

# Recent Research Progresses on Defective Metal-Organic Frameworks

Rongfei Du, Jieyu Wu, Yanghe Fu\*

Institution of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang  
Email: yhf@zjnu.cn

Received: Apr. 26<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 11<sup>th</sup>, 2018; published: May 18<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs), as a new type of porous coordination polymers, continue to receive abundant attention since their first synthesis about two decades ago. The few recent studies of defective MOFs have focused either on the nature of defect inclusion itself or on how defects influence their physicochemical properties such as catalytic activity and guest sorption. This paper focused on the recent research process and the problems of structural defects in MOFs, which have a well-established role in enhancing and controlling the properties of materials. Meanwhile, the developing trends of this method were also prospected.

## Keywords

Structural Defects, Metal-Organic Frameworks, Porosity, Stability, Acidity

---

# 含缺陷位金属有机骨架材料的研究进展

杜荣飞, 吴结宇, 傅仰河\*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华  
Email: yhf@zjnu.cn

收稿日期: 2018年4月26日; 录用日期: 2018年5月11日; 发布日期: 2018年5月18日

---

## 摘要

金属有机骨架材料(MOFs)作为一种新型的多孔配位聚合物,在近二十年已经被大量研究工作者研究。目前研究表明缺陷位会存在于多种MOFs材料中,含缺陷位的MOFs材料的理化性质与完美晶体相比有明显的不同。本文重点阐述了缺陷位对MOFs材料的孔道结构、热稳定性和材料酸性的影响,并对其发展趋势

\*通讯作者。

势作了展望。

## 关键词

缺陷位, 金属有机骨架材料, 孔隙率, 稳定性, 酸性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

金属有机骨架材料, (Metal Organic Frameworks, MOFs), 是近二十年来发展迅速的一种多孔材料。MOFs 主要是由金属离子或金属氧簇和有机配体通过自组装的方式, 以金属或金属氧簇作为顶点, 通过刚性或半刚性的有机配体连接而成。与传统的多孔材料分子筛相比, MOFs 具有孔道可调控, 表面官能团易修饰等特点。自从 1995 年, Yaghi 课题组报道了第一种 MOF 材料[1], 数年后 Yaghi 利用 Zn 作为金属中心, 报道了一种三维结构的 MOF 材料, 即 MOF-5 [2]。科研工作者在之后的研究工作中相继报道了大量 MOFs 材料, 并且金属中心也从最开始的过渡金属向主族金属 Al [3], 甚至到贵金属 Ru 上发展[4]。这也就进一步的拓展了 MOFs 材料的应用前景。由于 MOFs 材料具有规整的孔道结构以及较大的比表面积, 目前发现其具有一定的应用价值, 如: 气体的吸附分离[5], 染料降解[6], 药物载体[7]以及多相催化[8]等方面。

晶体缺陷(crystal defects)是指晶体内部结构完整性受到破坏的所在位置。在 MOFs 材料的合成过程中, 控制合成的条件, 比如加入小分子的羧酸, 改变晶化温度或晶化时间等条件可以调控材料形成缺陷位。MOFs 材料的缺陷位, 目前普遍认为是因为有机配体或金属中心缺失[9]。相较于完美晶体, 含有缺陷位的 MOFs 具有更大的比表面积, 更高的孔容孔隙率和更优良的催化效应[10]。缺陷位存在于 MOFs 骨架中, 会使得材料孔道中的自由体积增加。更大的孔道自由体积直接导致材料的孔容孔隙率的提升, 最大可达  $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。[11]缺陷位的存在也会导致材料的密度降低, 最终导致材料的比表面积上升, 且最大的 BET 比表面积可以达到  $1777 \text{ m}^2/\text{g}$ [9]。更多的缺陷位存在于 MOFs 材料中会导致材料存在局部的不饱和和配位。由于缺陷位的存在, 材料中的金属位点会更容易暴露在孔道中, 使其更容易与客体分子接触。MOFs 材料的金属中心是很多催化反应的活性中心, 作为 Lewis 酸中心的金属位点, 形成缺陷位之后, 由于其局部配位不饱和增强了其 L 酸性。更强的 L 酸性对一些反应的活性有着促进作用, 如: 芳香醇氧化成对应的芳香醛[12]。

