中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 9 期: 1058 ~ 1075
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝中国科学技术大学成立60周年专刊

金属有机框架材料在光催化中的应用

肖娟定[1,2], 李丹丹[1], 江海龙[1*]

1 中国科学技术大学化学系, 中科院软物质化学重点实验室, 苏州纳米科技协同创新中心, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026
2 中国科学院核能安全技术研究所, 中子输运理论与辐射安全重点实验室, 合肥 230031
*通讯作者, E-mail: jianglab@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-01; 接受日期: 2018-05-22; 网络版发表日期: 2018-08-08
国家重点基础研究发展规划(编号: 2014CB931803)、国家自然科学基金(编号: 21725101, 21673213, 21701160, 21521001)和中国博士后科学基金(编号: 2016M602018)资助项目

摘要 金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是一类基于金属离子与有机配体组装而成的配位多孔材料, 具有高比表面积、多活性位点、结构可剪裁、易功能化等特征. 相当一部分MOFs能够表现出类半导体的行为, 其有序结构不利于光生电子-空穴复合中心的产生, 同时其多孔特性更是便于光生载流子的快速/高效利用. 因此, 近年来MOFs材料在光催化领域受到越来越广泛的关注与研究. 本文从光催化反应类型出发, 包括光催化染料降解、光催化有机物转化、光催化裂解水产氢、光催化水氧化、光催化二氧化碳还原反应等, 总结了近年来MOFs及其复合催化剂设计合成及在光催化领域的应用研究进展, 同时简要介绍了部分MOF衍生材料在光催化领域的应用, 并对MOFs材料在光催化领域的应用前景进行了展望.

关键词 金属-有机框架材料, 光催化, 水裂解, 二氧化碳还原, 有机物转化

1 引言

能源短缺和环境污染是进入新世纪人类面临的关键问题, 而开发新能源, 如风能、太阳能、核能等[1,2]是应对这一问题的主要途径. 光催化是一项利用太阳能来解决目前全球能源短缺和环境危机的重要手段. 半导体的能量带隙通常介于1~5 eV, 落在太阳光能谱范围内, 因而作为传统催化剂被广泛应用于光催化研究. 太阳光谱主要集中在可见光部分, 紫外光仅占4%, 其他为红外光, 所以发展具有长波长吸收的光催化材料具有重要的意义[3,4]. 大量文献报道表明, 针对经典半导体材料如CdS、ZnO等, 通过构建异质结、肖特基结或*Z*系结构可以提高电子空穴分离效率, 从而提高半导体材料的光催化活性[5~7]. 近年来, 为了进一步提升光催化活性, 不同结构类型的类半导体光催化剂也相应被开发出来, 特别是多孔材料, 在光催化领域呈现出迷人的前景, 光催化剂的多孔结构允许暴露尽可能多的反应活性位点, 并通过减少扩散阻力促进反应底物与活性位点的接触; 更重要的是, 多孔结构丰富的内表面使得光生电子和空穴的传输距离大大缩短, 一定程度上避免了光催化过程中的体相复合, 从而提高光生电子和空穴的分离和利用效率, 大大改善光催化性能[8~12]. 与此同时, 作为近年来化学和材料领域最热门的研究领域之一, 金属有机框架材料(metal-

引用格式: Xiao JD, Li D, Jiang HL. Metal-organic frameworks for photocatalysis. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1058–1075, doi: 10.1360/N032018-00035

© 2018 《中国科学》杂志社

organic frameworks, MOFs)由于其独特的结构优势, 如多孔性、结构可调节性、可功能化等, 有助于研究者从分子层面来理解光催化反应、从结构层面来设计光催化剂, 因此成为光催化领域的重要研究对象.

由金属离子或金属簇合物与有机配体自组装形成的MOFs是一类较新颖的多孔晶态固体材料, 一般具有高孔隙率、高比表面积、结构可剪裁性、易功能化、多活性位点等优点, 在气体存储与分离、分子传感、光电材料、药物载体、催化等领域已经展现了重要的应用前景[13~19]. 在MOFs的功能应用中, 光催化是近年来迅速发展的领域之一(图1). 相当多的MOFs能够表现出类半导体的行为[20]; 光照条件下, 当光子能量大于或等于MOFs的能带间隙时, MOFs受到光激发能够产生光生电子和空穴, 其中电子会被激发至最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)上, 而空穴则留在最高已占轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)上, 从而发生电子-空穴的分离, 之后电子或空穴会继续迁移至MOFs光催化剂的表面分别进行光催化还原或氧化反应, 也即发生光生电子和空穴的分离及再利用的过程. 所以一般说来, 提高电子-空穴对的生成量、分离效率及载流子的利用效率是增强MOFs光催化活性的重要途径.

相比于传统的半导体光催化材料, MOFs作为光催化剂在提高电子-空穴对的生成、分离和利用方面存在如下潜在优势: (1) MOFs具有高度的结构可设计性: 通过向MOFs中引入长波长吸收基团作为有机桥连配体(如氨基、金属配合物、卟啉等), 增强MOFs光吸收, 实现MOFs的可见光甚至近红外光催化, 增加太阳光照下电子-空穴对的产生数量; (2) MOFs的多孔性: 多孔结构赋予MOFs更多暴露的活性位点和催化底物/产物传输通道, 利于光生电荷快速转移和利用, 从而有效减少电子-空穴在光催化材料体相中的复合, 综合提高其利用效率; (3) MOFs的结晶性特征: 结构缺陷经常是光催化材料光生电子-空穴的复合中心, 而绝大多数MOFs是具有结晶性的, MOFs完美的晶态有序结构有利于减少光生电子和空穴的复合; (4) MOFs复合物结构多样性: MOFs易结合其他化合物, 如染料等光敏剂、Pt等共催化剂等, 形成异质结构或肖特基结构, 促进光生电子-空穴的生成与分离; (5) MOFs明确、可剪裁的结构特点使其成为研究光催化构效关系的理想模型等.

本文从MOFs参与的光催化反应类型出发, 总结了近年来MOFs及其复合材料在光催化染料降解、光催化有机物转化、光催化裂解水产氢、光催化裂解水产氧、光催化二氧化碳还原等领域的应用研究进展. 此外, 还简要介绍了部分MOFs衍生材料在光催化领域的应用. 最后, 对MOFs材料在光催化领域的研究进行了简要的展望.

2 MOF光催化有机物转化

2.1 MOF光催化有机染料降解

如今很多地区正在面临严重的水污染, 其中有机染料的污染问题十分严重. 有机染料化学性质稳定且生物降解性差、有毒、有致突变和致癌的可能, 开发有效、经济的技术来处理这些有机污染物十分必要. 光催化提供了在温和条件下使用可再生太阳能促进反应的可能性, 所以是一种非常有效的染料降解方式, 在世界范围内引起广泛关注.

染料的光催化降解本质上是染料分子与光催化过程中产生的羟基自由基(·OH)的化学反应, 最终被氧化分解为无机物如CO_2、H_2O等, 其光催化活性与反应体系的pH、溶剂、是否含有H_2O_2等影响·OH数量的因素有关. 绝大多数具有光活性的MOFs都可以用作光催化降解有机染料的催化剂, Wen等[21]报道了6种分别基于Cu、Mn、Zn、Cd的MOF框架可用于不同有机染料的降解. Qian和Chen等[22]合成了含Zn_4O簇双重穿插结构的MOF材料UTSA-38, 并研究了其光催化降解次甲基橙的性能. 他们认为, UTSA-38受到光激发产生光生电子-空穴对; 电子和空穴迁移到UTSA-38的表面, 然后转移到被吸附的表面物质上, 其中电子将氧气(O_2)还原成氧自由基($\cdot O_2^-$), 最后转化成·OH; 反过来, 空穴将H_2O氧化成·OH, 而·OH具有有效分解甲基橙的能力. 所以光照过程产生的·OH是光催化降解染料活性的关键. 研究人员通过向光催化体系中添加H_2O_2来提升·OH含量, 从而增强光催化活性. Xiao等[23]研究了g-C_3N_4/NH_2-MIL-88B(Fe)光降解活性与H_2O_2的关系, 表明H_2O_2可以直接接受来自MOF的光生电子生成·OH, 并参与到后续光降解次甲基蓝的反应中.

很多MOFs与其他半导体的复合材料被报道用于光催化有机染料的降解. 半导体-MOF复合结构的光催化机理可概括为两个方面: (1) 具有明确晶体结构的

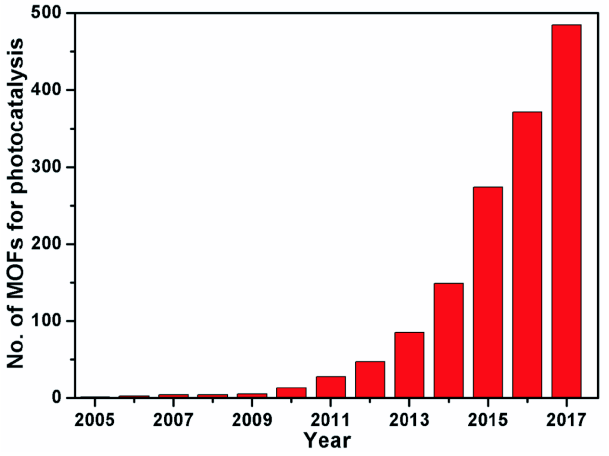


图 1 2005~2017年间MOF光催化的相关文献, 以“metal-organic framework”和“photocatalysis or photocatalytic or photocatalyst”为关键词在web of knowledge搜索, 数据更新到2018年1月(网络版彩图)

Figure 1 Number of papers for MOF photocatalysis reported during 2005~2017. Topic keywords “metal-organic framework” and “photocatalysis or photocatalytic or photocatalyst” searched from web of knowledge, data updated by January, 2018 (color online).

MOFs可作为光敏剂, 导致有效的光捕获和光接触面积的扩大; (2) MOFs作为光催化剂, 光生电子可以容易地从MOF中的有机配体转移到金属簇(LCCT); (3) MOFs和半导体分别用作光催化剂. Luo等[24]合成了TiO_2/ZIF-8的纳米纤维, 通过N掺杂成功地向该材料引入可见光催化活性, 因界面处具有很强的N–Ti–O化学键合作用, 这种键合促进光生电子-空穴的分离, 最后选择罗丹明B为代表性染料分子, 实现了很好的光降解效果. Li等[25]将上转换纳米颗粒(UCNPs)与MOF整合建立起一种近红外光(NIR)响应的复合光催化剂. 通过调节UCNPs表面MOF壳的厚度, 来调节NIR照射下表现出的光降解染料的催化活性. 此外, 通过添加NH_2基团, 可以将MOF壳的吸收延伸至可见光区, 使得复合光催化剂更好地利用上转换和太阳能来改善其活性, 该工作为未来如何进一步拓宽MOF复合材料的光吸收提供了新的可能和依据.

2.2 MOF光催化有机反应

最初基于半导体光催化的研究聚焦于产氢和有机污染物的降解, 由于使用光能来催化生产有价值的有机化合物是一项绿色工艺并能减少与化学工业有关的环境污染, 所以研究人员也越来越重视光诱导的有机转化反应. 光催化有机转化的类型包括: (1) 醇、胺、烯烃、烷烃和硫化物的氧化; (2) 芳族化合物如苯的羟基化; (3) C–H的活化; (4) 原子转移自由基聚合(ATRP)等[26].

