

磁性金属有机框架复合材料的构筑及应用

姜 雪, 张秋禹*

(西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

摘要:磁性金属有机框架(magnetic metal-organic framework, MMOFs)复合材料作为一种新颖的功能材料,因其结合了磁性粒子易于分离、可重复利用的优点和 MOFs 材料多孔特性,在生物医药、吸附分离、催化、放射性元素检测等领域展现出了广泛的应用价值。本文以磁性粒子与经典 MOFs 的复合为分类依据,对磁性粒子与 MOF 系列、ZIF 系列、HKUST-1、MIL 系列和 UIO 系列复合材料的合成及应用做了概述,并对 MMOFs 材料的未来研究方向和存在的问题做了简要分析,以期为实现磁性金属有机框架复合材料的结构调控提供依据。

关键词:磁性;金属有机框架;复合材料

引言

金属有机框架(metal-organic framework, MOFs)是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与有机桥联配体通过自组装连接的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[1]。通过选取结构迥异的有机配体及性质各异的金属离子,可以实现对金属有机骨架材料的结构和功能的有效调控。MOFs 材料具有大的比表面积、可调节的孔结构、可修饰的金属位点等特点,使其在气体的吸附分离^[2]、催化^[3]、质子传导^[4]、生物成像^[5]、磁性^[6]、药物缓释^[7]等领域展现出了广泛的应用前景。

随着对 MOFs 材料研究的不断深入,MOFs 材料粒径较小、机械强度低、对水敏感等缺点逐渐显现,限制了其在存储、工业化生产等方面的应用。为了满足 MOFs 材料的现实应用,功能化 MOFs 的研制和开发成为新的研究热点。目前研究者常采用封装^[8]、表面修饰^[9]等方式对 MOFs 材料进行改性,封装法是利用载体的孔口尺寸对客体分子的几何限制作用,使客体分子封装到载体的孔道中。表面修饰法一般分为物理修饰和化学修饰,物理修饰法是将修饰剂通过物理相互作用吸附在纳米颗粒的表面,从而实现纳米颗粒表面修饰的目的,化学修饰法是利用纳米颗粒表面的官能团与修饰剂分子发生化学反应来进行修饰的。两种修饰手段本质相似,均为通过引入外来活性功能基团来构筑复合 MOFs 材料以实现 MOFs 的功能化。常见的功能基团有金属纳米粒子^[10]、活性石墨烯^[11]、磁性纳米粒子^[12]等。

磁性金属有机框架(Magnetic Metal-Organic Frameworks, MMOFs)因其结合了磁性粒子易于分离、可重复利用的优点和 MOFs 材料多孔的特性,在生物医药、环境、催化等领域具有广泛的应用价值。目前针对磁性金属有机框架复合材料的综述有 4 篇^[13],均以其合成策略和应用方向为主线进行概括,本文以经典 MOFs 为主要分类依据,按照磁性粒子与 MOF-5 系列、ZIF 系列、HKUST-1、MIL 系列、UIO 系列和其它类型 MOFs 复合为主线对磁性金属有机框架复合材料的合成及应用进行简要阐述。

1 磁性金属有机框架复合材料

由于在构筑 MOFs 材料时,可选的金属种类繁多,有机配体的分子更是不计其数,所以二者连接起来的金属有机框架的种类数不胜数。现在研究较多的是经典 MOFs,因为经典 MOFs 具有合成简单、稳

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.013

收稿:2018-02-27;修回:2018-04-18;

基金项目:国家自然科学基金重点项目(51433008);

* 通讯联系人, E-mail: qyzhang@nwpu.edu.cn.

定性强、比表面积大、孔道易修饰等优点。经典 MOFs 材料主要有 MOF 系列、ZIF 系列、HKUST-1、MIL 系列和 UIO 系列,本部分以这几类 MOFs 材料为主,对磁性金属有机框架复合材料的研究进展进行介绍。表 1 列举了文章中出现的经典 MOFs 基本数据。

表 1 文章出现的经典 MOFs 数据
Table 1 The classic MOFs data mentioned in this article

MOFs	金属	配体	BET 比表面积(m ² /g)	文献
MOF-5	Zn	1, 4-对苯二酸, BDC	2500~3800	[1, 14]
MOF-74	Zn	2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸, DHBDC	783	[15]
MOF-177	Zn	1,3,5-三(4-羧基苯基)苯, BTB	4500	[16]
IRMOF-3	Zn	2-氨基对苯二甲酸, ABDC	3550	[17]
ZIF-8	Zn	2-甲基咪唑, mIm	1400	[18]
ZIF-90	Zn	2-甲酰咪唑, ICA	1270	[19]
HKUST-1	Cu	均苯三酸, BTC	1800	[15, 20]
MIL-53	Al/Fe/Cr	1, 4-对苯二酸, BDC	~2000	[21]
MIL-100	Al/Fe/Cr	均苯三酸, BTC	~4000	[21b, 22]
MIL-101	Al/Fe/Cr	1, 4-对苯二酸, BDC	4100	[21b, 23]
UIO-66	Zr	1, 4-对苯二酸, BDC	1187	[24]

1.1 磁性粒子与 MOF 系列复合

MOF 系列 MOF-5 金属有机框架结构是经典 MOFs 中最常见的类型之一,Yaghi 课题组^[1]在 *Nature* 杂志上首次报道了以 Zn₄O 簇为金属中心与对苯二甲酸配体配位形成的 MOF-5 结构,孔径达 0.78nm,具有较好的吸附性能。利用 MOF-5 良好的吸附效果,结合磁性粒子的磁学特性,使其复合材料在吸附后的分离处理变得简单。2015 年,Li 等^[25]首次通过化学键相互作用将 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子复合到 MOF-5 表面,得到了结构稳定的 Fe₃O₄@MOF-5 复合材料,其化学键相互作用来源于 Fe₃O₄ 粒子表面修饰的氨基与 MOF-5 的配位作用,因此该材料具有比物理作用力连接的复合材料更好的稳定性,并在吸附分离环境、食品中的多环芳烃等方面展现了潜在的应用价值,其分离能力或优于气-质联用和液相色谱的方法。

除了在吸附分离领域展现出潜在的应用价值,MOF-5 相关复合材料在催化化学反应上也有出色表现。2015 年,Li 课题组^[26]先用 SiO₂ 对 Fe₃O₄ 粒子进行表面修饰,再用原位旋涂法在 Fe₃O₄@SiO₂ 表面生长 MOF-5,得到的复合材料能够催化 Friedel-Crafts 反应,且 Fe₃O₄@SiO₂@MOF-5 具有超顺磁性,能够用磁体将其从反应液中进行分离,实验结果表明,循环利用 4 次后活性没有明显的下降。

2016 年,Luo 等^[27]提出了“‘MOF 表面’一步生长法”制备磁性金属有机框架复合材料,该方法主要是将 MOF-74 晶体直接加入到 FeCl₃ 的水溶液中,一旦 MOF-74 的晶体与 FeCl₃ 溶液接触,就会立即在晶体表面出现黑色粉末,反应机理如图 1 所示。对离心收集的黑色粉末进行 SEM、TEM 测试分析,该黑色粉末为 α-Fe₂O₃,大小约 300nm。作者利用这种方法制备了一系列 α-Fe₂O₃ 包裹的 MOFs 材料:Fe₂O₃@MOF-74、Fe₂O₃@UTSA-74、Fe₂O₃@Mg(DHT)(DMF)₂、Fe₂O₃@UiO-66(OH)₂ 和 Fe₂O₃@UiO-66(OH),这些材料都表现出良好的充放电循环性能(见图 2),有望用于锂离子电池阳极材料,尤其是 Fe₂O₃@UTSA-74 材料,在充放电循环次数上表现优异。该合成方法的优势如下:(1)它是目前最快、最简单的方法,没有任何额外的实验条件;(2)它提出了与 NP@MOF 体系相反的结构,很大程度上保持了磁性粒子与 MOFs 的功能,有利于形成结构新颖、功能丰富的磁性金属有机框架复合材料。同年,该课题组采用这种方法将 MOF-74 晶体直接加入到 FeSO₄ 的水溶液中构筑了 Fe₂O₃@Zn-MOF-74,实验表明,在

Fe₂O₃@Zn-MOF-74 的制备过程中,Zn-MOF-74 的表面上发生了二价铁氧化成三价铁的反应,同时可以将六价铈还原为四价铈,首次实现了 U(VI)在室温条件下的还原反应。同时,以往还原铈的方法需要三天以上,而这种方法仅需要几分钟就可以实现铈的还原,大大提高了铈的还原速率^[28]。

