

改性 MOFs 材料在光催化氧化去除 NO 的研究进展

贺有周,徐茂森,刘兴燕

重庆工商大学 环境与资源学院,重庆 400067

摘要:目的 氮氧化物的大量排放,造成了光化学烟雾、酸雨、臭氧空洞等环境问题,严重威胁人类健康和社会的可持续发展。光催化技术是氧化去除 NO 的有效策略之一,具有能耗低、成本低、生态友好等优点。然而,光催化高效去除 NO 仍面临诸多挑战,如催化剂成本高、活性低、稳定性差等。因此,选择合适的光催化剂以及简单的改性策略至关重要。**方法** 通过调研大量文献资料分析 MOFs 材料在光催化氧化去除 NO 领域的研究现状,对 MOFs 材料改性策略及相应催化反应机制进行了综述。**结果** MOFs 材料在光激发下导致光生载流子的分离以此拥有氧化还原能力进而产生活性氧物质(ROS)是将 NO 氧化为低毒害物质的关键因素。但有限的可见光响应能力与高的光生载流子复合限制了 MOFs 材料的进一步利用。**结论** 虽然报道了大量 MOFs 材料改性策略用于光催化氧化去除 NO 领域,但活性与稳定性仍处于较低阶段,应对其进行更深入的研究,以早日开发出成本低,活性高,且易大量制备的光催化剂。

关键词:光催化;MOFs;NO 消除;改性

中图分类号:X511 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2025.0003.001

Research Progress on Photocatalytic Oxidation Removal of NO Using Modified MOFs Materials

HE Youzhou, XU Maosen, LIU Xingyan

School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

Abstract: Objective The substantial emission of nitrogen oxides has caused environmental issues such as photochemical smog, acid rain, and ozone depletion, seriously threatening human health and sustainable development. Photocatalytic technology is an effective strategy for oxidation removal of NO, characterized by low energy consumption, low cost, and environmental friendliness. However, efficient removal of NO via photocatalysis still faces many challenges, such as high catalyst cost, low activity, and poor stability. Therefore, selecting appropriate photocatalysts and simple modification strategies is crucial. **Methods** This study analyzed the current research status of MOFs materials in the field of photocatalytic oxidation removal of NO through an extensive literature review, and summarized the modification strategies and corresponding catalytic reaction mechanisms of MOFs materials. **Results** MOFs materials induced the separation of photogenerated carriers under light excitation, thus possessing redox capabilities to generate reactive oxygen species (ROS), which is a key factor in oxidizing NO into less toxic substances. However, the limited visible light response capability and high recombination rate of photogenerated charge carriers restricted further utilization of MOFs materials.

收稿日期:2023-10-13 **修回日期:**2023-12-21 **文章编号:**1672-058X(2025)03-0001-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC22001026);重庆市科委面上项目(CSTB2022NSCQ-MSX1308)。

作者简介:贺有周(1984—),男,四川安岳人,教授,博士,从事环境与能源光催化研究。Email: yzhectbu@163.com.

通信作者:刘兴燕(1987—),男,重庆梁平人,副教授,博士,从事环境与能源光催化研究。Email: xyliuctbu@126.com.

引用格式:贺有周,徐茂森,刘兴燕. 改性 MOFs 材料在光催化氧化去除 NO 的研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版),2025,42(3):1-9.

HE Youzhou, XU Maosen, LIU Xingyan. Research progress on photocatalytic oxidation removal of NO using modified MOFs materials[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2025, 42(3): 1-9.

Conclusion Despite numerous studies on modification strategies of MOFs materials for photocatalytic oxidation removal of NO, the activity and stability remain at relatively low levels. Further in-depth research is needed to develop photocatalysts that are low-cost, highly active, and easy to manufacture in large quantities.

Keywords: photocatalysis; MOFs; NO removal; modification

1 引言

环境污染和能源短缺已成为全球关注的问题,随着对环境和健康问题的认识不断提高,正激励人们努力开发高效且具有经济效益的技术来探测、管理和去除各种大气污染物。其中,氮氧化物(NO_x ,主要是 NO)是典型的空气污染物,是造成光化学烟雾、酸雨、臭氧空洞等环境问题的罪魁祸首^[1-4]。因此,基于环保和经济的理念来实现高效 NO 消除具有显著的研究意义。在此背景下,光催化技术是一项很有吸引力的办法,因为它利用了可再生能源,即太阳能^[5-7]。自 20 世纪 70 年代, Fujisima 和 Honda 发现 TiO_2 在紫外光照射下分解水后,提出这一开创性的工作,一直备受大量研究人员的关注^[8-10]。但是,作为光催化技术的核心,目前所制备的光催化剂在可见光区域均展现出较差的光响应能力,故选择合适的光催化剂并进行简单的改性策略来提高光催化剂的光学性能至关重要。

