

# MOFs材料的应用研究进展

孙亮<sup>1</sup>, 王冬晶<sup>2\*</sup>, 郎晨瑜<sup>1</sup>, 刘文宝<sup>1\*</sup>, 刘彬<sup>1</sup>

<sup>1</sup>辽宁大学药学院, 辽宁 沈阳

<sup>2</sup>北京利龄恒泰药业有限公司, 北京

Email: <sup>\*</sup>1356603796@qq.com, <sup>\*</sup>494584377@qq.com

收稿日期: 2020年10月16日; 录用日期: 2020年10月30日; 发布日期: 2020年11月6日

---

## 摘要

金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)材料是一种新型的纳米多孔材料, 近年来, MOFs材料由于其比表面积大, 可设计性能强, 较大的负载能力而被应用于各个学科, 包括分析化学、药物分析、物理化学等学科。MOFs材料能够应用于光催化、化学传感器、载药、荧光探针等领域, 有着一个较好的发展前景。

## 关键词

MOFs材料, 应用, 进展

---

# Application Research Progress of MOFs Materials

Liang Sun<sup>1</sup>, Dongjing Wang<sup>2\*</sup>, Chenyu Lang<sup>1</sup>, Wenbao Liu<sup>1\*</sup>, Bin Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmacy, Liaoning University, Shenyang Liaoning

<sup>2</sup>Beijing Liling Hengtai Pharmaceutical Co. Ltd., Beijing

Email: <sup>\*</sup>1356603796@qq.com, <sup>\*</sup>494584377@qq.com

Received: Oct. 16<sup>th</sup>, 2020; accepted: Oct. 30<sup>th</sup>, 2020; published: Nov. 6<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) materials are a new type of nanoporous materials. In recent years, MOFs materials have been applied to various disciplines due to their large specific surface area, strong design performance, and large load capacity, including analytical chemistry, pharma-

---

\*通讯作者。

ceutical analysis, physical chemistry and other disciplines. MOFs materials can be used in photocatalysis, chemical sensors, drug loading, fluorescent probes and other fields, and have a good development prospect.

## Keywords

MOFs Materials, Application, Progress

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)材料是由含多核金属团簇和有机配位体组装而成的无机有机杂化物。MOFs 材料的二级建筑单元,即分子络合物,一般由金属团簇和配体上的 C 原子组成,保证了影响 MOFs 材料拓扑结构的强定向键所衍生的热力学、力学和建筑稳定性[1]。与其他传统多孔材料相比,MOFs 材料在比表面积、孔隙率、可设计性和种类等方面具有很大的优势,这决定了其功能的多样性和广泛的应用范围[2] [3] [4]。由于其超高的比表面积和良好的孔结构,MOFs 材料可以容纳容量大、选择性好的客体分子。此外,MOFs 材料的功能可以通过预先设计或修改后引入特定的功能基团。在化学和生物传感方面,MOFs 材料中的孔和通道可以容纳目标分子,并通过荧光或发光特征诱导特异性识别[5]。样品预处理中,高比表面积和孔隙率、特殊的孔结构、开放的结合位点和靶向修饰使得 MOFs 材料具有较大的负载能力和良好的选择性[4],因此,MOFs 材料在不同的领域有着很好的应用[6]。

## 2. MOFs 材料的介绍

MOFs 材料是由金属离子或簇作为配位中心和一维,二维或三维网络中金属节点之间互连的多齿桥接有机接头组成的晶体无机有机杂化材料。MOFs 材料的内部表面积非常大,具有均匀的孔隙(最大 6500 平方米)。它们具有大的孔体积,并显示出各种特性(例如,拓扑结构,孔径和总孔体积),可以通过改变分子构件轻松地对其进行调节。另外,它们的表面可以在相对温和的条件下容易地功能化。因此,MOFs 材料已被提出作为有前景的材料用于许多不同的应用。

## 3. MOFs 材料在光催化降解领域的应用

近几十年来,有毒有害有机污染物对水体的污染日益严重。目前,水样中的废物释放量显著增加。到目前为止,已经报道了氧化、化学沉淀、吸附、离子交换和膜过滤等多种技术对废水样品进行修复[7]。目前,光催化降解工艺为许多工业废水中有害污染物的破坏和消除提供了一种有效且有前景的方法[8]。由于 MOFs 材料具有高的集光量、可调的孔结构、有序的孔结构、吸附性能、高吸附容量以及在可见光范围内窄的带隙或活化等特性,使其在光催化中发挥着至关重要的作用[9]。

Ramezanalizadeh 等[10]通过简单的合成路线成功地合成了一种新型、高效、可回收的 MOFs/CuWO<sub>4</sub> 异质结构光催化剂,并在温和的反应条件下对亚甲蓝和对硝基苯酚有机污染物进行了有效的光催化降解,对亚甲蓝和对硝基苯酚的最大去除率分别为 98%和 81%,此外 MOFs/CuWO<sub>4</sub> 异质结构光催化剂具有良好的可重复使用性能,循环使用 6 次,对两种有机物的降解率仍能达到 80%左右。而单独使用 CuWO<sub>4</sub> 对亚甲蓝和对硝基苯酚的去除率仅有 40%和 20%左右,MOFs 材料能有效地提高光催化活性。Thi 等[11]采用

