

羧酸类金属有机骨架材料的合成及应用

陈 熙* 邹 敏

(上饶师范学院化学与环境科学学院 上饶 334001)

摘 要 金属-有机骨架材料(MOFs)是由金属离子(簇)与有机桥接配体通过配位共价键或弱相互作用自组装形成的一类具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。羧酸类 MOFs 材料中金属中心和有机羧酸配体的可变性导致了其结构和功能的多样性,在气体的吸附与分离、荧光、传感、药物传输以及电催化等多个领域展现出独特的应用前景,并被认为是当今科学上最有前途的材料之一。对于有机配体的选择,从早期易坍塌的含氮杂环类配体过渡到了如今稳定性好的羧酸类配体,解决了不少以前出现的 MOFs 材料结构单一易坍塌的问题。

关键词 羧酸配体 金属有机骨架材料 应用

Synthesis and Application of Metal-Organic Frameworks Based on Carboxylate Ligands

Chen Xi*, Zou Min

(College of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao, 334001)

Abstract Metal-organic frameworks are an organic-inorganic hybrid materials with intramolecular pores, which is composed of metal ions (clusters) and organic bridging ligands through coordination covalent self-assembly. The variability of metal centers and organic carboxylic acid ligands in MOFs leads to the diversity of their structure and function, which shows unique application prospects in many fields such as gas adsorption and separation, fluorescence, sensing, drug transport and electrocatalysis, and is considered as one of the most promising materials in science today. For the selection of organic ligands, from the early nitrogen-containing heterocyclic ligands that were prone to collapse to the current carboxylic acid ligands with good stability, it has solved the problem that many MOFs with single and easily collapsed structures.

Keywords Carboxylate ligands, Metal-organic frameworks, Applications

选择合适的配体和方法去合成新颖的功能金属-有机骨架材料(MOFs),对 MOFs 的应用和发展具有重大意义。用金属离子完全配位有机配体代替以往金属离子配位溶剂分子的方法,一方面可以使整个分子骨架的稳定性增加,以拓展其更多的应用领域;另一方面金属离子完全配位有机配体,有利于形成不易受外界干扰的孔道结构,使得 MOFs 保持永久孔隙率。对于有机配体的选择,从早期易坍塌的含氮杂环类配体过渡到了如今稳定性好的羧酸类配体,解决了不少以前出现的 MOFs 材料结构单一易坍塌的问题^[1,2]。多羧酸配体相比于其他配体,更容易与金属离子产生完全配位,这是因

为其配位能力强以及孤对电子多,有夹角的多羧酸配体通常比直线型的多羧酸配体具有更多的配位方式,若将功能位点引入到具有夹角的多羧酸有机配体中,则有利于构筑稳定的具有功能性的新颖羧酸类 MOFs^[3-6]。

1 羧酸类 MOFs 的合成方法

利用羧酸类配体构筑 MOFs 主要特点有:(1)羧酸配体种类繁多,结构和功能多样性;(2)比表面积高,密度低;(3)羧酸配体配位模式多变,孔空间可修饰性^[7,8]。金属有机配位聚合物是一个交叉型研究领域,这些学科包括有机化学、配位化

* 联系人,陈熙 女,博士,讲师,主要从事功能配合物研究,E-mail: chenxihaoyang@163.com

学和超分子化学等多个领域^[9,10]。随着这些交叉学科的迅猛发展,人们对金属有机骨架聚合物的研究也越来越深入,已经可以合成一些预定目的的具有特殊功能的 MOFs 材料。现今,研究者们探索出越来越多晶体合成的新方法,包括微波辅助合成法、水热/溶剂热法和电化学合成法等^[11,12],其中各合成方法有许多影响因素,如溶剂、平衡阴阳离子、pH 等。

1.1 水/溶剂热合成法

水热合成法^[13]或者溶剂热合成法是指在密闭体系中,用水或液态有机物作为溶剂,在高温高压条件下,原始混合物反应几个小时或者几天的合成方法。反应一般使用极性溶剂,如丙酮、乙腈、水、DMSO、DMF 等。早期人们常用水热合成法合成 MOFs 材料,溶剂热合成法在此基础上也逐渐发展起来。溶剂热合成法利用有机物或者非水溶剂代替水作溶剂,可适用于与水作用化合物的制备与处理,此方法扩大了水热法的应用范围,并且有利于得到高质量的 MOFs 微晶产物,得到适合单晶解析的单晶产物。例如,用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1,4-对苯二甲酸(H_2BDC)、4,4'-二吡啶基二苯醚(BDPDE)溶于 DMF/ H_2O (体积比 2:1)的混合溶液中,充分混合后用溶剂热法,得到 $[\text{Cd}_3(\text{BPDPE})(\text{BDC})_3 \cdot (\text{DMF})_2]_2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[14]。