在单一MOF材料中光敏剂与不对称催化剂的恰当组合可实现基于MOF的立体选择性光催化. He和Duan等[27]选用手性催化剂PYI (*L*- or *D*-pyrrolidin-2-ylimidazole)与光敏性有机配体桥连合成了两种对映体MOFs: Zn-PYI**1**和Zn-PYI**2**, 并用于醛的不对称α-烷基化反应. 由于尺寸和空间效应, 这些手性MOFs可以促进异构不对称转换, 对脂肪醛的不对称烷基化反应具有良好的收率和对映选择性(图2). 最近, Zhang等[28]报道的几种基于Zn、Zr、Ti的手性MOFs同样对醛的不对称α-烷基化具有很好的光催化活性.

因为醛和酮是许多有机合成的重要起始原料, 所以醇及其衍生物氧化成相应的醛是有机合成中最重要的反应之一. 例如, 利用后合成策略在NH_2-MIL-125(Ti)上修饰染料分子甲基红可以拓宽MR-MIL-125(Ti)复合材料至可见光吸收, 从而提高对太阳光的利用率[29]. 与NH_2-MIL-125(Ti)相比, MR-MIL-125(Ti)更强的光吸收使其在苯甲醇光催化氧化生成苯甲醛的反应中表现出更优异的性能. Rozes和Mellot-Draznieks等[30]发现MIL-125-NH_2中BDC-NH_2的化学计量比对光催化氧化苯甲醇到苯甲醛有重要影响. 他们将0%、20%、46%、70%以及100%的BDC-NH_2加入到MOF框架中, 稳态反应速率揭示当MOF框架中的BDC-NH_2含量增加至50%时光催化速率达到最高, 继续增加不再发生明显变化. 这种意想不到的“饱和状态”表明, 不需要将MOF的所有连接体进行氨基化就可获得最大的光催化活性. 这是由于电子从BDC-NH_2转移至Ti–O簇后将Ti^{4+}还原为Ti^{3+}并形成Ti^{3+}-Ti^{4+}混合电子对(50%时达到最多), 产生的静电力限制了额外的BDC-NH_2参与电子转移生成Ti^{3+}催化活性中心. Jiang等[31]报道了Pt/PCN-224(M)的合成, 其中Pt纳米晶和MOF中卟啉单元协同促进单线态氧$^1O_2$的产生, 还共同诱发促进光热效应, 大大有利于苯甲醇及其衍生物的选择性氧化反应; 不仅如此, 通过改变入射光强度调节Pt纳米晶的等离激元共振效应以及Pt/MOF之间的肖特基结两者间的竞争, 从而操纵Pt表面的电子态, 进一步优化催化反应性能, 最终实现室温、常压分子氧条件下100%的苯甲醇及其衍生物的选择性氧化到相应的醛(图3). 其他光

辅助选择性氧化醇生成醛的MOFs及其复合物包括MIL-125[32]、CdS-MIL-100(Fe)[33]、Zr-MOFs[34]、Ni掺杂的NH_2-MIL-125(Ti)[35]、MIL-53(Fe)-graphene[36]、PANI/FeUiO-66[37]等.

胺的选择性氧化生成相应的亚胺是有机化学中最重要的官能团转化之一. 如在不同条件下, 通过NH_2-MIL-125(Ti)光催化剂可以实现需氧氧化苄胺成为*N*-亚苄基苄胺[38]. 通过光催化氧化耦合从低反应性sp^3 C–H键直接形成新的C–C键, 使用环境友好和廉价的氧气作为氧化剂, 是可持续化学的一个重要领域[39]. Duan等[40]通过溶剂热的方法将由4,4′-联吡啶(4,4′-bipyridine, BPY)、$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$、$[SiW_{11}O_{39}Ru(H_2O)]^{5-}$混合反应得到光活性的CR-BPY**1**材料, 将光催化与Cu位点催化整合到特定的MOF框架中, 最后实现氧化C–C形成(图4). 光照24 h后通过CR-BPY**1**的催化可获得交联偶联产物, 收率为90%, 而在黑暗中进行反应时没有观察到转化, 在不存在催化剂的情况下仅观察到低

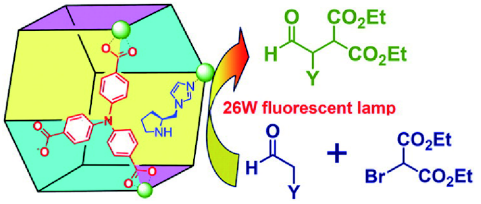


图 2　光活性的手性Zn-PYI对脂肪醛的不对称烷基化反应示意图[27] (网络版彩图)

Figure 2　Photoactive Chiral Zn-PYI for light-driven asymmetric α-alkylation of aldehydes [27] (color online).

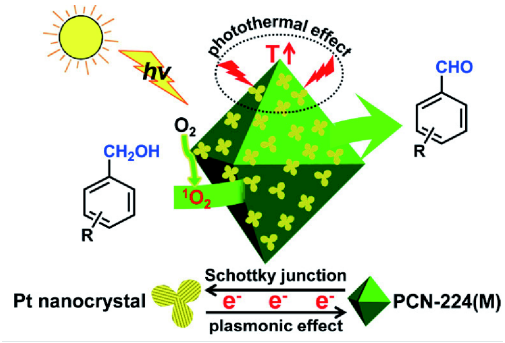


图 3　光增强的Pt/PCN-224(M)催化苯甲醇氧化示意图[31] (网络版彩图)

Figure 3　Schematic illustration showing the selective oxidation of alcohols over Pt/PCN-224(M) using molecular oxygen under visible-light irradiation [31] (color online).

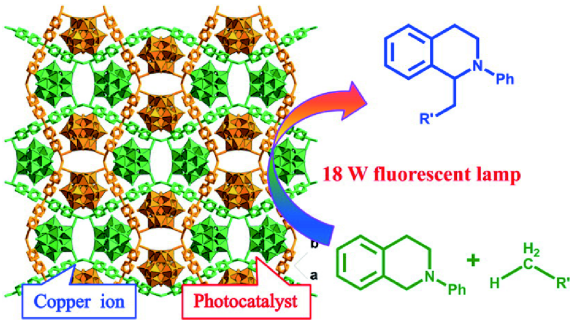


图 4　CR-BPY**1**催化C–C键的形成示意图[40] (网络版彩图)

Figure 4　Schematic illustration showing the controlled trials for the C–C coupling reaction of CR-BPY**1** [40] (color online).

转化率. 所有可用的数据表明, *N*-苯基四氢异喹啉和硝基甲烷之间的偶联实际上是由光催化引发的, 且CR-BPY**1**是用于氧化偶联稳定的非均相催化剂.

部分高分子聚合反应需要受到光引发, Nguyen等[41]研究了MOF-902在α-溴代苯乙酸乙酯作为共引发剂情况下, 可见光催化甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)、甲基丙烯酸苄酯(benzyl methacrylate, BMA)、苯乙烯(styrene, St)等不同单体的聚合反应. 这是由于MOF-902中更长的有机链使得MOF框架的共轭性更强, 从而使得光吸收红移. MOF-902可以在聚合转化过程中提供具有更高分子量和低分散指数的聚合物产物, 且光催化效率明显优于MOF-901、UiO-66、UiO-66-NH_2、MIL-125(Ti)、MIL-125-NH_2(Ti)和P25-TiO_2等.

其他光催化氧化或还原型有机反应的报道还有很多, 不再一一详细介绍, 现将部分MOF基光催化剂及相关的催化反应类型列举如下: UiO-66-NH_2用于醇类、烯烃和环状烷烃的选择性有氧氧化[42]; 卟啉框架UNLPF系列MOFs用于光催化硫化物的选择性氧化、芳基硼酸的有氧羟基化、胺偶联和曼尼希反应[43,44]; MIL-100(Fe)和MIL-68(Fe)用于光催化选择性苯羟基化成苯酚[45]; Zn-PDI用于光催化芳基卤化物的还原[46]; Pd@MIL-100(Fe)用于光催化N-烷基化[47]; Pd@NH_2-UiO-66(Zr)用于铃木偶联反应[48]; HKUST-1、MIL-53(Al)、MIL-53-NH_2(Al)、UiO-66、UiO-66-NH_2和MIL-125(Ti)等光催化制备*N*-羟基-唑烷酮[49]; MIL-68(In)-NH_2/GrO用于光催化降解阿莫西林[50]; UiO-67-Ru(bpy)(III)用于光催化芳基硼酸的有氧氧化[51]等.

3 MOFs光催化裂解水

3.1 MOFs光催化裂解水制氢

H_2是绿色可再生能源，是满足未来能源需求的最理想燃料. 由于地球上水资源丰富，用裂解水的方式制备H_2为达到人类能源目标提供了潜在的可能，而利用太阳能光催化是裂解水制氢的最佳方法，具有足够的吸引力和竞争性. MOFs作为光催化剂具有多种优点，如设计灵活性、孔道可调、大的比表面积、易官能化以及结构丰富. 在MOFs中被有机连接基团分开的金属中心被认为是超分散金属量子点，可以实现光催化反应过程中电荷载体的短距离扩散[52]. 通过调整有机配体和/或金属中心离子, 可以调整MOF的比表面积和带隙，从而控制其光催化活性以使其性能最优化. 通过多个组分复合，如将碳氮化合物、金属纳米颗粒、金属氧化物、金属配合物或多金属氧酸盐(polyoxometalate，POM)与MOFs结合可直接用于光催化反应.

3.1.1 纯MOFs光催化裂解水制氢

纯MOFs中的光生电子和空穴极易复合, 光催化活性十分有限，所以利用纯MOFs进行光催化裂解水制氢的研究很少见，大部分纯MOFs的光催化活性都需要反应体系中有光敏剂或Pt等共催化剂才能体现出来. 最近, Devic等[53]通过选用有机配体2,5-二羟基对苯二甲酸(2,5-dihydroxyterephthalic acid, H_4DOBDC)合成了Ti系列MOFs材料: MIL-167、MIL-168、MIL-169和“NTU-9-like”，该有机配体的引入使MOFs具有显著增强的可见光吸收，实现了纯MOFs可观的光解水制氢活性. Cu-X-bpy[54]、Cd-MOFs[55]和Cu-MOFs[56]最近也被报道可以单独用作光催化材料并获得较好的光催化产氢效果.

3.1.2 MOF复合物光催化裂解水制氢

(1) 金属纳米粒子-MOF

纯MOF光催化产氢效率低，一般需要辅以贵金属纳米颗粒(nanoparticles, NPs, 如Pt等)作为共催化剂, 以引导电子流向，实现光催化剂电子和空穴的快速分离, 从而有效提高电子利用率及光催化效率；所以，许多MOF的高效光裂解水制氢效果都基于贵金属共催化剂的协助[57~63]. Matsuoka等[64]合成了Ti-MOF-NH_2，并且运用光沉积手段成功担载Pt NPs，得到Pt/Ti-MOF-NH_2并表现出优异的光催化制氢性能. 他们提出光催化反应中电子转移遵从LCCT (linker to-cluster charge-transfer)过程，即Ti–O簇的导带(conduction band, CB)可以接受来自激发态氨基对苯二羧酸配体的有效电荷转移，如图5(a)所示，Pt作为共催化剂接受来自Ti–O簇的电子并发生光解水制氢反应. Rosseinsky等[65]合成了一种水稳定的铝卟啉基Al-PMOF, 利用LMCT (ligand-to-metal charge transfer)电子转移机制、Pt为共催化剂实现了高效光解水制氢效果(图5(b)).

