 机器学习作为前沿数据分析工具, 正展现出其优势. 尤其是在MOF材料的研究中, 机器学习能够直观、高效地解析结构-性能关系, 为MOF材料的设计、制备以及功能预测提供了全新视角[199~201]. 自2013年起, 机器学习和MOF材料的结合越来越紧密. 2019年以后, 两者的结合引起了多学科研究者的关注, 相关文献研究的数量也逐渐增多. 随着数据集的持续扩充以及机器学习算法的不断优化, 机器学习在预测MOF材料催化性能方面的潜力愈发凸显[202~204]. 在MOF材料研究中, 机器学习凭借强大的数据处理能力, 剖析海量合成数据, 挖掘合成条件与材料结构的关联规律. 在催化剂稳定性研究上, 机器学习建

立关系模型预测稳定性, 分析关键因素评估其在苛刻条件下的性能, 为筛选材料提供依据. 在结构与性能关系建模方面, 以DFT计算数据训练模型, 预测关键性能, 快速筛选高催化性能材料, 降低实验成本、提高效率. 此外, 机器学习还能关联分析明确活性位点, 解析催化反应机理, 识别中间体和过渡态, 解析反应路径. 科研人员基于此调变材料结构, 设计更优催化剂. 机器学习还能处理多维度反应条件数据, 建立模型找到最优反应条件组合, 提高反应效率和选择性[205]. 然而, 在催化性能预测领域, 仍存在诸多挑战亟待解决. 例如, 复杂的多步反应以及多种中间体参与的反应机理, 使得准确描述反应过程变得极为困难; 同时, 活性位点的精准定位也成为研究的一大难点. 此外, 由于催化反应通常需要复杂的实验条件和高端实验设备, 获取高质量的实验数据也面临着重重困难. 因此, 如何克服这些挑战, 构建准确可靠的预测模型, 成为当前机器学习在MOF催化领域研究的核心课题.

MOF材料应用于催化领域已得到广泛的研究, 我们推测该领域未来的发展可着眼于以下方面: (1) 基于MOF材料清晰的结构, 利用MOF单晶对关键中间体进行捕捉, 深入理解化学反应过程及反应机制; (2) 基于MOF结构的可剪裁性, 理性调控催化中心及其周围微环境, 结合理论计算模拟预测并发展先进的原位表征技术理解相关构效关系, 为其他多相催化剂的设计与优化提供依据. (3) 随着大数据和人工智能技术的发展, 将机器学习算法进一步应用于MOF催化领域, 可以加速高性能催化剂的筛选和设计过程. 通过对大量MOF结构和催化性能数据的分析和学习, 建立预测模型, 为新型MOF催化剂的开发提供理论指导和方向; (4) 将MOF催化研究从当前的模型反应研究逐渐向重要催化反应上转移, 特别是一些具有高附加值的精细化工反应, 逐步探究MOF催化在工业生产中的价值, 实现从实验室研究到实际应用的跨越, 为化学工业的高质量发展贡献力量.

7 MOF材料在工业中的应用

在当今时代, 快速推进的工业化进程引发了全球性的能源与环境危机. 为有效推动科技进步并应对这些严峻挑战, 发展新型功能材料的重要性愈发显著[206]. 近年来, MOF及其衍生物材料受到了广泛关注, 这激励着科研人员不断探索其结构设计与应用性能[3,207]. MOF材料的制备、表征以及加工成型, 是实现其工业应用的基石[208]. 围绕这些关键主题, 研究人员已开展了大量工作. 以工业应用为导向, 充分发挥MOF材料的功能性优势, 推动其大规模工业应用已成为当前亟待解决的重要任务[209]. 在解决实际问题的过程中, 诸多经典MOF材料展现出相较于传统材料的显著优越性. 通过对无机和有机成分进行合理筛选, 不仅能为MOF材料的构筑提供广阔的合成空间, 还能实现对这些晶体框架结构特性的精细调控[210]. MOF材料相较于传统材料的突出优势, 很大程度上源于其独特的结构, 该结构由构筑单元组装而成, 具有结构清晰, 易于修饰等特点, 可通过精细设计实现精确的化学改性[211]. 基于过去三十年对MOF这类精细材料的探索, 已逐渐从局限于实验室规模的方法论研究, 拓展至材料、能源和环境等多个领域[212~215]. 作为这一转变的体现, 部分前沿研究者已开始着手生产面向实际应用的商业产品. 巴斯夫公司率先启动基于MOF材料的天然气存储系统研发项目. 自2013年起, 该系统便在一组示范车辆中开展测试, 验证其实际应用性能. 巴斯夫对MOF材料的关注与探索, 引发了行业内的积极响应. Decco公司紧随其后, 注册了基于MOF材料的水果和蔬菜采后新鲜度管理工具——TruPick. 同时, NuMat公司开发出基于MOF材料的有害气体储存系统, 该系统通常用于电子行业, 为解决电子生产过程中的有害气体处理问题提供了创新方案. 这些具有开创性意义的项目展示了MOF材料在不同领域的巨大应用潜力, 加速了MOF领域的产业化进程, 有望在气体吸附与分离、能源存储、食品保鲜、环境保护、催化等多个领域带来革命性变革[212]. 稳定性和性价比是MOF材料在工业领域应用的两个关键参数. 未来的发展趋势将聚焦于采用简便、绿色且经济的方法, 制备坚固的MOF材料以及基于MOF材料的器件, 以大规模满足工业需求. 近年来, 众多新型功能性MOF材料不断涌现, 且即将投入实际应用.在不久的将来, MOF材料能够与现有的常用工业材料展开竞争, 从而缓解全球能源与环境压力, 确立其在现代社会中不可或缺的地位. MOF材料多样化的应用几乎覆盖了生产与日常生活的各个层面, 这充分表明人们对MOF材料发展的关注度持续升高, 也意味着MOF材料的发展蕴含着巨大机遇.