1.2 微波辅助合成法

微波辅助法^[15]是利用微波辐射引入能量,与分子的偶极矩相互作用。与水热、溶剂热法相比,该方法制备 MOFs 材料有很多优点,如可以加速结晶和纳米级产物的形成速率,并且也能够提高产品纯度和选择性,合成多晶型材料。然而,反应物可能与微波辐射发生强烈的相互作用,所以必须要注意溶剂的选择以及输入能量的大小。使用该方法制备 MOFs 材料,产物具有很高的相纯度,而且适用于制备小尺寸的 MOFs 晶体^[16]。

1.3 超声法

超声法^[17]是首先把原料溶于溶剂,将超声波持续作用于反应混合物导致发生化学反应的方法,该方法可以使溶剂不断产生气泡,以此降低晶化时间。超声法有望成为一种快速、节能、环保、易于实现的常温合成方法。例如:二水乙酸锌与 1,3,5-苯三羧酸(H_3BTC)溶于 20% 乙醇水溶液中,在室温和常压下超声辐照 5min,可以快速合成产物,产率为 75.3%,并且当增加 10~90 min

的反应时间,产率可以增加到 78.2%~85.3%^[18]。与水热法合成相同化合物相比,超声波合成是一种高产率和低成本的高效方法。但该合成方法也有一定的缺点,那就是形成的 MOFs 结构具有多种性,这就使得合成的材料纯度不一。

1.4 机械力化学合成法

机械力化学合成法^[19]指将有机配体与其他反应物通过机械研磨的方法来直接反应,又或者使所有成分混合均匀,然后在特定温度下反应形成 MOFs 材料。简单地说就是由于施加机械能后,机械能会使分子内的某些键发生断裂,然后发生化学反应,制得新材料。这种方法可以节约成本、减少污染等,若要大量合成 MOFs 材料,该方法是个不错的选择。

1.5 电化学法

电化学法是指有机合成时运用了电化学的方法。其优点有许多,如合成速度较快、产物孔隙率好等,能在温和的反应条件下连续合成可控的颗粒形态并且降低溶剂需求量,但该方法容易出现副产物并且产量较低,应用局限性较大。Mueller 等^[20]率先使用电化学方法合成了 Cu-MOF,它是用一块铜板作为阳极、溶解在甲醇中的 1,3,5-苯羧酸作为阴极合成的。在 12~19 V 和 1.3 A 的电压和电流条件下,150min 内产生了绿蓝色的 Cu-MOF 沉淀物。

1.6 其他合成方法

除了上述几种合成 MOFs 的方法之外,还有挥发合成法、控制沉淀合成法、模板合成法、微乳合成法、喷雾干燥法等。所有的方法都有各自的优缺点,但无疑都促进了整个 MOFs 材料领域的发展,未来也许有更多经济有效的新型合成方法出现。

2 羧酸类 MOFs 的应用

2.1 气体储存和分离

2.1.1 氢气储存

近几十年来,社会发展迅速,随着化石燃料逐渐减少,环境问题愈发严重,人们正在不断寻找储量丰富的绿色能源。氢能具有清洁、高效、燃烧性能好、无毒等特点。随着社会的发展,众多领域对于氢能的需求越来越大,此时对于储存氢气的材料也有着很高的要求。

Yaghi 等^[21]在 2003 年报道了第一例用于吸附

氢气的 MOF 材料。他们发现由 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ (BDC = 1,4-苯二甲酸二甲酯) 形成的 MOF-5, 其具有立方三维扩展多孔结构, 在 $2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 压力下于 78K 和室温时可吸附氢气量相当于自身质量的 4.5% 和 1.0%。并且, 他们对拓扑结构相似的 IRMOF-6 和 -8 的初步研究表明, 在室温和 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 下, 分别含有环丁基苯和萘的连接物 IRMOF-6 和 -8 的吸收量约为 MOF-5 的 2 倍和 4 倍。

