

过渡金属有机笼的光电性能研究进展

马骏¹, 廖翔², 徐雪梅¹, 刘曦², 凡洋³, 张翔⁴, 张佳佳^{*2}

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430205; 2. 武汉东湖学院 护理与健康管理学院,

湖北 武汉 430212; 3. 四川长江职业学院 智慧健康与管理学院, 四川 成都 610106;

4. 成都大学 药学院 四川抗菌素工业研究所 四川省抗感染药物创制工程研究中心, 四川 成都 610052)

摘要:金属有机笼(MOCs)是一类通过金属离子与有机配体间的配位作用而形成的高度有序结构。作为离散的三维笼状结构,MOCs 具有独特的几何构型、界限明确的空腔结构和多样的配位方式,其设计自由度高,具备量身定制的特点。因此,能够根据研究需求引入光敏配体和特定的金属节点,比如通过引入具有 π -共轭结构,优化配体结构的电子分布,从而改善金属离子与配体间的电子转移能力,以增强自身的光电性质,使得其在光电转换、光致发光、催化和生物成像等方面具有显著应用潜力,因此受到了十分广泛的关注。综述了近年来一系列过渡金属有机笼光电功能修饰的应用性研究,重点分析第Ⅷ、ⅠB 和ⅡB 副族中的几种过渡金属(如 Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)以及 Pd(Ⅱ))在 MOCs 结构构筑与光电性能设计方面的应用。通过比较金属相同而配体不同的 MOCs 结构对其光电性能的影响,阐述了其光电性能的构筑策略和关键要素,以便于相关领域研究工作者能够准确快速地了解 MOCs 在光电材料方面的研究进展,并对过渡金属有机笼光电性能的后续研究进行了展望。

关键词:金属有机笼;过渡金属;光电转换;光催化;光电性能

中图分类号: O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)05-0137-10

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0013

Advances in the Photoelectric Properties of Transition Metal-Organic Cages MA Jun¹, LIAO Xiang², XU Xue-mei¹, LIU Xi², Fan Yang³, ZHANG Xiang⁴, ZHANG Jia-jia^{*2} (1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. School of Nursing and Health Management, Wuhan Donghu University, Wuhan 430212, China; 3. School of Smart Health and Management, Sichuan Changjiang Vocational College, Chengdu 610106, China; 4. Anti-infective Agent Creation Engineering Research Centre of Sichuan Province, Sichuan Industrial Institute of Antibiotics, School of Pharmacy, Chengdu University, Chengdu 610052, China)

Abstract: Metal-organic cages (MOCs) are a class of highly ordered structures formed through coordination between metal ions and organic ligands. As discrete three-dimensional cage structures with unique geometrical configuration, well-defined cavity structure and various coordination modes, MOCs have high degree of freedom in design and tailor-made features. Therefore, the ability to introduce photosensitive ligands and specific metal nodes according to the research needs, for example, through the introduction of having a π -conjugated structure to optimize the electron distribution of the ligand structure, thus improving the electron transfer ability between the metal ion and the ligand to enhance its own photoelectric properties, making it a significant potential for applications in photovoltaic conversion, photoluminescence, catalysis, and bio-imaging, and thus has received very extensive attention. A series of applied studies on the photoelectric functional modification of transition metal-organic cages in recent years were reviewed, focusing on the application of several transition metals (e.g., Fe(Ⅱ), Co(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Ru(Ⅲ), Rh(Ⅲ), and Pd(Ⅱ)) in the structural construction and photoelectric performance design of MOCs of subgroups Ⅷ, ⅠB, and ⅡB. By comparing the effects of MOCs structures with the same metal but different ligands on their photoelectric properties, the construction strategies and key elements of their photoelectric properties were elaborated, so as to facilitate the research workers in the related fields to accurately and quickly understand the research progress of MOCs in photoelectric

收稿日期: 2025-01-17; 修回日期: 2025-02-17

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究计划项目(B2023305); 武汉东湖学院青年基金项目(2024dhzk012); 湖北省高校优秀中青年科技创新团队项目(T2023040); 四川省抗感染药物创制工程研究中心开放课题基金项目(KGR202405)。

作者简介: 马骏(2004-), 男, 山东临沂人, 本科生, 主要研究方向为金属有机笼的设计合成与性质研究。

共同第一作者: 廖翔(1990-), 男, 湖北襄阳人, 硕士, 助教, 主要研究方向为有机合成。

通讯作者: 张佳佳, E-mail: jiajia_zhang2021@163.com。

materials, and the subsequent research on the photoelectric properties of transition metal-organic cages was also envisioned.