8 总结与展望

在过去三十年中, MOF领域的研究呈爆发式增长. 鉴于其独特的多孔架构, MOF材料主要应用于气体储

存与分离, 化学传感, 质子传导, 催化等领域. MOF材料的结构特性从根本上决定了其功能表现, 大量论文报道其结构与功能之间内在的关联. 相较于传统多孔材料, MOF材料展现出结构多样、高度规整的孔道及易于修饰剪裁的结构特性. MOF材料具备可与多种材料(涵盖金属纳米颗粒、聚合物、金属氧化物、金属配合物、有机小分子, 乃至诸如酶和DNA这类生物大分子)兼容, 易于构建复合材料, 通过对其结构可中的配体、金属次级结构单元(SBUs)进行直接修饰或后合成修饰以及引入客体物种等手段, 可实现结构与功能的精细化、精准化调制.

尽管MOF相关研究已然硕果颇丰, 但存在诸多严峻挑战. 首先, MOF材料的生长机制仍不清晰. 由于在封闭反应体系中对自组装过程的认知存在局限性, 唯有深入钻研自组装机制, 才有望实现设计并按需构建出具备规则或分级孔隙架构、组成可调且表面积高的MOF材料. 其次, 在构建MOF复合材料层面, 依旧迫切需要创新策略的加持. 将MOF材料的结构优势与客体材料功能实现协同复合, 乃是复合材料追求的重要目标, 然而现阶段达成这一目标的实验手段仍较为匮乏. 再者, 众多MOF衍生材料的合成过程难以精准控制. 尽管此类材料往往具备高表面积与高孔隙率的显著优势, 但在对其孔形状及尺寸进行精确塑造与调控方面仍有所欠缺. 最后, 从实际应用视角审视, MOF材料在工业关键反应进程里所涉及的成本、稳定性以及导电性等关键科学问题亟待攻克. 大规模且高产率合成低成本MOF材料的有效方法目前仍未臻完善、尚在探索. 多数实际应用场景要求MOF材料在潮湿乃至水环境中展现出长期稳定性. 尽管已成功研发出部分具备高化学与热稳定性的MOF材料, 但在强酸碱严苛条件下, 其稳定性, 特别是长期稳定性仍需进一步强化提升. 于电催化及相关领域而言, MOF材料的导电性欠佳, 虽已发展出一些应对策略, 但多数MOF材料研究仍徘徊于概念验证阶段, 诸如石油裂解精炼、聚合反应以及药物手性中间体不对称合成这类至关重要的工业反应, 有待深入探究. 随着研究深入和技术进步, 期待MOF材料在更多领域彰显其独特优势, 为解决人类发展与工业生产问题发挥更突出的作用.

参考文献

1 Hartmann M, Machoke A G, Schwieger W. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. Chem Soc Rev, 2016, 45: 3313–3330
2 Kim K, Lee T, Kwon Y, et al. Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template. Nature, 2016, 535: 131–135
3 Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science, 2013, 341: 1230444
4 Lim D W, Kitagawa H. Proton transport in metal–organic frameworks. Chem Rev, 2020, 120: 8416–8467
5 Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal–organic frameworks. Chem Rev, 2012, 112: 673–674
6 Jiao L, Jiang H L. Metal-organic frameworks for catalysis: fundamentals and future prospects. Chin J Catal, 2023, 45: 1–5
7 Lin R B, Zhang Z, Chen B. Achieving high performance metal–organic framework materials through pore engineering. Acc Chem Res, 2021, 54: 3362–3376
8 Han Z, Yang Y, Rushlow J, et al. Sequential linker installation in metal–organic frameworks. Acc Chem Res, 2024, 57: 3217–3226
9 Chen Z, Kirlikovali K O, Li P, et al. Reticular chemistry for highly porous metal–organic frameworks: the chemistry and applications. Acc Chem Res, 2022, 55: 579–591
10 Yaghi O M, Li H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. J Am Chem Soc, 1995, 117: 10401–10402
11 Liu J, Goetjen T A, Wang Q, et al. MOF-enabled confinement and related effects for chemical catalyst presentation and utilization. Chem Soc Rev, 2022, 51: 1045–1097
12 Yang Q, Xu Q, Jiang H L. Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis. Chem Soc Rev, 2017, 46: 4774–4808
13 Jiao L, Seow J Y R, Skinner W S, et al. Metal–organic frameworks: structures and functional applications. Mater Today, 2019, 27: 43–68
14 Tanabe K K, Cohen S M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. Chem Soc Rev, 2011, 40: 498–519
15 Ma Q, Zhang T, Wang B. Shaping of metal-organic frameworks, a critical step toward industrial applications. Matter, 2022, 5: 1070–1091
16 Griffin S L, Champness N R. A periodic table of metal-organic frameworks. Coord Chem Rev, 2020, 414: 213295
17 Yuan S, Feng L, Wang K, et al. Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications. Adv Mater, 2018, 30: 1704303
18 Huang X, Lin Y, Zhang J, et al. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal–organic frameworks: zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic

topologies. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 1557–1559
19 Jiang H, Alezi D, Eddaoudi M. A reticular chemistry guide for the design of periodic solids. Nat Rev Mater, 2021, 6: 466–487
20 Liu G, Guo Y, Chen C, et al. Eliminating lattice defects in metal–organic framework molecular-sieving membranes. Nat Mater, 2023, 22: 769–776
21 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
22 Liu X, Qian B, Zhang D, et al. Recent progress in host–guest metal–organic frameworks: construction and emergent properties. Coord Chem Rev, 2023, 476: 214921
23 Hadjiivanov K I, Panayotov D A, Mihaylov M Y, et al. Power of infrared and Raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules. Chem Rev, 2021, 121: 1286–1424
24 Kardjilov N, Manke I, Woracek R, et al. Advances in neutron imaging. Mater Today, 2018, 21: 652–672
25 van Sluijs B, Zhou T, Helwig B, et al. Iterative design of training data to control intricate enzymatic reaction networks. Nat Commun, 2024, 15: 1602
26 Guan Q, Fang Y, Wu X, et al. Stimuli responsive metal organic framework materials towards advanced smart application. Mater Today, 2023, 64: 138–164
27 Yuan M, Chen J, Zhang H, et al. Host–guest molecular interaction promoted urea electrosynthesis over a precisely designed conductive metal–organic framework. Energy Environ Sci, 2022, 15: 2084–2095
28 Zhang X, Maddock J, Nenoff T M, et al. Adsorption of iodine in metal–organic framework materials. Chem Soc Rev, 2022, 51: 3243–3262
29 Zhao S N, Zhang Y, Song S Y, et al. Design strategies and applications of charged metal organic frameworks. Coord Chem Rev, 2019, 398: 113007
30 Sharma A, Lim J, Lah M S. Strategies for designing metal–organic frameworks with superprotonic conductivity. Coord Chem Rev, 2023, 479: 214995
31 Zhao Y, Wu L, Wu K, et al. Host-guest interactions in the confined spaces of metal–organic frameworks: design principles, characterizations, and applications. Coord Chem Rev, 2025, 524: 216302
32 Zhang X, Chen Z, Liu X, et al. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. Chem Soc Rev, 2020, 49: 7406–7427
33 Ding M, Cai X, Jiang H L. Improving MOF stability: approaches and applications. Chem Sci, 2019, 10: 10209–10230
34 Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chem Rev, 2012, 112: 933–969
35 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
36 Wright A M, Kapelewski M T, Marx S, et al. Transitioning metal–organic frameworks from the laboratory to market through applied research. Nat Mater, 2025, 24: 178–187
37 Feng L, Wang K Y, Day G S, et al. Destruction of Metal–Organic Frameworks: Positive and Negative Aspects of Stability and Lability. Chem Rev, 2020, 120: 13087–13133
38 Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. J Am Chem Soc, 2008, 130: 13850–13851
39 Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. Science, 2005, 309: 2040–2042
40 Huo J, Brightwell M, El Hankari S, et al. A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield. J Mater Chem A, 2013, 1: 15220–15223
41 Zhao J, Nunn W T, Lemaire P C, et al. Facile conversion of hydroxy double salts to metal–organic frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates. J Am Chem Soc, 2015, 137: 13756–13759
42 Chen J, Shen K, Li Y. Greening the processes of metal–organic framework synthesis and their use in sustainable catalysis. ChemSusChem, 2017, 10: 3165–3187
43 Dummert S V, Saini H, Hussain M Z, et al. Cyclodextrin metal–organic frameworks and derivatives: recent developments and applications. Chem Soc Rev, 2022, 51: 5175–5213
44 Zhang J, White G B, Ryan M D, et al. Dihydrolevoglucosenone (cyrene) as a green alternative to *N*,*N*-dimethylformamide (DMF) in MOF synthesis. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4: 7186–7192
45 Zheng Z, Nguyen H L, Hanikel N, et al. High-yield, green and scalable methods for producing MOF-303 for water harvesting from desert air. Nat Protoc, 2023, 18: 136–156
46 Peng L, Zhang J, Xue Z, et al. Highly mesoporous metal–organic framework assembled in a switchable solvent. Nat Commun, 2014, 5: 4465
47 Głowniak S, Szczęśniak B, Choma J, et al. Mechanochemistry: toward green synthesis of metal–organic frameworks. Mater Today, 2021, 46:

109–124
48 Desai A V, Lizundia E, Laybourn A, et al. Green synthesis of reticular materials. Adv Funct Mater, 2023, 34: 2304660
49 Boukayouht K, Bazzi L, El Hankari S. Sustainable synthesis of metal-organic frameworks and their derived materials from organic and inorganic wastes. Coord Chem Rev, 2023, 478: 214986
50 Hashemi L, Masoomi M Y, García H. Regeneration and reconstruction of metal-organic frameworks: opportunities for industrial usage. SSRN J, 2022, 472: 214986
51 Kumar P, Anand B, Tsang Y F, et al. Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: opportunities and challenges. Environ Res, 2019, 176: 108488
52 Seo Y K, Yoon J W, Lee J S, et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 157: 137–145
53 Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. J Mater Chem, 2006, 16: 626–636
54 Tai S, Zhang W, Zhang J, et al. Facile preparation of UiO-66 nanoparticles with tunable sizes in a continuous flow microreactor and its application in drug delivery. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 220: 148–154
55 Polyzoidis A, Altenburg T, Schwarzer M, et al. Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space–time-yield and tunable particle size. Chem Eng J, 2016, 283: 971–977
56 Chakraborty D, Yurdusen A, Mouchaham G, et al. Large-scale production of metal–organic frameworks. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2309089
57 Zhu L, Liu X Q, Jiang H L, et al. Metal–organic frameworks for heterogeneous basic catalysis. Chem Rev, 2017, 117: 8129–8176
58 Howarth A J, Liu Y, Li P, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. Nat Rev Mater, 2016, 1: 15018
59 Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 10186–10191
60 Wang K, Lv X L, Feng D, et al. Pyrazolate-based porphyrinic metal–organic framework with extraordinary base-resistance. J Am Chem Soc, 2016, 138: 914–919
61 Yang J, Grzech A, Mulder F M, et al. Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material. Chem Commun, 2011, 47: 5244–5246
62 Li Y, Karimi M, Gong Y N, et al. Integration of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: design, synthesis, and applications. Matter, 2021, 4: 2230–2265
63 Cai G, Yan P, Zhang L, et al. Metal–organic framework-based hierarchically porous materials: synthesis and applications. Chem Rev, 2021, 121: 12278–12326
64 Zou G H, Lu H C, Wu M Y, et al. Review of major research plan on “structural design and controllable preparation of the function-directed crystalline materials” (in Chinese). Bull Natl Nat Sci Found China, 2021, 35: 249–257 [邹国红, 卢红成, 吴明燕, 等. “功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”重大研究计划结题综述. 中国科学基金, 2021, 35: 249–257]
65 Hanikel N, Pei X, Chheda S, et al. Evolution of water structures in metal-organic frameworks for improved atmospheric water harvesting. Science, 2021, 374: 454–459
66 Guo L, Han X, Ma Y, et al. High capacity ammonia adsorption in a robust metal–organic framework mediated by reversible host–guest interactions. Chem Commun, 2022, 58: 5753–5756
67 Cen Z, Han X, Lin L, et al. Upcycling of polyethylene to gasoline through a self-supplied hydrogen strategy in a layered self-pillared zeolite. Nat Chem, 2024, 16: 871–880
68 Zhang D, Zhu Y, Liu L, et al. Atomic-resolution transmission electron microscopy of electron beam–sensitive crystalline materials. Science, 2018, 359: 675–679
69 Cheng G F, Yang C Z, Huang Y H. Basic knowledge of synchrotron radiation lecture No.2 diffraction technique and its applications in synchrotron radiatioN (III) (in Chinese). Phys Test Chem Anal Pt A: Phys Test, 2008, 44: 275–278 [程国峰, 杨传铮, 黄月鸿. 同步辐射的基本知识第二讲同步辐射中的衍射术及其应用(三). 理化检验(物理分册), 2008, 44: 275–278]
70 Han X, Godfrey H G W, Briggs L, et al. Reversible adsorption of nitrogen dioxide within a robust porous metal–organic framework. Nat Mater, 2018, 17: 691–696
71 Li J, Han X, Zhang X, et al. Capture of nitrogen dioxide and conversion to nitric acid in a porous metal–organic framework. Nat Chem, 2019, 11: 1085–1090
72 Collings I E, Goodwin A L. Metal–organic frameworks under pressure. J Appl Phys, 2019, 126: 181101
73 Chapman K W, Halder G J, Chupas P J. Pressure-induced amorphization and porosity modification in a metal−organic framework. J Am Chem Soc, 2009, 131: 17546–17547
74 Collings I E, Cairns A B, Thompson A L, et al. Homologous critical behavior in the molecular frameworks $Zn(CN)_2$ and $Cd(imidazolate)_2$. J Am Chem Soc, 2013, 135: 7610–7620
75 Yot P G, Ma Q, Haines J, et al. Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental–modelling exploration. Chem Sci, 2012, 3: 1100–1104
76 Halder G J, Chapman K W, Schlueter J A, et al. Pressure-induced sequential orbital reorientation in a magnetic framework material. Angew Chem