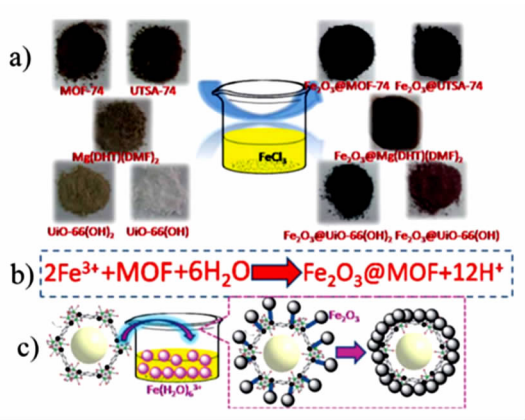


图 1 (a) “MOF 表面”一步法合成 Fe₂O₃@MOF 复合材料示意图;(b-c) “MOF 表面”一步法合成 Fe₂O₃@MOF 复合材料机理及示意图

Figure 1 (a) “MOF surface” one-step synthesis of Fe₂O₃@MOF composites (b-c) mechanism of Fe₂O₃@MOF composites synthesized by "MOF surface" one-step method

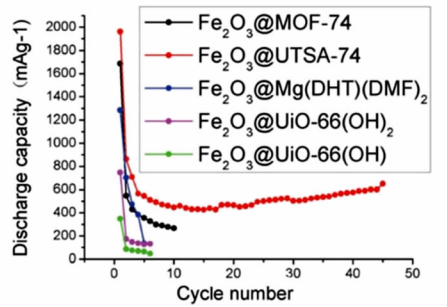


图 2 Fe₂O₃@MOF 复合材料的电化学循环性能

Figure 2 Electrochemical cycling properties of Fe₂O₃@MOF composite materials

以 MOF-5 为原型,Yaghi 课题组^[15]通过改变有机配体的种类和长度构筑了一系列 IRMOFs 材料,其孔径也从 0.3nm 调节至 2.8nm,在气体吸附、存储、催化等领域展现出潜在的应用价值。2016 年,Li 等^[29]利用简单的溶剂热的方法制备了具有核壳结构的磁性复合材料 Fe₃O₄/IRMOF-3。制备路线如图 3 所示:首先,将 IRMOF-3 前驱体溶液溶于 DMF 中(记为溶液 1),将 PVP 加入到乙醇和 DMF 的混合溶液中(记为溶液 2),再将溶液 1 与溶液 2 混合,并向其中加入 Fe₃O₄ 纳米粒子,100℃加热 4h,将得到的固体过滤、真空干燥得到目标产物 Fe₃O₄/IRMOF-3。PVP 在合成过程中不仅充当稳定剂,防止 Fe₃O₄ 的团聚,也为 Fe₃O₄ 纳米粒子成功附着于 IRMOF-3 前体表面提供了作用力。虽然 IRMOF-3 本身就能够催化 Knoevenagel 缩合反应,但是实验证明,Fe₃O₄/IRMOF-3 的催化能力明显优于 IRMOF-3。其催化 Knoevenagel 缩合反应,4h 后转化率达到 98.3%,没有副产物产生,且能够循环利用。作者分析,转化率的提高是 Fe₃O₄ 与 IRMOF-3 协同作用的结果。回收后的 Fe₃O₄/IRMOF-3 催化剂用乙醇洗涤后可重复利用,循环 3 次后,转化率稍有下降(从 98.3%下降到 92.1%),循环第 4 次和第 5 次的转化率没有明显改变(见图 4),表明催化剂 Fe₃O₄/IRMOF-3 具有良好的循环能力。

表 2 对磁性粒子/MOF 复合材料及其应用进行简要概括。

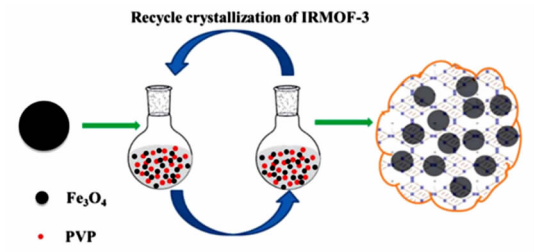


图 3 Fe₃O₄/IRMOF-3 的合成路线

Figure 3 Synthetic route of Fe₃O₄/IRMOF-3

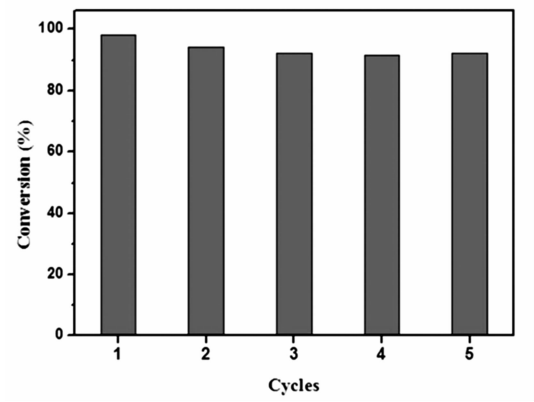


图 4 Fe₃O₄/IRMOF-3 的循环性能测试

Figure 4 Cyclic performance testing of Fe₃O₄/IRMOF-3

表 2 磁性粒子/MOF 复合材料及其应用

Table 2 Magnetic Particle/MOF composites and application

MPs	MOFs	MMOFs	应用	文献
Fe ₃ O ₄	MOF-5	Fe ₃ O ₄ /MOF-5	富集多环芳烃和赤霉素酸	[30]
NiFe ₂ O ₄	MOF-5	NiFe ₂ O ₄ /MOF-5	流体净化	[31]
CoFe ₂ O ₄		CoFe ₂ O ₄ /MOF-5		
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	MOF-5	MOF-5@SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	催化 Friedel-Crafts 反应	[26]
NiFe ₂ O ₄	MOF-5	NiFe ₂ O ₄ @MOF-5	非均相催化剂	[32]
Co	MOF-5-C	Co@MOF-5-C	吸附内分泌干扰物	[33]
Fe ₃ O ₄	Mg-MOF-74	Fe ₃ O ₄ @Mg-MOF-74	富集糖肽	[34]
Fe ₂ O ₃	Zn-MOF-74	Fe ₂ O ₃ @Zn-MOF-74	还原六价铈	[28]
Pt	MOF-177	Pt@MOF-177	储氢、催化	[35]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	MOF-177	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -MOF-177	吸附苯酚	[36]

1.2 磁性粒子与 ZIF 系列复合

ZIF 系列 ZIF 系列金属有机框架材料是以过渡金属(主要是 Zn、Co)和咪唑或其衍生物配位形成的三维框架结构,最常见的 ZIF-8 是利用 Zn 与 2-甲基咪唑配位而成,ZIF 系列材料具有耐高温、耐水、耐碱的化学稳定性,如 ZIF-8 和 ZIF-11 能稳定到 550℃^[18],在沸腾的碱性水溶液和有机溶剂中都能保持骨架结构的稳定。

2014 年,Zheng 等^[37]将 Fe₃O₄ 纳米球添加到 ZIF-8 前体溶液中,恒温油浴后制得核壳结构的 Fe₃O₄@ZIF-8 复合材料,该材料具有比表面积大、热稳定性高和超顺磁性的特点。同时作者提出了一种无表

面活性剂的简便合成路线,通过调节生长周期数,可以精确地控制复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的壳厚度。该材料对甲基蓝具有很好的吸附性能,最大吸附值达到 $20.2\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2017 年, Sun 课题组^[38]拓展了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的应用,首次利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 实现了水溶液中对 UO_2^{2+} 的检测,在 $\text{pH}=3$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 能够从混有镧系离子的溶液中快速地、选择性地吸附 UO_2^{2+} 离子,吸附量高达 $523.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,再通过磁体将吸附了 UO_2^{2+} 离子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 进行分离,从而实现在混合溶液中对 UO_2^{2+} 的分离。同年, Liu 等^[38]提出一种新的制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的方法(见图 5),先将修饰后的 Fe_3O_4 颗粒溶于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液, 70°C 下磁力搅拌 5min 后加入 2-甲基咪唑的甲醇溶液, 15min 后得到具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$,并用超色质联用法检测水中的四环素,其可在 40min 内完成对 400mL 水样的吸附、洗涤和洗脱,对四环素的吸附量达到 $402.4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

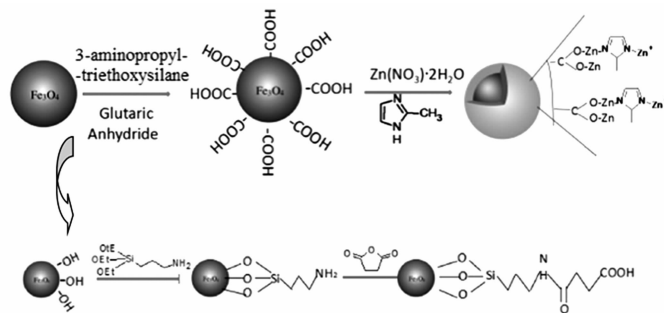


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的合成示意图

Figure 5 Synthetic schematic of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

近年来,研究者为了拓展磁性中心 Fe_3O_4 的作用范围,常用有机、无机小分子通过分子间相互作用对其进行修饰。2016 年, Lu 课题组^[39]制备了一种铜掺杂的 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}@\text{ZIF-8}$ 复合材料(见图 6)。先通过 4-吡啶与修饰了丙烯酸酐的 Fe_3O_4 上的羧基进行缩聚反应构筑了核壳结构磁性微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}$,再将 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}$ 的纳米微球加入 ZIF-8 前体溶液中,形成以 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}$ 为核, ZIF-8 为壳的 MMOFs 复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}@\text{ZIF-8}(\text{FPZ})$,最后采用混合法将 Cu(II)掺杂到 ZIF-8 的表面,得到 Cu 掺杂的 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}@\text{ZIF-8}$ 作为醇类选择性氧化和烯烃氧化的催化剂,实验结果表明,该复合材料的催化性能明显优于传统催化剂,并有利于回收使用。