Pt作为共催化剂对光生电子-空穴的分离和转移具有很好的辅助作用，那么Pt颗粒与MOF颗粒的相对位置是否也会有不一样的影响？Zhang和Jiang等[66]选用UiO-66-NH_2为模型MOF，合成了Pt@UiO-66-NH_2和Pt/UiO-66-NH_2，它们具有同等Pt含量和同样的Pt尺寸, 研究了这两种材料的光催化裂解水产氢性质. 与单纯的UiO-66-NH_2相比，两种负载Pt的复合材料均显示出明显提高但并不相同的光解水制氢性能，突出Pt在MOF材料中的相对位置对光催化效率的影响. 其中, Pt@UiO-66-NH_2材料中电子传输距离被极大地缩短, 更利于电子-空穴的分离，因此显现出相对于Pt/UiO-66-NH_2更高的光转化效率(图6). 蕴含的催化机理进一步通过超快光谱测试和荧光光谱测试得到揭示.

Au、Ag等贵金属的等离激元共振效应对增强光吸收有至关重要的作用，和Pt电子捕获剂一起通过与MOF复合可以促进光生电子流的形成和转移，从而提高光催化活性[67]. 最近, Jiang等[68]选用MIL-125作为宽带隙类半导体的代表, 同时构建Pt-MIL-125和Au-MIL-125两种金属-MOF界面，特别是专门制备了Pt@MIL-125/Au和Pt/MIL-125/Au两种光催化材料，分别代表Pt处于MOF颗粒内以及Pt处于MOF颗粒外表面的情况. 实验显示, 在可见光照射下, Pt@MIL-125/Au显示出比Pt/MIL-125/Au、Pt@MIL-125和MIL-125/Au更高的光催化产氢活性，证明MOFs中等离激元效应和肖特基结的协同利用至关重要，用此方式可拓展MOF复合材料的光吸收至可见光区域并基于“电子流”的形成大大促进电子-空穴分离, 实现了高效的光催化还原效率, 突出了不同贵金属在MOF复合光催化剂中的协同作用.

除了常用的Au、Ag[69]等作为等离激元共振体增强光吸收以及Pt等用作共催化剂以外，Ni、Co等非贵金属纳米颗粒也可以作为共催化剂或光活性中心，已

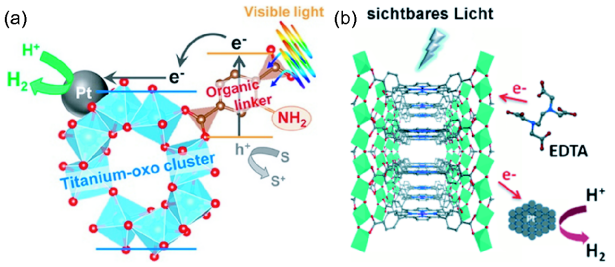


图 5　Pt/Ti-MOF-NH_2 (a)以及Al-PMOF (b)光催化产氢的LCCT过程示意图[64,65] (网络版彩图)

Figure 5　Schematic illustration of photocatalytic H_2 production reaction over (a) Pt/Ti-MOF-NH_2, (b) Al-PMOF, on the basis of the LCCT mechanism [64,65] (color online).

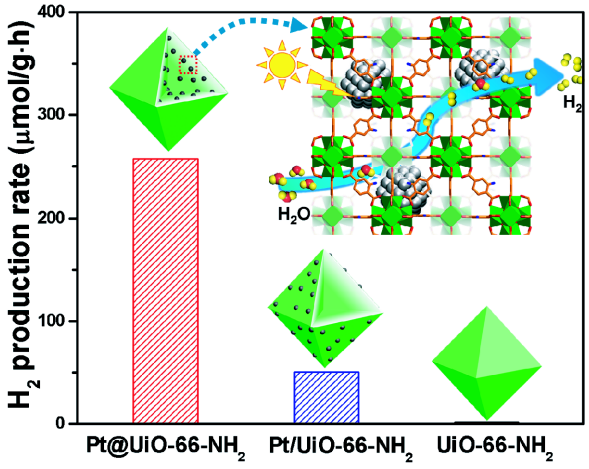


图 6　UiO-66-NH_2、Pt/UiO-66-NH_2和Pt@UiO-66-NH_2的光解水制氢过程及活性对比图[66] (网络版彩图)

Figure 6　Schematic illustration of photocatalytic H_2 production over UiO-66-NH_2, Pt/UiO-66-NH_2 and Pt@UiO-66-NH_2 [66] (color online).

见报道的与MOF复合的材料有Ni@MOF-5[70]、Ni-Mo@MIL-101[71]等.

(2) 半导体-MOF异质结构

用于光催化裂解水产氢的明星半导体材料包括TiO_2和CdS等，但是它们的单一组分材料常面临光生电子-空穴容易复合、对太阳能利用效率有限、易光腐蚀等问题, 光催化活性有限, 在走向实际大规模工业应用方面存在困难. 而MOFs与半导体材料复合可以在一定程度上缓解这些问题.

一方面，部分MOFs虽然本身不具有光催化效果, 但是可以作为光敏剂增强半导体光催化材料的光吸收，如早期，Wang等[72]将不同含量CdS嵌入MIL-101(Cr)中，利用MIL-101(Cr)来增强CdS的可见光吸收能力, 提高其光催化裂解水产氢效果. 另一方面, 半导体与MOFs形成异质结构可以提升电子-空穴的分离效率, 从而提高光催化效果, 如Banerjee等[73]在基于Zn(II)的低分子量金属水凝胶(ZAVA)中成功地原位合成了没有任何封端剂的CdS量子点，并通过室温转化得到CdS@ZAVCl-MOF晶体，这些CdS包埋的MOF可以用作可见光下的光解水制氢催化剂. 其中, CdS量子点具有敏光性, 产生光生电子和空穴, 电子迅速转移至MOF的LUMO上而空穴留在CdS上，电子继续转移至共催化剂Pt上，在Pt上发生光解水制氢反应；相对纯CdS而言, 这个电子转移的过程大大降低了电子-空穴复合几率, 导致光催化效果增强. 类似的MOFs与半导体异质结构还包括Au@CdS/MIL-101[74]、CdS/UiO-66[75]、NiS@-NU-1000[76]、$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$@UiO-66-NH_2[77]、$ZnIn_2S_4$@NH_2-MIL-125(Ti)[78]等.

为了进一步提高MOF/半导体复合结构的光生电子-空穴的分离效率, 在该复合结构的基础上引入还原氧化石墨烯(RGO)是一种有效的方法. Zhang和Wu等[79]合成了UiO-66/CdS/RGO复合结构, 在此复合结构中, UiO-66的LUMO位置为−0.5 V, 而CdS的最低CB位置和RGO的费米能级分别为−0.65和−0.08 V; 所以CdS受到光激发产生的电子首先会转移至UiO-66上, 并进一步向RGO转移, 电子-空穴的复合几率被大大降低; 另一方面，UiO-66的多孔性赋予该复合催化剂更多的催化位点，综合促进光催化裂解水产氢的进行, 最高活性达13.8 mmol h^{-1} g^{-1}. 这种类似的复合结构还有MoS_2/UiO-66/CdS[80]、SiW_{12}@UiO-67/M/G-CdS[81]、CdS@NU-1000/RGO[82]、CdS@Cd(II)-MOF@TiO_2[83]等.

MOFs也可以直接与非金属半导体材料形成异质结构来提高光催化制氢效率[84]，如CNNSs-MIL-100(Fe)[85]；还可以通过在该异质结构基础上担载金属纳米颗粒进一步提高电子-空穴的分离效率, 提高光催化产氢活性，如NH_2-MIL-125(Ti)/g-C_3N_4/NiPd复合材料[86]等.

(3) 金属配合物-MOF

MOFs与金属配合物复合体系中, 金属配合物可以充当两种角色: 光敏剂及光催化活性中心. 首例MOF光催化剂被用于催化裂解水制氢的报道源于2009年, Mori等[87]报道了MOF材料$[Ru_2(p\text{-}BDC)_2]_n$用于光催

化裂解水制氢的研究, 但是需要辅以金属配合物$Ru(bpy)_3^{2+}$作为光敏剂、MV^{2+}作为电子转移剂以及EDTA作为电子牺牲剂. 该MOF光催化剂显示的产氢活性: TON为8.16、量子产率为4.82%. 类似催化条件下, 他们随后还研究了$[Ru_2(p\text{-}BDC)_2X]_n$中不同阴离子X (Cl、Br或$BF_4$)对光催化活性的影响[88], 以及一种Zn-Pd MOF的光催化制氢性能[89].

金属配合物固定在MOF框架中将具有更好的稳定性和循环性. 可以通过在合成中引入及对有机桥连配体的后合成修饰两种方式实现金属配合物与MOFs的结合. Lin等[90]将$[Ir(ppy)_2(bpy)]Cl$衍生的有机配体参与合成引入到与UiO-67同构的MOF框架中, 并用金属前驱体浸渍再原位还原的方法制备得到Pt担载的MOF **1**和MOF **2**, 用于光催化裂解水制氢并表现出优异的性能. 在此反应体系中, 金属配合物充当光敏剂的作用, 电子转移遵从MLCT (metal-ligand charge transfer)过程, 即MOF **1**和MOF **2**中$[Ir^{III}(ppy)_2(bpy)]^{2+}$簇在可见光激发下生成^{1}MLCT的激发态, 经过系间窜跃快速有效地转变成^{3}MLCT状态. 由于MOF框架的刚性, MOF **1**和MOF **2**的^{3}MLCT电子发射寿命比相应配体的寿命更长, 而Pt颗粒的存在加速了整个电子转移过程, 协同实现高效光解水制氢. Ti-MOF-Ru(tpy)$_2$[91]中的电子转移过程遵从类似的原理.

Cohen等[92]将质子还原剂$[FeFe](dcbdt)(CO)_6$通过后合成交换策略引入Zr-MOF中, 得到光催化剂MOF-$[FeFe](dcbdt)(CO)_6$, 该研究$[FeFe](dcbdt)(CO)_6$仅作为光催化裂解水产氢的活性中心, 光催化反应过程中仍然需要引入$Ru(bpy)_3^{2+}$作为光敏剂. Chen等[93]将两种金属配合物同时固定到MOF框架中, 合成了Ru-Pt@UIO-67, 其中RuDCBPY作为光敏剂、PtDCBPY作为光催化剂, 在不需要添加电子转移剂MV^{2+}的条件下实现了高效光裂解水制氢. Park等[94]将含联吡啶的UiO-67作为模板MOF, 通过后合成修饰策略将Ir(III)配合物光敏剂以及Pt(II)光催化剂引入到MOF框架中, 模拟自然界的光还原系统实现了复合光催化材料Pt$_n$_Ir_BUiO的自我修复(图7). He等[95]也做了类似的工作. 另外, 部分MOF或金属配合物在形成复合结构之后可同时扮演双重角色: 敏光性(光敏剂)和光催化活性中心, 这两种角色协同作用, 可实现更好的光催化活性[96~98].

MOFs具有较大孔径和小的孔道窗口, 利用这一结构特点, 可以通过在MOF孔道中合成尺寸合适的金属配合物实现原位封装. Jiang等[99]利用MOFs的孔径效应, 将Co(II)的小分子配合物光催化剂封装在MOF中, 得到Co(II)@MIL-125-NH_2的复合结构. 他们通过电化学手段确定了MOF和BDC-NH_2配体的HOMO位置, 均高于Co^{2+}/Co^{+}的还原电势, 说明在此光催化体系中MIL-125-NH_2扮演光敏剂的角色, 而Co(II)分子为共催化剂和催化活性中心. 由于MOF与孔道中的Co(II)分子在空间上是分离的, BDC-NH_2配体上产生的光生电子快速转移至Co(II)分子, 空穴却留在MOF上, 这种空间上的电荷分离大大降低了光生电子和空穴的复合机率, 从而促进光催化裂解水制氢反应的进行. 这种利用MOFs孔径效应实现与光活性客体分子结合用于光裂解水产氢的复合结构还包括Co@NH_2-MIL-125(Ti)[100]、Ni(II)@NH_2-MIL-125(Ti)[101]等.

