综 述

机械化学法制备金属-有机骨架及其复合物研究进展

陈丹丹[1,2] 衣晓虹[1,2] 王崇臣*[,1,2]

([1]北京建筑大学建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室,北京 100044)

([2]北京建筑大学环境与能源工程学院,北京 100044)

摘要: 金属-有机骨架(MOFs)是由金属离子/簇和多齿状有机配体通过配位键桥联而形成的多孔晶态材料。MOFs材料具有孔隙率高、比表面积大、尺寸可调、结构易修饰、功能多样化等特点,使其在气体吸附、分离和催化等方面都具有潜在应用价值。到目前为止,在MOFs合成的几种常见方法中,机械化学法(即在无溶剂或极少量溶剂的情况下研磨固体反应物进行的反应)作为一种清洁、绿色、高效的合成手段逐渐引起人们的关注。本综述总结了近年来机械化学合成MOFs及其复合物的典型进展,目的是为机械化学法合成MOFs及其复合材料提供一个通用而易于理解的概述。目前的研究进展表明,机械化学法是一种实用且环境友好的合成方法,为低成本、宏量生产MOFs及其复合物提供了可能。

关键词: 金属-有机骨架; 复合物; 机械化学法; 宏量合成

中图分类号: O621.2; O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1805-17

DOI: 10.11862/CJIC.2020.212

Preparation of Metal-Organic Frameworks and Their Composites Using Mechanochemical Methods

CHEN Dan-Dan[1,2] YI Xiao-Hong[1,2] WANG Chong-Chen*[,1,2]

([1]*Beijing Key Laboratory of Functional Materials for Building Structure and Environment Remediation, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing* 100044, *China*)

([2]*School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing* 100044, *China*)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are porous crystalline materials build up of metal ions/clusters and multidentate organic ligands via coordination bonding interactions. Due to their unique characteristics like high porosity, high specific surface area, adjustable pore size, easy modification structure and diversified functions, MOFs were widely used in many fields including but not limited to gas adsorption/separation and catalysis. Up to now, among several common preparation methods of MOFs and their composites, mechanochemistry (reactions performed by grinding solid reactants in the absence of solvents or very small amounts of solvents) as clean, green and efficient synthesis method has attracted increasing attentions. This review aims to provide a general and easily understood overview of the mechanochemical synthesis for MOFs and their composites, in which the typical progresses of mechanochemical synthsis of MOFs and MOFs composites in recent years are summeried. At present, the research trends have affirmed that the mechanochemical method is a practical and environmentally friendly way to achieve the low-cost and high-throughput production of MOFs and their composites.

Keywords: metal-organic frameworks; composites; mechanochemistry; high throughput synthesis

收稿日期:2020-01-02。收修改稿日期:2020-08-15。

国家自然科学基金(No.51878023,51578034)、北京自然科学基金(No.8202016)、北京市属高等学校长城学者培养计划(No.CIT&TCD20180323)、北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划(No.IDHT20170508)和北京市百千万人才工程(No.2019A22)资助项目。

*通信联系人。E-mail:chongchenwang@126.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0 引 言

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)或多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs)是由金属离子/簇(锌、铁、铜、铝、锆等)和多齿状有机配体(芳香族羧酸、含N芳烃等)通过配位键桥联而形成的多孔晶态材料[1-2]。由于其具有孔隙率高、比表面积大、孔道尺寸可调、结构易修饰、功能多样化等特点,MOFs受到越来越多的青睐[3]。近年来,MOFs及其复合物在储能[4-5]、气体吸附分离[6]、催化[7-9]、药物传递[10]、化学传感器[11]、吸附去除环境污染物[8,12-14]、光催化[15-17]等多个领域大显身手。

在合成MOFs的诸多方法中,溶剂热法(含水热法)因具有精准控制产物粒度、形状及结晶度等优点,成为最受欢迎的合成方法之一[18]。但是,溶剂热法反应时间长(数小时甚至数天)、反应条件苛刻(往往需要高温高压)、有机溶剂消耗大、易造成环境污染[19]。此外,由于溶剂热合成法具模板效应,后续去除MOFs中的客体溶剂分子可能会引起骨架结构坍塌,因此繁琐的后处理过程也是一个棘手的问题[20]。为促进MOFs的研发与应用,开发绿色经济的合成方法显得尤为重要[21-22]。研究者不断开发绿色、经济、高通量的合成技术来缩短反应时间,并避免或减少有机溶剂的使用,如机械化学合成[20,23]、微波辅助合成[24]、声化学合成[25]和电化学合成[26]等(图1)。其中,机械化学合成是指由机械能输入而引起的反应,通常是指固体之间的反应[27]。机械化学合成法能有效缩短反应时间,避免高温反应,减少有机溶剂使用或不使用任何有机溶剂[28-31]。与传统的溶剂型方法相比,机械化学合成法更易于规模化、大通量合成MOFs材料[32-35]。

最初的机械化学法可被简单地理解为在臼中用杵研磨若干种固体反应物以促进固体反应物之间的接触反应。根据文献记载,研究者于公元前4世纪在铜容器中研磨乙酸和朱砂得到元素汞[27,36]。1820年,Michael Faraday通过机械研磨化学法用杵和臼研磨AgCl得到了银单质[37]。随后,Wilhelm Ostwald将机械化学列为化学4个分支学科之一,与热化学、电化学和光化学并驾齐驱[38]。1994年,忻新泉等提出在室温下固-固相反应合成化学,并通过研磨法室温下合成了简单配合物$Cu(OAB)_2$(OAB=邻氨基甲酸)[39]。典型的机械化学反应是将粉末材料共研磨或铣削,可在玛瑙研钵中手动研磨,也可借助电动机械(如球磨机或其他研磨机械)实现。机械化学过程中提供的动能可对固体粉末产生多种影响,比如产生热量、减小粒径尺寸(增加比表面积甚至产生新表面)、在晶格中形成缺陷和位错、局部熔化甚至出现晶相变化。值得一提的是,机械化学法(研磨)作为一种搅拌手段还提供了优良的传质过程[34]。在此过程中,机械应力有可能通过破坏晶体而增加表面积,促进了相互渗透和后续反应。对机械化学法而言,控制反应条件(比如研磨时间、温度、转速,甚至操作者施加的压力等)非常关键[40]。手动研磨往往会受操作者施加压力、研磨速度及杵臼材质等多种不确定因素的影响。相对于手动研磨,电动机械可提供更高的能量、可编程控制,并为对复杂过程进行系统研究提供了可能性,通常适合实验室规模或者商业化合成。球磨机作为常见的电动机械研磨装置通常可分为振荡式和行星式2种[34](图2a和2b),二者均利用了滚珠与壁面之间的摩擦或碰撞进行研磨,使固体反应物之间发生反应。

自20世纪80年代以来,人们对机械化学方法合成金属配合物越来越感兴趣[27],将机械化学用于金属-有机骨架(MOFs)[2,18,20,23,41-43]、共晶化[44-46]、无机材料[47]和超分子[48]等方面的研究。系列研究结果证明机械化学方法高效、便捷[46,49],同时还基本阐明了固体反应物之间的力学关系[50-51]。机械化学能够有

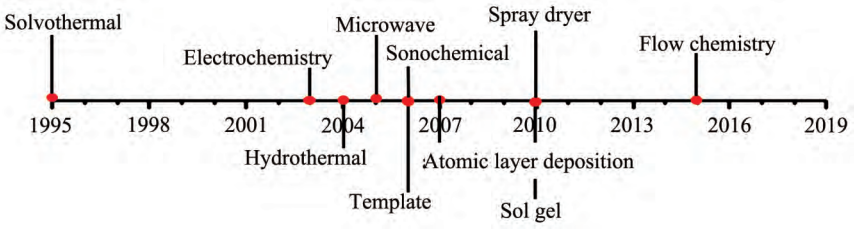


图1 MOFs最常见的合成方法发展时间线[49]

Fig.1 Timeline of the most common synthetic approaches for the synthesis of MOFs[49]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

效、快速地合成各种各样的金属配合物,从简单的单核配合物到配位笼,甚至是多孔有序的一、二、三维配位聚合物(金属-有机骨架材料)[20,34]。诸多研究者对机械化学法合成MOFs颇感兴趣的原因在于:(1) 绿色环保:反应可在室温、少量溶剂甚至无溶剂条件下进行,避免了因使用大量有机溶剂而对环境造成的污染;(2) 耗时短、产率高:机械化学合成一般在10~60 min即可完成(甚至更短),大大缩短了反应时间,并可保证高产率。有些金属盐或其氧化物的溶解性差(特别是在有机溶剂中),严重影响了其反应活性,阻碍了其作为反应物在MOFs合成中的使用。机械化学合成可有效解决反应物溶解性不佳这一局限问题,可广泛使用硫酸盐、碳酸盐甚至氧化物和氢氧化物等溶解度较低的固体反应物作为前驱体制备MOFs材料[49]。使用氧化物和氢氧化物作为金属源前驱体合成MOFs过程中形成的唯一副产物是水[19,27,52-53],这规避了最终产物中出现酸根离子(比如硫酸根、硝酸根、高氯酸根、氯离子等),也就避免了这些酸根离子可能影响甚至参与配位和自组装过程。同时。由于绝大多数氧化物是矿物和金属加工过程中的初级产品,廉价易得。因此,近年来机械化学法作为一种少溶剂甚至无溶剂的替代合成方法,已成为制备MOFs材料的一种新型、环保、经济的合成策略和方法。到目前为止,相当数量的经典MOFs材料可通过机械化学法快速、宏量制备[53],包括但不限于ZIFs[22]、UiO-66[54]、MOF-74[55]、IRMOF-5[56]和HKUST-1[57]。同时,机械化学法也已经被多个研究组用于新型金属配合物或MOFs材料的合成[22,58-59]。另外,厨房研磨机(kitchen grinder, KG)和双螺杆挤压机(图2c)也被应用于固态条件下的机械化学合成[60-61]。Samal等[60]提出使用厨房研磨机简单快速地合成克级的ZIF-8、CuBTC(BTC=1,3,5-苯甲酸)和MIL-100(Fe)材料(图3),并成功地利用所制备的MIL-100(Fe)-KG从水溶液中高效去除亚甲基蓝(在180 min内去除效率约98%)。