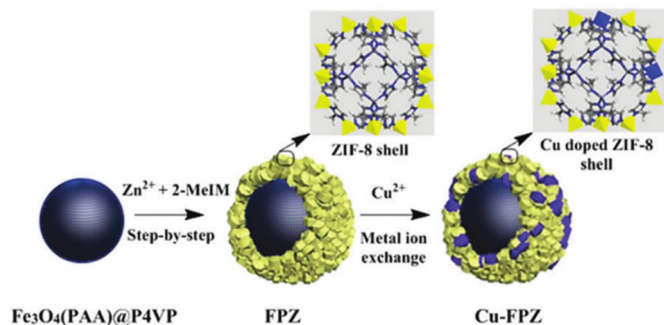


图 6 Cu 掺杂的 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}@\text{ZIF-8}$ 合成示意图

Figure 6 Synthetic schematic of Cu-doped $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{PAA})@\text{P4VP}@\text{ZIF-8}$

磁性粒子@ZIF 系列复合材料在气体存储、吸附分离、选择性催化等方面的应用一直是研究的热点。2016 年, Xu 等^[40]利用原位合成法,将 CdS 纳米粒子直接加入到 ZIF-8 的前驱体溶液中,成功制备了以 CdS 为核, ZIF-8 为壳的新型核壳结构 MMOFs。通过改变 ZIF-8 前驱体的浓度,合成了单核-壳结构和多核-壳结构的 CdS@ZIF-8。实验表明, CdS@ZIF-8 对甲酸的光催化产氢具有很好的催化选择性,比纯

CdS 纳米粒子的催化选择性高。2013 年,Qiu 等^[41]报道了一种合成 Fe₃O₄@ZIF-8 核壳结构 MMOFs 的简易方法。具体步骤是:先用阴离子聚电解质对磁芯进行预处理,改变粒子的表面电荷,并吸附 Zn²⁺ 阳离子成核,然后再在外层生长一层薄薄的 ZIF-8,从而制备了高活性的 Fe₃O₄@ZIF-8。实验表明,ZIF-8 壳是连续的,平均厚度约 100nm。在外加磁场辅助作用下,催化剂 Fe₃O₄@ZIF-8 可以很容易地填充到毛细管中,能够在较短的停留时间内催化 Knoevenagel 缩合反应。

表 3 对磁性粒子/ZIF 系列复合材料及其应用进行简要概括。

表 3 磁性粒子/ZIF 系列复合材料及其应用
Table 3 Magnetic Particle/ZIF composites and application

MPs	MOFs	MMOFs	应用	文献
Fe ₃ O ₄	ZIF-90	Fe ₃ O ₄ @ZIF-90	药物缓释	[42]
Gd ₂ O ₃	ZIF-90	Gd ₂ O ₃ @ZIF-90		
Fe ₃ O ₄ @P4VP	ZIF-8	Fe ₃ O ₄ @P4VP@ZIF-8	氧化醇类、烯烃	[39]
CoFe ₂ O ₄	ZIF-8	ZIF-8@CoFe ₂ O ₄	吸附刚果红	[43]
Fe ₃ O ₄	ZIF-8	Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	吸附分离 UO ₂ ²⁺	[44]
Fe ₃ O ₄	ZIF-8	Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	吸附分离四环素	[38]
Fe ₃ O ₄	ZIF-8	Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	吸附甲基蓝	[45]
γ-Fe ₂ O ₃	ZIF-8	γ-Fe ₂ O ₃ @ZIF-8	药物缓释	[46]
Fe ₃ O ₄	ZIF-8	Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	催化 Knoevenagel 缩合	[47]

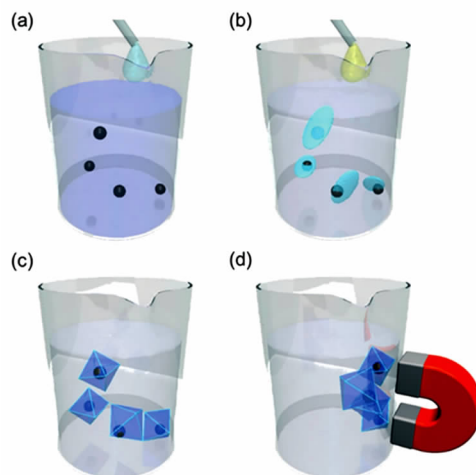
1.3 磁性粒子与 HKUST-1 复合

1999 年,Williams 课题组^[20]在 Science 杂志上首次利用金属铜与均苯三甲酸(Tricarbenzene-1,3, 5-tricarboxylic acid, H₃BTC)构筑了三维 MOF 材料 HKUST-1。HKUST-1 具有良好的高温耐受性(最高可达 240℃)和结构稳定性,在骨架上引入其它功能性的官能团也可以保持良好,孔道不会坍塌。

鉴于 HKUST-1 具有良好的框架稳定性,磁性纳米离子与其复合后常被当作吸附剂来实现对金属离子的吸附。2013 年,Sohrabi 课题组^[48]将吡啶修饰的 Fe₃O₄ 纳米颗粒封装到 HKUST-1 中,形成的复合材料实现了对 Cd(II)和 Pb(II)的富集,富集能力约为 190mg·g⁻¹,明显优于传统的 Fe₃O₄-吡啶材料。2016 年,Tadjarodi 等^[49]运用原位生长法,将咪唑二酸修饰过的纳米粒子 Fe₃O₄@DTIM 加入到 HKUST-1 的前体溶液中,制得 Fe₃O₄@DTIM@HKUST-1 复合材料。该材料可以用来分离富集 Hg(II)离子,吸附容量高达 254mg·g⁻¹,与传统固相材料相比,该材料具有良好得吸附能力、低检出限、低检出时间等优势,是很好的 Hg(II)离子吸附剂。

Fe₃O₄@HKUST-1 磁性金属框架复合材料除了可以实现对金属离子的吸附分离,还能够作为催化剂对反应进行催化。2017 年,Matsuoka 等^[50]利用逐步合成法向事先装有 Fe₃O₄ 纳米颗粒的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液中先后加入氨水和均苯三酸,成功在室温条件下制备了 Fe₃O₄@HKUST-1(见图 7),其中 Fe₃O₄ 在晶体生长过程中发挥了重要作用,一是加快了反应的进行,二是影响了 MOF 颗粒大小。得到的复合材料能够催化 Deacetalization-Knoevenagel 缩合反应,比传统的无机非均相催化剂(如氧化铝、SiO₂、MgO)具有更高的催化活性。

同时,Fe₃O₄@HKUST-1 磁性金属框架复合材料在药物靶向释放方面有着潜在的应用价值,2011 年,Qiu 等^[51]用原位合成法将制得的 Fe₃O₄ 磁性纳米棒加入 HKUST-1 的前驱体溶液中,成功制备了一种环境友好的 Fe₃O₄@HKUST-1(见图 8),该复合材料可以用于靶向缓释药物尼美舒利(用于治疗胰腺癌)。由于 Fe₃O₄@HKUST-1 装载了尼美舒利后,比表面积显著下降,作者推断尼美舒利并不是附着 Fe₃O₄ 粒子表面,而是进入了 HKUST-1 框架孔道里面。同时,作者还研究了 Fe₃O₄@HKUST-1 释放药

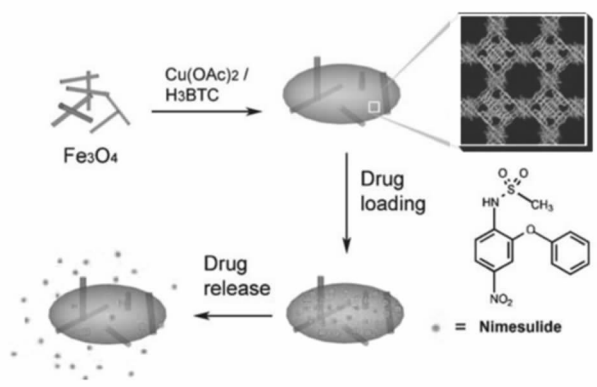
图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 的合成示意图

- (a)向事先装有 Fe_3O_4 纳米颗粒的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中先后加入氨水,制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$;
 (b-c) 随着均苯三酸的加入, HKUST-1 逐渐生成; (d) 利用磁体收集 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$

Figure 7 Schematic diagram of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$

- (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ is obtained by adding aq. NH_3 into water containing $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and Fe_3O_4 ;
 (b-c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ is converted into HKUST-1 material by adding a mixed solution of EtOH and water containing H_3BTC ; (d) The prepared composite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$) is collected by a magnet