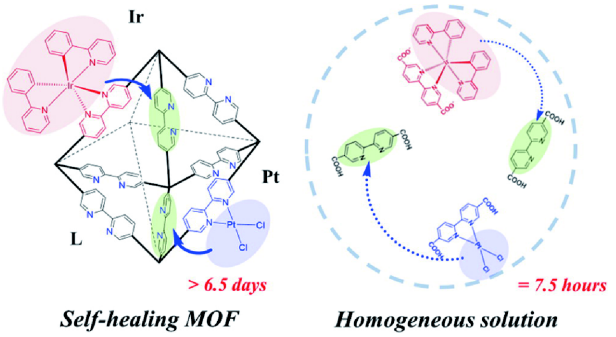


图 7 自修复MOF(Pt$_n$_Ir_BUiO)的结构和相应的光催化自修复机理[94] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic illustration showing structure of the self-healing MOF (Pt$_n$_Ir_BUiO) and the corresponding operation principle [94] (color online).

(4) 染料-MOF

由于许多有机或无机大分子具有敏光性, 可以作为光活性中心, 也经常被用于与MOFs的复合. 例如, 染料大分子是一类很好的敏光材料, 染料敏化的MOFs用于光催化的研究报道也很多[102~105].

Du等[106]合成二维层状MOF: $[Ni_2(PymS)_4]_n$, 其中有类似[NiFe]氢化酶的成分, 是光催化裂解水的活性中心. 但是, 该MOF敏光性差, 需要在体系中添加有机大分子荧光素作为光敏剂才能获得较好的光催化效果. 另外, Hu等[107]将一种铜基MOF: MOF-199生长在泡沫镍上, 得到MOF薄膜材料, 该MOF-199/Ni薄膜的光催化产氢活性达到8000 μmol h^{-1} g^{-1}, 而在用染料伊红Y做敏化剂、Pt做共催化剂的条件下活性可达到

24400 μmol h^{-1} g^{-1}. 最近, Liu等[108]合成了UiO-66-NH_2与石墨烯的复合材料, 在赤藓红做敏光剂、Pt做共催化剂的条件下活性可达到41.4 mmol h^{-1} g^{-1}. Zang等[109]选用由染料分子罗丹明6G演变而来的有机配体制备结晶性铜基配位聚合物Cu-RSH. 利用类染料分子的敏光性以及Cu的催化活性, 在体系存在另一染料分子伊红Y时获得了很好的光催化效果, 活性约为10 mmol h^{-1} g^{-1}.

(5) 其他物质-MOF

多金属氧酸盐POM是一类具有催化活性的无机大分子, MOF与POM复合也可以用于光催化裂解水产氢. Lin等[110]将POM: $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$引入到含有$[Ru(bpy)_3]^{2+}$衍生配体的敏光MOF中; 在这种POM@MOF复合材料中, 光敏化成分和催化活性成分被分级组装, 使得光激发下产生的光生电子可以快速地从光敏性MOF向催化活性中心POM进行转移, 从而实现高效的可见光驱动的裂解水产氢(图8). 最近, Lin等[111]还将另一种POM: Ni_4P_2引入到敏光MOF中并研究其光催化产氢行为. 这种模块化和可调整的合成策略也适用于其他多功能MOF材料的设计, 如Hill等[112]将POM: $H_3PW_{12}O_{40}$引入NH_2-MIL-53中, POM在该复合材料中具有4种功能: (1) 可以将H_2PtCl_6还原成Pt NPs, 得到POM-Pt NPs@NH_2-MIL-53复合材料; (2) 稳定Pt NPs; (3) 促使带负电的Pt NPs与POM颗粒表面质子化的NH_2-MIL-53强静电结合; (4) POM本身可促进光催化还原反应, 最终也赋予该复合材料良好的光催化活性.

此外, 由于碘(I_2)作为客体可以增强复合材料的导电性, 研究人员希望将其引入到MOFs中. Su等[113]以I_2为前驱体模板, 合成得到4种孔道中含有线形聚碘链的MOF复合材料, 该结构在以CH_3OH为牺牲剂的水溶液体系中显示出较好的光解水制氢活性, 最高达到2105.0 μmol h^{-1} g^{-1}.

3.2　MOFs光催化裂解水产氧

由于产氧端需要突破较高能垒形成O–O键且为多电子($4e$)过程($2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$), 作为光催化水裂解另一半反应的水氧化被认为是非常具有挑战性的过程. MOFs近年来被报道可用于光催化裂解水产氧, 如Liu和Huang等合成了铋基MOF材料Bi-mna (mna: 2-mercaptonicotinic acid, 巯基丙酸)[114]和Bi-BTC[115], 验证了其具有光催化裂解水产氧活性, 并提出在这两种

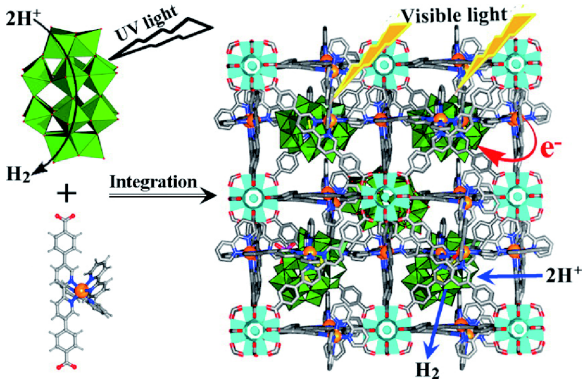


图 8　POM@MOF复合光催化剂合成及催化转化示意图[110] (网络版彩图)

Figure 8　Schematic illustration showing the fabrication and photocatalytic H_2 production over POM@MOF [110] (color online).

MOFs中, 光催化电子和空穴转移遵循LLCT. 以Bi-mna材料为例, S原子贡献了价带(valence band, VB), 在光激发下产生的光生电子会通过Bi–S形成的共价键向CB的O原子轨道进行转移; Bi充当了电子转移桥梁, 导致更快的电子-空穴分离效率, 从而实现更好的空穴利用效率, 提高光催化水氧化活性.

Horiuchi等[116]合成了各种铁基MOFs (Fe-MOFs), 特别是MIL-101(Fe), 在可见光照射下具有光催化水氧化性能, 对光的吸收波长可达约600 nm. 水氧化产生O_2的最关键步骤是Fe–O簇的光吸收, 为了加快光生电子-空穴的分离, 在体系中添加硝酸银作为牺牲剂用来消耗电子, 而光催化Fe–O簇产生的空穴则直接用于水氧化产O_2反应. 与块状赤铁矿(α-Fe_2O_3)相比, 作为MOF框架金属节点的Fe–O簇的超分散作用有助于改善反应的效率.

Su等[117]也制备了3种铁基MOFs及其氨基官能化衍生物, 并在可见光照射下将他们作为水氧化催化剂进行了相关研究. 他们认为, 铁基MOFs作为有效的水氧化催化剂是光催化水氧化过程的最有希望的候选者, 而与其他Fe基催化剂相比, MIL-101(Fe)具有更高的电流密度和更早的起始电位, 并显示出更优异的可见光驱动的析氧活性.

近期, Fontecave和Dolbecq等[118]合成了不含贵金属的POM与锆基卟啉MOF的复合结构: $P_2W_{18}Co_4$@MOF-545. 在此复合结构中, POM为光催化水氧化活性中心, MOF-545为光敏剂, 选用MOF-545的优势在

于: (1) 足够高的比表面积来容纳$P_2W_{18}Co_4$; (2) 优异的化学稳定性和热稳定性; (3) 卟啉基团可吸收可见光, 起敏光作用. 该材料表现出高的光催化活性, 并且对于可见光驱动的水氧化具有良好的稳定性.

3.3 MOFs光催化全水分解反应

光催化裂解水已被广泛研究, 因为它提供了用氢能代替化石燃料的可能性. 许多关于裂解水的研究都集中在半反应, 即存在牺牲剂的情况下产O_2或H_2, 同时大多数用于裂解水的光催化剂是复合材料. 最近Liu和Huang等[119]合成了由$AlO_4(OH)_2$八面体和有机配体BDC-NH_2桥连而成的铝基MOF, 其中BDC-NH_2中的苯环可作为产O_2光催化剂, 并通过与氨基配位将Ni^{2+}阳离子引入MOF孔中进行改性, 而Ni^{2+}是高效的产氢催化剂, 所得的MOF可用于高效全水分解反应.

4 MOFs光催化CO_2还原

化石燃料的燃烧增加温室气体CO_2的排放被认为是全球气候变暖的主要原因, 发展新型材料对CO_2进行吸附、隔离或转化是减少CO_2排放、减轻温室效应的有效策略. 其中, 最有发展前景的方式是光催化CO_2转化生成小分子化学原料或燃料, 包括HCOOH、CH_3OH、CH_4、CO等. CO_2中C=O键的能量是750 kJ mol^{-1}, 远高于C−C (336 kJ mol^{-1})、C−O (327 kJ mol^{-1})和C−H (411 kJ mol^{-1})的键能, 所以, 对CO_2的有效捕获和活化是高效还原CO_2的关键步骤. 基于MOFs对CO_2良好的吸附能力以及MOFs多孔结构暴露的多活性位点对CO_2活化的能力, MOFs在光催化CO_2还原方面的应用引起越来越多的研究兴趣.

4.1 纯MOFs光催化CO_2还原

MOFs具有类半导体性质, 所以纯MOFs本身即可用作光催化材料. 第一例用纯MOF做光催化剂催化CO_2还原的报道来自于2012年, Li等[120]研究了纯NH_2-MIL-125(Ti)的可见光催化CO_2还原的能力. 选用2-氨基对苯二甲酸(BDC-NH_2)合成得到的NH_2-MIL-125(Ti)材料, 相对于MIL-125(Ti)的光吸收边缘可从350延伸至500 nm. 在此结构中, 光生电子转移遵从LMCT过程, 用BDC-NH_2代替对苯二甲酸(H_2BDC)影响了LMCT过程, 这是导致MOF光吸收能力变化的原因; 另一方面, 由于NH_2可以增强MOF框架与CO_2相互作用, 故NH_2-MIL-125(Ti)表现出对CO_2更好的吸附能力. 他们研究了在乙腈为溶剂、TEOA为牺牲剂条件下NH_2-MIL-125(Ti)的光催化还原CO_2能力, 10 h可生成8.14 μmol的$HCOO^-$产物.

用配体BDC-NH_2替代H_2BDC可以拓宽MOFs的吸光范围, 该结论同样适用于其他基体MOFs材料. Li等[121]紧接着报道了NH_2-UiO-66(Zr)的光催化CO_2还原性质, 相较UiO-66(Zr), NH_2-UiO-66(Zr)亦具有显著提高的可见光催化活性. 并且通过后合成交换策略将NH_2-UiO-66(Zr)中的Zr部分替代为Ti, 得到的具有双金属中心的NH_2-UiO-66(Zr/Ti)材料显示出更优异的光催化CO_2还原性能[122,123]. 由于地球上铁资源的丰富性, Li等[124]还研究了铁基MOFs: NH_2-MIL-101(Fe)、NH_2-MIL-53(Fe)、 NH_2-MIL-88B (Fe)的光催化还原CO_2活性, 并提出光反应过程中双激发途径的存在(图9), 即电子转移的途径除了Fe–O团簇的直接激发(电子从O_2^-转移到Fe^{3+}产生Fe^{2+})外, 氨基对苯二羧酸配体也可以受到光激发, 并将产生的光生电子转移到Fe中心, 两种激发途径协同作用, 增强光催化活性.

