

金属有机框架材料的制备及应用研究进展

韦复华^{1,2}, 梁 钊¹, 姚 亮¹, 罗 云¹, 赵帅奇¹, 陈 鼎^{1*}

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 安顺学院化学化工学院, 贵州 安顺 561000)

摘要:通过最近10年国内外对金属有机框架的制备及应用的对比,并结合本实验室的具体研究,对MOFs的制备方法和应用进行了全面的评述和展望。

关键词:金属有机框架;研究进展;微波辅助球磨

中图分类号:N34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0033-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.008

Research progress of preparation and application of metal-organic framework materials

WEI Fu-hua^{1,2}, LIANG Zhao¹, YAO Liang¹, LUO Yun¹, ZHAO Shuai-qi¹, CHEN Ding^{1*}

(1. College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China)

Abstract: Through comparing the preparations and applications of MOFs between China and foreign countries in the past 10 years and combining with self practical research in laboratory, this paper thoroughly reviews the preparation methods and applications of MOFs and gives the prospects in the future.

Key words: metal-organic frameworks; research progress; microwave-assisted ball milling

有机金属框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是一种无机金属离子或金属离子簇与有机化合物中的羧基、氨基等离子形成的,具有比表面积大、多孔网络结构的配体化合物,具有吸附、储氢、催化等多功能,主要应用于电池材料、荧光材料、燃料、运输以及药物投递等^[1]。它的功能主要取决于有机链的长短以及金属离子半径的大小,金属中心不同,形成结构不同,如一维、二维以及三维等^[2]。MOFs孔径的尺寸大小能够决定吸收、容纳气体体积的量以及复合材料的种类等。MOFs常用的配体有羧基、氨基、醇类、硫醇类等有机化合物,但是目前用2个、3个以及4个羧基的化合物作为配体的较多,如对苯二甲酸、均苯三甲酸或是对它们进行修饰过的羧基化合物等,形成各种不同结构的形貌,它们具有较大的比表面积,能够用在存储氢气、甲烷等, Jesse等^[3]合成的MOF-5、MOF-177,其中MOF-5的比表面积能够达到2 900 m²/g,在77 K的温度下,能够吸收N₂达到800 mg/g;MOF-177的比表面积达到4 500 m²/g,在77 K的温度下,能够吸收N₂的量接近1 400 mg/g。

MOFs的研究起源于化学家对配位化合物和沸石领域类物质的研究,他们对材料结构进行修饰、感

性,材料科学家再从材料的应用方面对其进行整合,如碳纳米管、纳米纤维、有机染料等可用在不同的领域,20世纪90年代以Robson、Moore、Yaghi以及Zaworotko等为代表对MOFs进行开创性研究。随着时代的发展,MOFs引起了不同领域的广大科研工作者的关注,在气体的存储、化学制品的分离提纯、催化剂、传感器、磁性材料、光学器件、荧光以及药物传递等^[1]领域进行不同方面的应用研究。

本文中主要通过近10年MOFs的制备方法以及MOFs在气体的吸收与存储、催化剂、环境、复合材料、药物投递、传感器、发光材料等方面的应用进行简要地归纳,并提出未来的展望。

1 MOFs的合成方法

MOFs主要是由有机链和金属盐离子构成,因此影响MOFs结构的主要是有机链和金属离子,如有机链的链长、键角、原子间的键长以及金属离子的活泼性、外层电子数的多少等因素对MOFs材料的结构起到至关重要的作用。往往在反应过程中对溶剂的选择,温度的控制以及反应环境的调节都是非常重要的。对于MOFs常用的合成方法有溶剂热、电化学合成、机械力化学、超声波合成等^[4]。

收稿日期:2016-09-19;修回日期:2017-03-10

基金项目:贵州省科技厅、安顺市政府、安顺学院三方联合基金项目(黔科合LH字[2016]7268号)

作者简介:韦复华(1981-),硕士,副教授,研究方向为有机合成及金属有机框架材料,wh.1981@163.com;陈鼎(1975-),男,博士,教授,研究方向为外场辅助反应球磨制备纳米粉末及纳米材料改性,通讯联系人,chengding@hnu.edu.cn。