物尼美舒利的三个阶段:首先,药物通过扩散作用溶解,在初始的 4h 内,药物能够释放 20%;然后经过常规的药物分解、溶解和扩散等,药物在接下来的 7 天内可以缓慢而稳定地释放 70%;最后通过药物分子和主体框架的主客体相互作用,再经过 4 天,剩余 10% 药物可被完全释放。同时,通过外加磁体的作用,载有尼美舒利的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 可在 20s 内被收集。该实验证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 用于药物释放的可能性,并有望通过调控 MOFs 材料孔的大小和框架的结构实现对药物释放的调节。

图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$ 的合成及药物释放示意图Figure 8 Synthesis and drug release schematic of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$

2014 年, Wang 等^[52] 提出了在 Fe_3O_4 纳米球上生长 HKUST-1 薄层的策略,成功制备了核壳结构的 $\text{HKUST-1@Fe}_3\text{O}_4$ (见图 9),该磁性核壳纳米材料具有高活性的金属位点,能够高效且选择性的催化氧化苄基 C—H 键,通过磁体对其进行分离后,用 DMF 洗涤 4 次后,即可重复利用回收的 $\text{HKUST-1@Fe}_3\text{O}_4$,实验表明,循环 3 次后催化活性没有明显的下降(见图 10)。

表 4 对磁性粒子/HKUST-1 复合材料及其应用进行简要概括。

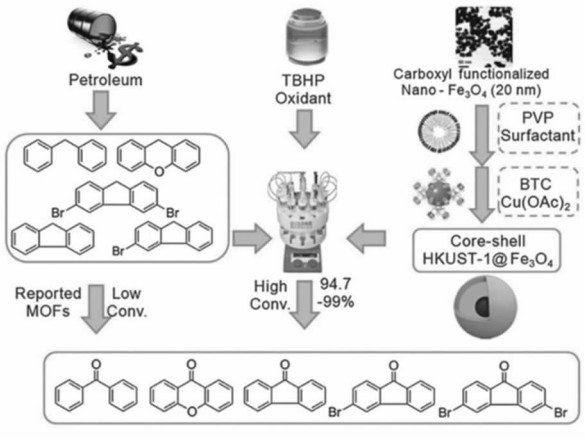


图 9 KUST-1@Fe₃O₄ 催化氧化苄基 C-H 键示意图

Figure 9 Synthesis schematic of KUST-1@Fe₃O₄ catalytic oxidation of benzyl C-H

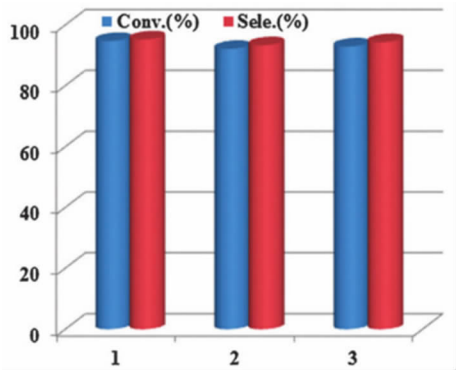


图 10 HKUST-1@Fe₃O₄ 纳米材料的循环测试实验,循环 3 次后转化率和选择性均没有明显的降低

Figure 10 Cyclic test of HKUST-1@Fe₃O₄ nano-materials showed no significant reduction in conversion rate and selectivity after 3 cycles

表 4 磁性粒子/HKUST 系列复合材料及其应用

Table 4 Magnetic particles/HKUST composites and application

MPs	MOFs	MMOFs	应用	文献
γ -Fe ₂ O ₃	HKUST-1	γ -Fe ₂ O ₃ /HKUST-1	药物缓释(布洛芬)	[53]
Fe ₃ O ₄	HKUST-1	Fe ₃ O ₄ /HKUST-1	药物缓释尼美舒利	[51]
Fe ₃ O ₄ @DTIM	HKUST-1	Fe ₃ O ₄ @DTIM@HKUST-1	富集重金属离子 Hg (II)	[49]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	HKUST-1	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1	富集重金属离子 Hg (II)	[54]
Fe ₃ O ₄ @TAR	HKUST-1	Fe ₃ O ₄ @TAR@HKUST-1	富集重金属离子 Cd(II), Pb(II), Ni(II)	[55]
Fe ₃ O ₄	HKUST-1	Fe ₃ O ₄ @HKUST-1	催化 Knoevenagel 缩合	[50]
Pd/Fe ₃ O ₄	HKUST-1	Pd/Fe ₃ O ₄ @HKUST-1	催化加氢	
Fe ₃ O ₄	HKUST-1	HKUST-1@Fe ₃ O ₄	催化氧化 C—H 键	[56]
Fe ₃ O ₄	HKUST-1	HKUST-1/Fe ₃ O ₄	脱硫/脱氮	[57]

1.4 磁性粒子与 MIL 系列复合

MIL 系列 2005 年,Férey 课题组^[23]在 *Science* 杂志上首次对 MIL-101 进行了报道,MIL-101 是以 Cr 为中心金属离子与 1,4-苯二酸配位链接而成的三维骨架结构,因其结构具有良好的稳定性而受到广

泛关注。

2012 年, Yan 等^[58]利用混合法将 SiO₂ 修饰的 Fe₃O₄@SiO₂ 与 MIL-101 直接混合, 结合超声辅助, 成功地将 MIL-101 与 Fe₃O₄@SiO₂ 通过静电相互作用复合起来, 得到 Fe₃O₄@SiO₂-MIL-101, 该材料能够快速富集水中的多环芳烃, 与高效液相色谱联用, 可以对水中的多环芳烃进行分析, 检出限低至 2.8~27.2 ng·L⁻¹。2015 年, Wang 等^[59]利用两步封装法将对苯二甲酸修饰过的 Fe₃O₄/Fe 纳米颗粒封装到 MIL-101 中, 与叠层法相比, 该方法具有反应迅速, 操作简单等优势。反应得到的低毒性、高活性的 Fe₃O₄/Fe@MIL-101 复合材料是烯烃氧化反应中理想的催化剂, 且具有重复利用性, 实验证明, 在醇类催化氧化过程中, 该催化剂重复利用 8 次后只有少量的边际损失。

2017 年, Bayazit 等^[60]报道了一种磁性复合材料 MIL-101/Fe₃O₄, 其具有吸附抗生素环丙沙星的效果。作者通过共沉淀的方法, 将 Fe(II) 和 Fe(III) 与 MIL-101 混合 1h, 加入 NH₄OH 调节 pH 至 11~12 后得到黑绿色固体, 即为 MIL-101/Fe₃O₄ 复合材料(见图 11), 实验结果表明, 在 298K 时, MIL-101/Fe₃O₄ 复合材料对抗生素环丙沙星的吸附量最大高达 63.28 mg·g⁻¹, 随着温度的上升, 吸附脱附效率降低, 并且在磷酸盐缓冲溶液中, 3h 内环丙沙星的脱附达到 100%(见图 12)。

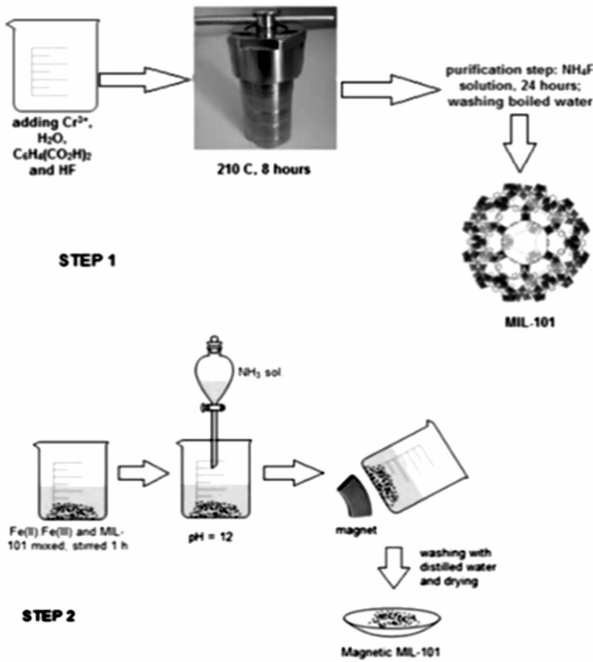


图 11 MIL-101/Fe₃O₄ 复合材料的合成示意图

Figure 11 Synthetic schematic of MIL-101/Fe₃O₄

如果将 MIL-101 的 1,4-对苯二甲酸换成均苯三酸, 可以得到另一个著名系列 MIL-100。其具有超大的孔道结构, 可以用来承载药物, 实现药物缓释。2016 年, Chen 等^[61]先合成了尺寸为 100nm 的 Fe₃O₄@C 纳米粒子, 将 Fe₃O₄@C 纳米粒子置于 FeCl₃、均苯三酸的乙醇溶液中 70℃ 恒温 30min, 去除上层清液后重复此操作, 重复 16 次后制得了 Fe₃O₄@C@MIL-100(Fe) 复合材料(FCM), 其中 MIL-100(Fe) 壳层厚度为 40nm。将青蒿素(DHA)负载到此 FCM 上, 通过改变 pH 来调节 MOFs 的降解速率, 实现 DHA 的同步释放, 再通过外加磁场的作用, 可以使 DHA 作用在肿瘤位点, 并在正常组织和动物中对肿瘤进行了完整的治疗, 且没有明显的副作用(见图 13)。该材料有望代替传统的肿瘤治疗, 为肿瘤的治疗打开新的思路。MIL-100(Fe) 还可以与磁性粒子 Fe₃O₄ 复合来实现对化学反应的催化, 2015 年, Zhu 等^[62]用 Au 修饰 Fe₃O₄ 纳米粒子, 并用叠层法制备了具有核壳结构 MMOFs 材料 Au-Fe₃O₄@MIL-100(Fe), 该材料能够还原 4-硝基苯酚, 展现出了比其它催化剂更好的催化性能, 且此方法具有制备工艺简