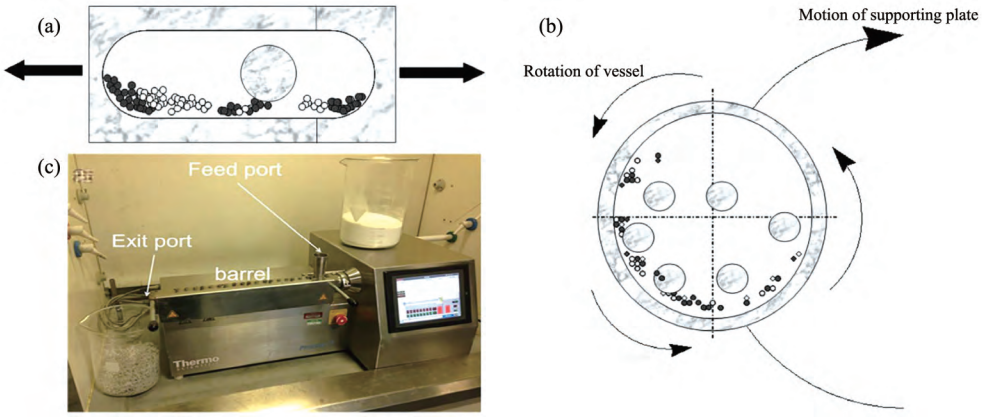


图2　(a) 振动筛磨机与(b) 行星球磨机示意图[34]; (c) 双螺杆挤出机的结构示意图[61]

Fig.2　Schematic diagram of shaker mills (a) and planetary mills (b)[34]; (c) Structure diagram of twin screw extruder[61]

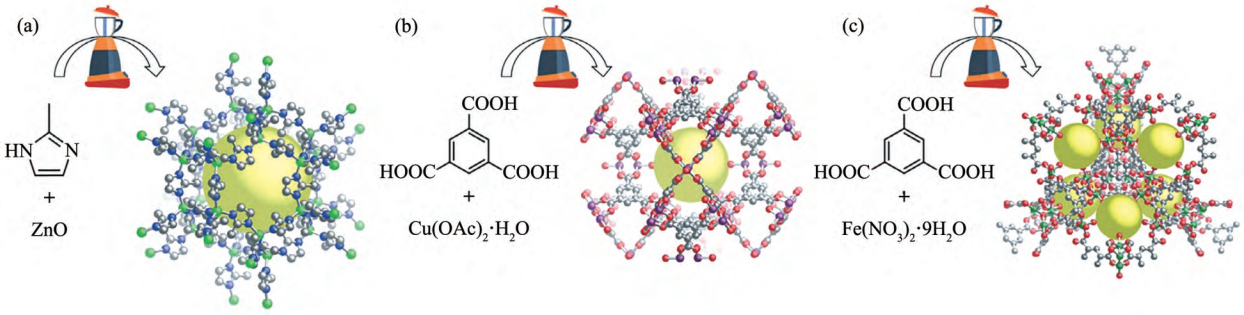


图3　用厨房研磨机实现机械化学法合成(a) ZIF-8-KG、(b) CuBTC-KG和(c) MIL-100(Fe)-KG[60]

Fig.3　Schematic representation of mechanochemical synthesis of (a) ZIF-8-KG, (b) CuBTC-KG and (c) MIL-100(Fe)-KG using kitchen grinder[60]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 机械化学法合成MOFs

用于合成MOFs材料的机械化学合成法一般可以分为3种[52]：(1) 无溶剂研磨法(neat grinding, NG)[41]，即反应过程不使用任何溶剂。(2) 液体辅助研磨法(liquid-assisted grinding, LAG)[62-63]，即加入微量溶剂使反应物在分子水平上实现活性增强，加速机械化学反应。同时，液体溶剂还可能发挥结构导向作用而优化MOFs的结构。(3) 离子液体辅助研磨法(ion-and-liquid assisted grinding, ILAG)[64]，即同时使用少量溶剂和盐离子加速MOFs形成。ILAG法对形成柱撑层状MOFs(pillared-layered MOFs)结构具较高效率，其中的离子和溶剂同时具有结构导向作用[22-23]。

本文将总结近年来利用机械化学技术合成的MOFs(表1)，并选择一些代表性研究予以讨论和分析。

表1 机械化学合成MOFs的典型案例

Table 1 Typical cases of MOFs prepared via mechanochemical method

MOF	Method / Content	Ref.
$[Cu(INA)_2]$	NG, MOF was prepared by solvent free grinding	[41]
$[Cu(INA)_2]$, HKUST-1, *etc.*	NG, reactivity of mechanical chemistry without solvent was studied	[65]
HKUST-1	NG, study on the morphology and reactivity of MOF prepared by grinding	[57]
HKUST-1, MOF-14	LAG, mechanochemical synthesis to obtain MOFs with high surface areas	[20]
MFeLAG	LAG, an iron carboxylate MOF and its evaluation in diesel fuel desulfurization	[66]
Ln-MIL-78	NG, luminescent properties of mechanochemically synthesized lanthanide containing MIL-78	[67]
yttrium based MIL-78	NG, the first time a metal hydride has been used for the preparation of a MOF	[68]
MOF-5	LAG, first successful mechanosynthesis of IRMOFs based on pre-designed oxo-zinc precursors	[56,69]
MOF-505	LAG, the copper MOF-505 synthesized is used to separate CO_2	[70]
Ni-MOF	NG and LAG, ultrafast synthesis of Ni-MOF in 1 min, and LAG increased the yield	[71]
Cu-MOFs(2D)	NG and LAG, mechanochemical synthesis can be utilized to afford highly-crystalline-2D MOFs	[72]
Cu-NMOFs	NG, synthesized Cu-NMOFs delivered and released ibuprofen	[73]
Zn-MOF-74	LAG, *in situ* monitoring and mechanism of the mechanochemical formation of MOF-74	[55]
$CuCl_2$(Dace)	LAG, a 1D coordination network for uptake of small molecules	[74]
ZIF-8	NG, adsorption properties of synthetic samples	[75]
$[Zn_2(iso)_2(pcih)_2]_n$	LAG and ILAG, the selective adsorption properties of the products obtained	[76]
IRMOF-X (X=Cl, Br, I)	LAG, isoreticular MOFs and comparative study of their potential for nitrobenzene sensing	[77]
MIL-100(Fe)	NG, mechanical synthesis of MIL-100(Fe) with high-yield and its catalytic performance	[78]
$Cu_2(bdc)_2(bpy)$	NG, used as a catalyst for cross coupling between aromatic amines and phenylboric acid	[79]
MIL-88B	LAG, as an adsorbent to purify arsenic-containing wastewater	[80]
$Zn_2(5\text{-aip})_2(bpy)$	NG, product can effectively capture CH_4 from the mixture with nitrogen	[81]
Pb(Ⅱ)-MOF	NG and LAG, photoluminescence of synthetic materials was studied	[82]
rare-earth(Ⅲ) MOFs	LAG, homo- and hetero-rare-earth(Ⅲ) MOFs was prepared by grinding for 20 min	[33]

Notes: INA=isonicotinic acid; dace=*trans*-1,4-diaminocyclohexane; iso=isophthalic acid; pcih=4-pyridinecarbaldehyde isonicotinoyl hydrazine; bdc=terephthalic acid; bpy=4,4-pyridine; 5-aip=5-aminoisophtlaic acid.

1.1 无溶剂研磨法(NG)

机械力可引起许多物理现象(机械物理)及化学反应。在机械化学合成中，分子内键的机械断裂会引发化学转化。2006年，Anne Pichon研究小组报道了在无溶剂条件下机械化学法制备$[Cu(INA)_2]$(INA=异烟酸)[41]。将乙酸铜和异烟酸共研磨，并加热去除副产物水和乙酸，得到了高产率的中空、结晶、多孔$[Cu(INA)_2]$框架结构(图4a)。随后，有多个研究组利用机械化学法合成了不同金属基MOFs材料。Singh等采用与Pichon研究组相同的方法将金属氢化物与有机配体进行研磨制备了钇基MIL-78(图4b)[68]，首次实现金属氢化物用于制备MOF材料。机械化学合成法能制备具有独特颗粒形状、尺寸、形貌的材料，甚至还能诱发相关材料产生结构缺陷，而这些缺陷可影响甚至决定其光致发光性能[67]。Alammar等通过无溶剂机械化学法合成了3种金属

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

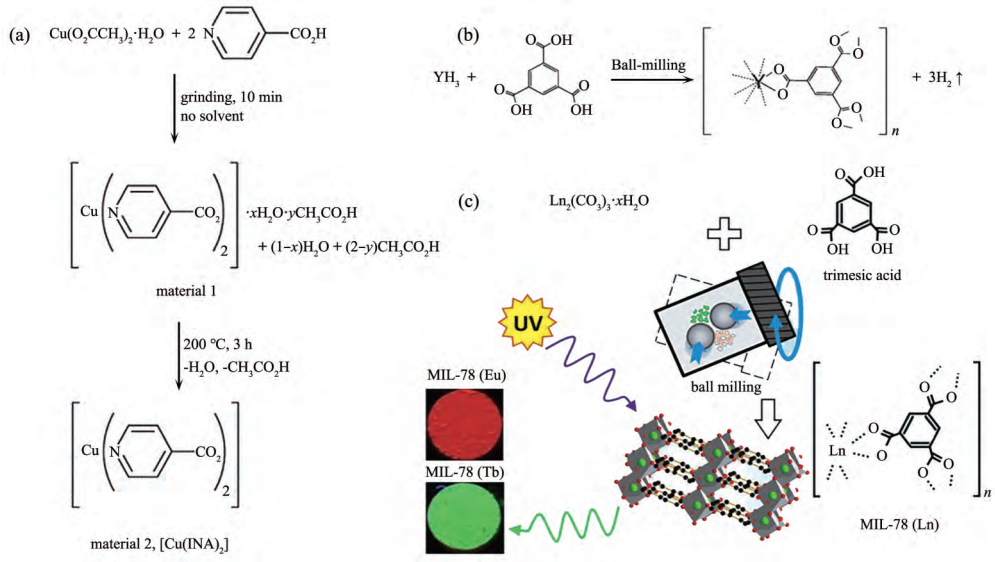


图4　利用机械化学法制备的MOFs材料(a) $Cu(INA)_2$[41], (b) 钇基MIL-78[68]和(c) 镧系MIL-78[67]

Fig.4　Mechanochemical synthesis of MOFs (a) $Cu(INA)_2$[41], (b) yttrium base MIL-78[68] and (c) lanthanide MIL-78[67]

有机骨架化合物MIL-78($Ln_{0.5}Gd_{0.5}$, Ln=Eu、Tb、Dy),并分别显示出Eu^{3+}、Tb^{3+}和Dy^{3+}的特征荧光红色、绿色和黄色(图4c)[67]。热重分析结果发现具有荧光性能的镧系MIL-78在600 ℃时才被分解,表明该材料具有良好的热稳定性。此外,Biswal等[35]证实机械化学比溶剂热法合成材料具有更好的热稳定性和水稳定性。之后,诸多研究者利用无溶剂研磨法陆续合成了众多新型多孔一维、二维、三维MOFs材料[59,72]。

1.2　液体辅助研磨(LAG)