卟啉是重要的敏光有机化合物, 可拓宽MOF材料的光吸收至整个可见光区域, Zhang和Jiang等[125]报道了一种卟啉基MOF: PCN-222, 该MOF对CO_2具有选择性吸附功能并能实现其高效光催化还原能力. 他们运用超快光谱结合时间分辨荧光光谱对光催化效率与结构的内在联系进行了探究, 发现从有机配体四羧基苯基卟啉(H_2TCPP)转变至PCN-222时结构中出现了深的电子捕获态, 该捕获态作为电子陷阱可以捕获和积累长寿命光生电子, 与吸附的CO_2发生作用实现光催化CO_2还原; 捕获态的存在大大降低光生-电子的复合几率, 实现更好的光催化效率(图10). 卟啉中心可以镶嵌多种金属离子, 如Fe、Cu、Co等, 其中Cu离子容易与CO_2的π轨道相互作用促使其发生离解, 所以铜卟啉的MOFs被认为是理想的光催化CO_2还原材料. Huang等[126]合成了一种铜卟啉基MOF, 记作S_{Cu}, 作为对照, 他们还合成了结构类似但卟啉中心不含铜的MOF, 记作S_p. 结果表明, 与S_p相比, S_{Cu}表现出更好的CO_2捕集能力以及光催化CO_2转化成CH_3OH的性能.

催化剂中单个金属原子活性位点的存在可以提供最大的原子利用效率, 这为制造高效光催化剂提供了最理想的策略, 并为从分子水平上理解多相催化提供

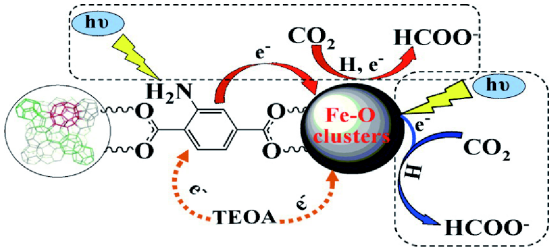


图 9　氨基化铁基MOFs在光照条件下的双激发途径[124] (网络版彩图)

Figure 9　Dual excitation pathways over amino-functionalized Fe-based MOFs upon light irradiation [124] (color online).

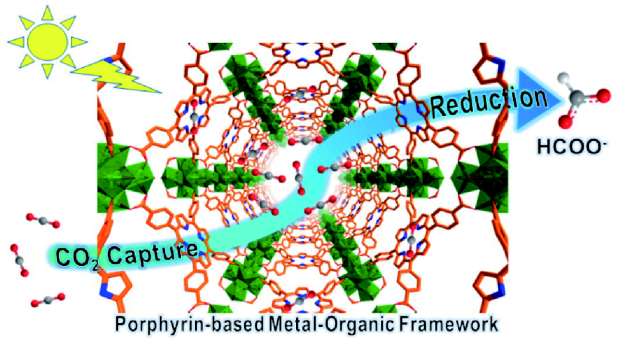


图 10　PCN-222的光催化CO_2还原示意图[125] (网络版彩图)

Figure 10　Schematic illustration showing photocatalytic CO_2 reduction over PCN-222 [125] (color online).

依据. Ye等[127]向MOF-525的卟啉环中心引入Co单活性位点, 大幅度提高了MOF的电子-空穴分离效率. 具体而言, 可见光照下, 光生电子从卟啉环定向迁移到单位点Co活性中心, 加快电子转移的速率并获得长寿命的电子供应, 用于还原吸附在Co上的CO_2小分子. MOF-525-Co的光催化CO_2还原生成CO的效率是纯MOF的3.13倍, 生成CH_4效率是纯MOF的5.93倍. Grau-Crespo等[128]运用密度泛函理论对卟啉中心的金属离子进行了优化, 他们认为光催化活性最佳的卟啉MOF结构组成是部分Fe取代的Al基卟啉MOF, 同时保持卟啉中心为Zn原子.

除了卟啉有机配体, 蒽的有机配体也是一种很好的可见光响应基体. Xing和Su等[129]选用蒽的有机配体作为桥连基团得到一种新型微孔Zr基MOF: NNU-28, 该MOF不仅具有优异的化学稳定性和热稳定性, 还表现出对CO_2的高效捕获及对可见光的宽范围响应. 基于蒽基有机配体和Zr–O簇的双重光催化路径, NNU-28对CO_2的光催化还原生成HCOOH的效率达到183.3 μmol h^{-1} $mmol_{MOF}^{-1}$.

除了对金属离子和有机配体的选择不同导致的MOF结构各异, MOF光催化活性还受到光催化反应体系的影响. 多数情况下, 光催化CO_2还原反应是在乙腈中以三乙醇胺作为牺牲剂的条件下进行的, 这种体系存在潜在的化学污染. Zhang等[130]发现将MOF固定在CO_2/H_2O相界面处将有利于光催化活性的提高, 而且通过调整CO_2压力和H_2O含量, 可以理性控制光催化反应的进行. 该反应体系中不涉及有机溶剂, 环境友好, 值得借鉴.

4.2　金属配合物参与的MOF光催化CO_2还原

Re/Ir/Ru等金属配合物用作高效光敏剂或均相光催化剂已受到大众认可, 目前报道的许多MOFs的光催化CO_2还原反应都借助于金属配合物的敏化作用. 由于金属配合物作为均相体系在催化过程中缺乏长期稳定性、分离困难, 往往会造成产物污染, 不能实现光催化剂的循环再利用. 通过后合成修饰策略或原位合成方法将Re/Ir/Ru的金属配合物固定到MOF框架中, 不仅使均相催化剂异相化, 还能实现MOFs与金属配合物的协同光催化, 最终达到更好的光催化效果. 以下按照金属配合物在MOFs光催化过程中不同的引入方式分类, 介绍了近年来金属配合物参与的MOFs光催化CO_2还原反应.

4.2.1　反应体系中直接引入

在反应溶液中加入金属配合物作光敏剂可促进光催化CO_2还原反应的进行. Wang等[131]合成了Co-ZIF-9, 发现在反应体系中存在$[Ru(bpy)_3]Cl_2·6H_2O$作为光敏剂的情况下Co-ZIF-9中的Co活性位点会表现出明显的光催化还原CO_2性能. Kubiak和Cohen等[132]将$Mn(bpydc)(CO)_3Br$引入到稳定的UiO-67骨架中, 在以$[Ru(dmb)_3]^{2+}$为光敏剂、BNAH为牺牲剂的条件下可有效地将CO_2还原成HCOOH (图11). 引入Mn配合物的MOF光催化活性的增加归因于MOF框架的分散作用, 稳定催化剂并抑制均相Mn配合物分子催化剂的二聚, 在提高活性的同时还可以实现重复使用. Fontecave等[133]在MOF催化体系中引入Rh基配合物作为光敏剂, 并报道了其存在位置(在溶液中(均相)或固定在MOF

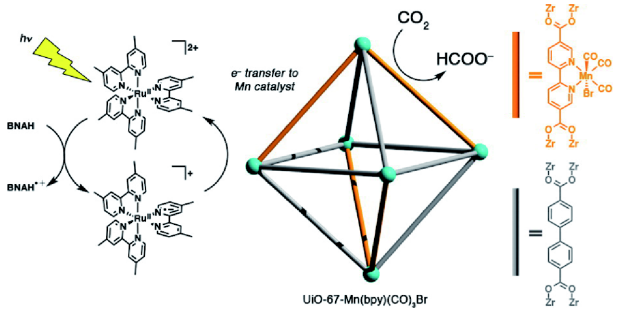


图 11 UiO-67-Mn(bpy)(CO)$_3$Br的光催化CO_2还原机理[133] (网络版彩图)

Figure 11 Proposed mechanism for the photocatalytic reaction with UiO-67-Mn(bpy)(CO)$_3$Br [133] (color online).

框架上(非均相))对光催化活性的影响. 实验发现均相和非均相体系的光催化活性具有可比性, 但Rh基配合物固定在MOF框架上形成的非均相体系更加稳定且具有产物选择性和循环性. Wang等[134]也研究了在光催化反应溶液中加金属配合物做光敏剂的情况下Co-MOF的光催化CO_2转化能力.

4.2.2 后合成修饰

通过后合成修饰在MOFs的有机连接配体上进行金属化是在MOF上固定金属配合物的主要方式. Cohen等[135]通过后合成交换策略将Cr(III)和Ga(III)活性物种引入到UiO-66框架中, 不仅增强了复合材料的可见光吸收, 同时Cr(III)和Ga(III)的引入使有机桥连配体金属化, 促进了MOF内的电子转移过程, 最后获得更高的光催化CO_2还原活性.

基于MOFs中含N有机配体与金属配合物不饱和中心的配位作用, UiO-67框架结构经常被用来固定金属配合物. Lin等[136]利用后合成修饰策略将Ir^{III}-(dcbpy)Cl、$Re^{I}(CO)_3$(dcbpy)Cl和$Ru^{II}(bpy)_2$(dcbpy)]Cl_2成功引入到UiO-67同构MOFs框架中, 并详细研究了其各方面的光催化能力, 其中含Re^{I}配合物的MOF-4具有将CO_2还原成CO的光催化活性. Kitagawa等[137]通过后合成交换策略向UiO-67中引入Ru^{II}的金属配合物作为催化活性中心, 得到PCP-Ru^{II} (PCP=porous coordination polymers, 多孔配位聚合物)的复合结构, 在此结构中, 选择UiO-67的锆基MOF进行后合成功能化修饰有3点优势: (1) UiO-67中的有机连接基团bpdc (bpdc = biphenyl-4,4′-dicarboxylate, 4,4′-联苯二羧酸)与金属配合物中的有机配体结构类似; (2) UiO-67具有足够的孔空间容纳金属配合物; (3) UiO-67具有高热稳定性和化学稳定性. 结果表明, 该复合材料在低浓度CO_2环境中仍然表现出优异的光催化CO_2还原活性.

最近, Yang和Yaghi等[138]也向类UiO-67结构中通过后合成策略引入Re^{I}的金属配合物作为光催化CO_2还原活性中心, 证实每个晶胞中含有3个Re^{I}的金属配合物时(Re_3-MOF)具有最高的光催化活性. 随后, 他们将Ag立方体负载在Re_3-MOF上, 这种结构在空间上将光活性Re配合物限制在Ag纳米立方体表面增强的近表面电场中心附近, 导致其在可见光下CO_2到CO的催化转化效率提高了7倍, 48 h内光催化性能保持稳定(图12).