Int Ed, 2011, 50: 419–421
77 Krause S, Bon V, Senkovska I, et al. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions. Nature, 2016, 532: 348–352
78 Iglesias-Juez A, Chiarello G L, Patience G S, et al. Experimental methods in chemical engineering: X-ray absorption spectroscopy—XAS, XANES, EXAFS. Can J Chem Eng, 2022, 100: 3–22
79 Zhang X, da Silva I, Godfrey H G W, et al. Confinement of iodine molecules into triple-helical chains within robust metal–organic frameworks. J Am Chem Soc, 2017, 139: 16289–16296
80 Liu D, Sun G, Peng S. Applications of neutron scattering techniques in investigations of chemistry (in Chinese). Sci Sin Chim, 2023, 53: 2237–2249 [刘栋, 孙光爱, 彭述明. 中子散射技术在化学研究中的应用. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2237–2249]
81 Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, et al. Handbook of Nuclear Chemistry. Berlin: Springer, 2011
82 Lin L, Mei Q, Han X, et al. Investigations of hydrocarbon species on solid catalysts by inelastic neutron scattering. Top Catal, 2021, 64: 593–602
83 Petit S, Kiat J M, Janolin P E, et al. Inelastic neutron scattering. EPJ Web Conf, 2017, 155: 00007
84 Brown C M, Liu Y, Neumann D A. Neutron powder diffraction of metal-organic frameworks for hydrogen storage. Pramana, 2009, 71: 755–760
85 Dincă M, Dailly A, Liu Y, et al. Hydrogen storage in a microporous metal−organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites. J Am Chem Soc, 2006, 128: 16876–16883
86 Peterson V K, Liu Y, Brown C M, et al. Neutron powder diffraction study of D_2 sorption in Cu_3(1,3,5-benzenetricarboxylate)$_2$. J Am Chem Soc, 2006, 128: 15578–15579
87 Yan Y, da Silva I, Blake A J, et al. High volumetric hydrogen adsorption in a porous anthracene-decorated metal–organic framework. Inorg Chem, 2018, 57: 12050–12055
88 Luo J, Xu H, Liu Y, et al. Hydrogen adsorption in a highly stable porous rare-earth metal-organic framework: sorption properties and neutron diffraction studies. J Am Chem Soc, 2008, 130: 9626–9627
89 Han X, Lu W, Chen Y, et al. High ammonia adsorption in MFM-300 materials: dynamics and charge transfer in host–guest binding. J Am Chem Soc, 2021, 143: 3153–3161
90 Yang S, Ramirez-Cuesta A J, Newby R, et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal–organic framework. Nat Chem, 2015, 7: 121–129
91 Lin L, Sheveleva A M, da Silva I, et al. Quantitative production of butenes from biomass-derived γ-valerolactone catalysed by hetero-atomic MFI zeolite. Nat Mater, 2020, 19: 86–93
92 Chen Q, Zhou G, Huang Z. Single-crystal structural analysis of 2D metal–organic frameworks and covalent organic frameworks by three-dimensional electron diffraction. Acc Chem Res, 2024, 57: 2522–2531
93 Samperisi L, Zou X, Huang Z. Three-dimensional electron diffraction: a powerful structural characterization technique for crystal engineering. CrystEngComm, 2022, 24: 2719–2728
94 Li J, Lin C, Ma T, et al. Atomic-resolution structures from polycrystalline covalent organic frameworks with enhanced cryo-cRED. Nat Commun, 2022, 13: 4016
95 Trenholme W J F, Kolokolov D I, Bound M, et al. Selective gas uptake and rotational dynamics in a (3,24)-connected metal–organic framework material. J Am Chem Soc, 2021, 143: 3348–3358
96 Li J, Zhou Z, Han X, et al. Guest-controlled incommensurate modulation in a meta-rigid metal–organic framework material. J Am Chem Soc, 2020, 142: 19189–19197
97 Jacques N M, Rought P R E, Fritsch D, et al. Locating the binding domains in a highly selective mixed matrix membrane via synchrotron IR microspectroscopy. Chem Commun, 2018, 54: 2866–2869
98 Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. Science, 2003, 300: 1127–1129
99 Zhang X, Lin R B, Wang J, et al. Optimization of the pore structures of MOFs for record high hydrogen volumetric working capacity. Adv Mater, 2020, 32: 1907995
100 Yan Y, Kolokolov D I, da Silva I, et al. Porous metal–organic polyhedral frameworks with optimal molecular dynamics and pore geometry for methane storage. J Am Chem Soc, 2017, 139: 13349–13360
101 Peng Y, Krungleviciute V, Eryazici I, et al. Methane storage in metal–organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges. J Am Chem Soc, 2013, 135: 11887–11894
102 Li S, Wu J, Gao X, et al. A NbO-type MOF based on an aromatic-rich and N-functionalized diisophthalate ligand for high-performance acetylene storage and purification. CrystEngComm, 2018, 20: 7178–7183
103 Song C, Hu J, Ling Y, et al. Merging open metal sites and Lewis basic sites in a NbO-type metal–organic framework for improved C_2H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 separation. Dalton Trans, 2015, 44: 14823–14829
104 Cai J, Wang H, Wang H, et al. An amino-decorated NbO-type metal–organic framework for high C_2H_2 storage and selective CO_2 capture. RSC Adv, 2015, 5: 77417–77422
105 Wen H M, Wang H, Li B, et al. A microporous metal–organic framework with lewis basic nitrogen sites for high C_2H_2 storage and significantly