与金属醋酸盐、硝酸盐不同,不含结晶水的金属碳酸盐和金属氧化物通常需要添加少量溶剂来辅助反应过程。少量溶剂的添加可加速研磨或铣削的固态反应。LAG是一种溶剂催化的固体反应,其中少量溶剂为分子扩散提供润滑作用[19,52]。2006年,Braga等通过LAG制备了一种能够捕捉并释放一些小分子的一维多孔配位聚合物$CuCl_2$(Dace)(Dace=反式-1,4-二氨基环己烷)[48],证实加入少量水(H_2O)或二甲基亚砜(DMSO)可有效提高$CuCl_2$(Dace)的合成速率和结晶度。此外,Zhang等证实了少量水分子作辅助剂可提高Ni-BTC金属有机骨架材料的产量[71]。Klimakow等[20]利用球磨机LAG法制备了HKUST-1($Cu_3(BTC)_2$)及MOF-14($Cu_3(BTB)_2$)(图5a),证实液体辅助研磨法合成的MOFs材料比电化学合成以及溶剂热合成的MOFs材料具有更高的比表面积,并认为LAG法有望取代合成MOFs的传统方法。之后,Klimakow等又对LAG法制备的HKUST-1和MOF-14进行了简单乙醇清洗活化,通过表征手段证实了活化后其比表面积得到大幅提升(MOF-14从614 $m^2\cdot g^{-1}$提高到1 215 $m^2\cdot g^{-1}$;HKUST-1从758 $m^2\cdot g^{-1}$提高到1 713 $m^2\cdot g^{-1}$),并获得良好的微孔结构[83]。此外,一种与MIL-100(Fe)结构相似的羧酸铁-MOF[66]也通过LAG法成功制备。该MOF结晶度较好,具有良好的热稳定性、较高的比表面积和孔隙体积,这使得球磨所得样品对模拟柴油正庚烷溶液中4,6-二甲基二苯并噻吩的最大吸附量是市售样品Basolite F300的2倍。最近,有文献报道了一个有趣的工作,将不同锆前驱体Zr_6或Zr_{12}和M@TCPP(M=Cu、Mn和Fe,TCPP=四(4-羧基苯基)卟啉)有机配体在液体添加剂MeOH(甲醇)、DMF和DEF(*N*,*N*-二乙基二酰胺)的作用下可控快速制备立方(*ftw*拓扑结构)MOF-525和六角(*shp*拓扑结构)PCN-223[84]。继续铣削可将MOF-525转化为PCN-223(图5b),证实MOF-525是一种动力学多变形材料。金属簇和四(4-羧基苯基)卟啉配体具有独特的几何结构协调模式,导致出现了6种拓扑结构。此外,Užarević等[54]开发了机械化学和无溶剂"加速老化(AA)"合成锆-MOF的路线,使UiO-66和NH_2-UiO-66无需强酸、高温或过量反应物亦可实现克级量产,生成的骨架具有很高的孔隙率,在模拟神经性毒剂的水解中表现出良好催化活性。之后,Germann等[85]通过原位实时监测技术来探究机械化学合成UiO-66和UiO-66-NH_2过程中液体添加剂(MeOH和DMF)对MOFs的粒度和晶体结构演化过程的影响(图5c)。根据晶粒尺寸并结

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

合粉末X射线衍射(PXRD)峰强度的变化，可明显发现：相比于DMF，使用MeOH得到的产物结晶度更高。

为实现机械化学法快速合成具有可控化学计量比组成的双金属MOFs材料，Ayoub等[86]使用液体辅助球磨方式组装了一系列微孔混合金属MOF-74材料(图6a)，如ZnMg-、ZnCo-、ZnCu-、MgZn-、MgCo-、NiZn-、NiMg-、NiCo-、CoZn-、CoMg-、CoCu-和MgCa-MOF-74。该工作是首次通过机械化学法制备含混合金属的MOFs材料。

另外，Yan等采用LAG法成功获得具有柱撑结构的(pillared structure)Zn-FDC-MOF材料[87](FDC=9-芴酮-2，7-二羧酸盐，FDB=9-芴酮-2，7-二羧酸)。PXRD图表明(图6b)，ZnO和FDB以1∶1比例(物质的

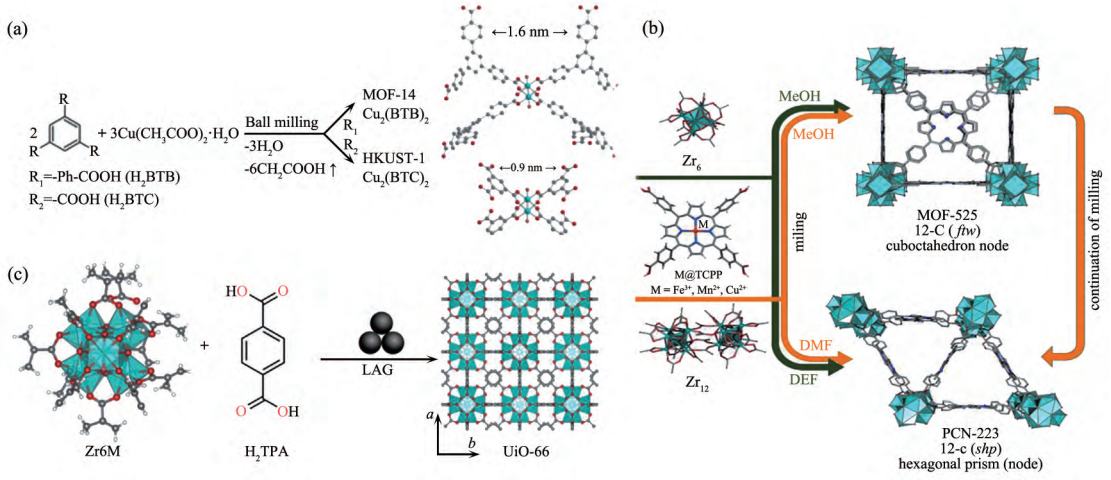


图5 (a) HKUST-1和MOF-14的机械化学合成示意图[20]; (b) MOF-525和PCN-223机械化学合成过程中结构变化图[84]; (c) UiO-66和UiO-66-NH_2合成流程图[85]

Fig.5 (a) Mechanochemical synthesis diagram of HKUST-1 and MOF-14[20]; (b) Structural changes during synthesis of MOF-525 and PCN-223[84]; (c) UiO-66 and UiO-66-NH_2 synthesis flowcharts[85]

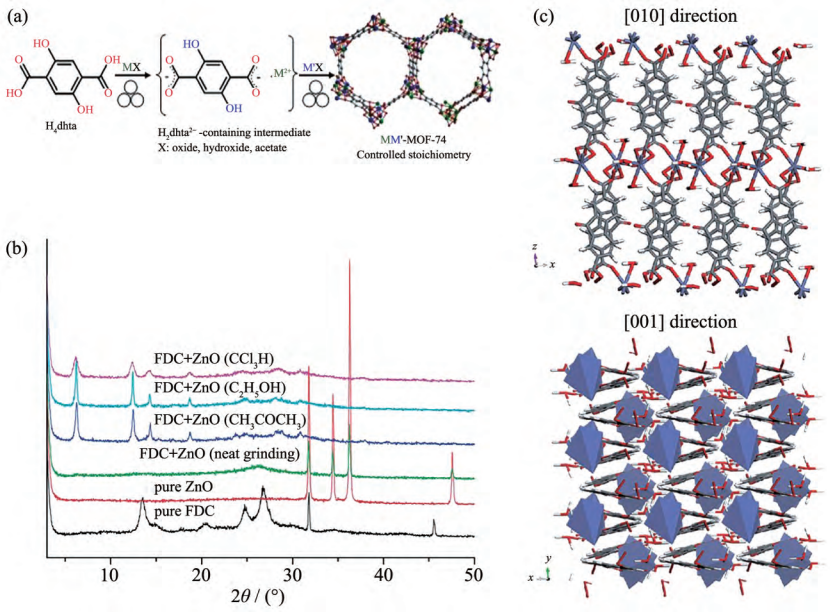


图6 (a) 混合双金属MOF-74[86]的机械化学合成示意图; (b) 干磨和LAG反应产物及其前驱物(ZnO和FDC)的PXRD图; (c) 从[010]和[001]方向观察Zn-FDC MOF结构[87]

Fig.6 (a) Mechanochemical synthesis diagram of mixed metal MOF-74[86]; (b) PXRD patterns for the products of neat grinding and LAG reactivity as well as their precursors (ZnO and FDC); (c) Zn-FDC MOF structure viewed from [010] and [001] directions[87]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

量)进行干法研磨时所得产物没有明显衍射峰,表明二者并未发生反应。然而,当分别加入30 mL乙醇、氯仿或丙酮做辅助溶剂时,所制备的产物与其前体相比表现出不同的PXRD图,表明已形成新物质Zn-FDC。此外,在该MOF合成中,加入不同辅助溶剂得到的产物PXRD图和傅里叶红外光谱图FTIR都非常相似,表明得到的产物具有相同结构和物相。其PXRD图中,在2θ=6.19°、12.42°和18.71°处的特征峰呈现出基频(basal-)、二阶(second-)和三阶(third-)反射间良好的多重关系,表明晶体内部具有序柱撑式二维结构(orderly 2D pillared structure),单晶结构解析进一步对此进行了验证(图6c)。另一种锌基MOF(Zn-MOF-74)也通过LAG合成并进行实时原位监测,结果表明水辅助研磨能加速机械合成,而DMF辅助研磨使MOF-74的BET表面积达1 080~1 145 $m^2\cdot g^{-1}$,与报道的最大值相当[55]。

2009年,Fábián等[62]报道了以氧化锌和富马酸(fum)为原料在不同液体辅助剂存在下研磨,制备出多种配位聚合物(图7a)。用水辅助研磨得到一维配位聚合物,而在甲醇或乙醇存在下进行研磨得到三维紧密堆积框架结构,这说明了液体溶剂对MOFs结构具有导向作用。接着该小组添加第二配体4,4′-联吡啶(bipy)或反式-1,2-双(4-吡啶基)-乙烯(bpe)来构建柱撑型MOFs(pillared MOFs)(图7b)。以DMF、甲醇、乙醇或异丙醇为液体辅助剂在室温下反应20 min制备了MOF-2和MOF-3(图7c)。在后续加热去除客体分子后,XRD显示柱撑型MOFs结构保持不变(图7d和7e),足以表明机械化学合成的材料具有良好的结构稳定性。