溶剂热是最普通的化学方法,通常是在较高的温度或者是蒸汽条件下通过分子间的接触来使反应发生, Son 等^[5]用对苯二甲酸与 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ 在溶剂热条件下反应 24 h 合成了 MOF-5。Zhang 等^[6]用 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、对苯二甲酸和氢氟酸在 493 K 保持 8 h 制备了具有三维空间结构,较好吸附气体的能力,比表面积为 $4\ 824\ m^2/g$ 的 MIL-101 (图 1)。Liang 等^[7]用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 H_2BDC 在 DMF 作溶剂条件下,在 150℃ 的反应釜中 15 h 制备出 MIL-53 (Fe),在光催化作用下能够百分之百地将 Cr(VI) 转换为 Cr(III)。

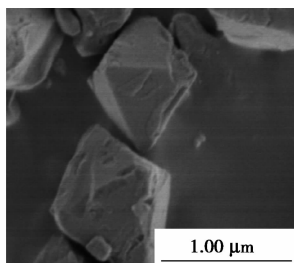


图 1 MIL-101 的扫描电镜图

机械力化学是通过机械的搅拌或者是物质间的碰撞来传递能量使物质间发生反应,机械力化学合成 MOFs 的优点较多,特别好的一个优点是不需要溶剂,绿色环保。Anne 等^[8]在 2008 年曾经报道用 12 种金属盐与 5 种有机酸通过球磨反应,最后通过 XRD 对结构进行确认。Dario 等^[9]报道过用 $Ni(NO_3)_2$ 和 1,10 邻二氮杂菲合成 $[Ni(phen)_3]_2$ 、醋酸银和 $[N(CH_2CH_2)_3N]$ 合成 $Ag[N(CH_2CH_2)_3N]_2[CH_3COO] \cdot 5H_2O$ 聚合物等。Kivanc 等^[10]将均苯三甲酸与 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 在去离子水中搅拌,反应 12 h 后合成了如图 2 所示的具有三维空间结构

的 MOFs。

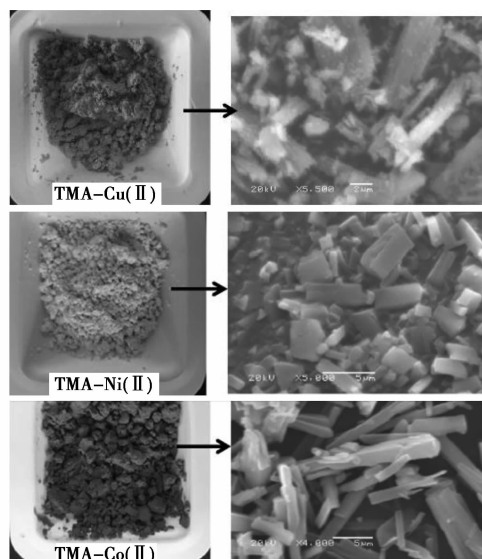


图 2 Cu(II)、Ni(II)、Co(II) 与均苯三甲酸形成的 MOFs 和扫描电镜图

微波辅助合成 MOFs 的报道不多,2011 年 Seo 等^[11]用均苯三甲酸和醋酸铜在 300 W、140℃ 的微波辅助条件下用了 60 min 合成了具有三维结构的孔状化合物 HKUST-1; Anuj 等^[12]利用微波辅助在水溶液中合成了一系列的有机反应并应用于催化相关的领域。

2015 年 Zhang 等^[6]在对 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和对苯二甲酸超声 20 min 后,再在 493 K 的条件下反应 8 h 合成了 MIL-101 (结构形貌如图 1),再将 MIL-101 和不同比例的 CMK-3 复合成了具有吸收二氧化碳的中孔 3 价铬离子的有机金属框架复合材料。

随着人们生活水平的不断提高以及大量人口的增长,环境和能源等问题已经成为人类需要面临的

(上接第 32 页)

- [22] Lemire J, Mailloux R, Auger C, *et al.* *Pseudomonas fluorescens* orchestrates a fine metabolic-balancing act to counter aluminium toxicity[J]. *Environmental Microbiology*, 2010, 12(6): 1384-1390.
- [23] Kunito T, Owaki M, Ihyo Y, *et al.* Genera burkholderia and lipomyces are predominant aluminum-resistant microorganisms isolated from acidic forest soils using cycloheximide-amended growth media [J]. *Annals of Microbiology*, 2012, 62(3): 1339-1344.
- [24] Lemire J A, Harrison J J, Turner R J. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2013, 11(6): 371-384.
- [25] Auger C, Han S, Appanna V P, *et al.* Metabolic reengineering invoked by microbial systems to decontaminate aluminium: Implications for bioremediation technologies[J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 31(2): 266-273.