4.2.3 基于含金属配合物的功能配体

除了后合成修饰引入功能金属配合物, 相当一部分研究工作预先合成带金属配合物的有机配体, 并将其作为连接基团合成到MOF结构中. Luo等[139]以$Ru(H_2dcbpy)_3^{2+}$作为有机连接基团与$Cd(ClO_4)_2$反应得到Ru-MOF纳米花结构, 该产物明显增强的光催化CO_2还原活性和循环性, 反应中电子转移遵从MLCT过程. Luo等[140]还研究了结构穿插对提高Ru-MOF光催化剂稳定性的影响. Ryu等[141]将$Re^{I}(CO)_3$(BPYDC)(Cl)分子催化剂和–NH_2修饰共同引入到MOF光催化剂Re-MOF-NH_2中, 氨基使Re金属络合物中羰基的构型变得不对称, 有助于在Re-MOF-NH_2内形成CO_2中间产物. Re-CO不对称羰基基团的电子不均匀分布以及氨基甲酸酯中间体的分子间稳定作用使得Re-MOF-NH_2光催化CO_2还原生成CO的能力提升了3倍之多. Lin等[142]合成了具有UiO构型的{$Zr_6(O)_4(OH)_4$[Re(CO)$_3$Cl(bpydb)]$_6$} MOF-1, 发现其具有选择性光催化还原CO_2到CO的性能.

4.3 半导体-MOF复合物的光催化CO_2还原

许多半导体材料被开发用于光催化CO_2还原, 但是由于光生电子-空穴对容易复合、太阳能利用效率低以及CO_2吸附力弱等诸多因素, 单一组分半导体材料的光催化性能受到局限. 因此, 大量的研究集中在如何延长光生电子-空穴对的寿命和开发具有高可见光响应性以及高CO_2吸附能力的复合光催化剂上. 增加光催化剂的比表面积已被证明是提供更多反应位点

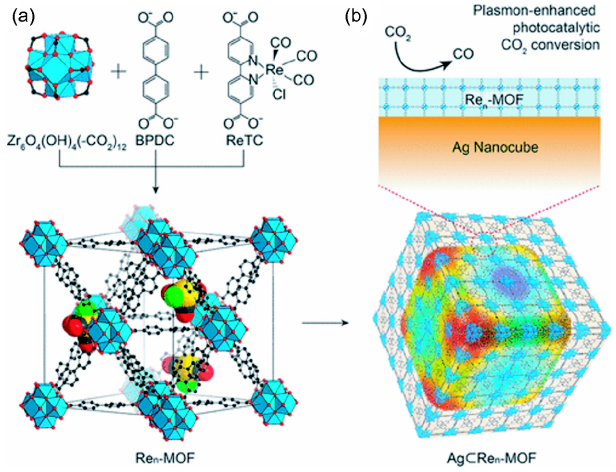


图 12　Re_n-MOF的构筑策略(a)和Ag⊂Re_n-MOF的等离激元共振增强光催化CO_2转化(b)示意图[138] (网络版彩图)

Figure 12　(a) Fabrication strategy of Re_n-MOF, and (b) plasmon-enhanced photocatalytic CO_2 conversion over Ag⊂Re_n-MOF [138] (color online).

和更好的CO_2吸附性质并因此提高光催化活性的有效方式. 为此, 将多孔MOFs与半导体光催化剂进行复合, 可以有效地利用MOF的高吸附性能和良好的能带可调节性等优势, 通过形成异质结来改善电子-空穴对的有效分离等.

Wang等[143]将MOF与半导体材料Zn_2GeO_4结合形成ZIF-8/Zn_2GeO_4复合材料. 与Zn_2GeO_4纳米棒光催化剂相比, ZIF-8/Zn_2GeO_4复合材料在紫外光照射10 h条件下的CH_3OH产率增加了62%, 高效的光还原CO_2活性源于复合材料增强的光吸收以及ZIF-8对CO_2的捕获能力. Xiong和Zhang等[144]制备了$Cu_3(BTC)_2$@TiO_2核壳结构, 该杂化结构结合了$Cu_3(BTC)_2$对CO_2的捕获作用以及TiO_2的光催化CO_2转化能力, 协同实现高效地选择性光催化CO_2还原. 其中TiO_2被激发产生光生电子和空穴, 并将电子转移至$Cu_3(BTC)_2$, 与吸附在$Cu_3(BTC)_2$的Cu位点上的CO_2发生反应, 空穴则留在TiO_2上, 相对于裂解水的高效选择性原因在于: (1) 还原反应的活化位点, Cu更易活化CO_2; (2) 考虑到CH_4的产生是8电子过程, 电荷分离效率很重要, 而这种异质结构的存在大大增强了电荷分离过程. 用于光催化CO_2还原的MOF与无机半导体复合结构还包括CdS/Co-ZIF-9[145]、CPO-27-Mg/TiO_2[146]、Co-ZIF-9/TiO_2[147]、TiO_2/NH_2-UiO-66[148]、$CuTiO_2$/ZIF-8杂化膜[149]、$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$@UiO-66-NH_2[77]等.

石墨化的C_3N_4化合物是一种非金属半导体材料, 也是一种重要的可见光活性的催化剂. Ye等[150]将UiO-66与CN纳米片复合得到UiO-66/CNNS材料, 所获得的杂化结构催化剂不仅具有较大的比表面积和较强的CO_2吸附能力, 而且由于CNNS与UiO-66界面上的有效电子转移, 载流子的分离能力和寿命均得到改善. 因此, 与温和反应条件下的纯CNNS相比, UiO-66/CNNS复合光催化剂对CO_2还原显示出更高的催化活性. Wang等[151]将g-C_3N_4与Co-ZIF-9复合, 详细探索了其光催化CO_2还原的能力. 类似的复合结构还包括g-C_3N_4/ZIF-8[152]等.

4.4　金属纳米颗粒参与的MOF光催化CO_2还原

贵金属如Pt、Pd、Au等掺杂到半导体光催化剂中是一种常用的抑制光生电子和空穴复合的方法. 半导体与贵金属会在结合处形成肖特基势垒, 促使半导体导带上的光生电子转移到贵金属上, 提高光生载流子的分离效率并最终提高光催化性能. 基于MOF的类半导体行为, 金属纳米颗粒与MOF之间的组合也会产生类似的特性. 同时, 由于只有半导体和贵金属具有适当的费米能级匹配才能形成有效的肖特基势垒, 因此选择合适的贵金属来构建金属/MOF复合催化剂至关重要. Li等[60]探讨了不同贵金属与MOF复合对光催化性能的影响. 在M/NH_2-MIL-125(Ti) (M=Pt或Au)复合材料中, 与纯MOF相比, Pt/NH_2-MIL125(Ti)具有显著增强的光催化CO_2还原活性, 而Au对该反应则具有负面影响. 该工作阐明的光催化机理为开发金属纳米颗粒-MOF复合光催化剂提供了一定的理论指导.

5　MOF衍生材料的光催化应用

MOFs可以作为自牺牲模板通过煅烧来制备多孔碳、碳基复合材料或其他无机材料, 而部分无机材料可作为半导体材料继续用于光催化应用. Strunk和Fischer等[153]将预先合成的金纳米颗粒(gold nanoparticles, GNPs)在溶剂热合成过程中沉积到NH_2-MIL-125的表面, 通过GNP/NH_2-MIL-125的高温热解制备靶向的GNP/TiO_2纳米复合材料. 与参比样品相比, 用GNP改性显著增加了MOF衍生的TiO_2材料的光催化活性, 可以将CO_2还原成CH_4. Lou等[154]选择铟基MOF: MIL-

68为自牺牲模板, 采用两步离子交换过程, 得到分层异质结构的In_2S_3-$CdIn_2S_4$纳米管. 该分层结构促进了光生电子和空穴的分离和迁移, 增强了对CO_2分子的吸附和富集, 并为表面氧化还原反应提供了更为丰富的催化活性位点. 在不需要使用贵金属助催化剂的情况下, In_2S_3-$CdIn_2S_4$纳米管仍表现出明显的可见光催化CO_2还原性能和超高稳定性, CO的产率高达825 μmol h^{-1} g^{-1}).

Lin等[155]合成了MIL-101(Fe), 并在其表面生长无定形的TiO_2, 得到复合材料MIL-101@TiO_2, 将此前驱体进行煅烧得到核壳结构的Fe_2O_3@TiO_2材料, 担载Pt做共催化剂并研究其光催化裂解水产氢性能. Pal等[156]用铜基MOF(Cu-MOF)作为模板制备了表面具有高度分散Cu位点的Cu/CuO@TiO_2杂化纳米复合材料, 在太阳光照下显示出高效的催化产氢性能. 这种高的光催化产氢活性主要归因于表面沉积的Cu^0物质以及CuO和TiO_2之间的小尺寸异质结(1~2 nm)的存在, 促进了从TiO_2处产生的界面电荷转移. 用于光催化产氢的MOF衍生物还有多孔CdS[157]、双金属MOF结构ZnCo-ZIF衍生的Pt-ZnO-Co_3O_4、Pt-ZnS-CoS和Pt-Zn_3P_2-CoP异质结构[158]等.

Wang等[159]通过将Keggin型POM引入MOF中制备得到PW_{12}@ZIF-67材料, 再经过热处理得到一系列含有超分散金属-氧簇分子的PW_{12}@Co_3O_4光催化材料. 这种衍生的纳米复合结构可以继承MOF的多孔性质, 与纯MOF相比, 在光催化水氧化中表现出显著改善的光催化活性. 并且光催化水氧化性能可通过改变热处理温度和POM进料量来进行有效调节. MOFs的衍生光催化材料还可以用于光催化有机染料降解、光催化有机物转化等领域, 限于篇幅, 这里不再详细介绍.

6 结论与展望

本文综述了近年来MOFs用于光催化反应的相关研究进展. MOFs是一类较为新颖的光催化材料, 正受到越来越广泛的关注, 主要原因在于其结构的独特性, 如通过有机桥连配体引入多功能性的各类金属配合物及功能性分子等, 同时其多孔特性也为MOF复合光催化剂的构筑提供了很多可能. 目前关于MOFs用于光催化的研究报道已经很多, 限于篇幅, 本文并没有详尽罗列, 可以参考相关综述文献进一步加深了解和理解[160~175].

无论是MOFs光催化分解水或CO_2还原, 还是光催化有机物(包括染料)的转化等, 都有很多可行的策略被报道用于改善光催化反应性能, 如向MOFs中引入敏光基团增强光吸收、设计合成MOF与其他金属纳米颗粒或金属配合物复合材料等. 但是, 目前该领域的研究还处于起步阶段, 仍然有很大的空间来对MOF基光催化剂进行理性设计以获得更优越的光催化性能. MOFs明确的结构可以加深我们对光催化机理的理解, 并为未来更高效的光催化体系构筑提供理论支撑. 一些可能的研究思路包括但不限于以下4点: (1) 通过引入等离激元共振效应或上转换策略理性设计MOF基复合材料, 通过拓宽催化剂的光吸收范围来增强对太阳光的利用效率, 从而增加光生电子-空穴对的生成数; (2) 优化光催化材料的结构设计, 如设计Z-Scheme系列MOF基光催化剂, 通过能带调控实现更有效的光生电子-空穴的转移和分离, 同时实现电子的高还原能力以及空穴的高氧化能力; (3) 在MOF基催化材料体系中设计合成高分散的共催化剂, 如金属单原子[176], 实现催化活性中心的最大原子利用效率, 从而提高光催化活性; (4) 运用超快光谱、同步辐射、原位电子显微镜等先进表征手段对合成的MOF基光催化剂进行详细表征, 获取明确的光催化反应机理, 指导后续光催化剂的设计合成等. 值得注意的是, 迄今报道的绝大多数光催化分解水和CO_2还原反应都是在利用牺牲剂的条件下驱动的, 在不使用任何牺牲剂条件下实现光催化全水分解以及CO_2还原, 目前仍是一项十分有挑战性的工作. Jiang等[177]最近将光催化产氢反应与增值苄胺氧化反应相结合, 成功实现在不加牺牲剂条件下的光催化过程, 并通过气液组分差异实现氧化还原产物的有效分离, 为未来绿色光催化提供了重要的参考和借鉴.