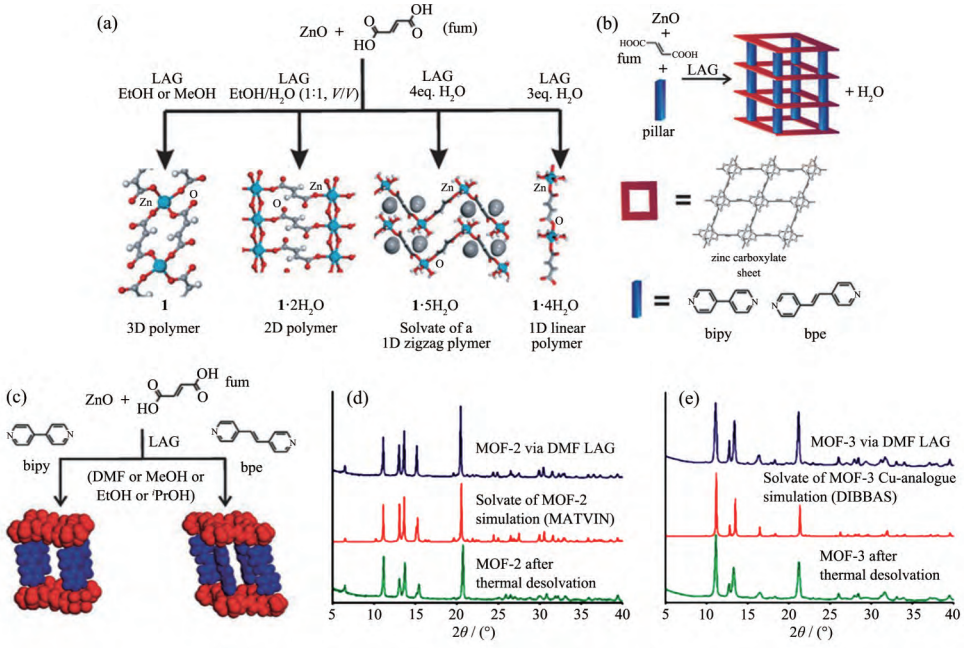


图7　LAG机械化学合成各种MOFs: (a) ZnO和富马酸的LAG反应; (b)构建柱撑型MOFs; (c) 利用LAG合成MOF-2和MOF-3; (d) MOF-2的PXRD图; (e) MOF-3的PXRD图[62]

Fig.7　Mechanochemical synthesis of various MOFs by LAG: (a) LAG reactivity of ZnO and fum; (b) Construction of pillared MOFs; (c) Synthesis of MOF-2 and MOF-3 using LAG; (d) PXRD patterns for MOF-2; (e) PXRD patterns for MOF-3[62]

1.3　离子液体辅助研磨(ILAG)

离子液体辅助研磨(ILAG)是对LAG技术的改进,特别适用于直接由金属氧化物合成MOFs材料。ILAG利用添加简单离子盐作为催化手段,诱导并增强机械化学反应使其直接从金属氧化物开始[52]。Friščić等尝试以纯研磨或者添加少量液体辅助剂(DMF)的方式研磨氧化锌、对苯二甲酸(Hta)、二氮杂二环辛烷(dabco)的混合物,结果未得到柱撑型MOFs。然而,当添加少量离子盐($NaNO_3$)时,则得到了柱撑型$Zn_2(ta)_2(dabco)$(图8)。通过观察不同的离子盐对结构形成的影响,发现使用硝酸盐作为反应添加剂(例如KNO_3或NH_4NO_3)形成了方格状的多孔骨架,而使用含硫酸盐离子(例如Na_2SO_4或$(NH_4)_2SO_4$)的离子添加剂则产生了该MOF的超分子异构体-六角形拓扑结构。固态核磁共振(NMR)和红外光谱证实了盐离子模板效应导致了MOF结构变化[64]。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

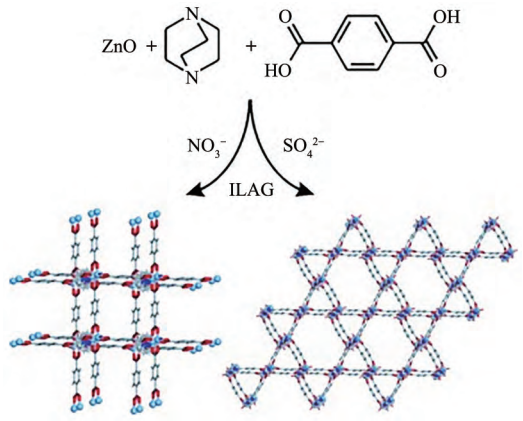


图8 离子-液体辅助研磨合成Zn-MOF示意图[64]

Fig.8 Schematic diagram of ion-liquid assisted grinding synthesis of Zn-MOF[64]

以往的研究表明,单纯的研磨法并不能使氧化锌与2-甲基咪唑(HMeIm)、2-乙基咪唑(HEtIm)发生反应制备ZIFs材料。然而,Friščić等[22]将ILAG法扩展到ZIFs的构建。以ZnO为金属源,以咪唑、2-甲基咪唑和2-乙基咪唑为有机配体合成了系列ZIFs材料。辅助研磨液和离子盐催化剂均提高了ZnO和咪唑配体的反应活性,并控制了最终产物的拓扑结构。同时,他们还发现不同的添加液和盐催化剂能够使相同的反应物中形成不同拓扑结构的ZIF。如图9a所示,在基于2-乙基咪唑合成ZIFs的情况下,不同的离子添加剂和添加液会导致生成3种拓扑结构(*RHO*、*qtz*和*ANA*)的骨架结构。值得注意的是,机械化学合成ZIFs是逐步完成的,由多孔结构逐步转变为紧密堆积结构的ZIF(图9b)。盐添加剂在ILAG机械化学合成ZIFs中的作用不同于柱撑型MOFs($Zn_2(ta)_2(dabco)$)的合成。利用ILAG合成柱撑型MOFs明显地表现出阴离子模板效应,而ZIF的合成则强烈依赖于弱酸铵盐的使用。ILAG合成不同拓扑结构的ZIFs可能归因于盐添加剂控制多孔和非多孔结构自发的相互转化,而不是特定的盐离子模板效应[52]。

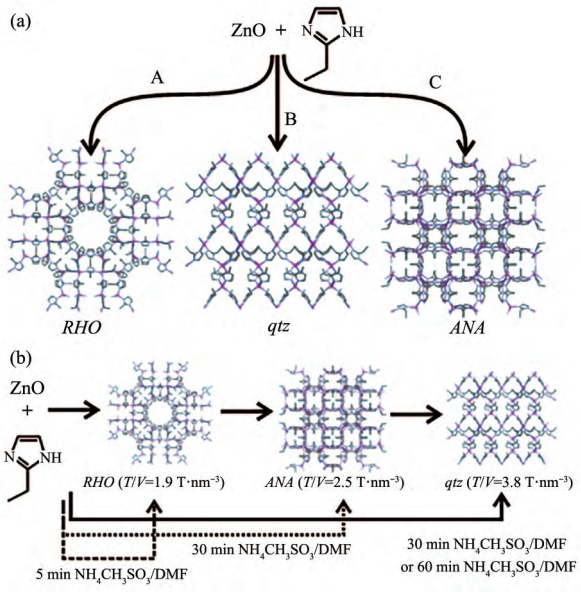


图9 (a) 在机械化学合成法中,不同离子液体添加剂形成拓扑结构示意图; (b) 不同研磨时间形成拓扑结构示意图[22]

Fig.9 Topological structure diagram of mechanochemical methods with (a) different ionic liquid additives and (b) different grinding times[22]

此外,粉末X射线原位衍射技术可对NG、LAG和ILAG机械化学合成MOFs的转化过程进行实时监测研究[88]。Friščić等[89]利用高能同步加速器X射线的原位衍射技术直接监测了反应剖面、中间体的形成和框架拓扑结构的相互转换。同时,他们还研究了MOFs机械化学合成中引入的催化添加剂的影响,比如有机液体或离子种类的不同是如何改变反应途径和动力学的。结果进一步证实了机械化学是高度动态的合成方法,其反应速率可与溶液法相媲美且多数情况下优于溶液合成法。

机械化学合成因快速、方便,且不需要或仅需要少量溶剂而在分子合成化学中越来越受到重视。很多研究者将机械化学方法制备的材料与传统溶剂法制备的材料进行性能比较来证明机械化学合成的优势[54]。同时也说明在合成MOFs的过程中,机械化学法是更加绿色、高效的替代方法之一。

2 机械化学法在MOFs复合物合成中的应用

MOFs材料本身存在的一些缺点限制了其更广泛的应用,如导电性差、光生电子空穴复合快等[90]。因此将高孔隙率、结构可调的MOFs材料与其他功能性材料结合构建复合材料,可发挥出超过原材料的优良特性[91-92]。例如,MOFs与无金属半导体材料g-C_3N_4复合制备性能优越的复合光催化剂,在光分解水制氢、CO_2还原、Cr(Ⅵ)还原和有机污染物降解等方面均表现出优异的光催化性能[90]。MOFs复合材料产生的协同效应使其在气体吸附与存储、多相催化、化学传感等领域有更广泛的应用。机械化学作为一种绿色经济、易于批量生产的合成方法有望成为MOFs复合物制备候选方法之一(表2)。本文将按

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2　机械化学合成MOFs复合物的典型案例

Table 2　Typical cases of MOFs composites prepared via mechanochemical method

MOFs composite	Method / Content	Ref.
PQD@MOF	NG, fabricating a colour-tunable ink using the composite	[93]
MNPs@MOF	ILAG, encapsulation structures (MNPs@MOF) for the hydrogenation of olefins	[94]
enzymes@MOF	LAG, biological enzyme was encapsulated in MOF matrix to improve enzyme activity	[95]
Fe-MOF-Pd	LAG, the material was applied to photofenton degradation of phenol	[96]
Cu-BTC@GO	NG, Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity	[97]
UiO-67-bpy-Cu	LAG, the composites with good crystallinity and high porosity were prepared	[98]
(Ni-NPs)@MgH_2	NG, preparation of hydrogen storage catalyst by ball grinding Ni-MOF-74 and MgH_2	[99]
g-C_3N_4/UiO-66	NG, as-prepared photocatalyst was used for photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ) in water	[100]
BUC-21/$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$	NG, material can photocatalytic reduction Cr(Ⅵ) from water under white light irradiation	[101]
BUC-21@TNs	NG, material has dual functions of Cr(Ⅵ) photoreduction and Cr(Ⅲ) adsorption and removal	[102]
BUC-21/g-C_3N_4	NG, photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction activity was enhanced under simulated sunlight	[103]
MIL-100(Fe)/g-C_3N_4	NG, photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ) and photofenton degradation of sodium diclofenac	[14]
MIL-100(Fe)/PANI	NG, photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ) and degradation of tetracycline	[104]
HKUST-1:Pt/AC	NG, effect of ball grinding energy on hydrogen adsorption performance of synthetic samples	[105]
MOF/Graphite	NG, chemical sensors were prepared to detect low concentrations of NH_3, H_2S and NO	[106]
N-G/MOF	LAG, electrochemical properties of the material were characterized	[107]
Cu-BTC@GS	LAG, a highly sensitive electrochemical sensing platform was developed	[108]
(GO)/In-MOFs	NG, material is used to remove the organic dye Congo red from water	[109]
UiO-HCSs/UHMWPE	NG, a promising approach to improve the interfacial adhesion between additives and polymer matrix	[110]
Fe/Al-SBA-15	NG, product catalyzed *N*-alkylation of aniline and benzyl alcohol	[111]

Notes: PQD=perovskite quantum dots; MNPs=metal nanoparticles; GO=graphene oxide; TNs=titanate nanotubes; GS=ball-mill-exfoliated graphene; HCSs=hydrothermal carbon spheres; UHMWPE=ultra-high molecular weight polyethylene; Al-SBA-15=mesoporous aluminosilicate.