2.1.2 甲烷储存

甲烷 (CH_4) 俗称瓦斯, 在天然气中含量接近 95%, 是很重要的燃料, 并且用途广泛。但由于其沸点不高, 当空气中 CH_4 气体含量超过 5% ~ 15% 就十分易燃, 因此 MOFs 材料为解决 CH_4 气体储存方面的问题提供了巨大的潜力。

Spanopoulos 等^[22] 使用精心设计的刚性八元羧酸盐有机连接物成功进行网状化构建了具有内在强 CH_4 吸附位点的多孔 MOF, 即 Cu-tbo-MOF-5, 它具有高的重量表面积和较大的体积表面积。在各种温度和压力下进行的大量气体吸附测量表明, Cu-tbo-MOF-5 是目前用于 CH_4 储存的性能最好的 MOFs 之一。对 Cu-tbo-MOF-5 中 CH_4 吸附的理论计算表明, 存在多个作用强度与开放的 Cu^{2+} 位 ($\sim 20 \text{ kJ/mol}$) 相当的强吸附位, 这与实验确定的等量吸附热一致。这些位点的强度增加来自配体的特定结构特征和 tbo-MOF 结构特征。这些重要的结果为进一步改进 CH_4 储存特性的新型 tbo-MOFs 的设计和构建提供了新的方向。

在过去几十年中, 羧酸类 MOFs 由于其良好

的、可调的孔径和孔隙环境, 成为了理想的气体储存和分离材料。与其他的气体储存材料相比, 由于羧酸配体和金属离子有丰富的选择性, 进而可以组装多种多样的结构, 得到 MOFs 后可更进一步修饰, 最后得到更合适的孔尺寸和内表面性能, 并且 MOFs 极大的孔隙率使得其有更大的装载面积, 能装载更多气体。

2.2 荧光探针

羧酸类 MOFs 是由有机配体中的孤对电子与金属离子中的空轨道形成配位键自组装而成, 羧酸配体中通常具有芳香基团或者共轭 π 结构, 当受到光照或者激发时, 电子能从最低单重激发态跃迁到单重基态, 然后发射出一定波长的荧光。荧光 MOFs 由于其结构多样性及发光可调性, 通常可应用于白光、近红外发光以及非线性光学等诸多领域。

2019 年, 顾金楼等^[23] 构建了一种用于一氧化氮传感的新型纳米 MOFs 探针 (Pt-TCPP/H4TCPE @ UiO-66 NPs), 该探针是由铂内消旋-4-(4-羧基苯基) 卟啉 (Pt-TCPP)、1,1,2,2-四(4-羧基苯基) 乙烯 (H_4TCPE) 和 1,4-二甲苯基-苯 (BDC) 通过一锅法获得。由于 Pt-TCPP 多孔开放、隔离良好等优点, 可作为检测 NO 的理想传感中心, 并确定静态猝灭机制。在 $\text{pH} = 7.4$ 时, 其发光光谱随 NO 浓度 ($0 \sim 18.7 \mu\text{g/mL}$) 变化以及猝灭发光强度随 NO 浓度变化的 Stern-Volmer 曲线如图 1^[23] 所示。该纳米传感器在水溶液中具有良好的分散性和良好的生物相容性, 是实现无氧实时监测的理想平台。

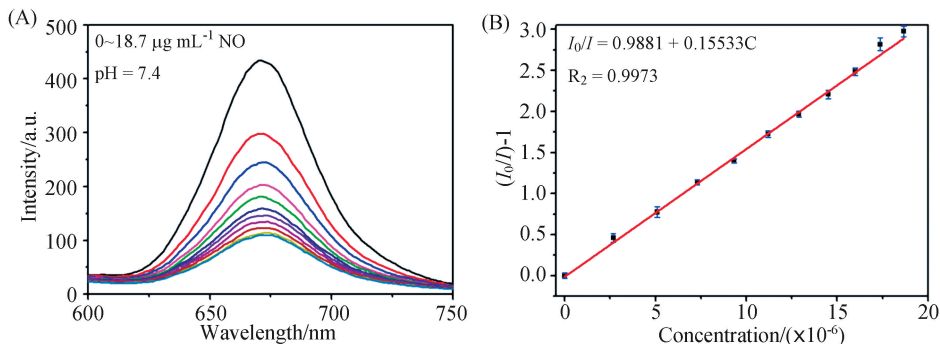


图 1 (A) Pt-TCPP/ H_4TCPE @UiO-66 NPs 的发光光谱随 NO 浓度的变化; (B) $\text{pH} = 7.4$ 时, 猝灭发光强度随 NO 浓度变化的 Stern-Volmer 曲线^[23]