- [26] Jorquera M A, Hernández M, Martínez O, *et al.* Detection of aluminium tolerance plasmids and microbial diversity in the rhizosphere of plants grown in acidic volcanic soil [J]. *European Journal of Soil Biology*, 2010, 46(3/4): 255-263.
- [27] Liu Y, Shi H, Li W, *et al.* Inhibition of chemical dose in biological phosphorus and nitrogen removal in simultaneous chemical precipitation for phosphorus removal [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4008-4012.
- [28] 侯艳玲, 刘艳臣, 邱勇, 等. 化学除磷药剂中三价铁铝对生物系统污泥活性影响的研究[J]. *给水排水*, 2010, 36(6): 38-41.
- [29] Daims H, Lebedeva E V, Pjevac P, *et al.* Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria [J]. *Nature*, 2015, 528(7583): 504-509.
- [30] Durban N, Juzan L, Krier J, *et al.* Control of microthrix parvicella by aluminium salts addition [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(2): 414-422. ■

重大问题,它是关系到人类生存和发展的基本问题,比如二氧化碳含量的增加、河流的污染以及石油化工的应用等问题越来越威胁着人类的生存。因此,要寻找新物质来代替人类面临的威胁迫在眉睫,MOFs材料就随着人们的期望而相继出现。MOFs的应用比较广泛,如气体存储、催化剂、传感器、药物投递等方面应用比较多。

1.1 MOFs在气体方面的应用

MOFs在气体方面的研究较多,如气体的存储、分离以及释放等,因氢是一种安全和很清洁的能源材料,密度小,在常温常压下存储比较困难,燃烧后的产物是水,对于这样一种比较便宜而清洁的气体进行研究就显得比较重要,对于它的存储和释放在未来是一种巨大的挑战。当前使用的存储方法包括用高压瓶装以及物理或者化学的方法吸附等,对 H_2 的存储占有率一直都是比较低的。因MOFs有较大的比表面积和多孔性,在该领域受到相当广泛地关注。能够作为能源利用的还有天然气,它是一种含有多种成分的混合物,主要气体为甲烷,燃烧后的副产物主要是水和二氧化碳,对环境的污染相对来说较小。因此,对天然气的存储研究也是非常必要的。Furukawa等^[13]研究合成的MOFs-177,比表面积为 $4\,500\text{ m}^2/\text{g}$,在 77 K , 7.09 MPa 下的最大存储也只有质量分数 7.5% 。

对于气体的吸收,不同MOFs吸收不同种类的气体,因此,对MOFs的选择也要根据不同的气体选择不同的MOFs。Zhang等^[6]首先用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与对苯二甲酸合成比表面积为 $5\,900\text{ m}^2/\text{g}$ ^[14]的MIL-101,再用CMK-3与MIL-101制备出能够吸收氮气和二氧化碳的MC-30和MC-60材料;MOF-14($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)在 77 K 等温吸附时的比表面积为 $1\,502\text{ m}^2/\text{g}$ ^[15]。Sun等^[16]合成的 $[\text{Zn}_3(p\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{BDC})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{DMF}$ 化合物具有较大的比表面积,通过对氮气的吸收进行了对比,这些材料对气体的吸收具有很好的选择性。

MOFs不仅能够吸收和存储气体,对于气体的分离也是非常重要的,Thallapally等^[17]在Chem Commun杂志上报道MOFs材料可以用来分离Xe、Kr等。Mueller课题组在2006年第一次报道了IR-MOF-1(比表面积 $3\,100 \sim 3\,800\text{ m}^2/\text{g}$)、HKUST-1^[18]在室温下对Xe、Kr的分离。还有关于用MOF吸收Xe、Kr的报道有MOF-505^[19]。