目前, 针对 MOFs 材料的缺陷位的研究尚处在起步阶段。本文从孔道结构, 热稳定性和酸性三个方面阐述了缺陷位的引入对 MOFs 材料的性质的影响。总结综述了关于 MOFs 材料缺陷位的研究成果, 并对其未来的研究方向做出了展望。

## 2. 缺陷位的存在对 MOFs 材料孔道的影响

2013 年, Zhou 课题组首次报道, 利用乙酸作为晶体调节剂可以诱导 Zr 基 UiO-66 形成缺陷位[11]。并且, Zhou 通过表征说明, 平均每个晶胞单元有一个有机配体的缺失。随着醋酸的使用量的增加, 材料的比表面积以及孔体积均逐渐递增。随着缺陷位的增加, 材料的光学性质也发生了一定的变化, 从白色向黄色过渡, 最终呈现为淡棕色。2016 年, Lillerud 课题组利用几种有机单齿羧酸作为晶体调节剂, 同

样得到了含有缺陷位的 UiO-66 材料[9]。

Lillerud 课题组发现,不同的一元羧酸作为晶体调节剂的时候,有机羧酸的酸性越强,并且合成过程中加入的量越多,则会导致合成的材料拥有更大的比表面积[9]。当材料中存在缺陷位,无论是有机配体还是金属中心的缺失都会使得 MOFs 材料的孔体积和比表面积增加。缺陷位的存在会导致 MOFs 材料原本规整的孔道中存在局部且少量的无序部分,从而 BET 比表面积有所提高。孔体积的提高会使得含有缺陷位的 MOFs 材料相比于无缺陷位的材料能够吸附更多的客体小分子。Zhou 课题组的研究表明,UiO-66 材料在使用不同量的醋酸作为晶体调节剂,比表面积从  $1090 \text{ m}^2/\text{g}$  逐渐增加到  $1617 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔体积也从  $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$  增加到  $0.99 \text{ cm}^3/\text{g}$  [11]。Alessandro 课题组通过研究 Zr 基的 MOF-808 在合成过程中使用小分子羧酸对缺陷位的调节[10]。Alessandro 课题组使用甲酸,乙酸和丙酸分别作为晶体调节剂加入到合成体系中。这些小分子的一元羧酸均可以起到诱导材料形成缺陷位的作用。随着碳链的增长,材料的比表面积以及比孔容是逐渐递减。一元羧酸诱导形成的缺陷位,本身作为“配体”会补偿缺陷空位,当其碳链越长,则 MOFs 材料的孔道中的自由空间则越少,从而会导致材料的 BET 比表面积和孔体积的下降。