Key words: metal-organic cages; transition metals; photovoltaic conversion; photocatalysis; photoelectric properties

金属有机笼(Metal-Organic Cages, MOCs)是一类由过渡金属离子或金属簇与有机配体进行配位组装而形成的三维笼状结构,具有结构多样性和功能可调控等特点,因此在分子传感、催化、生物成像及能源存储等领域展现出优异的应用前景^[1,2]。MOCs 结构可通过引入特定的功能基团、元素或金属节点进行调整,实现对其表面结构与内部空腔环境的精准功能化修饰,在改善 MOCs 稳定性的同时,赋予其许多新颖、独特的物理化学性能,如特定的识别与吸附、催化活性和光学性质等^[3]。

近年来,由于信息技术、能源转化及催化等领域对高性能光电材料的需求日益增加,科研工作者们对 MOCs 光电性能的研究越来越重视。过渡金属材料因其 *d* 轨道电子分布可以产生丰富的光电行为,如光致发光、光催化、电化学发光等,是研究光电功能材料的重要组成部分。传统的金属有机框架材料在结构稳定性和孔隙性方面具有明显优势,但在单分子层面难以实现光电性能的精准调控。相比传统的有机分子和金属氧化物材料, MOCs 作为一种离散的多空笼状结构,其具有更加精确的结构调控手段和高设计自由度,能够根据研究需求引入光敏配体和特定的金属节点,以优化自身的光电性质^[4,5]。例如,通过引入具有 π -共轭结构的配体,调节材料的电子结构,进一步调控金属离子与配体间的电子转移能力,从而实现从光吸收、光致发光到电致发光等光电性质的广泛应用^[6,7]。这些特性使得 MOCs 成为未来光电材料研发的重要候选材料。

目前,尽管 MOCs 的光电性质研究取得了长足的进展^[8],但仍存在一些具有争议性的问题,如何优化过渡金属与配体之间的电子耦合,以提高材料的光电转换效率;如何在结构稳定性和功能性之间取得平衡;如何提升其在复杂环境下的应用表现。这些争论点激励研究人员在分子设计、结构优化和应用领域持续进行探索和深入研究。论文以过渡金属为模块,系统地探讨不同的过渡金属与功能化有机配体在 MOCs 结构和光电功能设计中的具体应用,并结合应用实例进行阐述,以便于更好地理解 MOCs 光电性能的构筑策略和关键要素,期望能够为过渡金属有机笼在光

电研究领域的进一步发展提供新的思路。

1 过渡金属在 MOCs 结构构筑中的作用

MOCs 的结构和性质在很大程度上取决于金属节点和有机配体的结构。其中,金属阳离子作为连接有机配体的锚点,其种类、氧化态和配位环境等因素的变化,会导致 MOCs 表现出不同的化学和物理性质,并直接影响其结构稳定性、功能性和应用性质^[8-10]。因此,选择合适的金属阳离子对于构筑功能独特的金属有机笼至关重要。过渡金属是 MOCs 的主要连接锚点,通常具有多种氧化态和丰富的配位化学特性,对笼状结构的几何多样性和结构稳定性具有关键作用,同时也使其展现出独特的物理化学性质,如催化活性^[9,11]、磁性^[12]、光学性能^[13]和孔隙率^[14,15],所以在配位化学和超分子化学中具有十分重要的地位。

一般来说,过渡金属的最外层电子排布具有经典的 *d* 轨道特征(尤其是第Ⅷ、ⅠB 和ⅡB 副族中的过渡金属,如 Fe、Ru 以及 Rh 等),这种电子结构有助于实现电子在不同轨道间的跃迁,可以显著提升 MOCs 的光电响应性能。例如,Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)的 *d* 轨道特征使其在紫外-可见光区内表现出较强的光吸收能力,能够改善 MOCs 的光学性能^[16,17]。此外,通过改变过渡金属的配位环境(如配位位点的种类和数、空间构型),可以调控金属阳离子与配体之间的电子相互作用,改善 MOCs 的电荷转移效率,以增强整体结构的光电特性,进而优化 MOCs 材料的性能^[10]。以下将重点分析第Ⅷ、ⅠB 和ⅡB 副族中的几种过渡金属(如 Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)以及 Pd(Ⅱ))在 MOCs 结构构筑与光电性能设计方面的具体应用。