一步水热法合成的 MOFs/还原型氧化石墨烯对亚甲基蓝、亚甲基橙、罗丹明 B 等多种有机染料在 20 min 太阳光照射下的光催化降解效率高达 90%以上, 远远高于单独使用还原型氧化石墨烯对有机污染物的降解率。MOFs/还原型氧化石墨烯的杂化组合所产生的协同效应对于延缓光生电子-空穴复合速率和最大限度地提高整个体系的电荷转移, 从而实现高效的光催化性能起着至关重要的作用。

#### 4. MOFs 材料在化学传感器中的应用

MOFs 材料是最传统的晶体多孔材料, 由于其特殊的空腔形状和空腔的可控性, 被作为一种高潜力的气敏材料[12]。最近, MOFs 材料被用作各种气体检测系统的传感器层, 大多数 MOFs 材料具有相互作用的吸附环境位点, 促进气体和 MOFs 材料之间的特定相互作用, 以显示所需的传感活性[13]。

Reddy 等[14]合成的 MOFs 材料, 可用于挥发的氨、甲醛和乙醇的室温检测, 对挥发的氨水甚至在 10 ppm 浓度下表现出良好的反应, 在 50 ppm 浓度下对挥发的乙醇也有良好的反应。Pentyala 等[15]首次研究了 MOFs 材料和乙二胺官能化作为选择性 CO<sub>2</sub> 气敏材料, 在不同温度和不同湿度条件下作为基于功能函数读出的选择性 CO<sub>2</sub> 气敏材料。合成的 MOFs 材料能够对有机胺类气体进行传感, 能够在空气中具有良好的选择性, 检测迅速, 并且能够重复使用, 是一种能够有效检测有害气体的材料。

#### 5. MOFs 材料用于载药

最近, MOFs 材料被广泛研究用于潜在生物学应用, 由于 MOFs 能有效地将药物包裹在其高体积的孔隙中, 并通过调节孔隙大小以可控的方式释放药物, 因此它尤其适合于药物载体[16]。

Kim 等[17]采用溶剂热合成法制备了一种 MOFs 材料, 当抗青光眼药物溴莫尼定被包裹在 MOFs 材料中时, 药物以 121.3 ug/mg 的速度装载并持续释放长达 12 小时。MOFs 材料表现出粘着特性, 并在兔眼上停留长达 4 小时, 在给药负载在 MOFs 材料后, 在眼泪中发现高浓度的溴莫尼定, 因此, 该种 MOFs 材料被认为是一种很有前途的眼部局部给药载体, 可以提高眼部药物的生物利用度。王洁莹[18]合成了 3 种不同的 MOFs 材料, 对 5-氟尿嘧啶进行负载, 其中 ZIF-8 的载药效果最好, 载药 3 天, 载药量能够达到 0.505 g/g, 有一个很好的载药效果。

#### 6. MOFs 材料在荧光探针方面的应用

MOFs 材料作为荧光探针, 具有比表面积大, 孔洞的大小可以调节, 能够对目标化合物进行有针对性的检测, 近年来, 被广泛应用于荧光检测领域[19]。

Wang 等[20]成功设计并合成了具有刚性联苯四甲酸和 Cd(II)离子的新型 MOFs 材料。该 MOFs 材料表现出溶剂依赖性的光致发光性质, 丙酮的发射强度明显弱于其他溶剂, 表明其作为丙酮分子探针的检测能力强。此外, 它与硝基芳族炸药相互作用后表现出选择性和有效的发射猝灭响应, 表明它是一种有前途的爆炸物传感材料。肖帆[21]基于材料相变的性质, 构建了探测微量水的荧光探针, 合成了两种尺寸大小不同的 MOFs 材料 Mn-sdc-1 和 Mn-sdc-2, 其中 Mn-sdc-2 的孔洞尺寸较大, 选取尺寸大小介于两者之间的染料分子 R6G, 染料分子只可以浸泡进入 Mn-sdc-2 中, 得到 R6G@Mn-sdc-2, 然后通过相转变过程, 从 R6G@Mn-sdc-2 得到 R6G@Mn-sdc-1。在水分子的触发下, R6G@Mn-sdc-1 转变为 R6G@Mn-sdc-2, 装载的染料得以释放出来, 进而检测出微量水的存在。

#### 7. 结论

MOFs 材料由于自身独特的性能和结构, 具有无机材料的刚性和有机材料的柔性, 在光催化、化学传感器、载药、荧光探针等领域有着广泛的应用。随着交叉学科的发展, MOFs 材料将有着更广阔的前景, 但是如何更好的发挥其性能, 还需要进一步开发与研究。