金属有机框架(MOFs)材料作为一种新兴的功能性无机-有机杂化材料在化学和材料科学中的应用越来越流行,MOFs 材料不仅具有超高的比表面积和多孔结构,而且具有可调的表面性质(不饱和金属位点)和物理结构(孔径和形貌),在吸附,催化,分离,气体储存,生物医药等领域备受关注^[11-13]。由于无机金属离子中心和有机接头的配位方式的多样性,可以开发出无限的 MOFs 组合以适应目标应用。在过去十年中,已经报告了超过 20 000 例 MOF 材料^[14]。特别是在光催化领域,MOFs 具有比其他半导体材料相对较窄的带隙宽度,容易被可见光激发,且其理想的拓扑结构和高比表面积,可以促进目标分子的快速传输和对光生载流子的利用。但是,对于 MOFs 光催化剂而言,配体到金属之间的电荷转移是光生载流子参与界面反应的必要途径,这表明了有机配体的光响应能力以及光生载流子迁移速率是限制 MOFs 光催化剂性能的主要因素,同时也意味着可以通过合理改性有机连接体或金属离子来实现高效的光响应能力^[15]。此外,由于 MOFs 材料具有大的比表面积与多孔结构,通过高温煅烧获得

MOFs 衍生物也吸引了广大科研工作者的兴趣^[16]。但目前 MOFs 材料在可见光下的催化活性仍处于较低阶段,所以开发出具有优异光催化性能,成本低,容易大量生产的 MOFs 光催化剂用于 NO 消除是未来研究的重点。

为了更好地展现近年来 MOFs 材料的改性策略以及在光催化氧化去除 NO 中相应的催化机制,本文综述了近几年 MOFs 材料在光催化氧化去除 NO 的研究进展,深入分析了光催化氧化去除 NO 过程中的反应路径,聚焦于 MOFs 光催化剂的改性策略。提出了 MOFs 光催化材料应用于光催化氧化去除 NO 领域的各项策略存在的问题和潜在发展方向,望能为后续科研工作者提供指导。

2 光催化氧化去除 NO 反应机制

对于光催化氧化去除 NO 反应体系,活性氧物质(ROS)的产生是将 NO 转化为最终产物 NO_3^- 的关键因素,通常在反应中产生的活性氧物质有 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 等^[17-19]。根据固体能带理论,当光的激发能量满足光催化剂自身的带隙能量的情况下,光催化剂会被激发产生光生电子-空穴对。光生电子从价带(VB)发生跃迁转移到导带(CB)上,光生空穴仍在 VB 中,故产生了光生载流子的分离使其光催化剂具备氧化还原能力。通常,吸附在催化剂表面的 O_2 分子被光生电子还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,吸附在催化剂表面的 H_2O 被 h^+ 直接氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。然而,当催化剂的 CB/VB 位置不满足 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 eV)或 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($+2.38\text{ eV}$)的潜在要求时,就不会产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[20-21]。对于 MOFs 光催化剂而言,相对较窄的带隙能量使光生载流子的分离更容易,且通常 MOFs 材料有着相对较负的 CB 位置(图 1),这就意味着产生的光生电子有能力将催化剂表面吸附的 O_2 转换为 $\cdot\text{O}_2^-$,同时也表明 h^+ 的氧化能力较差,几乎是不足以将 H_2O 转化为 $\cdot\text{OH}$,但 $\cdot\text{OH}$ 通常也可以产生通过光生电子产生,如下路径: $\cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ ^[22-23]。总而言之,光催化氧化去除 NO 反应分为两阶段,首先在黑暗吸附反应阶段,NO 会不断

积累,且产生有毒有害的副产物,如 NO_2 , N_2O_4 等。在光激发下,光催化剂会产生光生载流子进而生成活性氧物质将 NO 及其衍生物先转化为 NO^- , NO_2^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 等中间体,然后进一步氧化成最终产物 NO_3^- 。更为重要的是,光催化反应过程中通常会伴随着有毒副产物 NO_2 的产生,而 NO_2 的毒性为 NO 的 8.48 倍,如何长期稳定且高效地抑制 NO_2 生成也是这一反应必须所考虑的重点^[24-25]。我们根据之前的报道总结了大致可能的反应式^[26-29],如下:

黑暗吸附阶段:



光催化反应阶段:

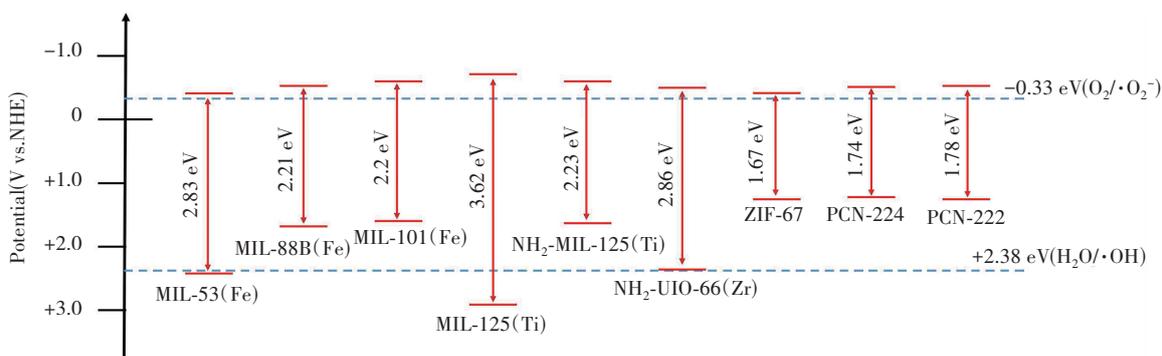
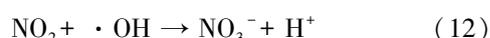
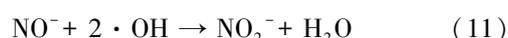
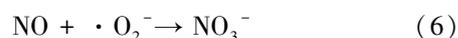
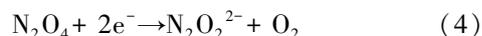
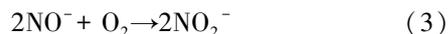
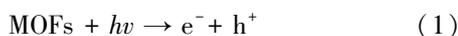