1.2 在催化剂方面的研究应用

由于MOFs有较大的比表面积,在催化剂方面

用得也较多,有单独MOFs作为催化剂的,也有半导体、金属离子簇与MOFs做成复合材料后作为催化剂使用的。Zubair等^[20]2015年报道通过热溶剂法合成了具有对十八烯酸酯化和丁醇脱水的催化剂MIL-101(Cr)、MIL-101(Cr)- SO_3H 。对于MOFs在催化剂方面的应用较早,1994年Fujita等就已经制备出能够对苯甲醛和氰化三甲基硅烷进行催化的 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2$;2011年Gu等报道过用双重金属与MIL-101复合后用对甲酸的催化分解制备氢气,其中Au-Pd/ED-MIL-101比AuPd/MIL-101的活性要高,用 $20\text{ mg Au-Pd/ED-MIL-101}$ (20.4% , Au: Pd为 $2.46:1$)在 65 min , 90°C 的条件下 140 mg 甲酸能够全部转换为二氧化碳和氢气。MOFs作为催化剂的应用主要是由于过渡金属离子有空的d轨道或者f轨道,如Cr、Cd等,它们都有空轨道接受配体提供电子,即有活性位置让其反应发生。

1.3 在环境方面的应用

Wang等^[21]通过热溶剂法合成MIL-125(Ti)、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 来对Cr(VI)进行降解和光催化作用,同时对这2种材料在有无光照和催化剂的条件下的催化效果进行比较,对Cr(VI)分别降解 60 min 以后的浓度与起始浓度之比大约为 0.7 和 0.2 ,在不同的pH和不同乙醇浓度范围的降解效果也是不一样的。2015年Liang等^[22]报道通过热溶剂法合成具有对Cr(VI)降解和染料氧化的MIL-53(Fe)。由于MOFs在特殊光源的作用下能够被激发出光电子,让光电子与过渡金属发生电子转移而使Cr(VI)转换为Cr(III)而使环境得到净化。在环境应用方面还有除去废水中的有机染料等,主要是由于有机染料带有电荷,可以通过静电的作用而使物质之间相互发生作用,其次就是通过 $\pi-\pi$ 的作用对水的污染进行净化。

1.4 在复合材料方面的应用

复合材料是由2种以及2种以上的物质经过不同的方法复合后保持其各自的性质特征,而整个体系具有较好的性能特点的一种材料,通常会有一种物质作为基体材料,比如将 Fe_3O_4 嵌入到 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中形成的化合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$,其中 Fe_3O_4 是功能基团,而 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 起到基质模板的作用,当它们复合在一起后起主要作用的是 Fe_3O_4 。由于MOFs有其独特的结构功能,不仅仅是改变化合物的种类而且也能够改变化合物的反应途径,所以在催化方面用得较多。而形成复合材料的方法较多,如镶嵌法、封装法、混合法、叠层法等,根据材料性质

的不同选择不同的方法, Doherty 等^[23]将磁性纤维材料 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 在 MOF-5 生成之前放入反应液中, 使磁性纤维材料附着在 MOF 的表面, 形成具有磁性纤维功能的纳米复合材料。

Zhao 等^[24]将 Fe_3O_4 嵌入到 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的纳米材料用来对工厂排出的亚甲基蓝进行吸附, 在不同的 pH、温度以及时间等条件下所吸附的量是不一样的。

将 MOFs 与功能材料复合后可以用来存储二氧化碳以及毒气的排除等, 纯的 ZIF-8 存储的二氧化碳占总质量的比例为 27.2%, 纯氧化石墨烯的存储量占 32%, 而将这 2 种材料复合在一起形成 GO/ZIF-8 复合物后存储二氧化碳的比例能够达到 72%^[25]。如果氧化石墨烯与 HKUST-1 形成 GO/HKUST-1 复合物, 在室温下吸收二氧化碳的量高达 4.23 mmol/g, 是 HKUST-1 的 2 倍, 氧化石墨烯的 10 倍^[26], 在 77 K 和 4.256 MPa 下只占 9% 的氧化石墨烯存储氢气, 与纯的 HKUST-1 相比质量分数从 2.81% 提高到 3.58%^[27]。复合物材料不仅能够存储气体, 也能够去除有毒气体, 如去除 NO_2 、 NH_3 以及 H_2S 等, 甚至对液体化合物的吸附量也比较高, $\text{PdCl}_2/\text{MIL-101}$ 复合材料能够吸收甲苯的量为 660 mg/g, 比纯的 MIL-101 提高 4.5 倍。