2 不同过渡金属 MOCs 光电性质的应用

2.1 铁基 MOCs

金属铁离子具有多种氧化态和显著的磁性,能与有机配体(如羧酸、吡啶等)配位,形成稳定的 MOCs 三维多孔结构。铁离子在这些结构中能够起到增强结构稳定性、提供催化活性中心以及调节孔径和功能化,有助于提高光吸收和电荷分离效率,在光电传感、光电转换和光催化等领域中

展现出优异性能。

基于 $\text{Fe}(\text{II})$ 的 MOCs 作为光电传感器,可以检测环境中的有害物质,如污染物、毒素和病原体,从而保障公共健康和食品安全。Liu 等^[18]设计了一种可以快速检测氨的手性超分子 Fe_4L_4 型 MOC(图 1),其具有较高的热稳定性,能够在室温环境中于 10 s 内检测到 $\text{NH}_{3(\text{g})}$,也被用于 4 °C 下新鲜培根片的食物安全性监测。在检测过程中,MOC 颜色会发生从浅棕色到紫色的剧烈变化,并且历经 5 次连续的循环测试,其检测传感性能仍然能够保持良好的重复性。在循环再生的过程中, $\text{Fe}(\text{II})$ 离子的结构和自旋状态均得到了保持,说明此传感器具有优异的可逆性。研究表明,MOC 的传感机制与 $\text{NH}_{3(\text{g})}$ 分子识别后 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子的高低自旋跃迁相关。因此,MOC 在 NH_3 气体传感监测方面具有很大的潜力。

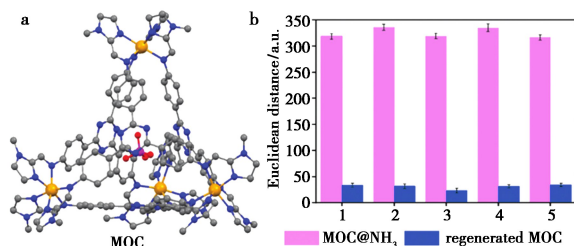


图 1 MOC 的晶体结构(a)及其氨气传感检测循环性测试(b)^[18]

Fig.1 Crystal structure (a) of MOC and its cyclicity test for ammonia sensing detection (b)^[18]

MOCs 的主客体识别作用不仅可用于分子的选择性识别,还能够将一些具有特定功能的化合物封装在 MOCs 空腔内,赋予主体更多的功能应用。Reek 等^[19]通过将吡啶膦酰基 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶模拟物封装至超分子锌卟啉基金属有机笼 $\text{Fe}_4(\text{Zn-L})_6$ 空腔内(图 2),实现了以可见光为主要能源的催化析氢反应。设计出了在均质介质中

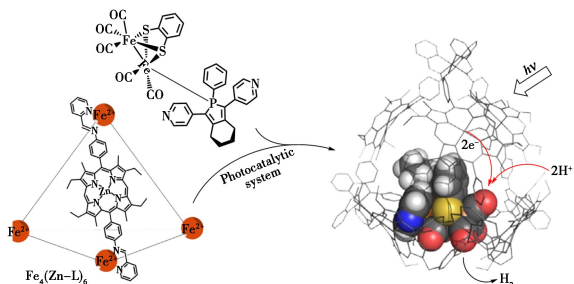


图 2 $\text{Fe}_4(\text{Zn-L})_6$ 光催化析氢系统^[19]

Fig.2 Photocatalytic hydrogen precipitation system of $\text{Fe}_4(\text{Zn-L})_6$ ^[19]

光催化质子还原的仿生和全贱金属光催化系统。借助探测红外光谱证实了电子从被激发的 $\text{Fe}_4(\text{Zn-L})_6$ 结构转移到其空腔内的催化剂,并观察到其卟啉结构与内部催化剂之间的光诱导电子转移速度很快(0.5 ps),而电荷重组也很快(37 ps)。TRIR 测量证实了催化剂的单还原,尽管产率只有 1%,但也是利用 $\text{Zn}(\text{II})$ 卟啉基光敏剂进行光催化析氢的少数成功例子之一。