图 1 部分常见 MOFs 材料能带结构

Fig. 1 The band structure of some common MOFs materials

3 MOFs 材料的改性策略

与其他无机半导体光催化剂相比,MOFs 具有独特的物理化学性质,通过吸附和催化高效转化有害污染物,在治理环境污染物中具有巨大的优势。然而,MOFs 材料在光催化反应中通常遵循以下过程,即 MOFs 的有机配体会捕获光能,并随后通过配体到金属团簇的电荷转移来激活金属活性位点。故在这一过程中,光生载流子必须从配体到金属氧团簇才能参与反应将 NO 转化为最终产物 NO_3^- ,这表明 MOFs 材料需要更长的时间才能参与界面反应,因此光生电子-空穴对重组现象会更为严重,以及相对有限的光响应能力会对其光催化活性产生不利影响。为了克服这些问题,大量的科研工作者采用了不同的策略来提高 MOFs 材料的光催化活性,例如配体调控,金属簇修饰,金属纳米粒子沉积,构建异质结等策略。除此之外,MOFs 材料还可以作为牺牲模板,即通过热处理或化学处理来获得各种多孔 MOFs 衍生的相应金属氧化物也成为近年来的

研究热点之一。衍生的金属氧化物具有与母体 MOFs 类似的结构,这与其他方法制备的金属氧化物相比具有更高的比表面积以及多孔结构,也就意味着存在更多的活性位点,更有利于光催化反应。

3.1 配体调控策略

对于 MOFs 材料而言,有机配体能直接反应其光吸收能力和光生载流子分离效率。然而,由于 MOFs 的配体单元光敏性非常有限而不利于光生载流子的产生。因此,通过调整有机配体来提高 MOFs 光催化活性是一种有效的手段,例如采用配体官能化,配体缺陷工程,引入高光敏性配体等方法。

根据之前的文献报道,发现与仅能在紫外光照射下进行光激发的 MIL-125(Ti)相比,由 2-氨基对苯二甲酸作为配体制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可以在可见光下激发,从而能更有效地利用太阳能,这体现了通过官能化修饰配体能极好地调整材料的光学带隙,增强对可见光的利用能力^[30]。在此背景下,He 等^[31]利用所

制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 在不同温度的水溶液中搅拌进而获得含有不同程度配体缺陷的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 光催化剂用于光催化氧化去除 NO 。配体缺陷有利于促进光催化剂的导电性加速光生载流子的传输,同时暴露更多金属活性位点,但是配体的丢失意味着光捕获能力减弱,同时大量配体损失会导致 MOFs 框架的破坏,故合理控制配体缺失量使材料达到最优异的活性至关重要。通过大量实验后,He 等发现当水溶液温度控制为 65°C 时,缺陷 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的光响应能力最高,所以具备最优异的光催化活性。基于上述结论,Xu 等^[29]发现配体缺陷的构建虽然能显著提高原始 MOFs 的光催化活性,但是配体的丢失意味着光捕获能力的减弱不利于光生载流子的分离,故提出一种缺陷重组策略,即在构建配体缺失后引入高光敏性曙红 Y 配体来提高 MOFs 的光催化性能。结果表明,曙红 Y 的引入显著提高了 MOFs 的光吸收能力,促进了光生载流子的分离速率,光响应能力远优于具有缺陷的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ (D-NM-125)。且所制备的曙红 Y 引入的 $\text{D-NM-125(D-NM-125/EY)}$ 展现了卓越的光催化氧化去除 NO 活性(62.05%),并能有效抑制有毒副产物 NO_2 的生成,更重要的是,光催化活性远高于商用的 P25,具有一定的商业潜力。在五次连续不断的反应中,所制备的光催化剂可以稳定且长期将 NO 转化为低毒害的 NO_3^- ,有毒副产物 NO_2 的生成量抑制在 10 ppb 以内。

更有趣的是,Luo 等^[32]报道了一种盐酸质子化策略,即将 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 中的 $-\text{NH}_2$ 官能团转化为 $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 。质子化(酸预处理)是将表面某些基团的中性或负电荷功能化为正电荷的一种简单方法,可以调节电子带隙和离子电导率,进一步提高相应的光电化学性质。此外,获得质子化的 MOFs 不仅维持 MOFs 本身较大的比表面积与多孔结构,而且由于质子化后使 $-\text{NH}_2$ 官能团具有正电荷可以通过静电相互作用更好地吸附带负电荷的物质,这有利于更好地捕获光催化 NO 反应中的产生的中间体 NO^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 等。

3.2 金属簇修饰策略

众所周知,MOFs 材料的金属氧团簇通常作为反应的活性位点参与光催化反应,而金属氧团簇通常具备多种类型,例如 MIL 系列 MOFs 材料(MIL-53(Fe) , MIL-88B(Fe) , MIL-101(Fe)),它们虽然都由 Fe^{3+} 与对苯二甲酸有规律地组合而成,但是金属氧团簇的配位方式却不同,因此它们具有不同的形貌与活性位点,