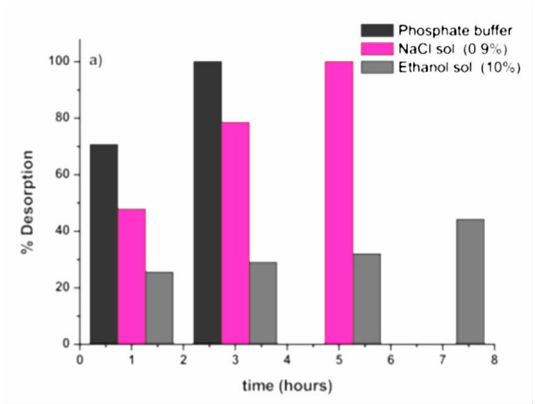


图 12 不同溶剂下抗生素环丙沙星的脱附对比图

Figure 12 Comparison of the desorption of antibiotic ciprofloxacin in different solvents

单、成本低、对环境友好等优势,有望实现工业化应用。

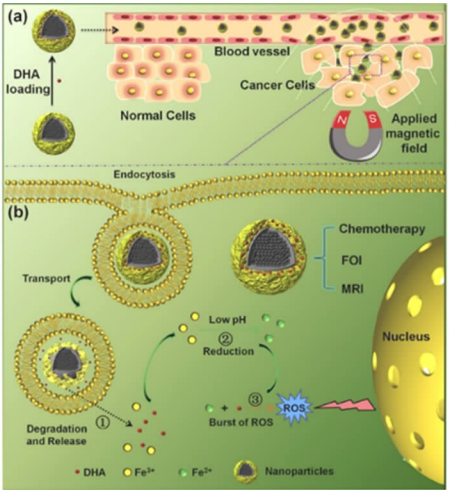


图 13 (a) 通过外加磁场,负载 DHA 的 FCM 靶向作用肿瘤细胞示意图;(b)DHA 缓释及抗癌机制

Figure 13 (a) An FCM-targeted tumor cell map with magnetic field, which is loaded with DHA;
(b) Sustained release and anticancer mechanism of DHA

另外比较著名的还有与 MIL-101 具有相同的金属中心和配体但空间拓扑结构不同的 MIL-53 结构。MIL-53 系列中晶体具有由八面体的 $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ 和对苯二甲酸在空间中桥联而成的一维菱形孔道结构^[63]。2015 年,Jiang 等^[64]运用一锅法将 Fe_3O_4 纳米粒子与 MIL-53(Fe)前驱体溶液混合后,150℃ 恒温 12h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-53(Fe)}$ 复合材料(见图 14)。该材料展现出良好的光催化性能,并可通过复合材料的磁性使得其利于回收利用。值得一提的是,该材料在的 H_2O_2 的辅助作用下,其光催化活性明显增强,能够在可见光照射下高效地催化降解水中的罗丹明 B 和对硝基苯酚(见图 15)。

表 5 对磁性粒子/HKUST-1 复合材料及其应用进行简要概括。

1.5 磁性粒子与 UIO 系列复合

UIO 系列 挪威 Lillerud 课题组^[24]于 2008 年首次报道了具有良好水热稳定性的 UIO 系列材料,其中最著名的为 UIO-66,它是由一个 Zr 八面体次级结构单元与十二个对苯二甲酸配体连接而成,该类骨架材料在水溶液或者酸性溶液中仍能保持结构稳定。UIO 系列中还有 Zr 为金属中心,2,2'-联吡啶 4,4'-二甲酸(BPDC)作为有机配体的 UIO-67 和以 Zr 为金属中心,二羧酸三联苯(TPDC)作为有机配体的 UIO-68。

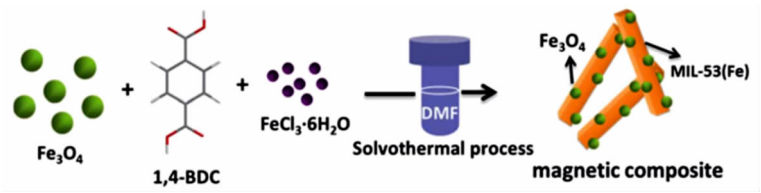


图 14 Fe_3O_4 @MIL-53(Fe) 复合材料的合成示意图
Figure 14 Synthetic schematic of Fe_3O_4 @MIL-53(Fe)

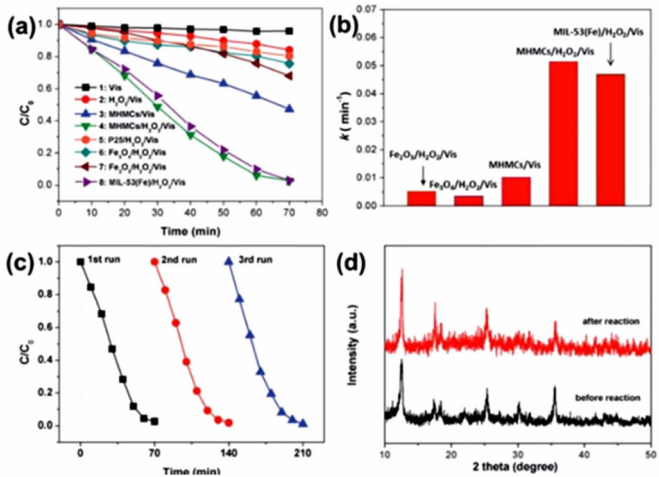


图 15 (a) 不同催化体系下的罗丹明 B 降解率; (b) 不同条件下, 罗丹明 B 的光催化降解速率常数; (c) H_2O_2 条件下 Fe_3O_4 @MIL-53(Fe) 复合材料回收测试; (d) 光催化降解反应前后 Fe_3O_4 @MIL-53(Fe) 复合材料的粉末衍射对比图
Figure 15 (a) Degradation rate of Rhodamine B under different catalytic systems; (b) Photocatalytic degradation rate constants of rhodamine B under different conditions; (c) Recovery test of Fe_3O_4 @MIL-53(Fe) composites under H_2O_2 conditions; (d) PXRD of Fe_3O_4 @MIL-53(Fe) before and after photocatalytic degradation reaction

表 5 磁性粒子/MIL 系列复合材料及其应用

Table 5 Magnetic particles/MIL composites and application

MPs	KMOFs	MMOFs	应用	文献
Fe_3O_4 @C	MIL-100(Fe)	Fe_3O_4 @C@MIL-100(Fe)	药物缓释(青蒿素)	[61]
Fe_3O_4 @ SiO_2	MIL-101(Cr)	Fe_3O_4 @ SiO_2 @MIL-101(Cr)	吸附多环芳烃	[58]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	MIL-53(Fe)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MIL-53(Fe)	吸附 N_2	[65]
	MIL-100(Fe)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MIL-100(Fe)		
Fe_3O_4	MIL-100(Fe)	Fe_3O_4 /MIL-100(Fe)	吸附磷酸肽	[66]
Fe_3O_4	MIL-101(Fe)	Fe_3O_4 /MIL-101(Fe)	吸附抗生素环丙沙星	[60]
Fe_3O_4	MIL-53(Fe)	Fe_3O_4 @MIL-53(Fe)	催化降解罗丹明 B 和对硝基苯酚	[64]
Fe_3O_4	MIL-100(Fe)/ PdCl_2	Fe_3O_4 @MIL-100/ PdCl_2	催化降解甲基蓝	[67]
Fe_3O_4	MIL-100(Fe)	Fe_3O_4 @MIL-100(Fe)	催化 Claisen-Schmidt 缩合反应	[68]
Fe_3O_4	MIL-101(Fe)	Fe_3O_4 /MIL-101(Fe)	催化氧化烯烃	[59]
Fe_3O_4	MIL-100(Fe)	Fe_3O_4 @MIL-100(Fe)	异相催化除酸性橙 7	[69]
Fe_3O_4	MIL-53(Al)	Fe_3O_4 @AMCA-MIL53(Al)	富集重金属离子 U(VI) 和 Th(IV),	[70]
Fe_3O_4	MIL-101(Cr)	Fe_3O_4 @MIL-101(Cr)	富集重金属离子 As	[71]
Fe_3O_4	SiO_2 -MIL-101(Fe)	Fe_3O_4 @ iO_2 -MIL-101	富集多环芳烃	[58]

