

# 金属有机框架复合材料光催化研究进展

朱百慧, 冯 嫣, 职晓焱, 董方园, 宋敬璇, 傅仰河\*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2024年1月17日; 录用日期: 2024年2月21日; 发布日期: 2024年2月28日

## 摘 要

金属有机框架(MOFs)材料已经成为光催化领域的研究热点。MOFs作为多孔材料, 具有大的比表面积, 有序的孔道结构, 易于功能化等优势。然而, 由于其较差的光捕获能力和稳定性, 限制了其在光催化领域的应用。为了解决这个问题, 研究人员开始将客体物质引入到MOF中, 形成MOF复合材料。通过活性界面的构建和功能单元的引入, 有针对性地优化了光吸收能力、电荷分离和反应活性, 从而提高了整体光催化性能。此外, 该复合材料具有多种活性位点, 具有明确的配位构型, 有利于光催化机理的研究。本文主要论述了MOF复合材料的类型, 并介绍了它们在光催化分解水、CO<sub>2</sub>还原和有机反应中的最新应用。

## 关键词

金属有机框架, 复合材料, 光催化, 应用

# Research Progress on Photocatalysis of Metalorganic Framework Composites

Baihui Zhu, Yan Feng, Xiaoyan Zhi, Fangyuan Dong, Jingxuan Song, Yanghe Fu\*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 17<sup>th</sup>, 2024; accepted: Feb. 21<sup>st</sup>, 2024; published: Feb. 28<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Metalorganic framework (MOFs) materials have become a research hotspot in the field of photocatalysis. As a porous material, MOFs have the advantages of large specific surface area, ordered pore structure and easy functionalization. However, due to its poor light trapping ability and stability, its application in the field of photocatalysis is limited. To solve this problem, the researchers began to introduce guest matter into the MOF, forming MOF composites. Through the con-

\*通讯作者。

文章引用: 朱百慧, 冯嫣, 职晓焱, 董方园, 宋敬璇, 傅仰河. 金属有机框架复合材料光催化研究进展[J]. 分析化学进展, 2024, 14(1): 21-28. DOI: 10.12677/aac.2024.141003

struction of active interface and the introduction of functional units, the light absorption capacity, charge separation and reactivity are optimized, and the overall photocatalytic performance is improved. In addition, the composite has a variety of active sites and a clear coordination configuration, which is beneficial to the study of photocatalysis mechanism. This work mainly discusses the types of MOF composites, and introduces their latest applications in photocatalytic water decomposition, CO<sub>2</sub> reduction and organic reactions.

## Keywords

Metal Organic Frameworks, Composites, Photocatalysis, Applications

Copyright © 2024 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. 引言

随着社会的进步和人民生活水平的提高,对能源的需求也在快速增长。然而,有限的化石燃料,如煤,石油和天然气的燃烧仍然是主要的能源来源[1] [2]。由于化石燃料的枯竭及其燃烧所带来的一系列环境问题,特别是环境污染和全球变暖,迫切需要一种绿色和可再生能源[3] [4] [5]。近年来,由无机和有机材料组成的各种多孔材料,如沸石分子筛[6]、多孔有机聚合物[7]、金属有机骨架材料(MOF) [8]等已经成为材料化学领域的研究重点。其中,MOF材料作为一类新型的多孔材料,更是引起了科研人员的广泛关注。MOF是以金属离子或金属氧团簇为节点、有机配体为连接体,通过配位作用形成的具有无限网络结构的多孔材料。然而,由于一些固有的缺陷,一定程度上限制了MOF材料的应用性能[9]。例如,配位键的相对强度通常在大多数MOF的实际应用中仍然是一个巨大的挑战,特别是在极端恶劣的条件下[10]。

为了提高单一材料的性能,人们逐渐将研究目光转移到复合材料的合成上,复合材料可以材料原有的各种性能及优势,弥补各自存在的不足,从而表现出更广阔的应用前景。本文综述了近年来在光催化领域中常用的MNP/MOFs、半导体/MOFs、碳材料/MOFs、COFs/MOFs复合材料的类型,并介绍了它们在光催化分解水[11]、CO<sub>2</sub>还原[12]和有机反应[13]中的最新应用。