照MOFs复合物的功能对其机械化学法合成进行总结和讨论。

2.1　合成具有化学传感性能的MOFs复合物

Ko等[106]开发了一种通过直接机械磨损(mechanical abrasion)将半导体MOF集成到化学电阻传感器中的方法。如图10a所示,单独MOF的直接压缩磨损导致在固态器件中的实现受到限制(limited implementation)。为改善导电性,采用无溶剂球磨工艺制备了MOF与石墨共混物。通过压缩后的固态MOF/石墨共混物很容易被机械磨损到装有金电极的纸或陶瓷基表面,产生功能传感器。利用该方法制备的传感器能够检测和区分痕量NH_3、H_2S和NO(10^{-6}级别)。

Li等[108]将Cu-BTC与高导电性球磨机剥离

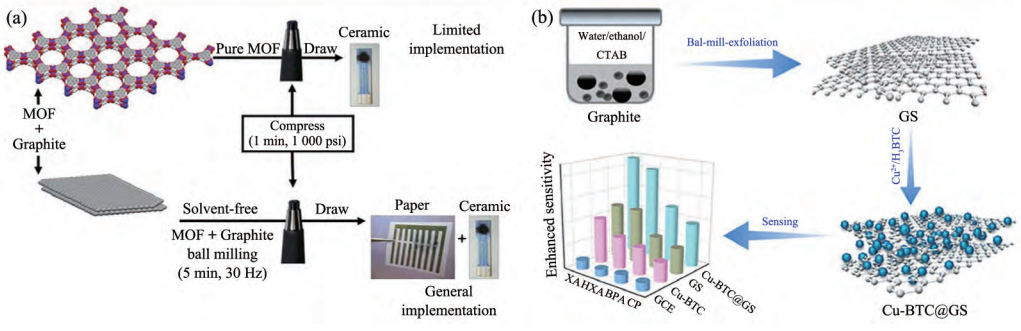


图10　(a) 利用机械化学合成法将MOF基材料集成到化学电阻器件中的过程示意图[106];
(b) Cu-BTC@GS材料合成及传感示意图[108]

Fig.10　(a) Schematic diagram of program of integrating MOF based materials into chemical resistance devices[106];
(b) Schematic diagram of Cu-BTC@GS material synthesis and sensing[108]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(ball-mill-exfoliated)石墨烯GS原位集成(Cu-BTC@GS)开发了一种高灵敏的电化学传感系统。合成的Cu-BTC@GS复合物具有协同效应,电化学活性显著增强。与原始GS相比,Cu-BTC纳米颗粒的引入显著提高了表面积和孔隙率。生物分子黄嘌呤(XA)、次黄嘌呤(HXA)和酚类污染物双酚A(BPA)、对氯酚(CP)的双电位阶跃计时库仑法(double potential step chronocoulometry)测定结果表明,制备的复合材料具有较强的吸附性能,响应信号和检测灵敏度明显提高(图10b)。此法利用Cu-BTC良好的反应活性,成功地研制了一种高灵敏的多目标电化学传感平台,用于血浆、尿液、收据和废水样本的分析,结果与高效液相色谱法得到的结果高度一致。该研究为构建高性能电化学传感系统提供了有效的策略。

2.2 合成具有气体吸附与储存性能的MOFs复合物

Li等[97]采用无溶剂机械化学方法在30 min内快速合成了Cu-BTC与石墨氧化物复合材料(Cu-BTC@GO)(图11)。所得Cu-BTC@GOs比母体Cu-BTC具有更高的BET比表面积和孔容。复合物Cu-BTC@GO-5比表面积最高为1 363 $m^2\cdot g^{-1}$、总孔容为0.87 $cm^3\cdot g^{-1}$,298 K时甲苯吸收量达9.1 $mmol\cdot g^{-1}$,比Cu-BTC提高47%,且明显优于传统活性炭和沸石。更有趣的是,其水稳定性得到有效提高。浸泡10 h后,Cu-BTC@GO-5仍保持其结构和孔隙率,其BET比表面积为1 205 $m^2\cdot g^{-1}$,这可能是GO中的氧基与Cu-BTC中Cu^{2+}金属中心的配位作用所致。然而,经浸泡的Cu-BTC完全失去了结构和孔隙率,比表面积由最初的1 188 $m^2\cdot g^{-1}$锐减至21 $m^2\cdot g^{-1}$,降幅达98%。应用机械化学合成法制备Cu-BTC@GOs复合材料是提高Cu-BTC吸附性能和水稳定性的有效途径。Cu-BTC@GOs具有良好的水稳定性和较高的甲苯吸附容量,在挥发性有机物吸附领域具有广阔的应用前景。Blanita等[105]报道了球磨能量对金属-有机骨架Pt/AC混合物(HKUST-1:Pt/AC,AC=活性炭)吸附氢的影响。研究表明,球磨过程中冲击能量和吸收功率的增加导致产物的比表面积和孔体积的逐渐减小,对氢的吸附性能产生影响。

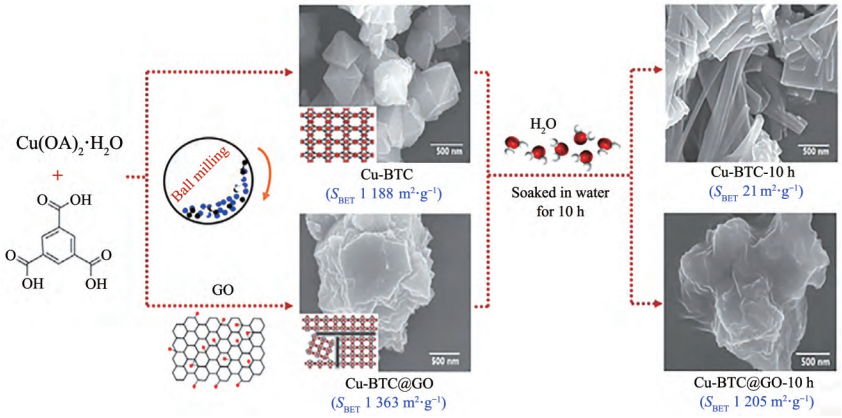


图11 Cu-BTC@GOs复合材料的机械化学法合成及所得复合物的稳定性[97]

Fig.11 Schematic diagram of synthesis and stability of Cu-BTC@GOs composite material[97]

2.3 合成具有多相催化性能的MOFs复合物

Li等[94]开发了一种通用、简便且可持续的机械化学辅助封装策略制备MNPs@MOF复合材料(图12A和12B)。这种方法只需微量溶剂且不需使用稳定剂。最重要的是,这种封装结构的形成是通过球磨加工固态金属前驱体负载的MNP杂化物直接转化,MNPs在转化过程中以固态形式被封装到MOF基体中。这很好地克服了溶剂型合成法中自成核和均相生长的缺点。机械化学法制备的MNPs@MOF复合材料具有良好的晶体结构。此外,制备的复合材料呈现出有趣的结构,其中MNPs很好地包裹在MOF基体中,并主要分布在MOF的表面(图12C)。这些封装结构不仅有利于不同烯烃催化加氢的选择性,还提高了烯烃加氢催化活性(图12D)。此外,MNPs@MOF复合材料易于以克为单位的批量合成,这将促进它们的实际应用。

POM⊂*rho*-ZIF复合物(POM=多金属氧酸盐;*rho*-ZIF=具有*rho*拓扑结构的沸石型咪唑盐骨架)[112]是在少量$(NH_4)_2SO_4$和DMF的辅助下进行研磨合成的(图13a)。利用机械化学法能够将体积较大的客体

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分子PMoV(PMoV=$H_4PMo_{11}VO_{40}$, **1**; $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, **2**; $H_6PMo_9V_3O_{40}$, **3**)封装在ZIF的孔笼中,其装载率高,且其在不破坏宿主基质的情况下无法释放。这是第一次使用具有大的内腔和孔洞的*rho*-ZIF作为基

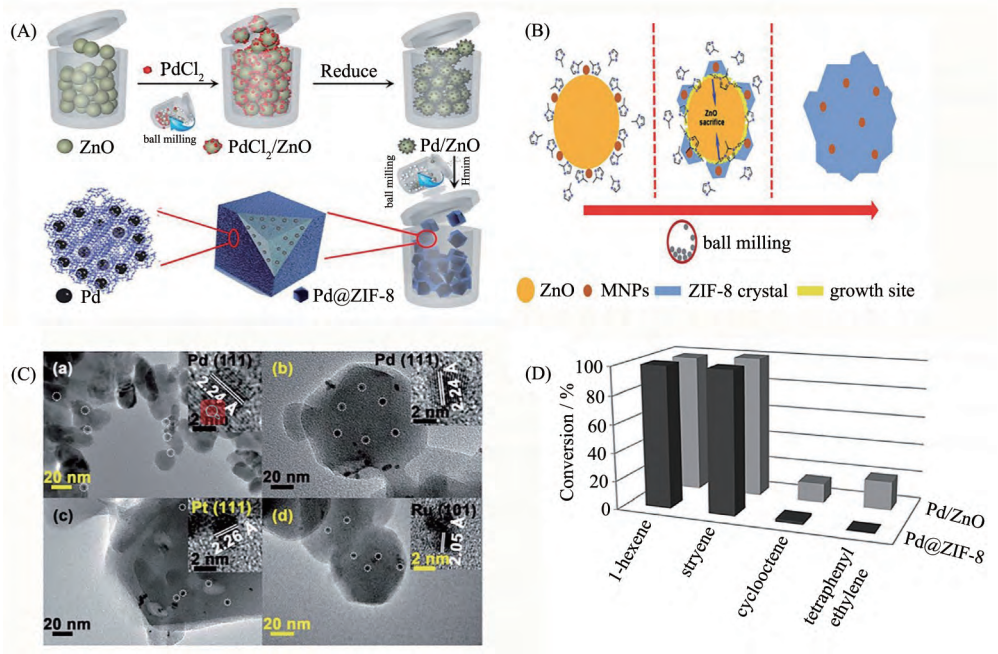
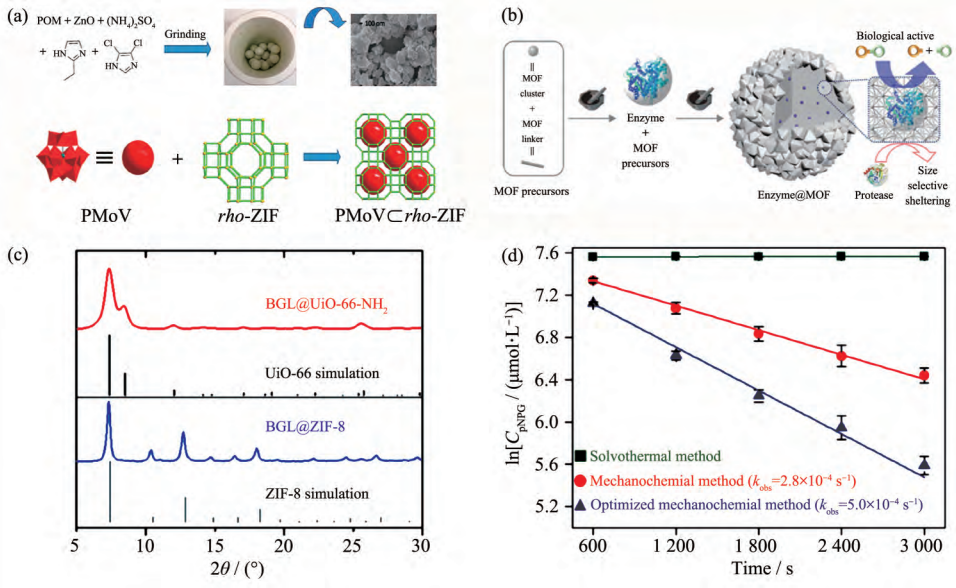