Fig. 1 (A) Evolvement of the luminescence spectra of the Pt-TCPP/ H_4TCPE @UiO-66 NPs as a function of NO concentration from 0 to $18.7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ at $\text{pH} = 7.4$; (B) The corresponding Stern-Volmer plots of the quenching luminescence intensity as a function of NO concentration at $\text{pH} = 7.4$ ^[23]

2.3 离子传感

Rudd 等^[24]设计并合成了系列发光金属有机骨架(LMOF), LMOF-261、-262 和 -263 均具有四倍Ⅲa 级互穿的三维网络结构。他们系统研究并分析了 LMOF 与重金属的相互作用, 结果表明 LMOF-263 非常适合于同时进行光学检测(通过发光猝灭)和选择性去除水溶液中的重金属(如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+}), 极大地有利于环境修复工作。

Ji 等^[25]利用多羧酸配体设计并合成了一种多孔的三维 Zn-MOF 材料, 然后利用镧系金属后修饰将 Tb^{3+} 封装入其孔道中形成 $\text{Tb}@\text{Zn-MOF}$, 这种材料具有稳定的骨架结构和强绿色荧光发射。孔道中后修饰的 Tb^{3+} 不仅可以调控复合物的荧光发射强度, 还可作为反应位点选择性地同 PO_4^{3-} 发生弱相互作用, 从而达到高选择性、高灵敏度检测水溶液及模拟生理环境中磷酸根的目的。

2.4 仿生材料

利用自然界的生物学分子合成模拟自然生命体的 MOFs 材料, 不仅可以模拟生物活性, 而且具有生命兼容性、环境友好等特点, 进一步拓展了 MOFs 材料应用领域。金属卟啉在水介质中发挥着许多生物功能, 如光收集、氧运输和催化作用。利用合成体系模拟具有高催化活性和底物选择性的天然酶一直是近十年来人们追求的目标。将卟啉作为有机配体固定在 MOFs 骨架中, 可以发挥其最大的作用。

Liu 等^[26]构建了一种仿生蓝细菌模型, 该模型是由两亲性氨基酸、3,4-二羟基苯丙氨酸(DOPA)、金属卟啉和氧化钴纳米颗粒(Co_3O_4 NPs)之间借助化学偶联和分子自组装形成, 是多种功能的自我整合, 具有优越的催化活性和可持续性。该模型具有与天然蓝藻相似的形态、结构原理以及功能机理, 可以认为它们是一个简化的仿生蓝藻模型。

2.5 重金属吸附

重金属包括金、银、铁、汞、铜、铅、镉等, 它可以在人体内累积, 当达到一定量时, 可能会造成慢性中毒, 并且随着社会需求的不断扩展, 汽车尾气排放增加、生活垃圾处理等, 造成了重金属源源不断地进入大气、水和土壤, 带来环境污染^[27,28]。

砷是自然界水中毒性最强的物质之一。砷污染因其急性毒性和致癌性成为全球性威胁。接触

砷污染的水会导致严重的健康问题, 如肝癌、肺癌、肾癌和皮肤癌。由于砷对人类健康和环境的危害很大, 从环境的角度来看, 砷污染水的有效修复仍然是一项重要的任务。近年来, 具有优异化学稳定性和丰富官能团的高孔 MOFs 成为捕获水中砷污染物的重要新材料。2019 年, Huo 等^[29]报道了一种由两步溶剂热法合成的 MOF 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$ 。使用粉末 X 射线衍射(PXRD)、傅立叶变换红外(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、 N_2 吸附-解吸等温线和热重分析(TGA)对所得复合材料进行系统表征。结果表明, 这种新型复合材料具有独特的结构: 高比表面积和丰富的微孔以及良好的热稳定性。它对砷酸盐的优异吸附性能可与大多数含 MOFs 复合吸附剂媲美。