## 2. MOF复合材料的类型

根据不同类型的客体组分将MOF复合材料分类为MNP/MOF、半导体/MOF、COFs/MOFs等复合材料。本文旨在介绍这些重要的光催化MOF复合材料。

### 2.1. MNPs/MOFs

MNPs,如Au、Pd和Ni,由于其高催化活性而被广泛用于催化裂化。将MNP复合到MOFs中,不仅为表面反应提供了活性位点,而且改善了光吸收,调节了电子结构,增强了复合材料内部的电荷分离,这对于光催化应用具有重要意义。不幸的是,它们的高表面能使它们在反应过程中化学不稳定并易于聚集,这降低了它们的催化活性[14]。为了控制MNPs的尺寸、分布和形状,加入封端剂(例如聚乙烯吡咯烷酮),但封端剂分子的存在可对催化过程出现负面影响。由于其可调的多孔结构,将MNPs封装在MOFs内可以精确地控制MNPs的尺寸和形态,而不会覆盖催化位点。此外,MOFs和MNPs的协同效应可以显著增强MNPs的催化活性、产物选择性和稳定性,使其成为优异的MOF复合材料[15]。

已经进行了将 MOF 与具有局部表面等离子体共振(LSPR)效应的贵金属颗粒结合的初步尝试[14] [16] [17] [18] [19], 其在紫外至可见光范围内显示出强的光吸收。例如, Fei 和他的同事将 Au NPs 掺入 UiO-68-NH<sub>2</sub> 中以改善光吸收[14]。为了减轻 MNPs 聚集的挑战, 他们通过配体的合成后交换(PSE)将 N-杂环 NHCs 引入 UiO-68-NH<sub>2</sub> 底物中, 以稳定超小且高度分散的 NPs。这种互锁配置使材料能够保持其形态, 将 NPs 的尺寸控制在 1.3 至 1.8 nm 的范围内, 并表现出高的光稳定性和化学稳定性。因此, 该材料对 CO<sub>2</sub>RR 的光催化性能显著增强。例如 Sun 等人使用三种不具有可见光响应的典型 MOF (ZIF-8, UiO-66, MIL-125)作为载体, 利用 Pt NPs 合成了几种具有肖特基结的光催化剂[18]。在光照射下, 电子在 Pt 的带间被激发, 然后提供给 MOFs。然而, 由于 ZIF-8 的高能隙, 该过程不能在 Pt@ZIF-8 之间发生, 导致三种材料中对 Pt@UiO-66 苯胺偶联的光催化性能最高。此外, 非贵金属纳米颗粒由于其低成本和高丰度也值得关注。Fu 等人通过添加 NaBH<sub>4</sub> 还原 Ni 离子[20], 将存款 Ni NPs 沉积在 NH<sub>2</sub>-MIL-125 上, 显著提高了其在芳香醇选择性氧化反应中的光催化效果。调节表面金属助催化剂的荷电状态对催化效率的影响是相当显著的。总的来说, 高反应性 MNPs 的引入可以导致在 MOF 内产生大量的活性位点, 已经发现 MOF 和 MNPs 与 LSPR 效应的整合显著提高了系统的光吸收能力。此外, MNPs 的掺入还可以用于操纵系统内的电子结构和电荷分布。

## 2.2. 半导体/MOF

近年来, 金属氧化物[21]、金属硫化物[22]和金属磷化物[23]的半导体材料经历了显著的发展。由于半导体优异的光捕获能力和其丰富的表面活性位点, 研究人员开始将半导体引入到 MOF 复合材料中, 以进一步调节带隙, 促进载流子迁移和分离, 并增强催化剂与反应物之间的亲和力, 从而提高催化活性。早期, 广泛研究了不同类型的半导体和 MOF 的协同作用以增强光催化性能[24]。Zhang 等人设计了具有 MnOx 作为助催化剂的 NH<sub>2</sub>-UiO-66@MnOx(UM)异质结[25]。MnOx 在这种结构中的存在可以帮助收集空穴, 显著延长光生电荷载流子的寿命。