完美晶体的 MOFs 材料的有机配体大多为多元羧酸。在 MOFs 材料的合成过程,与金属中心自组装形成三维的网状结构。MOFs 材料的金属中心的配位数是固定的,对于 UiO-66 系列材料而言,每个 Zr-O 簇的周围有 12 个对苯二甲酸配位连接,每个对苯二甲酸的连接有两个 Zr-O 簇。在一个结构单元中,对苯二甲酸分子缺失,为了保持金属中心的十二配位结构,晶体调节剂的小分子羧酸会取代对苯二甲酸的空位,从而与金属中心配位。原本完美晶体中的有机配体被小分子的羧酸取代,从而导致材料具有更大的比表面积和孔容孔隙率。使用有机羧酸来诱导 MOFs 材料形成缺陷位,这在小范围上改变了材料的孔道结构和局部化学环境,从而使材料对氮气有更高的吸附量。氮气作为惰性分子,在 MOFs 材料的孔道表面吸附作用与一些活性分子的选择性强吸附不同,如:  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  等[12]。2016 年, Babarao 课题组发现, HCl 和 FA(formic acid)作为晶体调节剂可以诱导 UiO-66 形成缺陷位,并且含有缺陷位的 UiO-66 材料对  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  表现出不同的吸附性质[13]。氮气吸脱附结果表明,晶体调节剂的使用会诱导材料形成缺陷位,并且随着晶体调节剂使用量的增加,材料的 BET 比表面积和孔体积逐渐递增,并且明显高于不使用晶体调节剂的 UiO-66 材料。但是, HCl 和 FA 在诱导材料形成缺陷位时的作用机理是不同的,从而导致最终材料有不同的孔道结构。在 298K, 1 bar 下的  $\text{CO}_2$  吸附量,含有缺陷位的材料吸附量低于不含有缺陷位的,并且随着缺陷位的增加,  $\text{CO}_2$  的吸附量呈现递减的趋势。当 HCl 作为晶体调节剂时,  $\text{CO}_2$  的吸附量高于使用 FA 的样品。在高压下的  $\text{CO}_2$  吸附量却明显不同,当  $\text{CO}_2$  的压力达到 35 bar 时, 298K 下其最大吸附量依次为  $\text{d-UiO-66-05FA} > \text{d-UiO-66-2HCl} > \text{d-UiO-66-1FA} > \text{d-UiO-66-1HCl} > \text{d-UiO-66-2FA} > \text{d-UiO-66-0.5HCl} > \text{UiO-66}$ 。然而,  $\text{CO}_2$  的等量吸附热却表现出不同的趋势。HCl 作为晶体调节剂的样品的吸附热高于无缺陷的 UiO-66 的吸附热,这又高于 FA 作为晶体调节剂的样品。对于这样的趋势可能是因为:  $\text{CO}_2$  在缺陷位点上的吸附作用强度不同所导致的。 $\text{CO}_2$  与 -OH 或是 -Cl 的作用比与 -OOCH 的强。密度泛函理论计算(DFT calculation)结果证实了上述说法。DFT 结果表明,  $\text{CO}_2$  与 Zr-O 簇之间的结合能的大小顺序为:  $-\text{OH} > -\text{Cl} > \text{完美晶体} > -\text{OOCH}$ 。由于缺陷位的存在,材料中疏水的有机配体减少,取代有机配体的是小分子 -OOCH, -OH 等。这也就是使得含有缺陷位的材料更具有亲水性。研究表明,含有缺陷位的材料具有更大的  $\text{H}_2\text{O}$  吸附量,这取决于缺陷位的量,而不是缺陷位补偿基团。

### 3. 缺陷位的存在对材料的热稳定性的影响

当金属中心与有机配体之间的键断裂时, MOFs 经历不可逆的热降解过程,且该过程伴随着有机配体的燃烧。因此, MOFs 材料的热稳定性是金属中心与有机配体结合强度以及连接金属离子或簇的有机配体数量的结果。Zr 基 MOFs 具有较强的金属-羧基键和高度的骨架连接性,这赋予了 Zr 基 MOF 材料较

好的热稳定性。这表明 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 之间的有机配体缺失可能对热稳定性产生不利影响。2014年，Lillerud 课题组系统的阐述了 UiO-66 的热稳定性质[14]。他们使用 HCl 作为晶体调节剂，改变了合成温度和有机配体/金属投料配比，最后他们发现：缺陷位的数量与合成温度以及投料比相关。具体来说，在较低的合成温度以及较低的投料比时，合成的 UiO-66 材料具有更多的缺陷位。从 TGA 曲线上看，含有缺陷位的 MOFs 材料在受热后骨架结构坍塌，其质量损失较完美晶体的小。从热重图上可以看出，材料在 723 K 是骨架彻底坍塌，但是在不同温度处理之后的材料的 PXRD 图谱却是完全不同的结果。