enhanced C_2H_2/CO_2 separation at ambient conditions. Inorg Chem, 2016, 55: 7214–7218
106 Guo L, Han X, Li J, et al. Boosting adsorption and selectivity of acetylene by nitro functionalisation in copper(II)-based metal–organic frameworks. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202417183
107 Kim D W, Kang D W, Kang M, et al. High ammonia uptake of a metal–organic framework adsorbent in a wide pressure range. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 22531–22536
108 Godfrey H G W, da Silva I, Briggs L, et al. Ammonia storage by reversible host–guest site exchange in a robust metal–organic framework. Angew Chem, 2018, 130: 14994–14997
109 Zeng X, Li J, He M, et al. High adsorption of ammonia in a titanium-based metal–organic framework. Chem Commun, 2024, 60: 5912–5915
110 Wang Z, Li M, Peng Y, et al. An ultrastable metal azolate framework with binding pockets for optimal carbon dioxide capture. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 16071–16076
111 Lin J B, Nguyen T T T, Vaidhyanathan R, et al. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture. Science, 2021, 374: 1464–1469
112 Zhang X W, Wang C, Mo Z W, et al. Quasi-open Cu(I) sites for efficient CO separation with high O_2/H_2O tolerance. Nat Mater, 2024, 23: 116–123
113 Chen F, Lai D, Guo L, et al. Deep desulfurization with record SO_2 adsorption on the metal–organic frameworks. J Am Chem Soc, 2021, 143: 9040–9047
114 Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world. Nature, 2016, 532: 435–437
115 Li L, Lin R B, Krishna R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. Science, 2018, 362: 443–446
116 Li X, Liu J, Zhou K, et al. Tuning metal–organic framework (MOF) topology by regulating ligand and secondary building unit (SBU) geometry: structures built on 8-connected M_6 (M = Zr, Y) clusters and a flexible tetracarboxylate for propane-selective propane/propylene separation. J Am Chem Soc, 2022, 144: 21702–21709
117 Wang Q, Ke T, Yang L, et al. Separation of Xe from Kr with record selectivity and productivity in anion-pillared ultramicroporous materials by inverse size-sieving. Angew Chem, 2020, 132: 3451–3456
118 Si Y, He X, Jiang J, et al. Highly effective H_2/D_2 separation in a stable Cu-based metal-organic framework. Nano Res, 2021, 14: 518–525
119 Kim H, Yang S, Rao S R, et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. Science, 2017, 356: 430–434
120 Cui X, Niu Z, Shan C, et al. Efficient separation of xylene isomers by a guest-responsive metal–organic framework with rotational anionic sites. Nat Commun, 2020, 11: 5456
121 Han Y, Huang W, He M, et al. Trace benzene capture by decoration of structural defects in metal–organic framework materials. Nat Mater, 2024, 23: 1531–1538
122 Chen B, Xiang S, Qian G. Metal−organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules. Acc Chem Res, 2010, 43: 1115–1124
123 Cao W, Cui Y, Yang Y, et al. Dyes encapsulated nanoscale metal–organic frameworks for multimode temperature sensing with high spatial resolution. ACS Mater Lett, 2021, 3: 1426–1432
124 Cui Y, Zhang J, He H, et al. Photonic functional metal–organic frameworks. Chem Soc Rev, 2018, 47: 5740–5785
125 Cui Y, Xu H, Yue Y, et al. A luminescent mixed-lanthanide metal–organic framework thermometer. J Am Chem Soc, 2012, 134: 3979–3982
126 Rao X, Song T, Gao J, et al. A highly sensitive mixed lanthanide metal–organic framework self-calibrated luminescent thermometer. J Am Chem Soc, 2013, 135: 15559–15564
127 Cadiau A, Brites C D S, Costa P M F J, et al. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln^{3+}-organic framework. ACS Nano, 2013, 7: 7213–7218
128 Cui Y, Song R, Yu J, et al. Dual-emitting MOF⊃dye composite for ratiometric temperature sensing. Adv Mater, 2015, 27: 1420–1425
129 Feng T, Ye Y, Liu X, et al. A robust mixed-lanthanide PolyMOF membrane for ratiometric temperature sensing. Angew Chem, 2020, 132: 21936–21941
130 Zheng H Q, Cui Y J, Qian G D. Development on fluorescence sensing properties of lanthanide metal-organic frameworks (in Chinese). J Chin Ceram Soc, 2022, 50: 3165–3184 [郑和奇, 崔元靖, 钱国栋. 稀土金属-有机框架材料的荧光传感应用研究进展. 硅酸盐学报, 2022, 50: 3165–3184]
131 Huang R W, Wei Y S, Dong X Y, et al. Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal–organic framework. Nat Chem, 2017, 9: 689–697
132 Dong X Y, Si Y, Yang J S, et al. Ligand engineering to achieve enhanced ratiometric oxygen sensing in a silver cluster-based metal-organic framework. Nat Commun, 2020, 11: 3678
133 Orfano M, Perego J, Cova F, et al. Efficient radioactive gas detection by scintillating porous metal–organic frameworks. Nat Photon, 2023, 17: 672–678
134 Li Z, Jiang F, Yu M, et al. Achieving gas pressure-dependent luminescence from an AIEgen-based metal-organic framework. Nat Commun, 2022,