所以光催化氧化去除 NO 活性也具有显著差异。Nguyen 等^[33]采用微波辅助溶剂热法成功合成了 MIL-53(Fe) , MIL-88B(Fe) , MIL-101(Fe) 。在这三种 MOFs 中, MIL-101(Fe) 在可见光下对 NO 的去除活性最好,这是因为 MIL-53(Fe) 和 MIL-88B(Fe) 以其高度灵活的结构而闻名,也称为“呼吸”效应,在没有客体分子的情况下具有低孔隙率,而 MIL-101(Fe) 有客体分子的情况下具有有序的刚性结构,具有高孔隙率 and 大的比表面积,这种性质有利于气体分子和材料之间的相互作用,且 MIL-101(Fe) 较大的比表面积可以为光催化氧化 NO 反应提供更多的活性位点,同时丰富的铁氧团簇促进了光生载流子的迁移,从而展现了更好的 NO 去除性能的效率。

此外,目前大量报道了双金属簇的手段来改性 MOFs 材料中的金属氧团簇,即通过将一种合适的金属原子引入 MOFs 材料的金属氧团簇中来开发目标应用。金属原子的引入会改变原始 MOFs 材料中金属氧团簇的电荷分布从而影响光催化过程中光生载流子的传递状态,同时金属原子还可以调整 MOFs 材料的理化性质,例如,Li 等^[34]受 TiO_2 已经作为成熟光催化剂的启发,为了提高电子转移效率,在 Zr-MOFs(Pt) 中的 Zr-O 团簇中掺杂合适的 Ti 原子作为电子介质,可以促进原始 MOF 材料中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 过程的电荷分离和快速转移,以此提升光催化氧化去除 NO 活性。

3.3 金属纳米粒子沉积策略

MOFs 材料具备可定制的多孔结构和高表面积,这为金属粒子的沉积提供了平台,可以极好地稳定金属粒子且阻碍其团聚现象的发生,促进光生载流子高效传输。例如 He 等^[35]将 Au 纳米粒子均匀地分散在具有混合金属氧团簇的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Cu/Ti)}$ 中来提高原 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的光催化氧化去除 NO 活性。具有表面等离子体共振 (SPR) 效应的贵金属纳米颗粒 (尤其是 Ag 和 Au 纳米颗粒) 的封装可以帮助转移光生载流子的快速传递和增强的光吸收能力。结果展示所制备的光催化剂的 NO 去除率比原 MOFs 材料提高了约 25.6%。此外,MOFs 材料也可以通过配体官能团来锚定金属粒子,例如氨基,羧基官能团等。Chen 等^[36]通过原位部分还原 Cu^{II} 到 Cu^{I} 将瞬态金属 Cu ($\text{Cu}^{\text{I/II}}$) 与 $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ 中的羧基与氨基官能团配位,在 MOFs 中构建了一条新的有机配体到连接金属的电荷转移路径 (LLMCT),加速了光生电子从有机配体向 Cu 离子的转移,大大提高了光生载流子的分离效

率,且其寿命比原 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ 增加了近 4 倍。在可见光照射下,NO 去除率为 88 %。如此高的活性甚至可以很好地维持到 24 h。

3.4 构建异质结策略

与其他半导体材料构建异质结是提高光催化活性最简单的方式之一,能拓宽材料的光响应范围,同时能促进光生载流子的迁移与存在寿命,目前已经被大量报道。但是,对于传统的 I 型与 II 型异质结,均存在一个最主要的劣势,即光生电子-空穴对均往较低的能带迁移,这不利于光催化反应。因为虽然延长了其光生载流子的寿命,但是光生载流子的氧化还原能力却减弱。因此,有研究提出了 Z 型异质结,即低能 CB 上的 e^- 与低能 VB 上的 h^+ 发生耦合湮灭,以及 S 型异质结,即氧化型半导体与还原型半导体紧密接触形成的内建电场(IEF),以加速电子和空穴在反方向上分离。对于 III 型异质结,两种半导体材料之间的能带结构并无重叠,那么光生电子是无法转移的(图 2)。除此之外,目前报道的通过异质结策略所制备的光催化剂,在光催化反应中的稳定性往往较差,因为异质结的构建在大量报导中,两种半导体材料均为物理混合,所以如何合理设计异质结的制备方法能让两种半导体材料更紧密地结合至关重要。例如,Liu 等^[38]通过一步水热法制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 异质结;Du 等^[39]通过强碱氧化处理构建了 $\text{ZIF-67}/\text{CoOOH}(\text{ZIF-CH})$ 共催化剂,然后通过简单的磁性搅拌将 ZIF-CH 锚定在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面,进而制备了 $\text{ZIF-CH}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结,均在光催化氧化去除 NO 实验中展现了优异的光催化活性(79 % 与 52.5%)。但是,可以发现在连续不断的 4 次实验中,NO 消除性能均出现了失活现象,这是因为在光催化反应中 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 的不断产生,沉积在光催化剂上阻碍了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{ZIF-CH}$ 之间的电荷传递,因此光催化活性逐渐下降。这样的情况也被 Xu 等^[29]证实,首先 Xu 等通过在坩埚中研磨,制备了物理混合的曙红 Y 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 复合材料,在 NO 消除实验中,可以明显发现 NO 消除性能随着时间的延长而减弱,这也证实了上述猜想。但有趣的是,所制备的 D-NM-125/EY 却并未展现失活现象,即使在 5 次连续不断的实验中,这是因为 EY 捕获的光能直接传递到金属氧团簇进而参与光催化反应。综上所述,对于光催化氧化去除 NO 反应而言,通过制备异质结策略来提高光催化活性,必须考虑两种半导体材料之间的密切接触,这不仅能促进光生载流子快速的迁移,而且所