1.5 在发光材料方面的应用

由于镧系元素具有特殊的性质, 比如高的光致发光率等, 由于镧系元素的 f 电子之间和 f 电子与 d 电子之间能够发生电子转移而导致显示不同的颜色, 镧系元素与 4,4'-双(4-羧基苯基)六氟丙烷反应形成一系列的 Ln-MOFs 荧光材料, 能够显示出红色、绿色和白色等不同颜色的光。由 Zhou 等^[28]合成了多种结构的 Ln-MOFs 磁性材料。镧系元素和过渡金属元素之间形成的杂核磁性材料也备受关注, 主要是由于镧系元素有 5f 轨道, 过渡元素有 3d 轨道, 它们之间可以通过电子的转移而形成框架材料, Huang 等^[29]于 2009 年就进行过相关的报道。镧系元素形成的 MOFs 材料可以用在气体的存储、催化剂、化学传感器等方面。

综上所述, 由于 MOFs 具有广泛的用途, 主要是因为金属有机框架结构由有机链和金属离子 2 部分组成, 有机链的大小能够控制框架材料自身的体积和空间体积, 而金属离子在整个分子中起到连接有机基团的作用; 由于 MOFs 具有较大的比表面积, 由有机链和金属离子共同形成具有较大空间的网络结构而使它能够储存和分离气体; 由于 MOFs 具有空

的 d 轨道或 f 轨道, 很容易接受电子而发生反应, 可以将它用作催化剂; 由于有电子的作用, 也可以应用到对废水中重金属离子、有机染料的去除等, 以及传感器、发光材料等方面。

2 结语

MOFs 具有较多的应用用途, 制备方法也较多, 从大量文献中知道, 制备 MOFs 大多数都采用热溶剂法等传统的化学方法, 有少部分采用机械、超声和微波辅助等制备法。微波辅助制备是一种近几年才兴起的新方法, 在纳米材料和纳米多孔材料的制备中能够起到促进制备的绿色化。最近本实验室自行开发的采用微波辅助球磨^[30]的方法成功地制备出 MOFs, 初步研究结果表明, 能够在 60 min 内将 20 mg/L 的 6 价铬离子降解 99% 以上, 甚至对有机染料的去除也具有较好的效果。在制备方面比传统的方法——微波辅助球磨工艺表现出如下的优点。

(1) 从时间方面看, 传统合成 MOFs 的方法往往需要 20 h 以上, 甚至可能需要几天的时间, 而微波、超声波辅助制备至少也需要几个小时, 微波辅助球磨法在几分钟之内就已经反应, 甚至不超过半小时就已经反应结束, 从而节省大量的时间。

(2) 从成本和后处理考虑, 微波辅助球磨法不需要有机溶剂, 只需用水作为溶液, 从而节约了大量的有机溶剂, 减少了环境的污染。

(3) 从工艺化考虑可以进行大量的生产, 微波辅助球磨法对反应体系所需设备要求、温度不高, 据文献所知, 传统的合成方法所需要的温度较高, 且最低都需要 150℃ 以上, 设备比较复杂, 只能在实验室进行少量实验。

综上所述, 微波辅助球磨法是一种在化学应用中最简单, 低成本的绿色环保型非传统的制备方法, 它综合微波和球磨 2 种技术的优点, 使反应在以水为溶剂的体系中进行反应, 是具有加热快又环保的一种技术。由于微波辅助球磨法具有以上的优点, 实验室将它更多地应用于 MOFs 的制备, 并进一步对其性质进行研究。

参考文献

- [1] Barea Elisa, Montoro Carmen, Navarro Jorge A R. Toxic gas removal metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5419-5430.
- [2] Saha D, Zacharia R, Lafi L, et al. Synthesis, characterization and hydrogen adsorption on metal-organic frameworks Al, Cr Fe and Ga-