事实上，有更多缺陷位的 UiO-66 在 523 K 时会出现长程有序的质量损失，而无缺陷的样品完全保留了 723 K 的结晶度。此外，用溶剂反复洗涤有缺陷的 UiO-66，会显著地影响材料的热稳定性。2016年，Lillerud 课题组再次报道了使用单齿羧酸作为晶体调节剂诱导材料形成缺陷位[9]。事实证明，酸性最强的晶体调节剂二氟乙酸(DFA)和三氟乙酸(TFA)会诱导材料形成更多数量的缺陷位。这可能是由于在合成体系中存在大量的去质子的晶体调节剂分子，其可以更有效地与有机配体竞争。然而，有缺陷的 MOF 的热稳定性不如在合成中使用 HCl 时那样严重地受到影响，并且在 623K 以下不发生显著的结晶损失。

Goodwin 课题组发现在 UiO-66(Hf)中存在具有 reo 拓扑的相关的有缺陷的纳米区域之后，他们证明缺陷对骨架结构的热致密化和负热膨胀(NTE)有影响，并且这些参数是缺陷浓度的函数[15]。热致密化，即受热时晶胞的体积减小，这是在 523K-623K 之间去除补偿基团甲酸根的结果。缺陷位最多的样品比最少的观察到的效果大 1%。所有样品在从 623 K 冷却到 373 K 时都经历 NTE，尽管这种现象与缺陷位浓度呈反比。

#### 4. 缺陷位的存在对材料的酸性的影响

MOFs 材料中存在有 Lewis 酸性位点对材料的气体吸附性能以及催化活性是非常重要的[16]。 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ 簇在 573K 真空处理时容易发生脱羟基化，生成 $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$ ，此时每个 Zr 原子是七配位并具有路易斯酸性[17]。这样的 Lewis 酸性位点对醛缩合反应是有催化活性的[18]。有机配体上连有不同的官能团对 L 酸性以及反应的催化活性是有着不同的影响的。将缺陷位引入到 MOF 材料中是增加材料 L 酸性位点的途径之一，并且这也主要应用于催化反应中[19]。

2013 年的 Vermoortele 课题组报道了使用 TFA 作为晶体调节剂来诱导 MOFs 材料形成缺陷位[20]。在 573 K 真空下处理时除去 TFA 在簇上产生配位不饱和位点(CUS)。CUS 作为 L 酸性位，其对催化转化香茅醛是有活性的。在合成过程中同时使用 TFA 和 HCl，这对香茅醛的催化转化活性可以进一步提高。同时使用 TFA 和 HCl 有利于 TFA 补偿到金属氧簇上，从而产生更多的 L 酸性位。不久之后，旨在通过热力学深入研究缺陷位的形成及其催化活性影响的理论研究也取得了一定成果。Vandichel 课题组报道了，在骨架结构中，用两个 TFA 基团取代一个有机配体合成是可行的，但其相较于完美晶体更加不稳定[21]。-Cl 或-OH 基团充当补偿基团时，它们的可接近性较差。这也就支持了 TFA 作为缺陷位补偿剂是更加合适的。文中还模拟了在 593K 和  $10^{-3}$  bar 条件下脱除 TFA，证实在这些条件下该方法是热力学有利的，并且同时将 CUS 留在金属氧簇上。

Bronsted 酸位点可用于催化，危险物质的选择性吸附和质子导电材料等应用[22]。然而，受限于大部分的 MOFs 材料的化学稳定性，MOFs 材料的 B 酸的性质应用的研究还较少。由于 Zr 基 MOFs 出色的稳定性，它们也被认为是一种理想的引入 B 酸的 MOFs 载体。无缺陷的 Zr-MOF 由于在团簇中存在  $\mu_3$ -OH 基团而具有弱的 B 酸性质，但是通过产生缺陷可以引入额外的 B 酸位点。在完美的 UiO-67 样品上进行酸碱滴定实验，观察 pH = 7.1 时有一个化学计量点， $\text{pK}_a=3.44$ [23]。UiO-66 缺陷样品的滴定曲线在 pH = 5.44, 7.56 和 9.51 显示出三个明显的拐点，分别对应于的  $\text{pK}_a$  值为 3.52, 6.79 和 8.30。 $\mu_3$ -OH 基团的  $\text{pK}_a = 3.52$ ，这与观察到的 UiO-67 的结果一致。另外两个对应的  $\text{pK}_a$  值分别为 Zr-OH<sub>2</sub>(6.79)和 Zr-OH(8.30)，质