图12　(A) Pd@ZIF-8机械合成流程图; (B) 机械化学策略将MNPs包封成ZIF-8的机理图; (C) Pd/ZnO (a)、Pd@ZIF-8 (b)、Pt@ZIF-8 (c)和Ru@ZIF-8 (d)的TEM图像; (D) 2种材料对烯烃的选择性加氢[94]

Fig.12　(A) Mechanical synthesis flow chart of Pd@ZIF-8; (B) Mechanochemical strategy for encapsulating MNPs into ZIF-8; (C) TEM images of Pd/ZnO (a), Pd@ZIF-8 (b), Pt@ZIF-8 (c) and Ru@ZIF-8 (d); (D) Selective hydrogenation of olefins[94]



k_{obs}: apparent rate constant; pNPG: 4-nitrophenyl-*β*-*D*-glucopyranoside

图13　(a) POM⊂rho-ZIF复合物机械化学法合成流程图以及结构示意图[112]; (b) 通过两步法将糖苷酶包埋到MOF中得到的生物复合材料的机械化学法合成示意图; (c) BGL@UiO-66-NH_2和BGL@ZIF-8以及UiO-66和ZIF-8模拟的PXRD图; (d) BGL@UiO-66-NH_2的生物活性[95]

Fig.13　(a) POM⊂rho-ZIF complex synthesis flow chart and structure diagram[112]; (b) Synthesis of biocomposites by embedding glycosidase into MOF by two-step method; (c) PXRD patterns of BGL@UiO-66-NH_2 (two-step approach) and BGL@ZIF-8 and simulations of UiO-66 and ZIF-8; (d) Biological activity of BGL@UiO-66-NH_2[95]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

质来封装和固定大体积客体分子的例子。更重要的是，机械化学制备的POM⊂MOF材料是一种有效的多相催化剂，它可以选择性地将一系列硫化物催化氧化成亚砜。

除此之外，Wei等[95]将机械化学封装技术应用于生物催化剂的制备，高度可调的MOF骨架不仅可作为惰性宿主，还可提高酶的选择性、稳定性和活性。该工作使用机械化学策略将一系列酶(β葡糖苷酶(BGL)、转化酶、β-半乳糖苷酶和过氧化氢酶)封装到ZIF-8、UiO-66-NH_2或Zn-MOF-74中(图13b)。通过对几种催化剂进行PXRD表征，发现在研磨过程中酶的引入并不抑制MOF晶体的形成(图13c)。通过与水热法、一锅法研磨及两步研磨制备的BGL@UiO-66-NH_2生物活性比较(图13d)，发现机械化学法制备的生物催化剂保留了酶的功能而溶剂热法制备的催化剂无生物活性。同时，研究表明优化的两步研磨法所得复合物的生物活性优于一锅法研磨法。研究者还证明UiO-66-NH_2等稳定坚固的MOF可保护BGL等酶不受恶劣的生物条件的影响。不仅如此，还可进一步将该技术应用范围扩大到包括各种酶及各种结构的MOFs，为生物复合材料工业化应用提供了新的思路。此外，Sun等[113]利用在连续介孔孔道中制备微孔MOF的方法成功构建了具有新的层次结构的ZIF-8/AS(SBA-15)。所制备的具连续中孔-微孔的层状多孔复合材料对大分子胰蛋白酶具有较高的吸附能力。固定化后胰蛋白酶的热稳定性和贮存稳定性明显提高。

Yi等[103]利用无溶剂球磨法将g-C_3N_4纳米片包裹在二维金属-有机骨架BUC-21表面，制备了一种高效稳定的光催化剂，用于还原重金属六价铬。该合成方法操作简单、环境友好、反应时间短(20 min)，并可有效形成界面间异质结，有利于电子传输。BUC-21/g-C_3N_4复合材料可以有效去除环境污染物，并具有良好的循环利用性和稳定性。随后，Yi等[100]利用球磨法制备了稳定的复合光催化剂UiO-66@g-C_3N_4(简称BGxUy)(图14A)。通过扫描电镜和透射电镜可观察到球磨(20 min)不仅不会破坏MOF的结构，还能将g-C_3N_4稳定地修饰在UiO-66的表面(图14B)。在白光照射下，所有BGxUy复合材料对Cr(Ⅵ)还原的光催化性能均高于原材料g-C_3N_4和UiO-66。其中，BG60U40复合材料在40 min内具有99%的还原效率，表现出高效的Cr(Ⅵ)还原活性(图14C)。之后作者

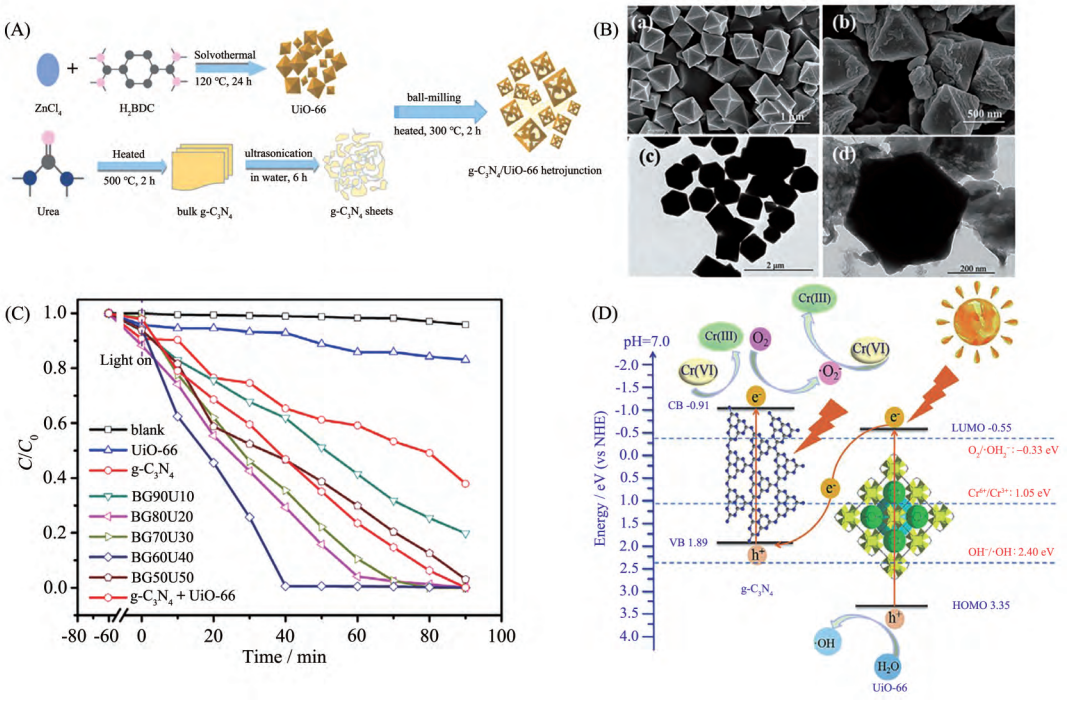


图14 (A) UiO-66@g-C_3N_4复合材料的合成流程图; (B) 球磨制备的UiO-66 (a、c)和UiO-66@ g-C_3N_4 (b、d)的电镜图; (C) 不同光催化剂白光下还原六价铬的效率图; (D) 复合材料光催化还原六价铬的机理图[100]

Fig.14 (A) Synthesis process of UiO-66@g-C_3N_4 composites; (B) Electron microscope images of UiO-66 (a, c) and UiO-66@g-C_3N_4 (b, d) composites; (C) Photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction over the samples under white light irradiation; (D) Simplified diagram of photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction mechanism of g-C_3N_4/UiO-66[100]

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

进行了一系列电化学表征以及差分电荷密度计算等推算出材料中的Z型电子转移机制(图14D)。

Du等[14]通过球磨和退火处理制备了MIL-100/g-C_3N_4异质结材料。该材料对六价铬还原以及双氯芬酸钠降解展现出良好的光催化活性,合成的样品也具有良好的循环利用性和稳定性,还对其降解污染物的机理进行了探究(图15a)。Wang等[102]利用球磨机经过40 min球磨成功制备MOF/钛酸盐纳米管复合材料(BUC-21/TNTs,简称BT-x)(图15b)。BT-x在紫外光照射下同时具有光催化还原Cr(Ⅵ)和吸附去除Cr(Ⅲ)的性能。最优比例复合材料BT-1在20 min中内可实现100%的Cr(Ⅵ)还原(图15c),总铬的去除效率达到89.6%(图15d)。TNTs的引入不仅实现了同时去除Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ),还由于生成的Cr(Ⅲ)被TNTs快速吸附,促进了BUC-21光活性位点的释放,这种协同效应加快了反应速率。作者还对反应机理进行了分析验证(图15e)。