总之, MOF基材料在光催化中的应用有着其自身独特的优越性. 相关研究不仅对于拓展MOF材料的功能应用有重要意义, 对光催化领域也有着重要的推动作用. 可以预见在未来5~10年中, 这一研究领域将会迎来更快、更蓬勃的发展.

参考文献

1 Wu Y, Chen Z, Hu L, Jin M, Li Y, Jiang J, Yu J, Alejaldre C, Stevens E, Kim K, Maisonnier D, Kalashnikov A, Tobita K, Jackson D, Perrault D. *Nat Energy*, 2016, 1: 16154
2 Huang Q. *Nucl Fusion*, 2017, 57: 086042
3 Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. *Adv Mater*, 2012, 24: 229–251
4 Ran J, Zhang J, Yu J, Jaroniec M, Qiao SZ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7787–7812
5 Wang H, Zhang L, Chen Z, Hu J, Li S, Wang Z, Liu J, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234–5244
6 Kudo A, Miseki Y. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253–278
7 Bai S, Ge J, Wang L, Gong M, Deng M, Kong Q, Song L, Jiang J, Zhang Q, Luo Y, Xie Y, Xiong Y. *Adv Mater*, 2014, 26: 5689–5695
8 Zhou W, Li W, Wang JQ, Qu Y, Yang Y, Xie Y, Zhang K, Wang L, Fu H, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9280–9283
9 Xie YP, Yu ZB, Liu G, Ma XL, Cheng HM. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1895–1901
10 Lin Q, Bu X, Mao C, Zhao X, Sasan K, Feng P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6184–6187
11 He Z, Kim C, Lin L, Jeon TH, Lin S, Wang X, Choi W. *Nano Energy*, 2017, 42: 58–68
12 Wen J, Xie J, Chen X, Li X. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72–123
13 Long JR, Yaghi OM. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1213–1214
14 Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. *Chem Rev*, 2012, 112: 673–674
15 Cook TR, Zheng YR, Stang PJ. *Chem Rev*, 2013, 113: 734–777
16 Zhou HC, Kitagawa S. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5415–5418
17 Devic T, Serre C. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6097–6115
18 Zeng L, Guo X, He C, Duan C. *ACS Catal*, 2016, 6: 7935–7947
19 Li B, Wen HM, Cui Y, Zhou W, Qian G, Chen B. *Adv Mater*, 2016, 28: 8819–8860
20 Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Llabrés i Xamena FX, Garcia H. *Chem Eur J*, 2007, 13: 5106–5112
21 Wen LL, Wang F, Feng J, Lv KL, Wang CG, Li DF. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 3581–3589
22 Das MC, Xu H, Wang Z, Srinivas G, Zhou W, Yue YF, Nesterov VN, Qian G, Chen B. *Chem Commun*, 2011, 47: 11715–11717
23 Li X, Pi Y, Wu L, Xia Q, Wu J, Li Z, Xiao J. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 653–663
24 Zeng X, Huang L, Wang C, Wang J, Li J, Luo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20274–20282
25 Li M, Zheng Z, Zheng Y, Cui C, Li C, Li Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2899–2905
26 Deng X, Li Z, García H. *Chem Eur J*, 2017, 23: 11189–11209
27 Wu P, He C, Wang J, Peng X, Li X, An Y, Duan C. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14991–14999
28 Zhang Y, Guo J, Shi L, Zhu Y, Hou K, Zheng Y, Tang Z. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701162
29 Nasalevich MA, Goesten MG, Savenije TJ, Kapteijn F, Gascon J. *Chem Commun*, 2013, 49: 10575–10577
30 Chambers MB, Wang X, Ellezam L, Ersen O, Fontecave M, Sanchez C, Rozes L, Mellot-Draznieks C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8222–8228
31 Chen YZ, Wang ZU, Wang H, Lu J, Yu SH, Jiang HL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2035–2044
32 Dan-Hardi M, Serre C, Frot T, Rozes L, Maurin G, Sanchez C, Ferey G. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10857–10859
33 Ke F, Wang L, Zhu J. *Nano Res*, 2015, 8: 1834–1846
34 Goh TW, Xiao C, Maligal-Ganesh RV, Li X, Huang W. *Chem Eng Sci*, 2015, 124: 45–51
35 Fu Y, Sun L, Yang H, Xu L, Zhang F, Zhu W. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 187: 212–217
36 Yang Z, Xu X, Liang X, Lei C, Wei Y, He P, Lv B, Ma H, Lei Z. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 112–123
37 Xu X, Liu R, Cui Y, Liang X, Lei C, Meng S, Ma Y, Lei Z, Yang Z. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 210: 484–494
38 Sun D, Ye L, Li Z. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 428–432
39 Li QY, Ma Z, Zhang WQ, Xu JL, Wei W, Lu H, Zhao X, Wang XJ. *Chem Commun*, 2016, 52: 11284–11287
40 Shi D, He C, Qi B, Chen C, Niu J, Duan C. *Chem Sci*, 2015, 6: 1035–1042
41 Nguyen HL, Vu TT, Le D, Doan TLH, Nguyen VQ, Phan NTS. *ACS Catal*, 2017, 7: 338–342
42 Long J, Wang S, Ding Z, Wang S, Zhou Y, Huang L, Wang X. *Chem Commun*, 2012, 48: 11656–11658
43 Johnson JA, Zhang X, Reeson TC, Chen YS, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15881–15884

44 Johnson JA, Luo J, Zhang X, Chen YS, Morton MD, Echeverría E, Torres FE, Zhang J. *ACS Catal*, 2015, 5: 5283–5291
45 Wang D, Wang M, Li Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 6852–6857
46 Zeng L, Liu T, He C, Shi D, Zhang F, Duan C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3958–3961
47 Wang D, Li Z. *J Catal*, 2016, 342: 151–157
48 Sun D, Li Z. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 19744–19750
49 Logan MW, Lau YA, Zheng Y, Hall EA, Hettinger MA, Marks RP, Hosler ML, Rossi FM, Yuan Y, Uribe-Romo FJ. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5647–5655
50 Yang C, You X, Cheng J, Zheng H, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 673–680
51 Yu X, Cohen SM. *Chem Commun*, 2015, 51: 9880–9883
52 Llabrés i Xamena FX, Corma A, Garcia H. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 80–85
53 Assi H, Pardo Pérez LC, Mouchaham G, Ragon F, Nasalevich M, Guillou N, Martineau C, Chevreau H, Kapteijn F, Gascon J, Fertey P, Elkaim E, Serre C, Devic T. *Inorg Chem*, 2016, 55: 7192–7199
54 Shi D, Zheng R, Sun MJ, Cao X, Sun CX, Cui CJ, Liu CS, Zhao J, Du M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14637–14641
55 Song T, Zhang P, Zeng J, Wang T, Ali A, Zeng H. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 26605–26616
56 Song T, Zhang L, Zhang P, Zeng J, Wang T, Ali A, Zeng H. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6013–6018
57 Gomes SC, Luz I, Llabrés i Xamena FX, Corma A, García H. *Chem Eur J*, 2010, 16: 11133–11138
58 Toyao T, Saito M, Horiuchi Y, Mochizuki K, Iwata M, Higashimura H, Matsuoka M. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2092–2097
59 Hou C, Xu Q, Wang Y, Hu X. *RSC Adv*, 2013, 3: 19820–19823
60 Sun D, Liu W, Fu Y, Fang Z, Sun F, Fu X, Zhang Y, Li Z. *Chem Eur J*, 2014, 20: 4780–4788
61 Wen M, Mori K, Kamegawa T, Yamashita H. *Chem Commun*, 2014, 50: 11645–11648
62 Shen L, Luo M, Huang L, Feng P, Wu L. *Inorg Chem*, 2015, 54: 1191–1193
63 Wu ZL, Wang CH, Zhao B, Dong J, Lu F, Wang WH, Wang WC, Wu GJ, Cui JZ, Cheng P. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4938–4942
64 Horiuchi Y, Toyao T, Saito M, Mochizuki K, Iwata M, Higashimura H, Anpo M, Matsuoka M. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 20848–20853
65 Fateeva A, Chater PA, Ireland CP, Tahir AA, Khimyak YZ, Wiper PV, Darwent JR, Rosseinsky MJ. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7440–7444
66 Xiao JD, Shang Q, Xiong Y, Zhang Q, Luo Y, Yu SH, Jiang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9389–9393
67 Tilgner D, Kempe R. *Chem Eur J*, 2017, 23: 3184–3190
68 Xiao JD, Han L, Luo J, Yu SH, Jiang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1103–1107
69 Sun X, Yu Q, Zhang F, Wei J, Yang P. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3840–3844
70 Zhen W, Ma J, Lu G. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 190: 12–25
71 Zhen W, Gao H, Tian B, Ma J, Lu G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10808–10819
72 He J, Yan Z, Wang J, Xie J, Jiang L, Shi Y, Yuan F, Yu F, Sun Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 6761
73 Saha S, Das G, Thote J, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14845–14851
74 Wang Y, Zhang Y, Jiang Z, Jiang G, Zhao Z, Wu Q, Liu Y, Xu Q, Duan A, Xu C. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 185: 307–314
75 Zhou JJ, Wang R, Liu XL, Peng FM, Li CH, Teng F, Yuan YP. *Appl Surf Sci*, 2015, 346: 278–283
76 Peters AW, Li Z, Farha OK, Hupp JT. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20675–20681
77 Su Y, Zhang Z, Liu H, Wang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 448–457
78 Liu H, Zhang J, Ao D. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 221: 433–442
79 Lin R, Shen L, Ren Z, Wu W, Tan Y, Fu H, Zhang J, Wu L. *Chem Commun*, 2014, 50: 8533
80 Shen L, Luo M, Liu Y, Liang R, Jing F, Wu L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166-167: 445–453
81 Bu Y, Li F, Zhang Y, Liu R, Luo X, Xu L. *RSC Adv*, 2016, 6: 40560–40566
82 Bag PP, Wang XS, Sahoo P, Xiong J, Cao R. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 5113–5119
83 Zhao CW, Li YA, Wang XR, Chen GJ, Liu QK, Ma JP, Dong YB. *Chem Commun*, 2015, 51: 15906–15909
84 Wang R, Gu L, Zhou J, Liu X, Teng F, Li C, Shen Y, Yuan Y. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1500037
85 Hong J, Chen C, Bedoya FE, Kelsall GH, O'Hare D, Petit C. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 5042–5051
86 Xu J, Gao J, Wang C, Yang Y, Wang L. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 101–108
87 Kataoka Y, Sato K, Miyazaki Y, Masuda K, Tanaka H, Naito S, Mori W. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 397–400