目前, 通过多步合成, 更精确地定制功能材料的分布可以提升催化性能和明确结构, 从而用于机理分析, 这引起了人们广泛的关注。为此, Maji 等人使用金属簇来锚 Cd<sup>2+</sup>离子, 以诱导尺寸为 1~2 nm 的 CdS NPs 在 MOF-808 的微孔内的原位包封, 获得 CdS@MOF-808 [26]。他们还比较了在 MOF-808 (CdS/MOF-808-cys)表面稳定 CdS NPs 对荧光的影响。实验结果表明, 后者的电子传递动力学缓慢且不充分, 光催化产氢率仅为前者的 1.44%。CdS@MOF-808 提供了更短的电子转移路径, 并保持了 MOF-808 的形态, 而没有覆盖活性位点, 从而产生更好的载流子分离效果。Deng 等人更准确地考虑了半导体纳米粒子(TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)的空间介孔化对催化活性的影响[27], 指出半导体纳米粒子在不同介孔中的封装会导致催化性能的显著差异。其中, 催化剂 42%-TiO<sub>2</sub>-MIL-101-Cr-NO<sub>2</sub>, 将其 42%的 TiO<sub>2</sub> 嵌入改性 MIL-101 的特定介孔中, 在 350 nm 光照射下在 CO<sub>2</sub> 还原反应中表现出 11.3%的惊人表观量子产率(AQY), 而无需额外的光敏剂和牺牲剂。以上结果表明, 半导体和 MOFs 的更精确的复合材料, 以及更合理的空间定制化, 将导致光催化性能的巨大改善。

## 2.3. 碳材料/MOF

碳材料/MOFs 碳基材料如氮掺杂的碳石墨(gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、石墨基材料(石墨烯、氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、碳纳米管和富勒烯通常用作基底以获得具有良好电性能的材料。由于其结构稳定, 电子转移能力强, 具有良好的光吸收和电子缓冲能力, 在复合材料构建后可促进光生电子的转移。由于大多数 MOFs 的导电性较差, 因此碳材料逐渐被开发并应用于光催化 MOFs 复合材料的设计中, 作为助催化剂以增强电荷分离。Zhou 等人添加了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 Co/Mn-MOF-74 的生长过程中合成 Z 方案异质结光催

化剂[28]。与单组分催化剂相比,光催化降解盐酸多西环素的效率有了很大的提高。此外,C<sub>60</sub>是一种强电子接受组分,是一种很有前途的助催化剂。Liu 等人将尺寸为 0.7 nm 的 C<sub>60</sub> 引入 NU-901 的孔中,通过材料内的主客体相互作用诱导高强度的内置电场,这可以大大提高电荷分离的效率[29]。在 420 nm 光的照射下,实现了 0.45% 的 AQY,用于高效的光催化制氢。Alalm 和他的同事在 MOF-808 的合成过程中添加了 0.1 或 0.3wt% 的碳纳米管(CNT)以获得 CNT/MOF-808 材料,其在光照射下高效降解卡马西平(CBZ) [30]。Thi 等人通过简单的一步水热方法将 rGO 锚定在 MOF 表面上,从而产生具有高光致发光催化效率的 MOF-5@rGO [31]。综上所述,碳基材料可以作为复合材料中的光敏组分(如 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)或助催化剂。作为助催化剂,它们表现出良好的电荷转移能力,作为 MOFs 产生的光生电荷的传输通道,并提供多个活性中心。