UIO-66 框架结构因具有良好的水稳定性、耐酸性和高温耐受性(稳定到 753K)而受到研究者的广泛关注。2016 年,Li 等^[72]利用 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ 与 UIO-66 复合得到了 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 赝电容器材料。合成方法为:首先,将 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ 溶于丙酮溶液中,再加入 UIO-66,搅拌 10min 后,静置过夜。随后加入乙醇,转移至水热釜中 443K 加热 3.5h。将得到的产物用 10mL DMF 洗涤 5 次,烘干得到 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ (见图 16)。其中,UIO-66 的多孔结构为活性物质 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ 与界面电荷的传输提供了保证,并为离子提供了较短的扩散路径,从而产生高的比电容。循环伏安测试速率为 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,比电容达到 $992\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,高于 UIO-66($\sim 134\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ ($\sim 753\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时, $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 电极在循环 3000 周后仍保持良好的循环稳定性(见图 17)。

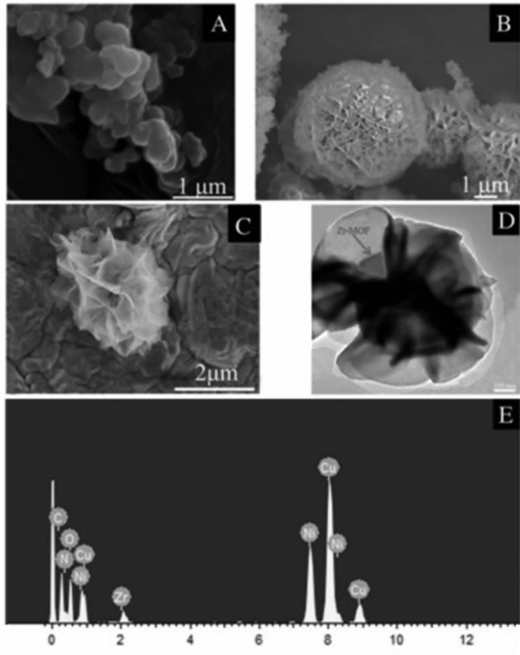


图 16 (a-c) 分别为 UIO-6、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ 的 SEM 图;
(d) $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 的 TEM 图;(e) $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 的 EDS 能谱图
Figure 16 (a-c) SEM of UIO-6、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$;
(d) TEM of $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$; (e) EDS Energy Spectrum of $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$

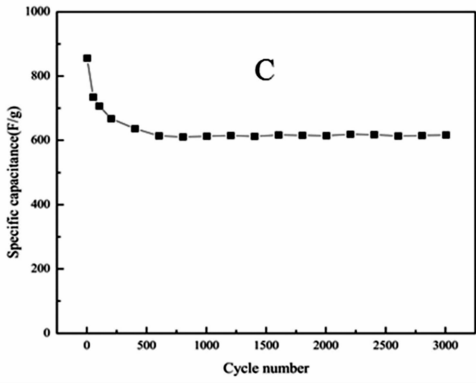


图 17 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$ 的循环性能测试
Figure 17 Cyclic performance testing of $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UIO-66}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$ 复合材料在生物医药方面展示出了良好的应用前景。2017 年,Xie 等^[73]拓展了磁

性粒子与 UiO 系列复合材料的应用,该课题组利用一锅法首次合成了带亲水性氨基的 MMOFs 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$, 可用来富集人类血清中的糖肽和磷酸肽。作者先将多巴胺(PDA)通过自聚合作用包裹到磁性粒子 Fe_3O_4 表面,将得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 与 UiO-66-NH_2 的前驱体溶液混合,在 120°C 温度下加热 45min,成功制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$ (见图 18)。该材料结合了 Fe_3O_4 的强磁响应、PDA 的生物两亲性和 MOFs 材料的大比表面积的特性,其中金属 Zr 与磷酸肽之间具有强的连接作用,可以用来富集磷酸肽,亲水相互作用可以用来富集糖肽。此外,实验证明,该 MMOFs 材料可用于富集复杂生物样品中的糖肽和磷酸肽,如从 121 种不同的糖蛋白中富集 307 N-糖肽,从 16 种不同的磷酸和内生磷酸肽中识别磷酸,揭示其在富集人类血清中糖肽和磷酸肽的应用前景。同年,Chen 等^[74] 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$ 的表面上修饰了 ATP,然后在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2\text{-ATP}$ 上成功地负载 Ti^{4+} (见图 19),产物中的 Zr-O 簇和 Ti^{4+} 赋予了材料对单肽和多肽的亲水性。正是由于这种强亲和作用,使其能富集磷酸肽,实验表明,该材料具有低检出限(5fmol)和高选择性(β -酪蛋白/BSA 的摩尔比为 1:1000)。此外,研究人员还利用该材料成功从人血清和脱脂牛奶中识别了磷酸肽,进一步证实了其具有应用于检测和提取复杂生物样品中痕量磷酸化肽的巨大潜力。

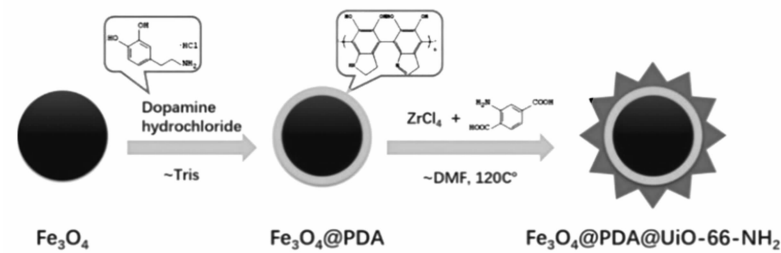


图 18 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$ 的合成路线图
Figure 18 Synthetic schematic of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$

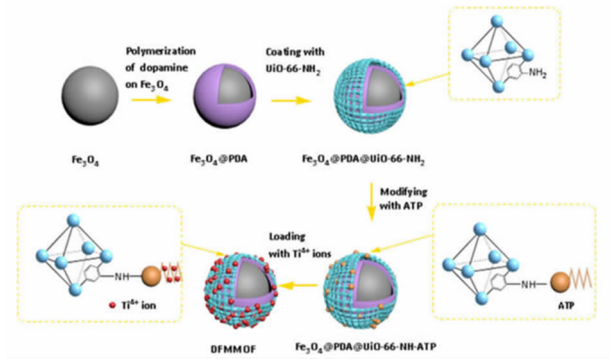


图 19 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2\text{-ATP-Ti}^{4+}$ 合成路线图
Figure 19 Synthetic schematic of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2\text{-ATP-Ti}^{4+}$

表 6 对磁性粒子/UiO 系列复合材料及其应用进行简要概括。

表 6 磁性粒子/UiO 系列复合材料及其应用
Table 6 Magnetic Particles/UiO composites and application

MPs	MOFs	MMOFs	应用	文献
Fe_3O_4	UiO-66	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$	磁共振成像/药物缓释	[75]
$\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$	UiO-66	$\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4@\text{UiO-66}$	膜电容器	[72]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$	UiO-66-NH ₂	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2$	富集糖肽和磷酸肽	[73]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$	UiO-66-NH ₂ -ATP	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{UiO-66-NH}_2\text{-ATP}$	富集磷酸肽	[74]

1.6 磁性粒子与其它类型 MOFs 复合

除了将 Fe_3O_4 磁性粒子复合到几类经典类型的 MOFs 中,其它新型 MOFs 中也逐渐被发掘。2014 年,Tang 等^[76]制备了一种新的 MOFs 材料 $\{[\text{K}(\mu_3\text{-L})_2\text{SCN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n\}$,并将该材料负载到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 上得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2@\text{MOF}$ 复合材料,该材料能够有效地从含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的混合溶液中分离出 K^+ 。

2017 年,Du 课题组^[77]将 Fe_3O_4 纳米颗粒封装于介孔 525-MOFs 中(见图 20),通过调节煅烧温度得到一系列复合材料,实现了对土霉素高效检测。在 900°C 煅烧时得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}_{900}$ 对土霉素具有高的选择性和检测性,该材料展现了低毒性、高稳定性、高选择性和灵敏性、电化学传感器的操作可行性等方面优势。

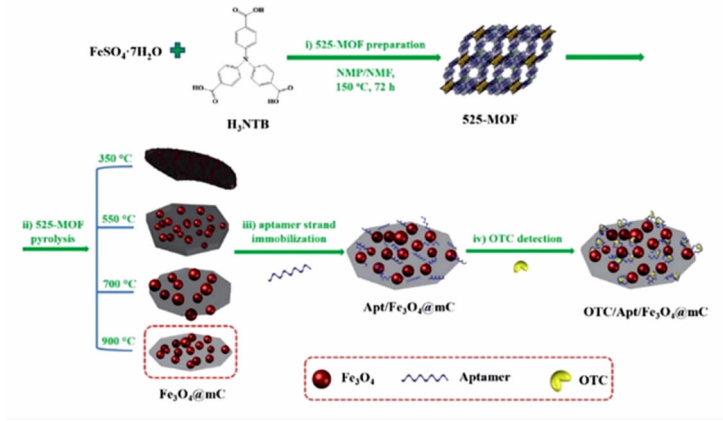


图 20 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}$ 的制备及对土霉素的检测示意图

(i) 525-MOF 的制备, (ii-iii)在不用温度下煅烧 525-MOF 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}$ (iv) 土霉素的检测

Figure 20 Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}$ and the determination of oxytetracycline

(i) Preparation of 525-MOF, (II-III) calcination 525-MOF at different temperature to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}$ (iv) determination of oxytetracycline.