子作为缺陷位置的补偿物质。同样,对于八配位的 NU-1000 和六配位的 MOF-808 也有相似的结果。基于该研究成果, Yaghi 课题组推测 Zr-MOFs 也可以在酸催化反应中有活性, 并且研究缺陷数目和它们对促进环氧化物开环反应的活性之间是否有关[24]。事实上, 他们发现催化活性是缺陷数量的直接函数, MOF-808 是性能最好的材料, 符合更多有缺陷化合物的状态。

## 5. 总结与展望

利用一些小分子物质, 如: HCl, DFA, TFA 等可以在合成过程中诱导 MOFs 材料形成缺陷位。含有缺陷位的材料在 BET 比表面积和孔体积上均优于完美晶体。含有缺陷位的材料可以使得材料具有一些完美晶体所不具备的性质, 拓展了合成过程中 MOFs 材料性质的修饰途径, 使得带有缺陷位的 MOFs 材料可以在气体吸附分离, 催化等领域具有不一样的性质。在特定物质的选择吸附和调节催化活性上, 含有缺陷位的 MOFs 材料具有更好的实际应用前景和价值。

## 基金项目

浙江省自然科学基金(LY18B030006), 国家自然科学基金(21303166)。

## 参考文献

- [1] Yaghi, O.M. and Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 10401-10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- [2] Yaghi, O.M., Li, G. and Li, H. (1995) Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework. *Nature*, **378**, 703-706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- [3] Kim, J.Y., Zhang, L., Balderas-Xicohténcatl, R., Park, J., Hirscher, M., Moon, H.R. and Oh, H. (2017) Selective Hydrogen Isotope Separation via Breathing Transition in MIL-53(Al). *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 17743-17746. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10323>
- [4] Zhang, W., Kauer, M., Halbherr, O., Epp, K., Guo, P., Gonzalez, M.I., Xiao, D.J., Wiktor, C., Liabrésí Xamena, F.X., Wöll, C., Wang, Y., Muhler, M. and Fischer, R.A. (2016) Ruthenium Metal-Organic Frameworks with Different Defect Types: Influence on Porosity, Sorption, and Catalytic Properties. *Chemistry—A European Journal*, **22**, 14297-14307. <https://doi.org/10.1002/chem.201602641>
- [5] Li, J.R., Sculley, J. and Zhou, H.C. (2012) Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, **112**, 869-932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
- [6] Zhu, S.R., Liu, P.F., Wu, M.K., Zhao, W.N., Li, G.C., Tao, K., Yi, F.Y. and Han, L. (2016) Enhanced Photocatalytic Performance of BiOBr/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) Composite for Dye Degradation under Visible Light. *Dalton Transactions*, **45**, 17521-17529. <https://doi.org/10.1039/C6DT02912D>
- [7] Vallet-Red, M., Balas, F. and Arcos, D. (2007) Mesoporous Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7548-7558. <https://doi.org/10.1002/anie.200604488>
- [8] Lee, J., Farha, O.K., Roberts, J., Schiedt, K.A., Nguyen, S.T. and Hupp, J.T. (2009) Metal-Organic Framework Materials as Catalysts. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1450-1459. <https://doi.org/10.1039/b807080f>
- [9] Shearer, G.C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U. and Lillerud, K.P. (2016) Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, **28**, 3749-3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>
- [10] Liang, W., Chevreau, H., Ragon, F., Southon, P.D., Peterson, V.K. and D'Alessandro, D.M. (2014) Tuning Pore Size in a Zirconium-Tricarboxylate Metal-Organic Framework. *CrystEngComm*, **16**, 6530-6533. <https://doi.org/10.1039/C4CE01031K>
- [11] Wu, H., Chua, Y.S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T. and Zhou, W. (2013) Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 10525-10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>
- [12] Zhang, F., Zheng, S., Xiao, Q., Zhong, Y., Zhu, W., Lin, A. and El-Shall, M.S. (2016) Synergetic Catalysis of Palladium Nanoparticles Encaged within Amine-functionalized UiO-66 in Hydrodeoxygenation of Vanillin in Water. *Green Chemistry*, **18**, 2900-2908. <https://doi.org/10.1039/C5GC02615F>
- [13] Liang, W., Coghlan, C.J., Ragon, F., Rubio-Martinez, M., D'Alessandro, D.M. and Babarao, R. (2016) Defect Engi-