除了封装特定的客体分子外,还可采用具备特殊性质的有机配体来组装 MOCs,从而赋予其更多的功能性。Liu 等^[20]以四苯乙烯基发光体、 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐和 3 种醛为组装模块,构筑出 3 种八核金属有机笼 $[\text{FeI}]-[\text{Fe3}]$ 。通过控制配体场强度和客体封装,实现了对 MOCs 结构自旋交叉(SCO)特性的微调。而理论计算则揭示了荧光团和 SCO 活性中心之间的能量转移机制,表明 $d-d$ 跃迁在 SCO 行为和荧光发射相互作用中起到了重要贡献,这为 MOCs 发光材料的开发与应用提供了新的前景。

2.2 钴基 MOCs

$\text{Co}(\text{II})$ 离子具有 d^7 电子构型,能够参与多种化学反应,尤其是在氧化还原反应中表现出较高的活性,常见配体类型为含氮配体(如吡啶、酰胺)或含氧配体(如羧酸、酚)。钴离子具有多变的配位几何(如四配位的四面体、六配位的八面体等)和可调控的氧化态,其丰富的 d 轨道电子能够参与电子转移反应,是构筑具有复杂结构和多功能性的 MOCs 的理想选择,在磁性、催化和光电材料等领域表现出良好的性能。

Ghanbari 等^[21]采用含二苯二氮杂-冠大环的吡啶配体与 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物制备出了一种荧光 MOCs,借助氢键和阴离子- π 等相互作用,能够通过灵敏的荧光猝灭来检测硝基芳烃化合物。尤其是对对硝基苯胺(PNA),其检测限为 4.24 mg/L,因此可作为高灵敏度和选择性的荧光化学传感器。Yang 等^[22]设计了一种以仲氨基为客体作用位点的光活性 MOCs 结构(Co-TAP),利用主客体间活性位点的精确匹配,通过荧光响应,实现了对 4 种大小和构型相似的 RNA 核苷的选择性识别,通过荧光响应表现出对尿苷的选择性识别。此外, Co-TAP 与有机染料客体分子的强力结合,能够促进 MOCs 结构中的氧化还原催化位点与激发的客体之间进行光诱导电子转移,有利于光驱动的析氢反应。

在利用水制备氧气方面,钴基 MOCs 也表现出了良好的光催化反应效果。Chen 等^[23]以钴基金属有机笼(MOC-1)为框架(图 3),其结构中含有双(μ -氧代)桥联二钴和 Co-O 两种水氧化催化活性位点,通过添加第二金属结构 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (光敏剂)和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (牺牲剂),实现了由可见光驱动的高效水氧化催化制氧。研究表明,光诱导水氧化反应是通过电子从激发态 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ 转移到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,之后 MOC-1 中的钴活性中心进一步向氧化态 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 提供电子,以驱动水的氧化。这项研究表明 MOCs 在光诱导水氧化催化领域具有很高的潜在研究和应用价值。

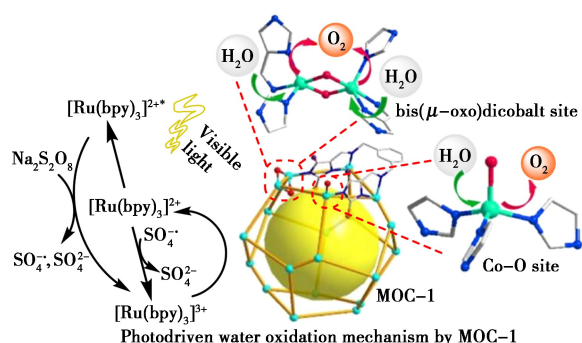


图 3 MOC-1 与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的光驱动水氧化机制^[23]

Fig.3 Photodriven water oxidation mechanism by MOC-1 with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[23]