## 2.4. COFs/MOFs

MOF 作为光催化材料[32],组成、结构灵活可调节,具有不饱和金属位点,但是其缺乏化学稳定性和热稳定性,从而限制了其在光催化领域的广泛应用。COFs 作为另一种多孔材料[33],由于其结构中存在共价键而具有较高的化学稳定性,在恶劣的光催化条件下仍然能保持一定的稳定性。然而 COFs 缺少金属位点,结构类型较为简单,降低了其光催化性能。近年来,有研究人员,将两种材料进行复合,构建 MOFs/COFs 异质结,促进光生载流子的迁移与分离,从而提高光催化活性。当与 COFs 组合时,可直接将预先设计的活性位点与多功能性结合。例如 Han 等人[34]制备了 Cu-NH<sub>2</sub>-MIL-125/TpPa-2-COF 复合材料,并用于光催化水分解和苜胺氧化偶联反应中。实验结果表明,Cu-NH<sub>2</sub>-MIL-125/TpPa-2-COF (4:6) 复合材料具有显著增高的产氢效率,并能够高效地将苜胺选择性地氧化成亚胺。这归功于复合材料中异质结与 Cu 离子活性位点之间的协同效应,促进了光生载流子在界面处的迁移和分离效率,并加速活性位点上质子还原反应速率。Cao 和他的同事使用简单的一锅法合成了 PCN-222-Ni@UiO-67-NH<sub>2</sub>(P@U)的核-壳异质结[35]。照射后,电子在 UiO-67-NH<sub>2</sub> 中产生,并迅速转移到 PCN-222-Ni。所得材料表现出宽范围的光响应和优化的底物富集,允许光催化 CO<sub>2</sub>RR 以创纪录的水平(146.0 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)产生甲酸,而无需额外的牺牲剂。此外,Wang 等人在 UiO-66-NH<sub>2</sub> 表面沉积 Pt,随后用各种官能团(X = -H, -Br, -NA, -OCH<sub>3</sub>, -Cl, -NO<sub>2</sub>)包覆一层 UiO-66-X 作为壳。所得的核-壳材料 UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X 通过其对微环境的适当调节,为壳 MOF 对光催化过程的影响提供了有价值的见解。结果表明,壳层的官能团影响了薄膜的推拉电子效应,从而影响了薄膜的整体光催化性能。过量的电子吸收阻碍了 Pt 对质子的还原,而过量的电子推动阻碍了核心 MOF 内的电荷分离。因此,UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-H 在光催化制氢实验中表现出最高的效率(2708.2 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)。由于 MOF-MOF 复合材料的成功构建,COF (由共价键构建的网状框架)也逐渐应用于类似的结构。2017 年,Zhang 和他的同事以棒状 NH<sub>2</sub>-MIL-68 中的氨基为基础,通过 Schiff 碱缩合生长片状 TPA-COF 作为其外层,构建了 NH<sub>2</sub>-MIL-68@TPA-COF [36],其能够高效光降解罗丹明 B,代表 COF-MOF 复合材料的首次报道。随后,通过-NH<sub>2</sub>和-CHO 之间的缩合反应合成这种类型的复合物,这成为一种常见的策略[37]。从结构上看,引入具有大共轭结构的 COF 材料可以显著调节光催化剂的能带结构。此外,具有动态共价键性质的 CN 键可以促进光生电荷和空穴在空间尺度上的分离,催化剂的设计也可以在空间上将氧化位点和还原位点清晰地分离,实现光催化整体反应的目标[16]。

## 3. MOF 复合材料的应用

近几年来,随着 MOF 复合材料的深入研究,研究人员发现复合材料不仅继承了其原有的优点,如周期性网络结构、高比表面积以及优良的化学和热稳定性等,而且它们之间还产生了协同效应,光催化分解水、CO<sub>2</sub>还原和有机反应中能等方面大放光彩。

### 3.1. 光催化分解水

氢作为一种清洁能源, 燃烧副产物仅产生水, 热值约为  $142 \text{ kJ g}^{-1}$ , 是汽油的三倍, 是未来能源供应的可靠候选者[38] [39]。常规制氢, 采用甲烷蒸汽重整和煤炭气化等方法, 产生的副产品是温室气体二氧化碳, 导致大气中二氧化碳浓度的增加和全球气候变化[40]。光催化分解水被认为是解决能源危机的最有前途的方法之一, 利用太阳能分解水并产生氢气[41]。由于具有特殊的孔隙率和可调的孔结构等独特的性能, MOF 材料在光催化分解水方面得到了广泛的应用。Pt 纳米粒子的引入不仅降低了氢的产生过电位, 而且通过与 MOF 支撑体形成异质结构促进了电荷分离。例如, 在 2016 年, Jiang 和他的同事使用尺寸约为 3 nm 的 Pt NPs 作为电子受体, 将它们分散到 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上[42]。通过原位 MOF 生长生成 Pt@UiO-66-NH<sub>2</sub>, 而通过将 Pt NPs 分散到 UiO-66-NH<sub>2</sub> 表面来制备 Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub>, 以探索 Pt NPs 分布对制氢性能的影响。封装在 Pt@UiO-66-NH<sub>2</sub> 中的 Pt NPs 在反应之前和之后没有表现出聚集或浸渍现象。结果表明, Pt@UiO-66-NH<sub>2</sub> 复合物的产氢速率为  $257.38 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 比 UiO-66-NH<sub>2</sub> ( $1.72 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) 和 Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> ( $50.26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) 分别高出 150 倍和 5 倍。光谱实验揭示了电子转移机制, 证明了 MOF 内电子转移到 Pt NP 的较短途径, 导致 Pt@UiO-66-NH<sub>2</sub> 中电荷分离效率增强。