88 Kataoka Y, Miyazaki Y, Sato K, Saito T, Nakanishi Y, Kiatagwa Y, Kawakami T, Okumura M, Yamaguchi K, Mori W. *Supramol Chem*, 2011, 23: 287–296
89 Miyazaki Y, Kataoka Y, Mori W. *J Nanosci Nanotech*, 2012, 12: 439–445
90 Wang C, deKrafft KE, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7211–7214
91 Toyao T, Saito M, Dohshi S, Mochizuki K, Iwata M, Higashimura H, Horiuchi Y, Matsuoka M. *Chem Commun*, 2014, 50: 6779–6781
92 Pullen S, Fei H, Orthaber A, Cohen SM, Ott S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16997–17003
93 Hou CC, Li TT, Cao S, Chen Y, Fu WF. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10386–10394
94 Kim D, Whang DR, Park SY. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8698–8701
95 Wu P, Guo X, Cheng L, He C, Wang J, Duan C. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8153–8159
96 Zhou T, Du Y, Borgna A, Hong J, Wang Y, Han J, Zhang W, Xu R. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3229–3234
97 Sasan K, Lin Q, Mao CY, Feng P. *Chem Commun*, 2014, 50: 10390–10393
98 Toyao T, Saito M, Dohshi S, Mochizuki K, Iwata M, Higashimura H, Horiuchi Y, Matsuoka M. *Res Chem Intermed*, 2016, 42: 7679–7688
99 Li Z, Xiao JD, Jiang HL. *ACS Catal*, 2016, 6: 5359–5365
100 Nasalevich MA, Becker R, Ramos-Fernandez EV, Castellanos S, Veber SL, Fedin MV, Kapteijn F, Reek JNH, van der Vlugt JI, Gascon J. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 364–375
101 Meyer K, Bashir S, Llorca J, Idriss H, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Chem Eur J*, 2016, 22: 13894–13899
102 Liu XL, Wang R, Zhang MY, Yuan YP, Xue C. *APL Mater*, 2015, 3: 104403
103 Chen YF, Tan LL, Liu JM, Qin S, Xie ZQ, Huang JF, Xu YW, Xiao LM, Su CY. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 206: 426–433
104 Jin Z, Yang H. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 539–549
105 Wu P, Jiang M, Li Y, Liu Y, Wang J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7833–7838
106 Feng Y, Chen C, Liu Z, Fei B, Lin P, Li Q, Sun S, Du S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7163–7169
107 Zhao J, Wang Y, Zhou J, Qi P, Li S, Zhang K, Feng X, Wang B, Hu C. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7174–7177
108 Wang Y, Yu Y, Li R, Liu H, Zhang W, Ling L, Duan W, Liu B. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20136–20140
109 Dong XY, Zhang M, Pei RB, Wang Q, Wei DH, Zang SQ, Fan YT, Mak TCW. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2073–2077
110 Zhang ZM, Zhang T, Wang C, Lin Z, Long LS, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3197–3200
111 Kong XJ, Lin Z, Zhang ZM, Zhang T, Lin W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6411–6416
112 Guo W, Lv H, Chen Z, Sullivan KP, Lauinger SM, Chi Y, Sumliner JM, Lian T, Hill CL. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5952–5957
113 Hu XL, Sun CY, Qin C, Wang XL, Wang HN, Zhou EL, Li WE, Su ZM. *Chem Commun*, 2013, 49: 3564–3566
114 Wang G, Sun Q, Liu Y, Huang B, Dai Y, Zhang X, Qin X. *Chem Eur J*, 2015, 21: 2364–2367
115 Wang G, Liu Y, Huang B, Qin X, Zhang X, Dai Y. *Dalton Trans*, 2015, 44: 16238–16241
116 Horiuchi Y, Toyao T, Miyahara K, Zakary L, Van DD, Kamata Y, Kim TH, Lee SW, Matsuoka M. *Chem Commun*, 2016, 52: 5190–5193
117 Chi L, Xu Q, Liang X, Wang J, Su X. *Small*, 2016, 12: 1351–1358
118 Paille G, Gomez-Mingot M, Roch-Marchal C, Lassalle-Kaiser B, Mialane P, Fontecave M, Mellot-Draznieks C, Dolbecq A. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3613–3618
119 An Y, Liu Y, An P, Dong J, Xu B, Dai Y, Qin X, Zhang X, Whangbo MH, Huang B. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3036–3040
120 Fu Y, Sun D, Chen Y, Huang R, Ding Z, Fu X, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3364–3367
121 Sun D, Fu Y, Liu W, Ye L, Wang D, Yang L, Fu X, Li Z. *Chem Eur J*, 2013, 19: 14279–14285
122 Sun D, Liu W, Qiu M, Zhang Y, Li Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 2056–2059
123 Lee Y, Kim S, Kang JK, Cohen SM. *Chem Commun*, 2015, 51: 5735–5738
124 Wang D, Huang R, Liu W, Sun D, Li Z. *ACS Catal*, 2014, 4: 4254–4260
125 Xu HQ, Hu J, Wang D, Li Z, Zhang Q, Luo Y, Yu SH, Jiang HL. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13440–13443
126 Liu Y, Yang Y, Sun Q, Wang Z, Huang B, Dai Y, Qin X, Zhang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7654–7658
127 Zhang H, Wei J, Dong J, Liu G, Shi L, An P, Zhao G, Kong J, Wang X, Meng X, Zhang J, Ye J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14310–14314
128 Aziz A, Ruiz-Salvador AR, Hernández NC, Calero S, Hamad S, Grau-Crespo R. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 11894–11904
129 Chen D, Xing H, Wang C, Su Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 2657–2662
130 Luo T, Zhang J, Li W, He Z, Sun X, Shi J, Shao D, Zhang B, Tan X, Han B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 41594–41598

131 Wang S, Yao W, Lin J, Ding Z, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1034–1038
132 Fei H, Sampson MD, Lee Y, Kubiak CP, Cohen SM. *Inorg Chem*, 2015, 54: 6821–6828
133 Chambers MB, Wang X, Elgrishi N, Hendon CH, Walsh A, Bonnefoy J, Canivet J, Quadrelli EA, Farrusseng D, Mellot-Draznieks C, Fontecave M. *ChemSusChem*, 2015, 8: 603–608
134 Zhao J, Wang Q, Sun C, Zheng T, Yan L, Li M, Shao K, Wang X, Su Z. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12498–12505
135 Lee Y, Kim S, Fei H, Kang JK, Cohen SM. *Chem Commun*, 2015, 51: 16549–16552
136 Wang C, Xie Z, deKrafft KE, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13445–13454
137 Kajiwara T, Fujii M, Tsujimoto M, Kobayashi K, Higuchi M, Tanaka K, Kitagawa S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2697–2700
138 Choi KM, Kim D, Rungtaweevoranit B, Trickett CA, Barmanbek JTD, Alshammari AS, Yang P, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 356–362
139 Zhang S, Li L, Zhao S, Sun Z, Hong M, Luo J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15764–15768
140 Zhang S, Li L, Zhao S, Sun Z, Luo J. *Inorg Chem*, 2015, 54: 8375–8379
141 Ryu UJ, Kim SJ, Lim HK, Kim H, Choi KM, Kang JK. *Sci Rep*, 2017, 7: 612
142 Huang R, Peng Y, Wang C, Shi Z, Lin W. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016: 4358–4362
143 Liu Q, Low ZX, Li L, Razmjou A, Wang K, Yao J, Wang H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11563–11569
144 Li R, Hu J, Deng M, Wang H, Wang X, Hu Y, Jiang HL, Jiang J, Zhang Q, Xie Y, Xiong Y. *Adv Mater*, 2014, 26: 4783–4788
145 Wang S, Wang X. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 162: 494–500
146 Wang M, Wang D, Li Z. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 183: 47–52
147 Yan S, Ouyang S, Xu H, Zhao M, Zhang X, Ye J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15126–15133
148 Crake A, Christoforidis KC, Kafizas A, Zafeiratos S, Petit C. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 210: 131–140
149 Maina JW, Schütz JA, Grundy L, Des Ligneris E, Yi Z, Kong L, Pozo-Gonzalo C, Ionescu M, Dumée LF. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 35010–35017
150 Shi L, Wang T, Zhang H, Chang K, Ye J. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5360–5367
151 Wang S, Lin J, Wang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 14656–14660
152 Liu S, Chen F, Li S, Peng X, Xiong Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 211: 1–10
153 Khaletskaya K, Pougin A, Medishetty R, Rösler C, Wiktor C, Strunk J, Fischer RA. *Chem Mater*, 2015, 27: 7248–7257
154 Wang S, Guan BY, Lu Y, Lou XW. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17305–17308
155 deKrafft KE, Wang C, Lin W. *Adv Mater*, 2012, 24: 2014–2018
156 Mondal I, Pal U. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 4780–4788
157 Xiao JD, Jiang HL. *Small*, 2017, 13: 1700632
158 Lan M, Guo RM, Dou Y, Zhou J, Zhou A, Li JR. *Nano Energy*, 2017, 33: 238–246
159 Lan Q, Zhang ZM, Qin C, Wang XL, Li YG, Tan HQ, Wang EB. *Chem Eur J*, 2016, 22: 15513–15520
160 Chen Y, Wang D, Deng X, Li Z. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4893–4904
161 Yu X, Wang L, Cohen SM. *CrystEngComm*, 2017, 19: 4126–4136
162 Wang W, Xu X, Zhou W, Shao Z. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600371
163 Maina JW, Pozo-Gonzalo C, Kong L, Schütz J, Hill M, Dumée LF. *Mater Horiz*, 2017, 4: 345–361
164 Wang H, Zhu QL, Zou R, Xu Q. *Chem*, 2017, 2: 52–80
165 Kaneti YV, Tang J, Salunkhe RR, Jiang X, Yu A, Wu KCW, Yamauchi Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604898
166 Li Y, Xu H, Ouyang S, Ye J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 7563–7572
167 Falcaro P, Ricco R, Yazdi A, Imaz I, Furukawa S, Maspoch D, Ameloot R, Evans JD, Doonan CJ. *Coordin Chem Rev*, 2016, 307: 237–254
168 Dhakshinamoorthy A, Asiri AM, García H. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5414–5445
169 Babu VJ, Vempati S, Uyar T, Ramakrishna S. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 2960–2986
170 Wang S, Wang X. *Small*, 2015, 11: 3097–3112
171 Huang G, Chen Y, Jiang H. *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 113–129
172 Yang Q, Xu Q, Jiang HL. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4774–4808
173 Jiao L, Wang Y, Jiang HL, Xu Q. *Adv Mater*, 2017, 112: 1703663

174 Zhu J, Li PZ, Guo W, Zhao Y, Zou R. *Coordin Chem Rev*, 2018, 359: 80–101
175 Liang Z, Qu C, Xia D, Zou R, Xu Q. *Angew Chem Int Ed*, 2018, doi: 10.1002/anie.201800269
176 Fang X, Shang Q, Wang Y, Jiao L, Yao T, Li Y, Zhang Q, Luo Y, Jiang HL. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705112
177 Liu H, Xu C, Li D, Jiang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5379–5383

Metal-organic frameworks for photocatalysis

Juan-Ding Xiao[1,2], Dandan Li[1], Hai-Long Jiang[1*]

[1] *Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*
[2] *Key Laboratory of Neutronics and Radiation Safety, Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*
**Corresponding author (email: jianglab@ustc.edu.cn)*

Abstract: As a relatively new class of crystalline porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) possess high porosity, large BET surface area, and structural diversity and tailorability. Many MOFs feature semiconductor-like behavior, and their crystalline/perfect structures inhibit the recombination of photogenerated electron-hole pairs. Moreover, the porous structure of MOFs greatly facilitates the rapid utilization of charge carriers. Therefore, MOFs have earned more and more interest toward photocatalysis in recent years. In this review, we summarize recent progress of MOF-based catalysts for diverse photocatalytic reactions, including dye degradation, organic transformation, hydrogen production by water splitting, water oxidation, as well as carbon dioxide reduction, etc. In addition, the photocatalysis over MOF-pyrolyzed derivatives have been briefly introduced as well. Finally, the further development and challenge in MOF photocatalysis are discussed.

Keywords: metal-organic frameworks, photocatalysis, water splitting, carbon dioxide reduction, organic transformations

doi: 10.1360/N032018-00035