钴离子能够增强材料的光吸收和发光性能,提高光电转换效率,可通过与不同的配体构成不同类型的 MOCs 结构,以满足不同的光催化应用需求。Lu 等^[24]采用 $\text{Co}(\text{II})$ 与咪唑类配体构成了具有双功能光催化作用的金属有机笼 $\text{Co}_{14}(\text{L-CH}_3)_{24}$,可用于纯水制备过氧化氢的光催化合成。在笼型光催化剂 $\text{Co}_{14}(\text{L-CH}_3)_{24}$ 结构中(图 4), $\text{Co}(\text{II})$ 活性中心用于 O_2 的还原反应(ORR);配体中的咪唑结构用于 H_2O 的氧化反应(WOR),二者直接相连,缩短了光生电子和空穴的输送路径,进而提高了电荷的输送效率和光催化剂的活性。在 O_2 或空气气氛下,通过 $\text{Co}(\text{II})$ -咪唑活性中心的协同作用, $\text{Co}_{14}(\text{L-CH}_3)_{24}$ 光催化剂制备 H_2O_2 的速率分别为 146.60 和 120.04 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。同年,Lu 等^[25]还合成了一系列相同构型的 MOCs 催化剂($\text{Co}_x\text{Zn}_{8-x}\text{L}_6$, $x = 0, 3, 4, 5$ 和 8),其中 $\text{Co}_5\text{Zn}_3\text{L}_6$ 的光催化活性最高,制 H_2 速率为 8.81 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。在光催化析氢和炔的半加氢串联反应中, $\text{Co}_5\text{Zn}_3\text{L}_6$ 可以在温和的反应条件下高效

地将炔烃还原为 Z-烯烃(>98% 的高转化率和 >99% 的高选择性),成功实现了以低成本、安全、绿色的水为质子源,高选择性地合成 Z-烯烃,并且在多次循环使用后,仍保持原有的催化活性。

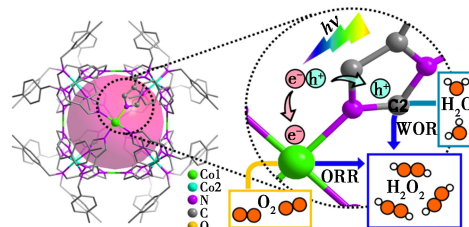


图 4 $\text{Co}_{14}(\text{L-CH}_3)_{24}$ 光催化合成 H_2O_2 的反应机理^[24]

Fig.4 Reaction mechanism of $\text{Co}_{14}(\text{L-CH}_3)_{24}$ photocatalytic synthesis of H_2O_2 ^[24]

2.3 铜基 MOCs

$\text{Cu}(\text{II})$ 离子具有 d^9 电子构型,配位数一般为 4~6,通常形成正方形平面、四面体和八面体结构,能够与含氮或含氧等配体(如吡啶、咪唑、羧酸)形成稳定的配位化合物。 $\text{Cu}(\text{II})$ 独特的配位几何结构有助于形成不同的笼状结构,如四面体、八面体和十二面体。铜离子的 d 轨道电子结构使其在紫外-可见光区域表现出较强的吸收能力,能够优化 MOCs 的光电特性,提高其光致发光和光电响应性能,在传感识别^[26]、催化^[27,28]、磁性^[29]以及铁电^[30]与光敏材料等领域中均具有十分广泛的应用。Zhu 等^[31]制备出了 3 种菱形的十二面体 Ni-Cu 异金属 MOCs($\text{Ni}_8\text{Cu}_6\text{L}_{24}$),其在可见光和 H_2O_2 的存在下,可以产生羟基自由基($\text{OH}\cdot$),并快速地将有机污染物(如罗丹明 B、亚甲基蓝和甲基橙)降解为 CO_2 和 H_2O 。此外,作为一种高活性的光 Fenton 催化剂, $\text{Ni}_8\text{Cu}_6\text{L}_{24}$ 具有高催化活性和可重复使用性,为持久性有机污染物的降解提供了新的途径。

除了作为光催化剂外, MOCs 还可用于电化学催化反应。Gerke 等^[32]以咪唑酸铜笼 M_6L_8 ($\text{BIF-29}(\text{Cu})$)作为催化剂,实现了利用二氧化碳(CO_2RR)电还原反应与氮氧化物(NO_3RR)还原反应生产尿素的可行性策略。该方法采用电化学还原不同的含碳和含氮小分子,因受笼结构空间的限制,二者在 BIF 结构中的单个铜活性位点上被部分还原后,耦合成一种以 $^*\text{CONH}_2$ 为基础的物种。该催化反应可以高选择性(高达 68.5%)和高活性(活性为 424 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)地生成尿素,是迄今为止这种多步 C-N 偶联选择性最高的系统之