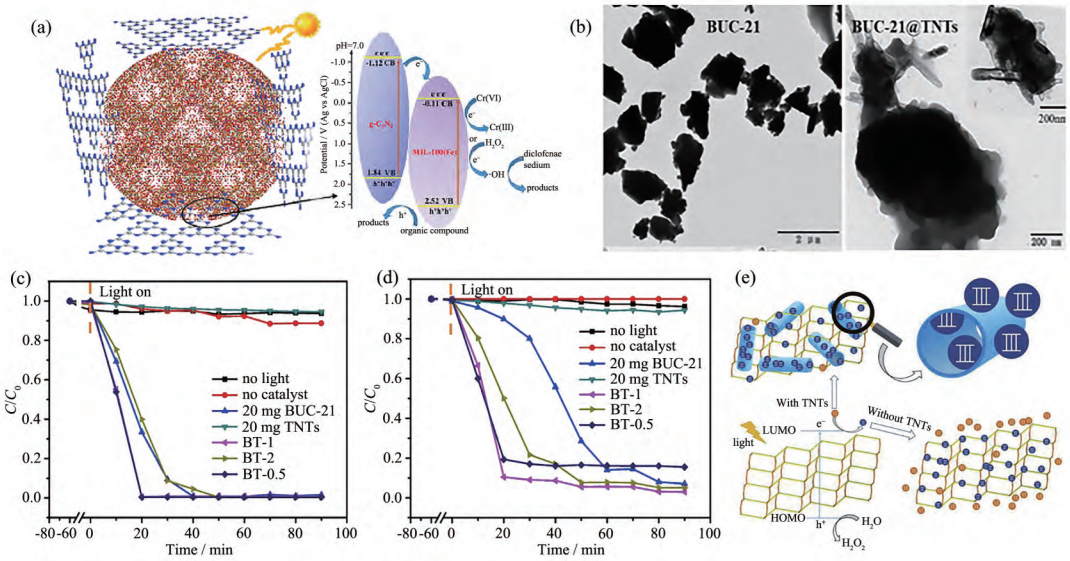


图15　(a) MIL-100@g-C_3N_4的结构和机理示意图[14]; (b) BUC-21/TNTs的电镜图; (c) 光催化还原Cr(Ⅵ)效率图; (d) 去除总Cr效率图; (e) 复合材料同时去除Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ)的机理图[102]

Fig.15　(a) Possible mechanism of photocatalytic removal of pollutants over MIL-100@g-C_3N_4[14]; (b) TEM images of pure BUC-21 and BUC-21/TNTs; (c) Photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction efficiencies; (d) Total Cr removal efficiencies of different photocatalysts; (e) Proposed possible reaction mechanism of photocatalysis and adsorption with BUC-21/TNTs[102]

Zhao等[101]运用机械球磨法简易制备了BUC-21/$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$复合材料。$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$的引入有效拓宽了BUC-21对太阳光的吸收能力,实现了光催化还原Cr(Ⅵ)性能的极大促进。作者进行差分电荷密度及Hirshfeld电荷分析等DFT(密度泛函理论)计算进一步推算电子转移路径及反应机理(图16a)。除此之外,Chen等[104]利用行星式球磨机球磨将导电聚苯胺PANI负载到MIL-100(Fe)表面制备了MIL-100(Fe)/PANI异质结复合物,制备的复合材料光催化还原六价铬效率及四环素降解效率比原始MIL-100(Fe)分别提高了3.3倍和2.2倍(图16b和16c)。根据电化学等表征证实了球磨过程使得MIL-100(Fe)和PANI之间形成复合界面,并提出界面间形成的Z型电子转移机制来解释反应机理(图16d)。

2.4　合成其他功能的MOF复合物

Ali-Moussa等[98]报道了液体辅助研磨合成了高纯度的锆基金属-有机骨架UiO-67及无溶剂研磨法改性制备UiO-67-bpy-Cu材料(图17a)。2种材料均具有良好的结晶度和较高的孔隙率(最高750 $m^2 \cdot g^{-1}$)。与经典溶剂热法相比,机械化学法是一种用来制备MOFs复合材料更清洁的方式。Punde等[114]同样利用机械化学法制备了钴苯三羧酸基MOF(CoBTC-MOF),并发现机械化学法合成的CoBTC-MOF具有比表面积大、孔隙率高和结构稳定等优点。之后,又将其与石墨烯进行复合制备了超级电容器混合电极材料CoBTC-MOF/石墨烯纳米片

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

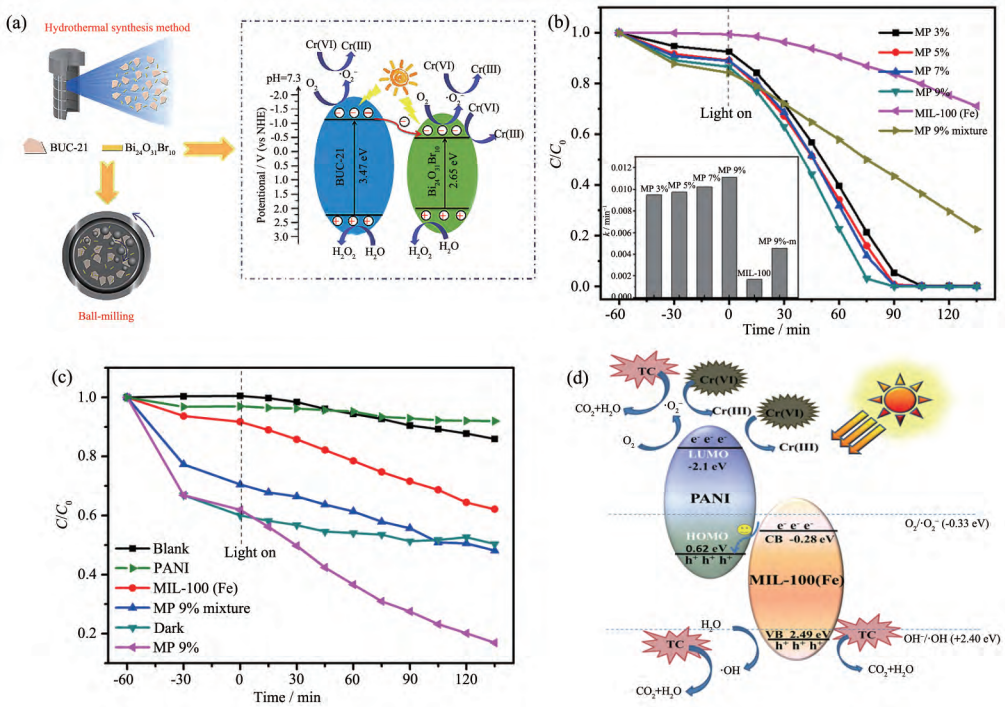


图16 (a) BUC-21/$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$的合成过程和机理示意图[101]; (b) MIL-100(Fe)/PANI光催化还原Cr(Ⅵ)效率图; (c) 降解四环素效率图; (d) MIL-100(Fe)/PANI同时去除Cr(Ⅵ)和四环素的Z型异质结机理图[104]

Fig.16 (a) Schematic diagram of synthesis and mechanism of BUC-21/$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$[101]; (b) Photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction performance; (c) Variation of tetracycline concentration over various photocatalysts; (d) Possible mechanism diagram of Z-type heterojunction of MIL-100(Fe)/PANI simultaneously removing Cr(Ⅵ) and tetracycline[104]

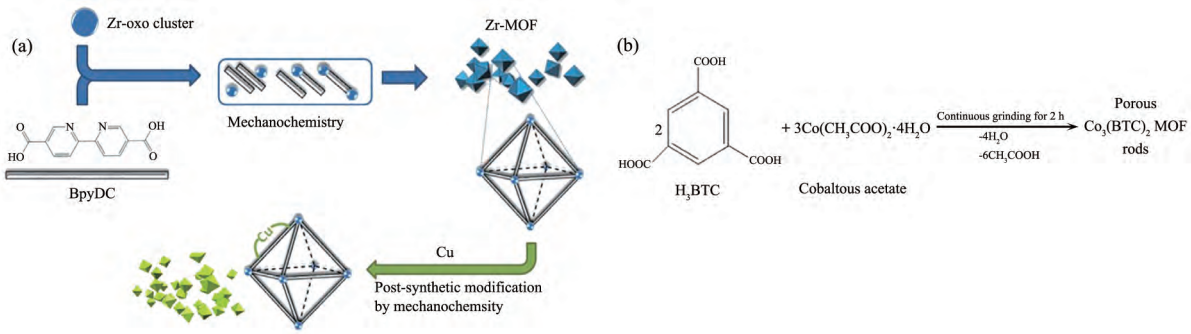


图17 (a) UiO-67、UiO-67-bpy-Cu[98]和(b) CoBTC-MOF[114]的机械化学法合成示意图

Fig.17 Mechanochemical synthesis diagram of (a) UiO-67, UiO-67-bpy-Cu[98] and (b) CoBTC-MOF[114]

(图17b)。

通过以上案例分析,可发现机械化学法在MOFs材料制备以及合成MOFs复合材料中被广泛应用,且机械化学法作为绿色经济的方法能快速合成MOFs材料及其复合物,从而为其规模化应用提供了新的可能。

3 总结与展望

机械化学合成法在合成速度、能量转化、溶剂使用和原子效率等方面改进了各种一维、二维或三维MOFs的合成。改进的LAG和ILAG的机械化学技术可利用离子盐和液体辅助剂加速诱导MOFs组装。通过原位实时监测技术,可直接观察机械化学研磨过程中不同的MOFs拓扑结构的变化以及探测结构模板效应。上述做法在溶剂热合成中很难做到甚至不可能实现。这表明机械化学法在未来的MOFs合成化学中具有丰富而重要的作用,它不仅是一种合成和筛选新材料的工具,而且是一种了解控制MOFs拓扑结构的基本因素及其自组装过程的手段[82]。此外,机械化学合成的MOFs具有比表面

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

积大、孔隙率可观、化学计量组成可控、产量高等优点,为工业化生产MOFs材料及其复合物提供了新的可能。将机械化学法应用于MOFs复合材料的合成中,能够将MOFs应用领域不断拓展。不仅如此,机械化学法当前正迅速扩展到化学和材料科学的几乎每一个领域。

机械化学法对进一步扩大MOFs合成规模和应用具有重要意义。一般来说,机械化学法在规模化合成中能够提供更高的能量,并确保产品质量和批次之间的再现性。此外能够在无溶剂或者少溶剂条件下高效地合成宏量MOFs,以及能够使用溶解度低的氧化物、氢氧化物和碳酸盐等作为合成MOF前驱体。但其最大的局限性在于机械化学合成本质上是一种批处理加工技术,实现连续生产仍需努力。另外,尽管采用了"无溶剂"合成法,但可能仍需要使用溶剂进行纯化[49]。因此,实现机械化学规模化合成以及工业应用仍需要不断探索[23]。此外,机械化学法现阶段面临的挑战在于实现对机械化学反应的定性的、直观的解释。这只能通过开发新型专门仪器、精确理论模型和系统研究来实现,并将这些集成到机械化学反应环境中形成一个通用的、高产的模型[53]。为此,还需了解在不同的机械冲击和剪切状态下的材料和能量分布,并掌握如何利用这些因素来控制反应活性。Boldyreva小组[115]在这一领域取得了最新进展,他们证明了不同类型的机械运动可以在同一铣削容器中产生不同的产品和反应动力学。毫无疑问,随着解释机械化学中热力学和动力学效应的理论方法的发展,有理由相信机械化学合成在MOFs及其复合物合成和制备的过程中会出现更多惊喜。