2.6 光催化

2.6.1 光催化还原二氧化碳

推动全球变暖的主要原因有化石燃料燃烧、汽车尾气排放等, 其中大部分的全球变暖效应都归因于 CO_2 的排放。但是由于能源成本高、可回收性差等原因, 造成捕获或储存 CO_2 方面的技术在实际生产应用中受到限制^[30,31]。利用便于采集的太阳能, 通过光催化将 CO_2 转换成其他化学燃料是最理想的途径之一。

Han 等^[32]通过羧酸配体构建镍金属有机骨架单层(镍分子) Ni-MOF, 展示了稀释 CO_2 光还原的金属节点依赖性能。在稀释的 CO_2 (10%) 中, Ni-MOF 表现出 1.96% 的最高表观量子产率和 96.8% 的 CO 选择性, 而相同构型的 Co-MOF 在低浓度 CO_2 中几乎没有活性, 这显然表明金属节点对 CO_2 光还原具有依赖性, 特别是在稀释的 CO_2 中。这项工作为开发用于太阳能转换和其他应用的 MOFs 材料提供了很大的可能性。

2.6.2 光催化分解水产生氢气方面的应用

氢能具有清洁、高效、燃烧性能好、无毒等特点, 在如今社会发展中越来越重要。氢气的制取方法有许多, 如电化学制氢、煤气的转化制氢、利用太阳能制氢等。与电化学制氢相比, 光催化制氢可以将富足的太阳能转化为燃料, 这是解决全球能源问题的最佳方法之一。

Fang 等^[33]首次成功证明 MOFs 是一类可以稳定单个原子并实现高效催化的复合材料, 将单个 Pt 原子限制在含铝卟啉多羧酸基 MOF 中(Al-TCPP), MOF 光敏剂中电子转移到 Pt 受体, 在可

见光照射下通过水分裂产生氢。Al-TCPP-0.1Pt 催化剂在制氢方面表现出了卓越的可见光光催化效率,所获得的最高值是 Al-TCPP 稳定 Pt NPs ($\approx 3\text{nm}$) 的约 30 倍,也是先前报道的 Pt-MOF 复合材料 (每个 Pt 原子) 的约 30 倍。光谱表征

(图 2) 和 DFT 计算表明(图 3),单个 Pt 原子的引入开启了一个高效的电子转移通道,提高了氢的结合能,从而显著提高了制氢活性。该报道突出了 MOFs 体系形成金属单原子催化剂的巨大潜力和优势。

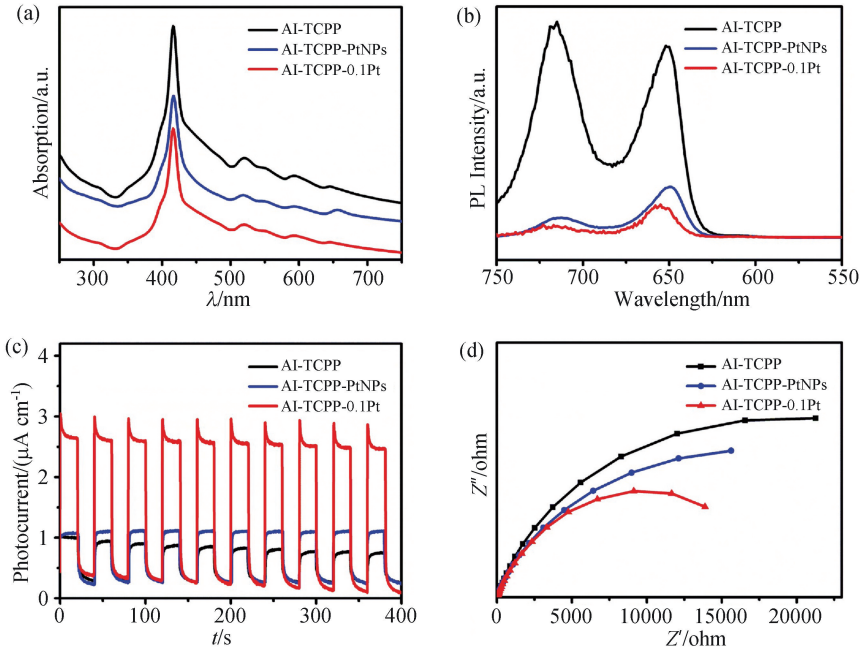


图 2 (a) 紫外可见光谱图; (b) 光致发光发射光谱; (c) 光电流响应; (d) Al-TCPP、Al-TCPP-PtNPs 和 Al-TCPP-0.1 Pt 的 EIS Nyquist 图^[33]