制备的材料更具稳定性不易出现失活现象。

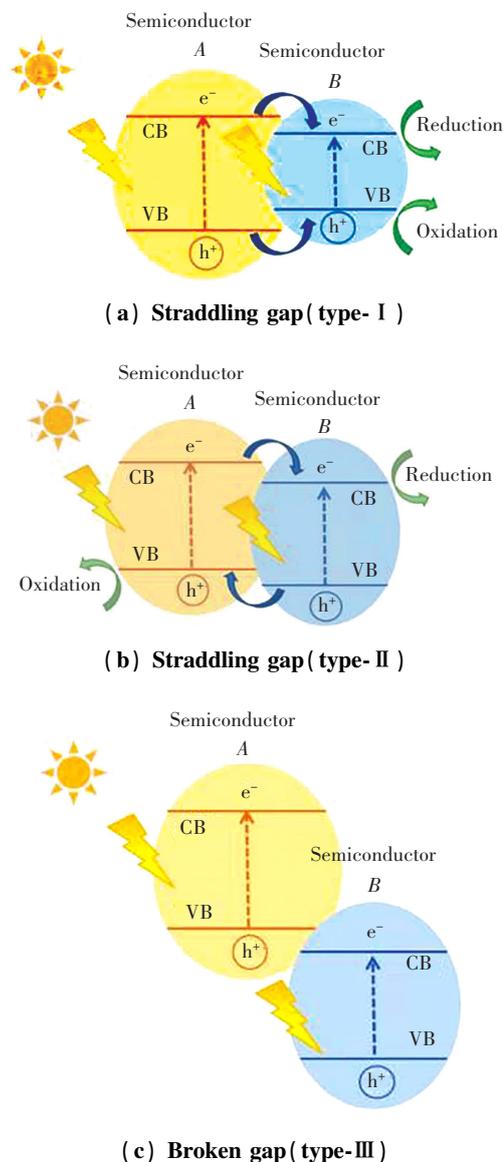


图 2 常见的异质结类型与光生载流子转移路径^[37]

Fig. 2 Common heterojunction types and transfer paths of photogenerated carriers^[37]

3.5 MOFs 材料衍生金属氧化物策略

最近,MOFs 材料衍生金属氧化物已经成为最具吸引力的一系列功能材料。由于 MOFs 材料具有可设计的物理结构、大表面积和可控的孔隙度,是多孔过渡金属氧化物纳米材料的极具吸引力的模板或前体。通过仔细控制煅烧条件(如煅烧温度和时间),MOFs 材料可以转化为多孔金属氧化物纳米结构或纳米复合材料(图 3),且与常规合成方法相比,MOFs 衍生的金属氧化物由于保持部分母体的物理化学性质而具有不同的性能^[40]。Xiao 等^[39]首先将 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 与氧化石墨烯(GO)表面丰富的羟基和碳基官能团紧密结合后引入

2-甲基-咪唑配体作为前驱体,在微波辐射下,ZnCo-ZIF 在 GO 表面上快速成核,并逐渐生长。在 300℃ 空气氛围下煅烧,ZnCo-ZIF 被氧化成 ZnCo_2O_4 ,形貌仍然与原母体 MOFs 一致且具有介孔结构。制备获得的 rGO 与 ZnCo_2O_4 的复合物可由于各组分的协同效应,显著提高了光催化 NO 消除活性。通过这一策略获得的 ZnCo_2O_4 保持了母体 MOFs 的大表面积与多孔结构有利于对气体污染物 NO 的捕获,在 ZnCo_2O_4 与 rGO 纳米片之间的密切接触能促进光生载流子的迁移与延长其寿命,提高材料对光生载流子的利用率,最后,调整 Zn/Co 比值可以得到合适的带隙结构,增强对光的响应能力。通过仔细调整 rGO 组分、Zn/Co 比例和退火温度等,所制备的最优的光催化剂在可见光照射下展现了极好的光催化氧化去除 NO 活性(83.8%),且在 24 h 反应下仍未出现明显的失活现象,这是由于稳定的介孔结构和合适的 Zn/Co 比抑制了光催化剂的光腐蚀和光催化剂结构的损坏。

综上所述,可以发现对于 MOFs 光催化剂而言,大的比表面积,丰富的活性位点以及较窄的禁带宽度,是 MOFs 材料被广泛应用于光催化领域的主要因素,但是

配体到金属的电荷转移路径时间较长不利于光生载流子参与界面反应,故高的光生载流子复合率阻碍了光催化反应的进行。同时,较窄的禁带宽度意味着光生载流子所具备的氧化还原能力较弱,导致光生载流子不易于将反应中吸附的 O_2 与 H_2O 进一步转化为活性氧物质($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$)。而在光催化 NO 消除反应中,活性氧物质的产生是将 NO 转化为 NO_3^- 的关键。因此,大量科研工作者通过改性 MOFs 材料来提高 MOFs 光催化剂在光催化 NO 反应活性,主要归纳为配体调控、金属簇修饰、金属离子沉积、构建异质结以及 MOFs 衍生相应的金属氧化物等策略(表 1)。