2 结论与展望

磁性金属有机框架材料复合材料结合了磁性粒子和 MOFs 材料的各自优势,在结构调控上,MMOFs 材料能够通过改变合成方法和 MOFs 类型来实现 MMOFs 材料的改性,在应用方面,MMOFs 材料具有与 MOFs 材料类似的应用方向,如对金属离子、小分子进行吸附分离,药物缓释、化学反应催化剂等,同时,MMOFs 材料弥补了 MOFs 材料后续分离回收缺陷,MMOFs 能够通过磁体实现快速分离回收。

虽然现在研究人员对磁性金属有机框架复合材料的合成和应用取得了一定的进展,但研究仍不够完善,主要表现在:

(1)合成方法单一。传统的合成方法(如镶嵌法、叠层法、封装法、混合法)虽能制备 MMOFs,但是四种方法各有利弊。镶嵌法是通过原位生长的方式将磁性粒子嵌入到 MOFs 的框架中去,该方法操作简单,但是部分 MOFs 材料在生长过程中,磁性粒子并不能镶嵌到其框架中去,不适用于所有 MOFs 材料;叠层法是控制 MOFs 材料在磁性粒子表面叠层生长,得到具有核壳结构的 MMOFs 材料,这种方法虽然能够控制 MOFs 作为壳的厚度,但操作繁琐,浪费原材料;封装法首先将磁性粒子预先包埋到聚合物层中,再加入 MOFs 前驱体溶液,使得 MOFs 材料以磁性粒子为中心,围绕其生长,这种方法操作繁琐,需要对磁性粒子提前进行修饰;混合法是指将磁性粒子与 MOFs 材料直接混合制的 MMOFs 的方法,这种方法简单、易操作,但是得到的产物可能存在混合不均匀,甚至磁性粒子很难与 MOFs 混合的情况。目

前,对于 MMOFs 材料的合成策略有了一些新的进展,如 2013 年,Faustini 等^[78]报道了一种快速合成 MOFs 及其复合材料的方法——微流控法。该方法是使 Fe_3O_4 前驱体在反应器油相中合成磁性微球,然后向其中注射 ZIF-8 的前驱体溶液,使其在 T 管连接处实现磁性纳米离子与 ZIF-8 的混合。该方法节约了合成时间,简化和合成步骤。2016 年 Kim 等^[79]报道了微控界面合成法,该方法是利用反应物在两溶剂的界面上反应,得到形状可调的 MOFs 材料。但是这些方法的实用性仍有待提高,快速、便捷、可控的合成方法亟待开发。

(2)用于复合的 MOFs 种类少。目前,只有少数结构稳定、易于合成的经典 MOFs 材料用于与磁性粒子复合,如 MOF-5、HKUST-1 系列、MIL 系列、ZIF 系列和 UIO 系列。通过研究,我们了解到 MMOFs 材料的功能主要来源于 MOFs 材料,而 MOFs 材料的合成方法复杂,对环境要求高的 MOFs 材料不利于 MMOFs 材料的构筑,大大限制了 MMOFs 的应用方向。因此,其它具有新颖功能、结构稳定且易于合成的 MMOFs 材料亟待开发。

(3)MMOFs 的应用方向开发不完善。目前 MMOFs 的应用主要表现在吸附分离、催化、药物缓释等方面,与 MOFs 材料的应用前景相比,MMOFs 在锂离子电池、荧光响应等方向的应用尚待开发。同时,MMOFs 应用功能多来源于 MOFs,而磁性粒子常用来实现磁性分离,磁性氧化物的其它性质尚待开发。

参考文献:

- [1] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Nature*, 1999, 402 (6759): 276~279.
- [2] Li G Q, Kobayashi H, Taylor J M, Ikeda R, Kubota Y, Kato K, Takata M, Yamamoto T, Toh S, Matsumura S, Kitagawa H. *Nature Mater*, 2014, 13 (8): 802~806.
- [3] Lee J, Farha O K, Roberts J, Scheidt K A, Nguyen S T, Hupp J T. *Chem Soc Rev*, 2009, 38 (5): 1450~1459.
- [4] Okawa H, Sadakiyo M, Yamada T, Maesato M, Ohba M, Kitagawa H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (6): 2256~2262.
- [5] Liu D M, Lu K D, Poon C, Lin W B. *Inorg Chem*, 2014, 53 (4): 1916~1924.
- [6] Kurmoo M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38 (5): 1353~1379.
- [7] Cao F F, Ju E G, Liu C Q, Li W, Zhang Y, Dong K, Liu Z, Ren J S, Qu X G. *Nanoscale*, 2017, 9 (12): 4128~4134.
- [8] Lu G, Li S Z, Guo Z, Farha O K, Hauser B G, Qi X Y, Wang Y, Wang X, Han S Y, Liu X G, DuChene J S, Zhang H, Zhang Q C, Chen X D, Ma J, Loo S C J, Wei W D, Yang Y H, Hupp J T, Huo F W. *Nature Chem*, 2012, 4 (4): 310~316.
- [9] Horcajada P, Salles F, Wuttke S, Devic T, Heurtaux D, Maurin G, Vimont A, Daturi M, David O, Magnier E, Stock N, Filinchuk Y, Popov D, Rieckel C, Férey G, Serre C. *J Am Chem Soc*, 2011, 133 (44): 17839~17847.
- [10] Zhang M M, Guan J C, Zhang B S, Su D S, Williams C T, Liang C H. *Catal Lett*, 2012, 142 (3): 313~318.
- [11] Meng J, Chen X J, Tian Y, Li Z F, Zheng Q F. *Chem-eur J*, 2017, 23 (69): 17521~17530.
- [12] (a) Hu L, Wu N, Zheng J, Xu J, Zhang M, He P. *Anal Sci*, 2014, 30 (6): 663~668; (b) Wang G-H, Lei Y-Q, Song H C. *Anal Methods*, 2014, 6 (19): 7842~7847.
- [13] (a) Ricco R, Malfatti L, Takahashi M, Hill A J, Falcaro P. *J Mater Chem A*, 2013, 1 (42): 13033~13045; (b) Zhu Q L, Xu Q. *Chem Soc Rev*, 2014, 43 (16): 5468~5512; (c) Wang R Y, Zhang C Y, Wang S P, Zhou Y Y. *Prog Chem*, 2015, 27 (7): 945~952; (d) Huo J, Cui H, Fu M, Yuan B. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, 47 (7): 830~843.
- [14] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, Long J R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (46): 14176~+.
- [15] Rowsell J L C, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (4): 1304~1315.
- [16] (a) Zhang Y B, Furukawa H, Ko N, Nie W, Park H J, Okajima S, Cordova K E, Deng H, Kim J, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137 (7): 2641~2650; (b) Tranchemontagne D J, Hunt J R, Yaghi O M. *Tetrahedron*, 2008, 64 (36): 8553~8557.
- [17] Walton K S, Snurr R Q. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (27): 8552~8556.
- [18] Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Science*, 2008, 319 (5865): 939~943.
- [19] (a) Huang A S, Caro J. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50 (21): 4979~4982; (b) Morris W, Doonan C J, Furukawa H, Banerjee R, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (38): 12626~12627.
- [20] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, Orpen A G, Williams I D. *Science*, 1999, 283 (5405): 1148~1150.
- [21] (a) Serre C, Millange F, Thouvenot C, Noguès M, Marsolier G, Louër D, Férey G. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (45): 13519~13526; (b) Hamon L, Serre C, Devic T, Loiseau T, Millange F, Férey G, Weireld G D. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (25): 8775~8777.
- [22] Horcajada P, Surble S, Serre C, Hong D Y, Seo Y K, Chang J S, Grenèche J M, Margiolaki I, Férey G. *Chem Commun*, 2007, (27):

2820~2822.