### 3.2. 光催化 CO<sub>2</sub> 还原

目前, 大气中的二氧化碳浓度已上升到约 400 ppm, 导致严重的环境问题, 如全球变暖。因此, 降低大气中 CO<sub>2</sub> 含量已成为实现人类社会可持续发展的紧迫问题。因此, 迫切需要开发高效和高选择性的 CO<sub>2</sub>RR 光催化剂。MOF 复合材料, 最近得到了极大的关注, 提供了明显的优势, 如增强的 CO<sub>2</sub> 吸附, 多个反应位点, 并能够很容易地调节反应选择性后组装。因此, 采用 MOF 复合材料在解决这一挑战方面具有很大的前景。2017 年, Yaghi 小组通过吡啶配位将 CO<sub>2</sub>RR 催化活性单元 Re<sup>I</sup>(CO)<sub>5</sub>(bpydc)Cl (bpydc = 2, 2'-联吡啶 5, 5'-二羧酸酯)引入 UiO-67 中, 得到 Re<sub>n</sub>-MOF (n: Re 单元的相对密度)。他们将最好的催化剂 Re<sub>3</sub>-MOF 涂覆到 Ag NPs 上, 增强了光捕获, 之后由于增强的近表面电场, CO<sub>2</sub> 转化为 CO 的效率进一步提高了 7 倍。Sun 和他的同事将 Pt NPs 引入 NH<sub>2</sub>-UiO-68 的孔中以获得 Pt@NH<sub>2</sub>-UiO-68 [43], 并进一步与 Pt/NH<sub>2</sub>-UiO-68 和 Pt-NH<sub>2</sub>-UiO-68 进行比较, 其分别将 Pt NPs 沉积在表面上以及表面和孔内。实验结果表明, Pt 纳米粒子在孔道内的良好分散更有利于 Pt 与载体的紧密结合, 有利于异质结的形成和电荷转移。2wt%Pt@NH<sub>2</sub>-UiO-68 催化 CO 生成速率达到  $66.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 高于 CuNC@MOF-801。作者将更好的性能归因于 MOF 壳表面上氨基官能化的差异, 其中-NH<sub>2</sub> 与甲酸或甲酸盐之间较强的主客体相互作用可能促进此类物质的产生。此外, 它们实现了催化剂的克级生产, 使得实际甲酸生产成为可能。此外, 对 MOF 复合材料的成本效益进行全面分析至关重要, 因为目前的情况提出了一个值得注意的挑战, 即成本超过优势。因此, 必须通过使用具有氧化和还原位点的光敏催化剂来避免昂贵的光敏剂和牺牲剂, 并专注于开发可以降低的成本大规模生产的 MOF 复合材料。此外, 必须建立能够进行有效反应过程和收集产品的大型反应器。这些措施旨在促进 MOF 复合材料从实验室阶段过渡到更具影响力的工业阶段。克服这些挑战是新型 MOF 复合材料进一步发展的方向。

### 3.3. 光催化有机反应

有机合成成为人类社会的发展做出了不可磨灭的贡献, 在构建成千上万的功能分子或药物分子方面发挥了不可替代的作用[44]。然而, 传统的工业有机合成方法通常需要苛刻的反应条件, 这消耗了大量的能量并产生有害的副产物。开发新的有机合成反应系统是一项困难但值得挑战的工作。其中, 光催化反应在较温和的反应条件下, 利用丰富而清洁的太阳能代替强氧化剂、有害还原剂和有毒物质, 对能源和环境都有很大的好处[45]。MOF 复合光催化剂具有多孔性、光吸收可调、结构可控等特点, 有望提高光催