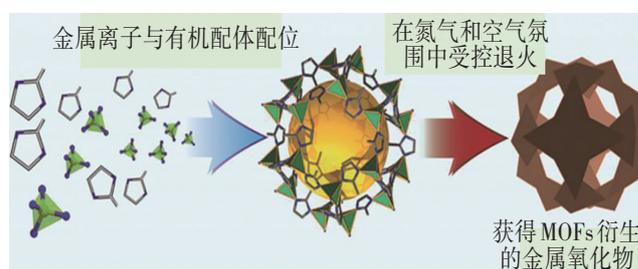


图 3 MOFs 衍生相应金属氧化物流程图^[40]

Fig. 3 Flowchart of deriving metal oxides from MOFs^[40]

表 1 改性 MOFs 材料光催化去除 NO 的性能总结

Table 1 Summary of the performance of modified MOFs materials for photocatalytic removal of NO

光催化剂	照射条件	NO 初始浓度(相对湿度/%)	NO 消除率/%	文 献
65-NMIL (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	65.49	[31]
D-NM-125/EY (0.2 g)	150 W 卤素灯(紫外过滤器)	500 ppb(50)	62.05	[29]
P-MIL(3.6) (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	49.17	[32]
MIL-53(Fe) (0.1 g)	150 W 氙气灯(紫外过滤器)	350~400 ppb(50)	76	[33]
MIL-88B(Fe) (0.1 g)	150 W 氙气灯(紫外过滤器)	350~400 ppb(50)	14.5	[33]
MIL-101(Fe) (0.1 g)	150 W 氙气灯(紫外过滤器)	350~400 ppb(50)	18.3	[33]
g-CNQDs@Zr-MOFs(Pt)(Zr/Ti) (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	31.9	[34]
Au@NML-(Cu/Ti) (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	43	[35]
Cu-NU7 (0.2 g)	两个 150 W 钨丝灯(紫外过滤器)	550 ppb(70)	88	[36]
BWO/2NU (0.05 g)	500 W 氙气灯(紫外过滤器)	500 ppb(55)	79	[38]
ZIF-CH/g-C ₃ N ₄ (0.2 g)	150 W 金属卤化物灯	500 ppb	52.5	[39]
rGO@ZnCo ₂ O ₄ (0.2 g)	2 个 150 W 卤素灯(紫外过滤器)	500 ppb	83.8	[41]
Zr-MOFs-(Pt)(Zr/Ti)-R (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	46.6	[42]
Ti-MOF-Pt (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	70.3	[43]
1%-Nd-CN-T (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	54.48	[44]
CDs@NH ₂ -MIL-125 (Ti) (10 mM) (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	53	[45]
NH ₂ -MIL-125/Co(dmgH) ₂ (3 wt%) (0.2 g)	2 个 12 W LED 灯	520 ppb	47.3	[46]

4 结论与展望

本研究简要综述了近年来 MOFs 材料应用于 NO 消除领域的改性方法以及相应的催化反应机制。虽然这些策略能明显提高 MOFs 材料的光学性能以此展现了优异的光催化氧化去除 NO 活性,但是仍然存在一定诸多不足:

(1) 配体缺陷工程策略虽然能促进 MOFs 材料光生载流子的传递与暴露更多的活性位点,但是有机配体的丢失意味着捕光能力的减弱不利于光生载流子的产生。此外,高光敏性配体的引入虽然能提高 MOFs 材料的捕光能力,但是高光敏性配体含量有限,若过量引入会导致 MOFs 材料结构破坏,例如 Xu 等^[47]通过一步水热法将卟啉配体引入 MIL-53(Fe),但其含量仅能达到有机配体比例的 2.5%。为提高其引入量,Xu 等又通过在构建配体缺陷后引入高光敏性配体,但是过度的配体缺陷也会导致 MOFs 框架的破坏,故仅有暴露出有限的 Ti 簇才能成功与高光敏性配体配位。

(2) 金属簇的修饰策略虽然可以增加光催化反应的活性位点以及通过调整原始 MOFs 材料中金属氧团簇的电荷分布以促进光生载流子更容易转移至 NO 上,但是这一策略只能引入与 MOFs 材料中金属原子物理化学性质类似的金属原子(如 Ti^{4+} 与 Zr^{4+})。此外,对于金属离子掺杂策略,虽然 MOFs 材料大的比表面积与丰富的多孔结构为稳定封装金属纳米粒子提供了平台,但是金属纳米粒子的引入必然会堵塞原始 MOFs 材料的孔结构,导致比表面积下降与活性位点减少。

(3) 与其他半导体材料构建异质结以及染料敏化策略在近十年被认为是最常见的手段来提升 MOFs 材料的光催化活性。但是构建这一策略的大多数方法均为两种半导体材料之间的物理混合,这会导致所制备的光催化剂的稳定性受影响。特别是在 NO 消除实验中,通过这类策略制备的光催化剂在循环实验上常存在失活现象,因为在光催化反应中 NO_2^-/NO_3^- 的产生会覆盖在两种半导体材料的表面进而阻断了两种半导体材料之间光生载流子的传递。因此,对于 MOFs 材料的设计要着重考虑其吸附脱附性能,这直接决定光催化氧化去除 NO 的稳定性。

(4) MOFs 材料衍生相应金属氧化物已被广泛研究,因为得到的金属氧化物材料通常能继承母体 MOFs 的部分理化性质等,意味着存在较大的比表面积,丰富的活性位点,甚至更优异的光响应能力。但是如何合