参考文献:

[1] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. *Science*, **2013**, **341**(6149):1230444

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

[3] Long J R, Yaghi O M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5): 1213-1214

[4] Meng F, Fang Z, Li Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(24): 7235-7241

[5] Balahmar N, Mitchell A C, Mokaya R. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, **5**(22):1500867

[6] Al-Naddaf Q, Rownaghi A A, Rezaei F. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **384**:123251

[7] García-García P, Müller M, Corma A. *Chem. Sci.*, **2014**, **5**(8): 2979-3007

[8] Du X D, Yi X H, Wang P, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **356**:393-399

[9] Xu C, De S, Balu A M, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(31): 6698-6713

[10]Ke F, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(11):3843-3848

[11]Zhu X D, Zhang K, Wang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(3): 1060-1065

[12]Wang C C, Du X D, Li J, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, **193**:198-216

[13]Yi X H, Wang F X, Du X D, et al. *Polyhedron*, **2018**, **152**:216-224

[14]Du X D, Yi X H, Wang P, et al. *Chin. J. Chem.*, **2019**, **40**(1): 70-79

[15]Fu Y, Sun D, Chen Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**(14):3364-3367

[16]Li Y, Jin Z, Zhao T. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **382**:123051

[17]Li Y X, Fu H, Wang P, et al. *Environ. Pollut.*, **2020**, **256**: 113417

[18]Wang C C, Ho Y S. *Scientometrics*, **2016**, **109**(1):481-513

[19]Chen D, Zhao J, Zhang P, et al. *Polyhedron*, **2019**, **162**:59-64

[20]Klimakow M, Klobes P, Thünemann A F, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(18):5216-5221

[21]Wei X, Kong X, Wang S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**(49):17583-17590

[22]Beldon P J, Fábián L, Stein R S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**(50):9640-9643

[23]Stock N, Biswas S. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):933-969

[24]Klinowski J, Almeida Paz F A, Silva P, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**(2):321-330

[25]Son W J, Kim J, Kim J, et al. *Chem. Commun.*, **2008**(47): 6336-6338

[26]Yang H M, Song X L, Yang T L, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**(30): 15720-15726

[27]James S L, Adams C J, Bolm C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**(1):413-447

[28]Wang G W. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(18):7668-7700

[29]Kubota K, Pang Y, Miura A, et al. *Science*, **2019**, **366**(6472): 1500-1504

[30]JING Zhi-Hong(景志红), WU Shi-Hua(吴世华). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(3):483-487

[31]HAN Wang-Kang(韩王康), TIAN Lei(田蕾), XU Zong-Li(徐宗利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(4):550-559

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[32]WANG Fu-Xue(王弗学), WANG Chong-Chen(王崇臣), WANG Peng(王鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(5):713-737

[33]Yuan W, O'Connor J, James S L. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(11):3515-3517

[34]Garay A L, Pichon A, James S L. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**,**36**(6):846-855

[35]Biswal B P, Chandra S, Kandambeth S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(14):5328-5331

[36]Takacs L. *JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc.*, **2000**,**52**(1):12-13

[37]Takacs L. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**,**90**(1):81-84

[38]Takacs L. *J. Mater. Sci.*, **2004**,**39**(16):4987-4993

[39]XIN Xin-Quan(忻新泉),ZHENG Li-Min(郑丽敏). *University Chemistry*(大学化学), **1994**,**9**(6):1-7

[40]YANG Xue-Lin(杨学林), ZHANG Lu-Lu(张露露), YOU Min(游敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(8):1320-1324

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

[42]Yuan W, Friščić T, Apperley D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(23):3916-3919

[43]Czaja A U, Trukhan N, Müller U. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(5):1284-1293

[44]Trask A V, Jones W. *Organic Solid State Reactions*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2005**:41-70

[45]Kole G K, Koh L L, Lee S Y, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(21):3660-3662

[46]Braga D, Maini L, Grepioni F. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(18):7638-7648

[47]Boldyreva E. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(18):7719-7738

[48]Braga D, Giaffreda S L, Grepioni F, et al. *Dalton Trans.*, **2006**(10):1249-1263

[49]Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton A W, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(11):3453-3480

[50]Boldyrev V V. *Cheminform*, **2006**,**37**(31):2029-2044

[51]Gilman J J. *Science*, **1996**,**274**(5284):65

[52]Friščić T. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, **2014**:1-19

[53]Do J L, Friščić T. *ACS Cent. Sci.*, **2017**,**3**(1):13-19

[54]Užarević K, Wang T C, Moon S Y, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(10):2133-2136

[55]Julien P A, Užarević K, Katsenis A D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(9):2929-2932

[56]Prochowicz D, Sokołowski K, Justyniak I, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(19):4032-4035

[57]Yuan W, Garay A L, Pichon A, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(12):4063-4065

[58]Balema V P, Wiench J W, Pruski M, et al. *Chem. Commun.*, **2002**(15):1606-1607

[59]Masoomi M Y, Morsali A, Junk P C. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(3):686-692

[60]Samal M, Panda J, Biswal B P, et al. *CrystEngComm*, **2018**,**20**(18):2486-2490

[61]Crawford D, Casaban J, Haydon R, et al. *Chem. Sci.*, **2015**,**6**(3):1645-1649

[62]Friščić T, Fábián L. *CrystEngComm*, **2009**,**11**(5):743-745

[63]Friščić T, Trask A V, Jones W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(45):7546-7550

[64]Friščić T, Reid D G, Halasz I, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(4):712-715

[65]Pichon A, James S L. *CrystEngComm*, **2008**, **10**(12): 1839-1847

[66]Pilloni M, Padella F, Ennas G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**213**:14-21

[67]Alammar T, Hlova I Z, Gupta S, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(22):7594-7601

[68]Singh N K, Hardi M, Balema V P. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(10):972-974

[69]Lv D, Chen Y, Li Y, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2017**,**62**(7):2030-2036

[70]Chen Y, Wu H, Liu Z, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,**57**(2):703-709

[71]Zhang R, Tao C A, Chen R, et al. *Nanomaterials* (*Basel*)., **2018**,**8**(12):1067

[72]Barreda O, Lorzing G R, Bloch E D. *Powder Diffr.*, **2019**,**34**(2):119-123

[73]Nadizadeh Z, Naimi-Jamal M R, Panahi L. *J. Solid State Chem.*, **2018**,**259**:35-42

[74]Braga D, Curzi M, Johansson A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(1):142-146

[75]Tanaka S, Nagaoka T, Yasuyoshi A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,**18**(1):274-279

[76]Roztocki K, Jędrzejowski D, Hodorowicz M, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(19):9663-9670

[77]Abedi S, Tehrani A A, Morsali A. *New J. Chem.*, **2015**,**39**(7):5108-5111

[78]Han L, Qi H, Zhang D, et al. *New J. Chem.*, **2017**, **41**(22):13504-13509

[79]Khosravi A, Mokhtari J, Naimi-Jamal M R, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(73):46022-46027

[80]Hou S, Wu Y N, Feng L, et al. *Dalton Trans.*, **2018**, **47**(7):2222-2231

[81]Chen Y, Wu H, Yuan Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **385**:123836

[82]Al-Abdussalam H, Al-Mohsin H A, Oladepo S A, et al. *Arab.*

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

J. Sci. Eng., **2020**,**45**:167-173

[83]Klimakow M, Klobes P, Rademann K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**154**:113-118

[84]Karadeniz B, Žilić D, Huskić I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**(49):19214-19220

[85]Germann L S, Katsenis A D, Huskić I, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2020**,**20**(1):49-54

[86]Ayoub G, Karadeniz B, Howarth A J, et al. *Chem. Mater.*, **2019**,**31**(15):5494-5501

[87]Yan D, Gao R, Wei M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**(5): 997-1004

[88]Halasz I, Puškarić A, Kimber S A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(44):11538-11541

[89]Friščić T, Halasz I, Beldon P J, et al. *Nat. Chem.*, **2013**,**5**(1): 66-73

[90]Wang C C, Yi X H, Wang P. *Appl. Catal. B*, **2019**,**247**:24-48

[91]Wang C C, Wang X, Liu W. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**391**:123601

[92]Kou Y, Sun L B. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**(3):1645-1650

[93]Bhattacharyya S, Rambabu D, Maji T K. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**(37):21106-21111

[94]Li X, Zhang Z, Xiao W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**(24): 14504-14509

[95]Wei T H, Wu S H, Huang Y D, et al. *Nat. Commun.*, **2019**, **10**(1):5002

[96]He D, Niu H, He S, et al. *Water Res.*, **2019**,**162**:151-160

[97]Li Y, Miao J, Sun X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**298**:191-197

[98]Ali-Moussa H, Navarro Amador R, Martinez J, et al. *Mater. Lett.*, **2017**,**197**:171-174

[99]Jia Y, Sun C, Peng Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(16): 8294-8299

[100]Yi X H, Ma S Q, Du X D, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**375**: 121944

[101]Zhao C, Wang Z, Li X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **389**: 123431

[102]Wang X, Liu W, Fu H, et al. *Environ. Pollut.*, **2019**, **249**: 502-511

[103]Yi X H, Wang F X, Du X D, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2019**,**33**(1):e4621

[104]Chen D D, Yi X H, Zhao C, et al. *Chemosphere*, **2020**,**245**: 125659

[105]Blanita G, Mihet M, Borodi G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**203**:195-201

[106]Ko M, Aykanat A, Smith K M, et al. *Sensors*, **2017**,**17**(10): 2192

[107]Zhuang S, Nunna B B, Lee E S. *MRS Commun.*, **2017**,**8**(1): 40-48

[108]Li X, Li C, Wu C, et al. *Anal. Chem.*, **2019**, **91**(9): 6043-6050

[109]Wei F H, Ren Q H, Liang Z, et al. *ChemistrySelect*, **2019**,**4** (19):5755-5762

[110]Wu L, Zhang Z, Yang M, et al. *Tribol. Int.*, **2020**, **141**: 105916

[111]Mhadmhan S, Marquez-Medina D M, Romero A A, et al. *Molecules*, **2019**,**24**(15):2695

[112]Zhao X, Duan Y, Yang F, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(23): 14506-14512

[113]Lu J, Wu J K, Jiang Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**:6428-6434

[114]Punde N S, Rawool C R, Rajpurohit A S, et al. *ChemistrySelect*, **2018**,**3**(41):11368-11380

[115]Michalchuk A A L, Tumanov I A, Drebushchak V A, et al. *Faraday Discuss.*, **2014**,**170**:311-335

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net