化有机反应的效率和实用性。在温和的光催化条件下,对于常见的有机氧化反应,MOF 复合材料已经有了许多引人注目的工作。硫醚氧化法是合成亚砷的一种重要方法,在药物、农药、香料和大宗化学品的合成中起着重要作用[46] [47]。为此,Zheng 等人使用瓶绕船策略将高度远程 p 共轭 C<sub>60</sub> 分子封装到 PCN-222 中,以获得 C<sub>60</sub>@PCN-222 复合材料[48]。光生电子在 PCN-222 的卟啉单元中被激发,C<sub>60</sub> 作为电子受体,实现光生电子和空穴的快速分离。这种组合是快速电荷分离的有效和有前途的候选者。在空气和低功率密度光照射条件下,苄基甲基硫醚在 3 h 后可完全转化为苄基甲基亚砷。此外,对于含有取代基的底物,C<sub>60</sub>@PCN-222 也具有较高的光催化效率。此外,苯甲醇的氧化反应是有机合成反应的一个重要类型,其产物之一苯甲醛广泛用于染料和香料的制备。Cao 小组通过合成后改性将 CdS 沉积在 MIL-53(Fe)上,合成了 Z 方案多相光催化剂 CdS/MIL-53(Fe) [49]。这种结构有效地促进了电子空穴对的分离,并进一步应用于苯甲醇氧化反应与 HER 反应的耦合。因此,在无外氧条件下,在光催化活性高的条件下,可生成两种高附加值的多相产物(苯甲醛 2334  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , H<sub>2</sub> 2825  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )。上述研究表明,MOF 复合材料因其优越的特性,与单一 MOF 相比具有明显的优势和协同效应,这将使其在光催化领域表现得更出色。

#### 4. 总结

综上所述,MOF 复合材料不仅结合了原先 MOF 材料性能,并且打破了其固有的局限,具有更广阔的应用潜力。因此,探索合成具有特定形貌、特征和协同效应的各种 MOF 复合材料对于先进材料的进一步发展至关重要。然而,MOF 复合材料的研究仍处于起步阶段,需要人们更多的关注和持续的研究探索。

#### 参考文献

- [1] Tee, S.Y., Win, K.Y., Teo, W.S., *et al.* (2017) Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. *Advanced Science*, **4**, Article ID: 1600337. <https://doi.org/10.1002/advs.201600337>
- [2] Sun, K., Qian, Y. and Jiang, H.L. (2023) Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202217565. <https://doi.org/10.1002/anie.202217565>
- [3] Greer, K., Zeller, D., Woroniak, J., *et al.* (2019) Global Trends in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Emissions from Fuel Combustion in Marine Fisheries from 1950 to 2016. *Marine Policy*, **107**, Article ID: 103382 <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.12.001>
- [4] Wang, S., Ai, Z., Niu, X., *et al.* (2023) Linker Engineering of Sandwich-Structured Metal-Organic Framework Composites for Optimized Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2302512. <https://doi.org/10.21741/9781644902615-1>
- [5] Xiao, J.D., Li, R. and Jiang, H.L. (2022) Metal-Organic Framework-Based Photocatalysis for Solar Fuel Production. *Small Methods*, **7**, Article ID: 2201258. <https://doi.org/10.1002/smt.202201258>
- [6] Wu, Q., Luan, H. and Xiao, F.S. (2022) Theoretical Design for Zeolite Synthesis. *Science China Chemistry*, **65**, 1683-1690. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1307-5>
- [7] Tian, Y. and Zhu, G. (2020) Porous Aromatic Frameworks (PAFs). *Chemical Reviews*, **120**, 8934-8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [8] Chen, J., Abazari, R., Adegoke, K.A., *et al.* (2023) Metal-Organic Frameworks and Derived Materials as Photocatalysts for Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, **469**, Article ID: 214664. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214664>
- [9] Yuan, S., Feng, L., Wang, K., *et al.* (2018) Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
- [10] Kitao, T., Zhang, Y., Kitagawa, S., *et al.* (2017) Hybridization of MOFs and Polymers. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3108-3133. <https://doi.org/10.1039/C7CS00041C>
- [11] Li X., Yang X., Xue H., *et al.* (2020) Metal-Organic Frameworks as a Platform for Clean Energy Applications. *EnergyChem*, **2**, Article ID: 100027. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100027>
- [12] Alkhatib, I.I., Garlisi, C., Pagliaro, M., *et al.* (2020) Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Radiation: A Review of Strategies and Applications. *Catalysis Today*, **340**, 209-224.