- BTB[J]. Chem Eng J, 2011, 17: 1517 - 25.
- [3] Jesse L C, Rowsell, Omar M Yaghi. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 73: 3 - 14.
- [4] Deria Pravas, Mondloch Joseph E, Karagiari Olga, *et al.* Beyond post-synthesis modification: Evolution of metal-organic frameworks via building block replacement [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5896 - 5912.
- [5] Son W J, Kim J, Kim J, *et al.* Sonochemical synthesis of MOF-5 [J]. Chem Commun, 2008, 47: 6336 - 6338.
- [6] Zhang Zhongzheng, Wang Hui, Chen Xinqing, *et al.* Chromium-based metal-organic framework/mesoporous carbon composite: Synthesis, characterization and CO₂ adsorption [J]. Adsorption, 2015, 21: 77 - 86.
- [7] Liang Ruowen, Jing Fenfen, Shen Lijuan, *et al.* MIL-53 (Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 364 - 372.
- [8] Anne Pichon, Stuart L James. An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends [J]. Cryst Eng Comm, 2008, 10: 1839 - 1847.
- [9] Dario Braga, Stefano L, Giaffreda, *et al.* Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks [J]. Dalton Transactions, 2006, 10: 1249 - 1263.
- [10] Kivanc Sel, Sahin Demirci, Engin Meydan. Benign preparation of metal-organic frameworks of trimesic acid and Cu, Co or Ni for potential sensor applications [J]. Electronic Materials, 2015, 44(1): 136 - 143.
- [11] Seo Y K, Hundal G, Jang I T, *et al.* Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃ (BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 119: 331 - 337.
- [12] Anuj K Rathi, Manoj B Gawande, Radek Zboril, *et al.* Microwave-assisted synthesis-Catalytic applications in aqueous media [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 291: 68 - 94.
- [13] Furukawa Hiroyasu, Miller Michael A, Yaghi Omar M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks [J]. J Mater Chem, 2007, 17: 3197 - 3204.
- [14] Maria Klimakow, Peter Klobes, Klaus Rademann, *et al.* Characterization of mechanochemically synthesized MOFs [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 154: 113 - 118.
- [15] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA)₂ (H₂O)₃]_n [J]. Science, 1999, 283: 1148 - 1150.
- [16] Sun Jinyu, Zhou Yaming, Fang Qianrong, *et al.* Construction of 3D layer-pillared homoligand coordination polymers from a 2D layered precursor [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(21): 8677 - 8684.
- [17] Thallapally P K, Grate J W, Motkuri R K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal-organic framework: A comparison with activated charcoal [J]. Chem Commun, 2012, 48: 347 - 349.
- [18] Fernandez C A, Liu J, Thallapally P K, *et al.* Switching Kr/Xe selectivity with temperature in a metal-organic framework [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 9046 - 9049.
- [19] Bae Y S, Hauser B G, Colon Y J, *et al.* High xenon/krypton selectivity in a metal-organic framework with small pores and strong adsorption sites [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 169: 176 - 179.
- [20] Zubair Hasan, Jon Won Jun, Sung Hwa Jhung. Sulfonic acid-functionalized MIL-101 (Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 278: 265 - 271.
- [21] Wang Hou, Yuan Xingzhong, Wu Yan, *et al.* Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 187 - 194.
- [22] Liang Ruowen, Jing Fenfen, Shen Lijuan, *et al.* MIL-53 (Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 364 - 372.
- [23] Doherty C, Knystautas E, Buso D, *et al.* Magnetic framework composites for polycyclic aromatic hydrocarbon sequestration [J]. Mater Chem, 2012, 22: 11470 - 11474.
- [24] Zhao Xiaoli, Liu Shuangliu, Tang Zhi, *et al.* Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 11849. DOI: 10.1038/srep11849.
- [25] Zhao Y X, Sereydych M, Zhong Q, *et al.* Superior performance of copper based MOF and aminated graphite oxide composites as CO₂ adsorbents at room temperature [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5(11): 4951 - 4959.
- [26] Liu S, Sun L X, Xu F, *et al.* Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity [J]. Energy Environ Sci, 2013, 6: 818 - 823.
- [27] Qin Weiping, Cao Wenxiu, Liu Hongli, *et al.* Metal-organic framework MIL-101 doped with palladium for toluene adsorption and hydrogen storage [J]. RSC Adv, 2014, 4: 2414 - 2420.
- [28] Zhou J M, Li H M, Xu N, *et al.* Construction of lanthanide multifunctional metal-organic frameworks via mixed ligand approach: Syntheses, structures, magnetic and luminescent properties [J]. Inorg Chem Commun, 2013, 37: 30 - 33.
- [29] Huang Y G, Jiang F L, Hong M C. Magnetic lanthanide-transition-metal organic-inorganic hybrid materials: From discrete clusters to extended frameworks [J]. Coord Chem Rev, 2009, 253 (23/24): 2814 - 2834.
- [30] Chen D, Zhang Y Z. Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles by a low temperature microwave-assisted ball milling technique [J]. Sci China Technol Sci, 2012, 55(6): 1535 - 1538. ■