13: 2142
135 Li W B, Wu Y, Zhong X F, et al. Fluorescence enhancement of a metal-organic framework for ultra-efficient detection of trace benzene vapor. Angew Chem, 2023, 135: e202303500
136 Dou Z, Yu J, Cui Y, et al. Luminescent metal–organic framework films as highly sensitive and fast-response oxygen sensors. J Am Chem Soc, 2014, 136: 5527–5530
137 Han Z, Wang K, Guo Y, et al. Cation-induced chirality in a bifunctional metal-organic framework for quantitative enantioselective recognition. Nat Commun, 2019, 10: 5117
138 Han Z, Sun T, Liang R R, et al. Chiral linker installation in a metal–organic framework for enantioselective luminescent sensing. J Am Chem Soc, 2024, 146: 15446–15452
139 Hao J, Li Y. Concurrent modulation of competitive mechanisms to design stimuli-responsive Ln-MOFs: a light-operated dual-mode assay for oxidative dna damage. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1903058
140 Ge K, Chen G, Zhang D, et al. Leap-type response of redox/photo-active lanthanide-based metal–organic frameworks for early and accurate screening of prostate cancer. Angew Chem, 2024, 136: e202411956
141 Ren J, Niu Z, Ye Y, et al. Second-sphere interaction promoted turn-on fluorescence for selective sensing of organic amines in a Tb^{III}-based macrocyclic framework. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 23705–23712
142 Wang J, Li D, Ye Y, et al. A fluorescent metal–organic framework for food real-time visual monitoring. Adv Mater, 2021, 33: 2008020
143 Ye Y, Gong L, Xiang S, et al. Metal–organic frameworks as a versatile platform for proton conductors. Adv Mater, 2020, 32: 1907090
144 Ramaswamy P, Wong N E, Shimizu G K H. MOFs as proton conductors–challenges and opportunities. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5913–5932
145 Li A L, Gao Q, Xu J, et al. Proton-conductive metal-organic frameworks: recent advances and perspectives. Coord Chem Rev, 2017, 344: 54–82
146 Agmon N. The Grotthuss mechanism. Chem Phys Lett, 1995, 244: 456–462
147 Kreuer K, Rabenau A, Weppner W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. Angew Chem Int Ed Engl, 1982, 21: 208–209
148 Gui D, Dai X, Tao Z, et al. Unique proton transportation pathway in a robust inorganic coordination polymer leading to intrinsically high and sustainable anhydrous proton conductivity. J Am Chem Soc, 2018, 140: 6146–6155
149 Yang S L, Li G, Guo M Y, et al. Positive cooperative protonation of a metal–organic framework: pH-responsive fluorescence and proton conduction. J Am Chem Soc, 2021, 143: 8838–8848
150 Liu M, Zhang J, Kong Y R, et al. Thin films of an ultrastable metal–organic framework for formic acid sensing with high selectivity and excellent reproducibility. ACS Mater Lett, 2021, 3: 1746–1751
151 Wu G, Zhou H, Fu Z, et al. MOF nanosheet reconstructed two-dimensional bionic nanochannel for protonic field-effect transistors. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 9931–9935
152 Lu J, Yoshida Y, Maesato M, et al. High-performance all-solid-state proton rectifier using a heterogeneous membrane composed of coordination polymer and layered double hydroxide. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202213077
153 Ludueña G A, Kühne T D, Sebastiani D. Mixed Grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from *ab initio* molecular dynamics simulations. Chem Mater, 2011, 23: 1424–1429
154 Wei Y S, Hu X P, Han Z, et al. Unique proton dynamics in an efficient MOF-based proton conductor. J Am Chem Soc, 2017, 139: 3505–3512
155 Sadakiyo M, Yamada T, Kitagawa H. Rational designs for highly proton-conductive metal−organic frameworks. J Am Chem Soc, 2009, 131: 9906–9907
156 Nguyen N T T, Furukawa H, Gándara F, et al. Three-dimensional metal-catecholate frameworks and their ultrahigh proton conductivity. J Am Chem Soc, 2015, 137: 15394–15397
157 Yoon M, Suh K, Natarajan S, et al. Proton conduction in metal–organic frameworks and related modularly built porous solids. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 2688–2700
158 Ponomareva V G, Kovalenko K A, Chupakhin A P, et al. Imparting high proton conductivity to a metal–organic framework material by controlled acid impregnation. J Am Chem Soc, 2012, 134: 15640–15643
159 Nagao Y, Kubo T, Nakasuji K, et al. Preparation and proton transport property of N,N′- diethyldithiooxamidatocopper coordination polymer. Synth Met, 2005, 154: 89–92
160 Fujie K, Otsubo K, Ikeda R, et al. Low temperature ionic conductor: ionic liquid incorporated within a metal–organic framework. Chem Sci, 2015, 6: 4306–4310
161 Bureekaew S, Horike S, Higuchi M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity. Nat Mater, 2009, 8: 831–836
162 Zhang F M, Dong L Z, Qin J S, et al. Effect of imidazole arrangements on proton-conductivity in metal–organic frameworks. J Am Chem Soc, 2017, 139: 6183–6189
163 Rought P, Marsh C, Pili S, et al. Modulating proton diffusion and conductivity in metal–organic frameworks by incorporation of accessible free carboxylic acid groups. Chem Sci, 2019, 10: 1492–1499

164 Phang W J, Jo H, Lee W R, et al. Superprotonic conductivity of a UiO-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 5142–5146

165 Lazanas A C, Prodromidis M I. Electrochemical impedance spectroscopy—a tutorial. ACS Meas Sci Au, 2023, 3: 162–193

166 Reif B, Ashbrook S E, Emsley L, et al. Solid-state NMR spectroscopy. Nat Rev Methods Primers, 2021, 1: 2

167 Springer T. Quasielastic neutron scattering for the investigation of diffusive motions in solids and liquids. In: Springer Tracts in Modern Physics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006, 64: 1–100. https://doi.org/10.1007/BFb0042411

168 Zhai S, Jia X, Lu Z, et al. Highly ion selective composite proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries by the incorporation of UiO-66-NH_2 threaded with ion conducting polymers. J Membrane Sci, 2022, 662: 121003

169 Xin L, Zhang D, Qu K, et al. Zr-MOF-enabled controllable ion sieving and proton conductivity in flow battery membrane. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2104629

170 Jiao L, Wang J, Jiang H L. Microenvironment modulation in metal–organic framework-based catalysis. Acc Mater Res, 2021, 2: 327–339