- <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.032>
- [13] Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A.M. and García, H. (2016) Metal-Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 5414-5445. <https://doi.org/10.1002/anie.201505581>
- [14] Yang, Q., Xu, Q., Jiang, H.L., *et al.* (2017) Metal-Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4774-4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>
- [15] Guo, J., Wan, Y., Zhu, Y., *et al.* (2020) Advanced Photocatalysts Based on Metal Nanoparticle/Metal-Organic Framework Composites. *Nano Research*, **14**, 2037-2052. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3182-1>
- [16] Jiang, Y., Yu, Y., Zhang, X., *et al.* (2021) N-Heterocyclic Carbene-Stabilized Ultrasmall Gold Nanoclusters in a Metal-Organic Framework for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 17388-17393. <https://doi.org/10.1002/anie.202105420>
- [17] Chen, Y.Z., Gu, B., Uchida, T., *et al.* (2019) Location Determination of Metal Nanoparticles Relative to a Metal-Organic Framework. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3462. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11449-6>
- [18] Sun, Z.X., Sun, K., Gao, M.L., *et al.* (2022) Optimizing Pt Electronic States through Formation of a Schottky Junction on Non-Reducible Metal-Organic Frameworks for Enhanced Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202206108. <https://doi.org/10.1002/anie.202206108>
- [19] He, T., Kong, X.J., Zhou, J., *et al.* (2021) A Practice of Reticular Chemistry: Construction of a Robust Mesoporous Palladium Metal-Organic Framework via Metal Metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 9901-9911. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c04077>
- [20] Fu, Y., Sun, L., Yang, H., *et al.* (2016) Visible-Light-Induced Aerobic Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes over Ni-Doped NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti). *Applied Catalysis B: Environmental*, **187**, 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.038>
- [21] Zhou, K., Shang, G., Hsu, H.H., *et al.* (2023) Emerging 2D Metal Oxides: From Synthesis to Device Integration. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2207774. <https://doi.org/10.1002/adma.202207774>
- [22] Da, P., Zheng, Y., Hu, Y., *et al.* (2023) Synthesis of Bandgap-Tunable Transition Metal Sulfides through Gas-Phase Cation Exchange-Induced Topological Transformation. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202301802. <https://doi.org/10.1002/anie.202301802>
- [23] Li, A., Zhang, L., Wang, F., *et al.* (2022) Rational Design of Porous Ni-Co-Fe Ternary Metal Phosphides Nanobricks as Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, **310**, Article ID: 121353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121353>
- [24] Aguilera-Sigalat, J. and Bradshaw, D. (2016) Synthesis and Applications of Metal-Organic Framework-Quantum Dot (QD@MOF) Composites. *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 267-291. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.004>
- [25] Zhang, J., Bai, T., Huang, H., *et al.* (2020) Metal-Organic-Framework-Based Photocatalysts Optimized by Spatially Separated Cocatalysts for Overall Water Splitting. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2004747. <https://doi.org/10.1002/adma.202004747>
- [26] Ghosh, A., Karmakar, S., Rahimi, F.A., *et al.* (2022) Confinement Matters: Stabilization of CdS Nanoparticles inside a Postmodified MOF Toward Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 25220-25231. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23458>
- [27] Jiang, Z., Xu, X., Ma, Y., *et al.* (2020) Filling Metal-Organic Framework Mesopores with TiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Nature*, **586**, 549-554. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2738-2>
- [28] Wen, Q., Li, D., Li, H., *et al.* (2023) Synergetic Effect of Photocatalysis and Peroxymonosulfate Activated by Co/Mn-MOF-74@G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-Scheme Photocatalyst for Removal of Tetracycline Hydrochloride. *Separation and Purification Technology*, **313**, Article ID: 123518. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123518>
- [29] Liu, L., Meng, H., Chai, Y., *et al.* (2023) Enhancing Built-In Electric Fields for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution by Encapsulating C<sub>60</sub> Fullerene into Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202217897. <https://doi.org/10.1002/anie.202217897>
- [30] Samy, M., Ibrahim, M.G., Fujii, M., *et al.* (2021) CNTs/MOF-808 Painted Plates for Extended Treatment of Pharmaceutical and Agrochemical Wastewaters in a Novel Photocatalytic Reactor. *Chemical Engineering Journal*, **406**, Article ID: 127152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127152>
- [31] Thi, Q.V., Tamboli, M.S., Thanh Hoai, T.Q., *et al.* (2020) A Nanostructured MOF/Reduced Graphene Oxide Hybrid for Enhanced Photocatalytic Efficiency under Solar Light. *Materials Science and Engineering: B*, **261**, Article ID: 114678. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114678>
- [32] Li, L., Wang, X.S., Liu, T.F., *et al.* (2020) Titanium-Based MOF Materials: from Crystal Engineering to Photocatalysis. *Small Methods*, **4**, Article ID: 2000486. <https://doi.org/10.1002/smt.202000486>