理地设计退火时间,煅烧温度,均需要大量的实验验证。

(5) 虽然报道的大量文献目前均集中在光催化氧化转化 NO 为 NO_3^- ,但是产生的 NO_3^- 仍然为低毒害物质。因此,应将其进一步还原为氨盐与氮气。而利用 MOFs 光催化剂光催化还原 NO_3^- 这一领域目前少有报导,这值得今后大量研究者探索。

总之,虽然诸多研究表明 MOFs 材料在光催化氧化去除 NO 实验中展现的优异活性远高于目前商用的 P25,具有一定商用价值,但是仍然受到光催化活性与稳定性较差的限制。如何设计一种制备方法简洁,光催化活性优异,稳定性高,成本低,且易大量生产的 MOFs 光催化剂仍是未来研究者要面临的一大挑战。

参考文献(References):

- [1] TAN T, WANG X, ZHOU X, et al. Highly active Cs_2SnCl_6/C_3N_4 heterojunction photocatalysts operating *via* interfacial charge transfer mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129694.
- [2] WANG S, CUI W, LEI B, et al. Targeted NO oxidation and synchronous NO_2 inhibition *via* oriented 1O_2 formation based on Lewis acid site adjustment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(34): 12890-12900.
- [3] XUE T, CHEN L, LI K, et al. Highly enhanced photocatalytic NO removal and inhibited peroxyacetyl nitrate formation in synergistic acetaldehyde degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(21): 8174-818.
- [4] 杨哲涵, 张贤明, 杨镇嘉, 等. 光催化剂 NH_2 -MIL-125(Ti) 的制备及其催化去除 NO_x 性能影响研究[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2023, 40(1): 1-7.
YANG Zhehan, ZHANG Xianming, YANG Zhenjia, et al. Research on the preparation of photocatalyst NH_2 -MIL-125(Ti) and its performance of photocatalytic removal of NO_x [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2023, 40(1): 1-7.
- [5] SUN M, ZHANG W, SUN Y, et al. Synergistic integration of metallic Bi and defects on BiOI: Enhanced photocatalytic NO removal and conversion pathway[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(6): 826-836.
- [6] WANG H, SUN Y, HE W, et al. Visible light induced electron transfer from a semiconductor to an insulator enables efficient photocatalytic activity on insulator-based

- heterojunctions [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (33): 15513–15520.
- [7] MA H, WANG X, TAN T, et al. Stabilize the oxygen vacancies in Bi_2SiO_5 for durable photocatalysis *via* altering local electronic structure with phosphate dopant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121911.
- [8] GUO Q, ZHOU C, MA Z, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [9] GUO Q, MA Z, ZHOU C, et al. Single molecule photocatalysis on TiO_2 surfaces [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(20): 11020–11041.
- [10] 李欣蔚, 董帆. 环境光催化剂改性及应用研究进展 [J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(4): 89–94.
LI Xinwei, DONG Fan. Advances in modification and applications of environmental photocatalysts [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University(Natural Science Edition)*, 2017, 34(4): 89–94.
- [11] WANG C C, DU X D, LI J, et al. Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 198–216.
- [12] ZHANG Y, XIONG M, SUN A, et al. MIL-101 (Fe) nanodot-induced improvement of adsorption and photocatalytic activity of carbon fiber/ TiO_2 -based weavable photocatalyst for removing pharmaceutical pollutants [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 12578.
- [13] HE H, PERMAN J A, ZHU G, et al. Metal-organic frameworks for CO_2 chemical transformations [J]. *Small*, 2016, 12(46): 6309–6324.
- [14] PI Y, LI X, XIA Q, et al. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 351–371.
- [15] QIU J, ZHANG X, FENG Y, et al. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 317–34.
- [16] ASIF A H, RAFIQUE N, HIRANI R A K, et al. MIL-53(Fe) derived magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite for catalytic oxidation of sulfamethoxazole *via* peroxydisulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143915.
- [17] MA H, YANG W, TANG H, et al. Enhance the stability of oxygen vacancies in SrTiO_3 *via* metallic Ag modification for efficient and durable photocatalytic NO abatement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131269.
- [18] HE Z, CHEN B, LI Y, et al. Deep NO oxidation in Zn_2SnO_4 by dual-anionic-defects engineering [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 123886.
- [19] LI Y, GU M, ZHANG M, et al. C_3N_4 with engineered three coordinated (N3C) nitrogen vacancy boosts the production of IO_2 for Efficient and stable NO photo-oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124421.
- [20] CHEN B, OUYANG P, LI Y, et al. Creation of an internal electric field in $\text{SnO}_2 @ \text{ZnS-ZnSn}(\text{OH})_6$ dual-type-II heterojunctions for efficient NO photo-oxidation [J]. *Science China Materials*, 2023, 66(4): 1447–1459.
- [21] LIU L, OUYANG P, LI Y, et al. Insight into the mechanism of deep NO photo-oxidation by bismuth tantalate with oxygen vacancies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129637.
- [22] LI J, DONG X, SUN Y, et al. Facet-dependent interfacial charge separation and transfer in plasmonic photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 269–277.
- [23] LI J, DONG X, SUN Y, et al. Tailoring the rate-determining step in photocatalysis *via* localized excess electrons for efficient and safe air cleaning [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 187–195.
- [24] 刘建利, 董国辉. 老化时间对纳米 TiO_2 光催化降解 NO 性能的影响 [J]. *陕西科技大学学报*, 2021, 39(3): 7–1.
LIU Jianli, DONG Guohui. The effect of aging time on the photocatalytic degradation of NO by nano- TiO_2 [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2021, 39(3): 7–1.
- [25] LI N, WANG C, ZHANG K, et al. Progress and prospects of photocatalytic conversion of low-concentration NO_x [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(9): 2363–2387.
- [26] ZHOU X, ZHANG J, WANG X, et al. Efficient NO removal and photocatalysis mechanism over bi-metal@ $\text{Bi}_2\text{O}_3[\text{BO}(\text{OH})]$ with oxygen vacancies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129271.
- [27] WANG H, SUN Y, JIANG G, et al. Unraveling the mechanisms of visible light photocatalytic NO purification on earth-abundant insulator-based core-shell heterojunctions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1479–1487.
- [28] ZHANG W, DONG X A, LIANG Y, et al. Ag/AgCl nanoparticles assembled on $\text{BiOCl}/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ nanosheets: Enhanced plasmonic visible light photocatalysis and *in situ* DRIFTS investigation [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 236–24.
- [29] XU M, XU Y, ZHANG C, et al. A novel defect reassembly strategy for NH_2 -MIL-125 (Ti) to enhance the photocatalytic NO removal activity [J]. *Separation and Purification*