171 Jiao L, Wang Y, Jiang H L, et al. Metal–organic frameworks as platforms for catalytic applications. Adv Mater, 2018, 30: 1703663

172 Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4′-bipyridine. J Am Chem Soc, 1994, 116: 1151–1152

173 Liu J, Chen L, Cui H, et al. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. Chem Soc Rev, 2014, 43: 6011–6061

174 Lee H K, Koh C S, Lo W S, et al. Applying a nanoparticle@MOF interface to activate an unconventional regioselectivity of an inert reaction at ambient conditions. J Am Chem Soc, 2020, 142: 11521–11527

175 Huang S, Chen G, Ouyang G. Confining enzymes in porous organic frameworks: from synthetic strategy and characterization to healthcare applications. Chem Soc Rev, 2022, 51: 6824–6863

176 Wang H, Zhang X, Zhang W, et al. Heteroatom-doped Ag_{25} nanoclusters encapsulated in metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen production. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202401443

177 Guo L, He R, Chen G, et al. A synergetic pore compartmentalization and hydrophobization strategy for synchronously boosting the stability and activity of enzyme. J Am Chem Soc, 2024, 146: 17189–17200

178 Zhang X, Sun J, Wei G, et al. *In situ* generation of an n-heterocyclic carbene functionalized metal–organic framework by postsynthetic ligand exchange: efficient and selective hydrosilylation of CO_2. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 2844–2849

179 Wang D, Li S, Wu C, et al. Surface-seal encapsulation of a homogeneous catalyst in a mesoporous metal–organic framework. J Am Chem Soc, 2022, 144: 685–689

180 Lee H K, Koh C S, Lo W S, et al. Applying a nanoparticle@MOF interface to activate an unconventional regioselectivity of an inert reaction at ambient conditions. J Am Chem Soc, 2020, 142: 11521–11527

181 Zhao M, Yuan K, Wang Y, et al. Metal–organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. Nature, 2016, 539: 76–80

182 Kajiwara T, Fujii M, Tsujimoto M, et al. Photochemical reduction of low concentrations of CO_2 in a porous coordination polymer with a ruthenium(II)–CO complex. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 2697–2700

183 Huang G, Yang Q, Xu Q, et al. Polydimethylsiloxane coating for a palladium/MOF composite: highly improved catalytic performance by surface hydrophobization. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 7379–7383

184 Zhang M, Zhang D, Jing X, et al. Engineering NH_2-Cu-NH_2 triple-atom sites in defective MOFs for selective overall photoreduction of CO_2 into CH_3COCH_3. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202402755

185 Li J Y, Si D H, Mi F Q, et al. A bioinspired copper-pair catalyst in metal–organic frameworks for molecular dioxygen activation and aerobic oxidative C–N coupling. J Am Chem Soc, 2024, 146: 12444–12453

186 Rayder T M, Bensalah A T, Li B, et al. Engineering second sphere interactions in a host–guest multicomponent catalyst system for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. J Am Chem Soc, 2021, 143: 1630–1640

187 Hu S, Xie C, Xu Y, et al. Frontispiece: selectivity control in the direct CO esterification over Pd@UiO-66: the Pd location matters. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202384861

188 Lan G, Fan Y, Shi W, et al. Biomimetic active sites on monolayered metal–organic frameworks for artificial photosynthesis. Nat Catal, 2022, 5: 1006–1018

189 Velisoju V K, Cerrillo J L, Ahmad R, et al. Copper nanoparticles encapsulated in zeolitic imidazolate framework-8 as a stable and selective CO_2 hydrogenation catalyst. Nat Commun, 2024, 15: 2045

190 Hu C, Hong X, Liu M, et al. Hierarchically ordered pore engineering of carbon supports with high-density edge-type single-atom sites to boost electrochemical CO_2 reduction. Adv Mater, 2024, 36: 2409531

191 Huang D S, Qiu X F, Huang J R, et al. Electrosynthesis of urea by using Fe_2O_3 nanoparticles encapsulated in a conductive metal–organic framework. Nat Synth, 2024, 3: 1404–1413

192 Huang Q, Niu Q, Li X F, et al. Demystifying the roles of single metal site and cluster in CO_2 reduction via light and electric dual-responsive polyoxometalate-based metal-organic frameworks. Sci Adv, 2022, 8: eadd5598

193 Gong W, Chen X, Zhang W, et al. Leveraging chiral Zr(IV)-based metal–organic frameworks to elucidate catalytically active Rh species in asymmetric hydrogenation reactions. J Am Chem Soc, 2022, 144: 3117–3126
194 Hu H, Wang Z, Cao L, et al. Metal–organic frameworks embedded in a liposome facilitate overall photocatalytic water splitting. Nat Chem, 2021, 13: 358–366
195 Cai P, Xu M, Meng S, et al. Precise spatial-designed metal-organic-framework nanosheets for efficient energy transfer and photocatalysis. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 27258–27263
196 Sun K, Qian Y, Li D, et al. Reticular materials for photocatalysis. Adv Mater, 2024, 2411118
197 Xu M, Li D, Sun K, et al. Interfacial microenvironment modulation boosting electron transfer between metal nanoparticles and MOFs for enhanced photocatalysis. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 16372–16376
198 Guo S, Kong L, Wang P, et al. Switching excited state distribution of metal-organic framework for dramatically boosting photocatalysis. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202206193
199 Negahdary M, Mabbott S. Automated synthesis and processing of functional nanomaterials: advances and perspectives. Coord Chem Rev, 2025, 523: 216249
200 Li W, Liang T G, Lin Y C, et al. Machine learning accelerated high-throughput computational screening of metal-organic frameworks (in Chinese). Prog Chem, 2022, 34: 2619–2637 [李炜, 梁添贵, 林元创, 等. 机器学习辅助高通量筛选金属有机骨架材料. 化学进展, 2022, 34: 2619–2637]
201 Jablonka K M, Ongari D, Moosavi S M, et al. Big-data science in porous materials: materials genomics and machine learning. Chem Rev, 2020, 120: 8066–8129
202 Palakkal A S, Yue Y, Mohamed S A, et al. Exploiting metal–organic frameworks for vinylidene fluoride adsorption: from force field development, computational screening to machine learning. Environ Sci Technol, 2024, 58: 16465–16474
203 Demir H, Daglar H, Gulbalkan H C, et al. Recent advances in computational modeling of MOFs: from molecular simulations to machine learning. Coord Chem Rev, 2023, 484: 215112
204 Luo Y, Bag S, Zaremba O, et al. MOF synthesis prediction enabled by automatic data mining and machine learning. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202200242
205 Li C, Bao L, Ji Y, et al. Combining machine learning and metal–organic frameworks research: novel modeling, performance prediction, and materials discovery. Coord Chem Rev, 2024, 514: 215888
206 Erdem Günay M, Yıldırım R. Recent advances in knowledge discovery for heterogeneous catalysis using machine learning. Catal Rev, 2021, 63: 120–164
207 Kaskel S. The Chemistry of Metal-organic Frameworks. Weinheim: Wiley-VCH, 2016
208 Kong X J, Li J R. An overview of metal–organic frameworks for green chemical engineering. Engineering, 2021, 7: 1115–1139
209 Howarth A J, Peters A W, Vermeulen N A, et al. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. Chem Mater, 2017, 29: 26–39
210 Lu W, Wei Z, Gu Z Y, et al. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5561–5593
211 Cui Y, Li B, He H, et al. Metal–organic frameworks as platforms for functional materials. Acc Chem Res, 2016, 49: 483–493
212 Faust T, Farha O, Hernandez B. Frameworks for commercial success. Nat Chem, 2016, 8: 987
213 Silva P, Vilela S M F, Tomé J P C, et al. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. Chem Soc Rev, 2015, 44: 6774–6803
214 Czaja A U, Trukhan N, Müller U. Industrial applications of metal–organic frameworks. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1284–1293
215 Zhu X, Ge T, Wu J, et al. Large-scale applications and challenges of adsorption-based carbon capture technologies (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2861–2877 [朱炫灿, 葛天舒, 吴俊晔, 等. 吸附法碳捕集技术的规模化应用和挑战. 科学通报, 2021, 66: 2861–2877]