- [33] Zhang, Y., Liu, H., Gao, F., *et al.* (2022) Application of MOFs and COFs for Photocatalysis in CO<sub>2</sub> Reduction, H<sub>2</sub> Generation, and Environmental Treatment. *EnergyChem*, **4**, Article ID: 100078. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100078>
- [34] Han, W., Shao, L.H., Sun, X.J., *et al.* (2022) Constructing Cu Ion Sites in MOF/COF Heterostructure for Noble-Metal-Free Photoredox Catalysis. *Applied Catalysis B-Environmental*, **317**, 121710-121718. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121710>
- [35] Huang, H.B., Fang, Z.B., Wang, R., *et al.* (2022) Engineering Hierarchical Architecture of Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Overall CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Small*, **18**, Article ID: 2200407. <https://doi.org/10.1002/smll.202200407>
- [36] Peng, Y., Zhao, M., Chen, B., *et al.* (2017) Hybridization of MOFs and COFs: A New Strategy for Construction of MOF@COF Core-Shell Hybrid Materials. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1705454. <https://doi.org/10.1002/adma.201705454>
- [37] Yuan, G., Tan, L., Wang, P., *et al.* (2019) MOF-COF Composite Photocatalysts: Design, Synthesis, and Mechanism. *Crystal Growth & Design*, **22**, 893-908. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01071>
- [38] Jin, X., Fan, X., Tian, J., *et al.* (2019) MoS<sub>2</sub> Quantum Dot Decorated G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Evolution Performance. *RSC Advances*, **6**, 52611-52619. <https://doi.org/10.1039/C6RA07060D>
- [39] Shi, Y. and Zhang, B. (2019) Correction: Recent Advances in Transition Metal Phosphide Nanomaterials: Synthesis and Applications in Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Society Reviews*, **45**, 1781-1781. <https://doi.org/10.1039/C6CS90013E>
- [40] Chaubey, R., Sahu, S., James, O.O., *et al.* (2013) A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**, 443-462. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>
- [41] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **38**, 253-278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- [42] Xiao, J.D., Shang, Q., Xiong, Y., *et al.* (2016) Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of a Metal-Organic Framework Decorated with Platinum Nanoparticles: The Platinum Location Matters. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9389-9393. <https://doi.org/10.1002/anie.201603990>
- [43] Guo, F., Wei, Y.P., Wang, S.Q., *et al.* (2013) Pt Nanoparticles Embedded in Flowerlike NH<sub>2</sub>-UiO-68 for Enhanced Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 26490-26495. <https://doi.org/10.1039/C9TA10575A>
- [44] Du, Y.D., Wang, S., Du, H.W., *et al.* (2013) Organophotocatalysed Synthesis of 2-Piperidinones in One Step via [1 + 2 + 3] Strategy. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5339. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40197-x>
- [45] Emmanuel, M.A., Bender, S.G., Bilodeau, C., *et al.* (2013) Photobiocatalytic Strategies for Organic Synthesis. *Chemical Reviews*, **123**, 5459-5520. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00767>
- [46] Liu, K., Meng, J. and Jiang, X. (2023) Gram-Scale Synthesis of Sulfoxides via Oxygen Enabled by Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. *Organic Process Research & Development*, **27**, 1198-1202. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00390>
- [47] Skolia, E., Gkizis, P.L., Kokotos, C.G., *et al.* (2022) Aerobic Photocatalysis: Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. *Journal of Chemistry*, **87**, e202200008. <https://doi.org/10.1002/cplu.202200008>
- [48] Zheng, D.Y., Chen, E.X., Ye, C.R., *et al.* (2023) High-Efficiency Photo-Oxidation of Thioethers over C<sub>60</sub>@PCN-222 under Air. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 22084-22091. <https://doi.org/10.1039/C9TA07965C>
- [49] Li, P., Yan, X., Gao, S., *et al.* (2021) Boosting Photocatalytic Hydrogen Production Coupled with Benzyl Alcohol Oxidation over CdS/Metal-Organic Framework Composites. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 129870. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129870>