- Technology, 2023, 322: 124374.
- [30] WANG H, YUAN X, WU Y, 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.
- [31] HE Y, TAN Y, SONG M, et al. Switching on photocatalytic NO oxidation and proton reduction of NH₂-MIL-125 (Ti) by convenient linker defect engineering[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128468.
- [32] LUO S, ZHANG C, LIU X, et al. Protonated NH₂-MIL-125 *via* HCl vapor to introduce the moiety with charge and ample hydrogen as a novel bifunctional photocatalyst: Enhanced photocatalytic H₂ production and NO purification[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 432: 134244.
- [33] NGUYEN H P, MATSUOKA M, KIM T H, et al. Iron(III)-based metal-organic frameworks as potential visible light-driven catalysts for the removal of NO_x: A solution for urban air purification[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 367: 429–437.
- [34] LI R, LIU X, TANG Y, et al. Encapsulation of *in situ* generated g-CNQDs with up-conversion effect in Zr/Ti-based porphyrin MOFs for efficient photocatalytic hydrogen production and NO removal[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122598.
- [35] HE Y, LI H, WU J, et al. *In-situ* formation of Au nanoparticles with surface plasmon resonance confined in the framework of Cu ions doped NH₂-MIL-125 (Ti) to enhance photocatalytic hydrogen production and NO removal[J]. Applied Surface Science, 2022, 604: 154641.
- [36] CHEN X, CAI Y, LIANG R, et al. NH₂-UiO-66 (Zr) with fast electron transfer routes for breaking down nitric oxide *via* photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118687.
- [37] 谭天琦. 铯基卤化物钙钛矿异质结光催化材料的构建及其净化 NO 性能与机理研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2023. TAN Tianqi. Construction of cesium-based halide perovskite heterojunction photocatalytic materials and study on their NO purification performance and mechanism[D]. Chongqing: Chongqing Technology and Business University, 2023.
- [38] LIU Y, ZHOU Y, TANG Q, et al. A direct Z-scheme Bi₂WO₆/NH₂-UiO-66 nanocomposite as an efficient visible-light-driven photocatalyst for NO removal[J]. RSC Advances, 2020, 10(3): 1757–1768.
- [39] DU G, ZHANG Q, XIAO W, et al. ZIF-67/CoOOH cocatalyst modified g-C₃N₄ for promoting photocatalytic deep oxidation of NO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 882: 160318.
- [40] SALUNKHE R R, KANETI Y V, YAMAUCHI Y. Metal-organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5293–5308.
- [41] XIAO S, PAN D, LIANG R, et al. Bimetal MOF derived mesocrystal ZnCo₂O₄ on rGO with High performance in visible-light photocatalytic NO oxidization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 304–31.
- [42] LI R, WU Z, CHEN Y, et al. Boosting the photocatalytic hydrogen evolution and NO removal *via* synergistic effects of *in situ* Pt NPs formation and titanium integration in Zr-Porphyrin MOFs[J]. Fuel, 2023, 336: 126766.
- [43] FENG H, LI H, LIU X, et al. Porphyrin-based Ti-MOFs conferred with single-atom Pt for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and NO removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132045.
- [44] TAN Y, WEI S, LIU X, et al. Neodymium oxide (Nd₂O₃) coupled tubular g-C₃N₄, an efficient dual-function catalyst for photocatalytic hydrogen production and NO removal [J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 14558.
- [45] HE Y, LUO S, HU X, et al. NH₂-MIL-125(Ti) encapsulated with *in situ*-formed carbon nanodots with up-conversion effect for improving photocatalytic NO removal and H₂ evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 12764.
- [46] LUO S, LIU X, WEI X, et al. Noble-metal-free cobaloxime coupled with metal-organic frameworks NH₂-MIL-125: A novel bifunctional photocatalyst for photocatalytic NO removal and H₂ evolution under visible light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 122824.
- [47] XU M, ZHANG C, XIA J, et al. A novel porphyrin-doped MIL-53 (Fe) photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2023, 330: 133297.

责任编辑:陈 芳