- neering of UiO-66 for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Uptake—A Combined Experimental and Simulation Study. *Dalton Transactions*, **45**, 4496-4500. <https://doi.org/10.1039/C6DT00189K>
- [14] Shearer, G.C., Chavan, S., Ethieaj, J., Vitillo, J.G., Svelle, S., Olsbye, U., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K.P. (2014) Tuned to Perfection: Ironing out the Defects in Metal-Organic Framework UiO-66. *Chemistry of Materials*, **26**, 4068-4071. <https://doi.org/10.1021/cm501859p>
- [15] Cliffe, M.J., Wan, W., Zou, X., Chater, P.A., Kleppe, A.K., Tucker, M.G., Wilhelm, H., Funnell, N.P., Coudert, F. and Goodwin, A.L. (2014) Correlated Defect Nanoregions in a Metal-Organic Framework. *Nature Communications*, **5**, 4176-4183. <https://doi.org/10.1038/ncomms5176>
- [16] Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Hamon, L., De Weireld, G., Chang, J., Hong, D., Hwang, Y.K., Jung, S.H. and Férey, G. (2008) High Uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*, **24**, 7245-7250. <https://doi.org/10.1021/la800227x>
- [17] Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M.H., Jakobsen, S., Lillerud, K.P. and Lamberti, C. (2011) Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials*, **23**, 1700-1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>
- [18] Vermoortele, F., Ameloot, R., Vimont, A., Serre, C. and De Vos, D. (2011) An Amino-Modified Zr-Terephthalate Metal-Organic Framework as an Acid-Base Catalyst for Cross-Aldol Condensation. *Chemical Communications*, **47**, 1521-1523. <https://doi.org/10.1039/C0CC03038D>
- [19] Vermoortele, F., Vandichel, M., Van-De-Voorde, B., Ameloot, R., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. and De Vos, D.E. (2012) Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 4887-4890. <https://doi.org/10.1002/anie.201108565>
- [20] Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C. and De Vos, D.E. (2013) Synthesis Modulation as a Tool to Increase the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks: The Onique Case of UiO-66(Zr). *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 11465-11468. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>
- [21] Vandichel, M., Hajek, J., Vermoortele, F., Waroquier, M., De Vos, D.E. and Van Speybroeck, V. (2015) Active Site Engineering in UiO-66 Type Metal-Organic Frameworks by Intentional Creation of Defects: A Theoretical Rationalization. *CrystEngComm*, **17**, 395-406. <https://doi.org/10.1039/C4CE01672F>
- [22] Zand, Y., Shi, J., Zhang, F., Zhong, Y. and Zhu, W. (2013) Sulfonic Acid-Functionalized MIL-101 as a Highly Recyclable Catalyst for Esterification. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 2044-2049. <https://doi.org/10.1039/c3cy00044c>
- [23] Klet, R.C., Liu, Y., Wang, T.C., Hupp, J.T. and Farha, O.K. (2016) Evaluation of Brønsted Acidity and Proton Topology in Zr- and Hf-Based Metal-Organic Frameworks Using Potentiometric Acid-Base Titration. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 1479-1485. <https://doi.org/10.1039/C5TA07687K>
- [24] Liu, Y., Klet, R.C., Hupp, J.T. and Farha, O.K. (2016) Probing the Correlations between the Defects in Metal-Organic Frameworks and Their Catalytic Activity by an Epoxide Ring-Opening Reaction. *Chemical Communications*, **52**, 7806-7809. <https://doi.org/10.1039/C6CC03727E>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)