## 参考文献

- [1] Kalmutzki, M.J., Hanikel, N. and Yaghi, O.M. (2018) Secondary Building Units as the Turning Point in the Development of the Reticular Chemistry of MOFs. *Science Advances*, **4**, eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>
- [2] Nandi, S., Banesh, S., Trivedi, V., *et al.* (2018) A Dinitro-Functionalized Metal-Organic Framework Featuring Visual and Fluorogenic Sensing of H<sub>2</sub>S in Living Cells, Human Blood Plasma and Environmental Samples. *Analyst*, **143**, 1482-1491. <https://doi.org/10.1039/C7AN01964E>
- [3] Moghaddam, Z.S., Kaykhahi, M., Khajeh, M., *et al.* (2018) Synthesis of UiO-66-OH Zirconium Metal-Organic Framework and Its Application for Selective Extraction and Trace Determination of Thorium in Water Samples by Spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **194**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.010>
- [4] Gao, J., Huang, C., Lin, Y., *et al.* (2016) *In Situ* Solvothermal Synthesis of Metal-Organic Framework Coated Fiber for Highly Sensitive Solid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, **1436**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
- [5] Jiang, H.-L., Feng, D., Wang, K., *et al.* (2013) An Exceptionally Stable, Porphyrinic Zr Metal-Organic Framework Exhibiting pH-Dependent Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 13934-13938. <https://doi.org/10.1021/ja406844r>
- [6] 付艳艳, 严秀平. 金属-有机骨架复合材料[J]. 化学进展, 2013, 25(2/3): 221-231.
- [7] Rezania, S., Taib, S.M., Din, M.F.M., *et al.* (2016) Comprehensive Review on Phytotechnology: Heavy Metals Removal by Diverse Aquatic Plants Species from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **318**, 587-599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.053>
- [8] Sajab, M.S., Chia, C.H., Zakaria, S., *et al.* (2011) Citric Acid Modified Kenaf Core Fibres for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Bioresource Technology*, **102**, 7237-7243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.011>
- [9] Wang, C., Xie, Z., DeKrafft, K.E., *et al.* (2011) Doping Metal-Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 13445-13454. <https://doi.org/10.1021/ja203564w>
- [10] Ramezanzadeh, H. and Manteghi, F. (2018) Synthesis of a Novel MOF/CuWO<sub>4</sub> Heterostructure for Efficient Photocatalytic Degradation and Removal of Water Pollutants. *Journal of Cleaner Production*, **172**, 2655-2666. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.145>
- [11] Thi, Q.V., Tamboli, M.S. and Ta, Q.T.H. (2020) A Nanostructured MOF/Reduced Graphene Oxide Hybrid for Enhanced Photocatalytic Efficiency under Solar Light. *Materials Science & Engineering B*, **261**, Article ID: 114678. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114678>
- [12] Vazquez, T.J., Gonzalez, E.S., Pineda, C.R., *et al.* (2019) MFM-300: From Air Pollution Remediation to Toxic Gas Detection. *Polyhedron*, **157**, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.025>
- [13] Sapsanis, C., Omran, H., Chernikova, O., *et al.* (2015) Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study Sensors. *Sensors*, **15**, 18153-18166. <https://doi.org/10.3390/s150818153>
- [14] Reddy, A.J.M., Katari, N.K., Nagaraju, P., *et al.* (2020) ZIF-8, Zn(NA) and Zn(INA) MOFs as Chemical Selective Sensors of Ammonia, Formaldehyde and Ethanol Gases. *Materials Chemistry and Physics*, **241**, Article ID: 122357. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122357>
- [15] Pentyala, V., Davydovskaya, P., Ade, M., *et al.* (2016) Carbon Dioxide Gas Detection by Open Metal Site Metal Organic Frameworks and Surface Functionalized Metal Organic Frameworks. *Sensors and Actuators B—Chemical*, **225**, 363-368. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.071>
- [16] He, C., Lu, K., Liu, D., *et al.* (2014) Nanoscale Metal-Organic Frameworks for the Co-Delivery of Cisplatin and Pooled siRNAs to Enhance Therapeutic Efficacy in Drug-Resistant Ovarian Cancer Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 5181-5184. <https://doi.org/10.1021/ja4098862>
- [17] Kim, S.-N., Park, C.G., Huh, B.K., *et al.* (2018) Metal-Organic Frameworks, NH<sub>2</sub>-MIL-88(Fe), as Carriers for Ophthalmic Delivery of Brimonidine. *Acta Biomaterialia*, **79**, 344-353. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.023>
- [18] 王洁莹. 金属有机骨架材料的合成及其负载 5-氟尿嘧啶的性质研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2017.
- [19] 初红涛, 姚冬, 陈嘉琪, 等. 金属有机骨架材料作为荧光探针的研究进展[J]. 材料学报, 2020, 34(7): 13114-13120.
- [20] Wang, X.-P., Han, L.-L., Wang, Z., *et al.* (2016) Microporous Cd(II) Metal-Organic Framework as Fluorescent Sensor for Nitroaromatic Explosives at the Sub-ppm Level. *Journal of Molecular Structure*, **1107**, 1-6.

---

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.018>

- [21] 肖帆. 基于配体设计的金属 - 有机框架材料的合成及其荧光探测研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2020.