Summary for “金属有机框架材料的合成、表征与性能”

The synthesis, characterization and applications of metal-organic frameworks

Ming-Liang Gao[1†], Tianwei Xue[2†], Jiangnan Li[3†], Lixia Guo[3†], He-Qi Zheng[4†], Jiangfeng Lu[5†], Li Peng[2*], Sihai Yang[3*], Yuanjing Cui[4*], Guodong Qian[4*], Gang Xu[5*] & Hai-Long Jiang[1*]

[1] *Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*
[2] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*
[3] *College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*
[4] *State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*
[5] *State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Provincial Key Laboratory of Materials and Techniques toward Hydrogen Energy, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*
† Equally contributed to this work
* Corresponding authors, E-mail: li.peng@xmu.edu.cn; Sihai.Yang@pku.edu.cn; cuiyj@zju.edu.cn; gdqian@zju.edu.cn; gxu@fjirsm.ac.cn; jianglab@ustc.edu.cn

Over the past three decades, porous materials have attracted great attention in many research fields, including physics, chemistry and materials science. Metal-organic frameworks (MOFs), as a class of crystalline porous materials, constructed by metal ions/clusters and organic ligands via coordination self-assembly, featuring atomically precise and highly tailorable structures, which have broad applications in various fields of natural science. MOFs demonstrate compatibility with a diverse range of materials, including metal nanoparticles, polymers, metal oxides, metal complexes, organic molecules and even biological macromolecules such as enzymes and DNA. This versatility facilitates the construction of composites using MOFs and various guest species. By employing approaches such as direct or post-synthetic modification of ligands and metal secondary building units within the MOF framework, as well as introducing guest species, researchers can achieve meticulous modulation of the structural and functional properties of MOFs. From a fundamental science perspective, the interactions between MOFs and guest species are varied, encompassing van der Waals forces, hydrogen bonds, electrostatic interactions, π-π interactions, coordination interactions and more. These interactions are influenced by multiple factors, including the structural characteristics of MOFs, such as pore size, properties of metal nodes and organic ligands and framework flexibility; the properties of guest molecules, including size, shape, functional groups and chemical properties, as well as external environmental factors like temperature, pressure and solvent effects. In consideration of the large number of MOF-related reviews reported in recent years, this article provides a comprehensive overview of the green synthesis and structures of MOFs, advanced *in-situ* characterization techniques and their applications and prospects in various fields, including gas adsorption and separation, fluorescence sensing, proton conduction, catalysis and industry. Traditional synthesis methods have significantly limited the large-scale production and industrialization of MOFs. In this review, we first introduced the green synthesis of MOFs and their distinctive structural advantages, such as stability and pore characteristics, in detail. Subsequently, we systematically summarise advanced characterization techniques employed to investigate the relationship between the microstructure and properties of MOFs. The properties of MOFs are intricately influenced by their intrinsic structural characteristics, the physico-chemical properties of guest molecules, and various external environmental conditions. Given this complex interplay, the structural characterization of MOFs is of paramount importance. Hence, it is essential to characterize the structures of MOFs to understand their functions and enhance their properties Utilising advanced characterization techniques to analyze MOF structures and properties is critical for comprehending their functions and optimizing their performance. The scientific facilities, such as advanced light sources, spallation neutron sources, nuclear magnetic resonance spectrometers and electron microscopes, provide sophisticated experimental techniques and methodologies. Via the employment of advanced characterization methodologies to investigate the structure-activity correlation toward important applications of MOFs, theoretical foundations can be established for the rational design and controllable fabrication of function-oriented MOFs. Furthermore, we systematically introduce the exploration of MOFs in various functional applications, such as gas adsorption and separation, fluorescence sensing, proton conduction, catalysis and industry, with particular emphasis on the structure-performance relationship. Finally, the future development prospects of MOFs are discussed. Although significant progress has been achieved, challenges such as precisely modulating structures and interactions, as well as enhancing stability for practical applications remain unaddressed. Future research endeavors will be centered on the development of novel MOFs, in-depth exploration of interaction mechanisms, expansion of application fields and enhancement of transdisciplinary research. This will promote the further advancement of MOFs, thereby creating more opportunities to address scientific and practical challenges.

metal-organic framework, synthesis and characterization, gas sorption and separation, fluorescent sensor, proton conduction, catalysis

doi: 10.1360/TB-2024-1353