Fig. 2 (a) UV-vis spectra; (b) photoluminescence emission spectra; (c) photocurrent responses; (d) EIS Nyquist plots for Al-TCPP, Al-TCPP-PtNPs and Al-TCPP-0.1 Pt^[33]

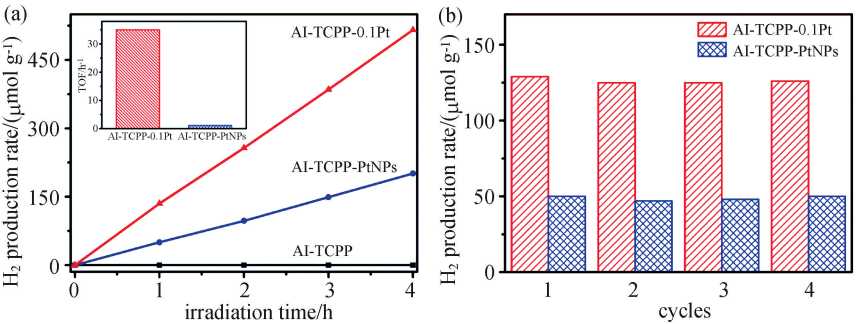


图 3 (a) Al-TCPP、Al-TCPP-PtNPs 和 Al-TCPP-0.1 Pt 的光催化产氢速率 (插图: 计算得到的 Al-TCPP-PtNPs 和 Al-TCPP-0.1Pt 的光催化产氢速率); (b) Al-TCPP-PtNPs 和 Al-TCPP-0.1Pt 的回收性能比较^[33]

Fig. 3 (a) Photocatalytic hydrogen production rates of Al-TCPP, Al-TCPP-PtNPs and Al-TCPP-0.1Pt (inset: the calculated TOFs of Al-TCPP-PtNPs and Al-TCPP-0.1Pt); (b) Recycling performance comparison for Al-TCPP-PtNPs and Al-TCPP-0.1Pt^[33]

2.7 电催化

电化学能量转化及储存技术,被认为是极具潜力的绿色可持续清洁能源技术。要实现这种技术,怎样选择高效环保的电极催化剂至关重要。MOFs 作为新型的多孔无机-有机复合材料,具有高比表面积、多变的结构以及可修饰的孔道结构

等特点,在诸多能源转化和储存领域表现出潜在的应用前景,特别是在电催化水分解、氧气和二氧化碳还原等领域^[34-36]。

Ge 等^[37]在室温下通过简单搅拌 Fe/Co 盐和 1,4-苯二甲酸(1,4-BDC)的反应混合物合成二维(2D)双金属 (Fe/Co = 1 : 2) 金属有机骨架。通过

研究反应体系中各组分的作用,揭示了二维 MOF 的生成机理,并发现这些二维 MOF-Fe/Co(1:2)在碱性条件下对析氧反应(OER)表现出优异的电催化活性,其电催化机理是由于 2D 形貌和铁/钴共掺杂 MOF 改变了 Co 的电子态,降低了 OER 反应中决速步的自由能,提高了催化活性。

3 结论

本文简要介绍了羧酸类 MOFs 的合成方法及应用。晶体合成方法有微波辅助合成法、水热/溶剂热法和电化学合成法等,其中合成方法有许多影响因素,如溶剂的影响、pH 的影响、平衡阴阳离子的影响等。羧酸类 MOFs 材料在光催化、荧光探测、气体的分离及储存、电化学、生物医药等方面具有巨大潜力。除了本文讨论的应用之外,羧酸类 MOFs 的应用还涉及超级电容器、化学传感、手性分离以及光催化有机反应等领域。最近,对羧酸类 MOFs 在质子导电方面的应用也引起了化学学者们越来越多的关注,但由于其存在不能承受高温和成本高等缺点,因此设计和合成有效的、新颖的并且具有更高应用价值的质子交换膜材料是重要的问题之一。相信在大量化学研究者的共同努力下,作为具有卓越性能的 MOFs 材料,羧酸类 MOFs 将继续吸引学术界和工业界的兴趣和关注。

参 考 文 献

[1] Bull O S, Bull I, Amadi G K, et al. Orient. J. Chem. , 2022, 38(3): 490~516.