- [23] Ferey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surble S, Margiolaki I. *Science*, 2005, 309 (5743): 2040~2042.
- [24] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud K P. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (42): 13850~13851.
- [25] Hu Y, Huang Z, Liao J, Li G. *Anal Chem*, 2013, 85 (14): 6885~6893.
- [26] Li Q, Jiang S, Ji S, Shi D, Li H. *J Porous Mat*, 2015, 22 (5): 1205~1214.
- [27] Yan C S, Gao H Y, Le Gong L, Ma L F, Dang L L, Zhang L, Meng P P, Luo F. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (35): 13603~13610.
- [28] Xiong Y Y, Li J Q, Yan C S, Gao H Y, Zhou J P, Gong L L, Luo M B, Zhang L, Meng P P, Luo F. *Chem Commun*, 2016, 52 (61): 9538~9541.
- [29] Li W, Li G, Liu D. *RSC Adv*, 2016, 6 (96): 94113~94118.
- [30] Hu Y L, Huang Z L, Liao J, Li G K. *Anal Chem*, 2013, 85 (14): 6885~6893.
- [31] Doherty C M, Knystautas E, Buso D, Villanova L, Konstantas K, Hill A J, Takahashi M, Falcaro P. *J Mater Chem*, 2012, 22 (23): 11470~11474.
- [32] Zhang H Y, Hao X P, Mo L P, Liu S S, Zhang W B, Zhang Z H. *New J Chem*, 2017, 41 (15): 7108~7115.
- [33] Hao L, Wei J Y, Zheng R X, Wang C, Wu Q H, Wang Z. *J Sep Sci*, 2017, 40 (20): 3969~3975.
- [34] Li J, Wang J, Ling Y, Chen Z, Gao M, Zhang X, Zhou Y. *Chem Commun*, 2017, 53 (28): 4018~4021.
- [35] Proch S, Herrmannsdorfer J, Kempe R, Kern C, Jess A, Seyfarth L, Senker J. *Chem-eur J*, 2008, 14 (27): 8204~8212.
- [36] Wang G H, Lei Y Q, Song H C. *Anal Methods*, 2014, 6 (19): 7842~7847.
- [37] Yang L Q, Sun X C, Qin S K, Cheng Y, Shi J H, Chen Z D, Wang Q M, Zhang H L, Hu B, Liu B, Zhang Q Y, Wu Q, Wang D, Shu Y Q, Dong J, Han B H, Wang K M, Dang C X, Li J L, Wang H B, Li B L, Lu J G, Zhang Z H, Chen Y X. *Eur J Cancer Care*, 2017, 26 (6): e12668~e12673.
- [38] Liu H C, Chen L G, Ding J. *Microchimica Acta*, 2017, 184 (10): 4091~4098.
- [39] Hou J, Luan Y, Yu J, Qi Y, Wang G, Lu Y. *New J Chem*, 2016, 40 (12): 10127~10135.
- [40] Zeng M, Chai Z G, Deng X, Li Q, Feng S Q, Wang J, Xu D S. *Nano Research*, 2016, 9 (9): 2729~2734.
- [41] Zhang T, Zhang X, Yan X, Kong L, Zhang G, Liu H, Qiu J, Yeung K L. *Chem Eng J*, 2013, 228: 398~404.
- [42] Fang J, Yang Y, Xiao W, Zheng B W, Lv Y B, Liu X L, Ding J. *Nanoscale*, 2016, 8 (6): 3259~3263.
- [43] Xu Y, Jin J J, Li X L, Han Y D, Meng H, Wu J B, Zhang X. *J Sep Sci*, 2016, 39 (18): 3647~3654.
- [44] Min X, Yang W, Hui Y F, Gao C Y, Dang S, Sun Z M. *Chem Commun*, 2017, 53 (30): 4199~4202.
- [45] Zheng J, Cheng C, Fang W J, Chen C, Yan R W, Huai H X, Wang C C. *Crystengcomm*, 2014, 16 (19): 3960~3964.
- [46] Wu Y-n, Zhou M, Li S, Li Z, Li J, Wu A, Li G, Li F, Guan X. *Small*, 2014, 10 (14): 2927~2936.
- [47] Zhang T, Zhang X F, Yan X J, Kong L Y, Zhang G C, Liu H O, Qiu J S, Yeung K L. *Chem Eng J*, 2013, 228, 398~404.
- [48] Sohrabi M R, Matbouie Z, Asgharinezhad A A, Dehghani A. *Microchimica Acta*, 2013, 180 (7/8): 589~597.
- [49] Tadjarodi A, Abbaszadeh A. *Microchimica Acta*, 2016, 183 (4): 1391~1399.
- [50] Toyao T, Styles M J, Yago T, Sadiq M M, Ricco R, Suzuki K, Horiuchi Y, Takahashi M, Matsuoka M, Falcaro P. *Crystengcomm*, 2017, 19 (29): 4201~4210.
- [51] Ke F, Yuan Y P, Qiu L G, Shen Y H, Xie A J, Zhu J F, Tian X Y, Zhang L D. *J Mater Chem*, 2011, 21 (11): 3843~3848.
- [52] Chen Y, Huang X, Feng X, Li J, Huang Y, Zhao J, Guo Y, Dong X, Han R, Qi P, Han Y, Li H, Hu C, Wang B. *Chem Commun*, 2014, 50 (61): 8374~8377.
- [53] Lohe M R, Gedrich K, Freudenberger T, Kockrick E, Dellmann T, Kaskel S. *Chem Commun*, 2011, 47 (11): 3075~3077.
- [54] Huang L, He M, Chen B, Hu B. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (21): 11587~11595.
- [55] Ghorbani-Kalhor E. *Microchimica Acta*, 2016, 183 (9): 2639~2647.
- [56] Chen Y F, Huang X Q, Feng X, Li J K, Huang Y Y, Zhao J S, Guo Y X, Dong X M, Han R D, Qi P F, Han Y Z, Li H W, Hu C W, Wang B. *Chem Commun*, 2014, 50 (61): 8374~8377.
- [57] Tan P, Xie X Y, Liu X Q, Pan T, Gu C, Chen P F, Zhou J Y, Pan Y C, Sun L B. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 344~352.
- [58] Huo S H, Yan X P. *Analyst*, 2012, 137 (15): 3445~3451.
- [59] Jin Z, Luan Y, Yang M, Tang J, Wang J, Gao H, Lu Y, Wang G. *RSC Adv*, 2015, 5 (96): 78962~78970.
- [60] Bayazit S S, Danalioglu S T, Salam M A, Kuyumcu O K. *Environ Sci Pollut R*, 2017, 24 (32): 25452~25461.
- [61] Wang D D, Zhou J J, Chen R H, Shi R H, Xia G L, Zhou S, Liu Z B, Zhang N Q, Wang H B, Guo Z, Chen Q W. *Biomaterials*, 2016, 107: 88~101.
- [62] Ke F, Wang L, Zhu J. *Nanoscale*, 2015, 7 (3): 1201~1208.

- [63] Bourrelly S, Moulin B, Rivera A, Maurin G, Devautour-Vinot S, Serre C, Devic T, Horcajada P, Vimont A, Clet G, Daturi M, Lavalley J C, Loera-Serna S, Denoyel R, Llewellyn P L, Férey G. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (27): 9488~9498.
- [64] Zhang C, Ai L, Jiang J. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (6): 3074~3081.
- [65] Bezverkhy I, Popova E, Geoffroy N, Herbst F, Bellat J P. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (21): 8141~8148.
- [66] Chen Y, Xiong Z, Peng L, Gan Y, Zhao Y, Shen J, Qian J, Zhang L, Zhang W. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2015, 7 (30): 16338~16347.
- [67] Bao C, Zhou L, Shao Y, Wu Q, Ma J, Zhang H. *RSC Adv*, 2015, 5 (101): 82666~82675.
- [68] Ke F, Qiu L G, Zhu J F. *Nanoscale*, 2014, 6 (3): 1596~1601.
- [69] Yue X, Guo W, Li X, Zhou H, Wang R. *Environ Sci Pollut R*, 2016, 23 (15): 15218~15226.
- [70] Alqadami A A, Naushad M, Allothman Z A, Ghfar A A. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9 (41): 36026~36037.
- [71] Folens K, Leus K, Nicomel N R, Meledina M, Turner S, Van Tendeloo G, Du Laing G, Van Der Voort P. *Eur J Inorg Chem*, 2016, (27): 4395~4401.
- [72] Li Z, Tan Y, Zhang W, Tang B. *Ionics*, 2016, 22 (12): 2545~2551.
- [73] Xie Y, Deng C. *Sci Rep*, 2017, 7, 1162~1169.
- [74] Zhou J Q, Liang Y L, He X W, Chen L X, Zhang Y K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5 (12): 11413~11421.
- [75] Zhao H X, Zou Q, Sun S K, Yu C, Zhang X, Li R J, Fu Y Y. *Chem Sci*, 2016, 7 (8): 5294~5301.
- [76] Wu W, Kirillov A M, Yan X, Zhou P, Liu W, Tang Y. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53 (40): 10649~10653.
- [77] m'kSong Y, Duan F, Zhang S, Tian J Y, Zhang Z, Wang Z W, Liu C S, Xu W M, Du M. *J Mater Chem A*, 2017, 5 (36): 19378~19389.
- [78] Faustini M, Kim J, Jeong G Y, Kim J Y, Moon H R, Ahn W S, Kim D P. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (39): 14619~14626.
- [79] Kim J O, Min K I, Noh H, Kim D H, Park S Y, Kim D P. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55 (25): 7116~7120.

Fabrication and Application of Magnetic Metal-Organic Frameworks Composites

JIANG Xue, ZHANG Qiu-yu*

(*Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: As a kind of novel functional material, the magnetic metal organic frame (MMOFS) composites combine the easy separation, recyclability advantages of magnetic Particless and the porous properties of MOFs. Meanwhile, MMOFs show wide application value in biomedicine, adsorption and separation, catalysis, radioactive element detection and other fields. In this paper, based on the classification of classical MOFs, we briefly summarized the synthesis and application of the composites who combine magnetic Particless with MOF series, ZIF series, HKUST-1, MIL series, UIO series, and the future research direction and problems of MMOFs are briefly analyzed. We are very willing to supply some bases for researchers to adjust the structure of the magnetic metal organic frame composites.

Key words: Magnetic; Metal organic frameworks; Composites