[2] Gangu K K, Maddila S, Jonnalagadda S B. Inorg. Chim. Acta, 2017, 466: 308~323.

[3] 高明,朱元璐,闫江毅,等. 化学通报, 2022, 85(4): 425~431.

[4] Xie X X, Yang C Y, Dou B H, et al. Coord. Chem. Rev. , 2020, 403: 213100.

[5] Xu T T, Fan L H, Zhou P, et al. CrystEngComm, 2020, 20(36): 5961~5969.

[6] Wei X H, Yang L Y, Liao S Y, et al. Dalton Transac. , 2014, 43(15): 5793~5800.

[7] Li T T, Cai S L, Zeng R H, et al. Inorg. Chem. Comm. , 2014, 48: 40~43.

[8] 段丽娟. 吡啶羧酸类 In(Ⅲ)金属-有机框架材料(In-MOF)的制备及应用研究. 宁夏大学硕士学位论文, 2020.

[9] Liu A J, Xu F, Han S D, et al. Cryst. Growth Des. , 2020, 20(11): 7350~7355.

[10] Gu Z Y, Yang C X, Chang N, et al. Acc. Chem. Res. , 2012, 45(5): 734~745.

[11] 郭朋朋. 芳香羧酸构筑的金属-有机框架材料的合成及荧

光性能研究. 长春工业大学硕士学位论文, 2020.

[12] 郭帆. 含羧酸配体金属有机框架纳米材料的可控合成及其光催化性能研究. 南京大学硕士学位论文, 2019.

[13] Rabenau A. Angew. Chem. Int. Ed. , 1985, 24(12): 1026~1040.

[14] 程婷婷. 含氮-羧酸类金属-有机框架材料的设计合成及荧光传感研究, 安徽理工大学硕士学位论文, 2018.

[15] Mingos D M, Baghurst D R. Chem. Soc. Rev. , 1991, 20(1): 1~47.

[16] Mingos D M, Baghurst D R. ChemInform. , 2010, 22(36): 301~301.

[17] Bang J H, Suslick K S. Adv. Mater. , 2010, 22(10): 1039~1059.

[18] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, et al. Chem. Commun. , 2008, 21(31): 3642~3644.

[19] Pichon A, Lazuen-Garay A, James S L. CrystEngComm, 2006, 8(3): 211~214.

[20] Mueller, U. Schubert, M. Teich, F. et al. J. Mater. Chem. , 2006, 16(7): 626~636.

[21] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Science, 2003, 300(5622): 1127~1129.

[22] Spanopoulos I, Tsangarakis C, Klontzas E, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2016, 138(5): 1568~1574.

[23] Ye Y, Liu H, Li Y, et al. Talanta, 2019, 200: 472~479.

[24] Rudd N D, Wang H, Fuentes-Fernandez E M, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2016, 8(44): 30294~30303.

[25] Ji G F, Gao X C, Zhang T X, et al. Inorg. Chem. , 2018, 57(17): 10525~10532.

[26] Liu K, Zhang H, Xing R, et al. ACS Nano, 2017, 11(12): 12840~12848.

[27] Fawell J, Robinson D, Bull R, et al. Environ. Health Persp. , 1997, 105(1): 108~109.

[28] Van Oostdam J, Gilman A, Dewailly E, et al. Sci. Total Environ. , 1999, 230(1-3): 1~82.

[29] Huo J B, Xu L, Chen X, et al. Micropor. Mesopor. Mater. , 2019, 276: 68~75.

[30] Arunkumar S, An Z, George K H S, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2012, 51(4): 1438~1463.

[31] Lu W, Yuan D, Sculley J, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2011, 133(45): 18126~18129.

[32] Han B, Ou X, Deng Z, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2018, 57(51): 16811~16815.

[33] Fang X, Shang Q, Wang Y J, et al. Adv. Mater. , 2018, 30(7): 1705112.

[34] Aiyappa H B, Masa J, Andronesco C, et al. Small Methods, 2019, 3: 1800415.

[35] Zhang M D, Dai Q B, Zheng H G, et al. Adv. Mater. , 2018, 30: 1705431.

[36] Hao Y C, Liu Q L, Zhou Y, et al. Energy Environ. Mater. , 2019, 2(1): 18~21.

[37] Ge K, Sun S J, Zhao Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2021, 60: 12097~12102.