一。Zhang 等^[33]采用具有电活性结构(9-苯基咪唑基团)的双齿配体,与 Cu(II) 构成了类似于灯笼的 M_4L_4 型 MOCs 结构(图 5)。该笼状结构可借助多步循环伏安法(CV)控制外围咪唑基团的二聚化,并且能够在不同材质的表面(如 ITO 玻璃、镍泡沫、金修饰的硅片等)按需原位形成均匀且厚度可调的多孔薄膜涂层。该薄膜是由刚性的笼子通过刚性芳香键连接而成的,不仅能够有效地支撑了薄膜的孔径,而且还可防止笼状结构空腔的堵塞,同时赋予其具备电荷传输的能力。例如,ITO 玻璃上的薄层电阻低至约 83 Ω ,在镍泡沫上的电阻低至约 40 Ω 。在析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的电催化性能测试中,该薄膜材料明显优于笼单体和 Nafion 粘合剂的共混物。该案例说明共轭芳族网络结构能够有效地改善电荷转移动力学,并为开发 MOCs 在电催化领域的应用提供了一种新的思路。

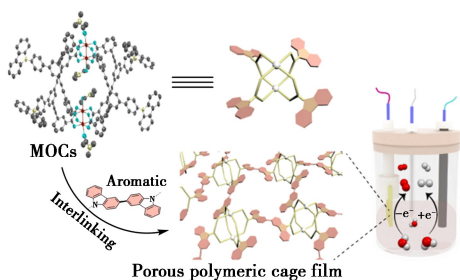


图 5 多孔聚合笼薄膜的制备与电化学催化示意图^[33]

Fig.5 Schematic diagram of the preparation and electrochemical catalysis of porous polymerized cage films^[33]

铜离子本身作为发光中心,当其被激发时,会发出特定波长的光(即光致发光),促使 MOCs 产生强烈的发光效果。

Jin 等^[34]以金属簇 $Cu_4(PPh_3)_4(\mu_3-\eta^1-C\equiv C-R)_3$ 为发光活性中心,制备出一种可光致发光的 MOCs 结构。该金属簇具有 C_3 对称的三条支臂,这些支臂通过修饰可定向配位的 $-COOH$ 和 15-冠-5-醚末端官能基团,能够分别与 Zn^{2+} 和 K^+ 组装,并形成两种不同构型的笼状结构,立方笼和八面体笼(图 6)。其中含 K^+ 八面体笼的固态发射光谱上显示出双发射峰,HE 500 nm 和 LE 634 nm,并对氧气压力的变化产生响应。当氧气压力增强时,其发射颜色会从黄白色转变为橙色。这类刺激响应型光致发光的 MOCs 结构为笼状材料的性能开发与应用提供了新的设计和合成策略,同时也为传感应用提供了发光金属簇笼

的原型。

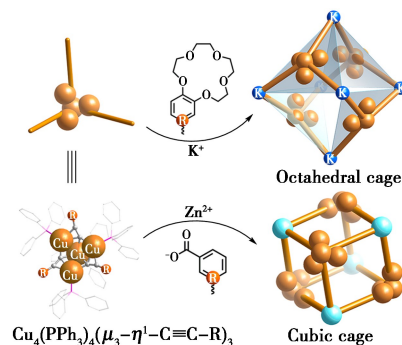


图 6 立方体笼和八面体笼自组装示意图^[34]

Fig.6 Schematic diagram of self-assembly of cubic and octahedral cages^[34]

2.4 锌基 MOCs

$Zn(II)$ 离子具有 d^{10} 电子构型,通常形成无自旋的配位化合物,并且具有较高的配位数,如四配位的四面体和六配位的八面体结构。锌离子的低毒性、化学稳定性和非磁性使其 MOCs 在生物医学和材料科学中具有广泛的应用。通过配体结构的功能化修饰,锌基 MOCs 可被赋予不同的应用性质,比如光传感响应^[35]、光致发光^[17]、导电^[36]和光催化^[37]性质等。Li 等^[38]将 TQPP 生色团引入至三联吡啶配体 L(tpy)中,与 $Zn(II)$ 组装成了具有发光特性的金属有机笼 $Zn_{12}L_6$ 。与配体 tpy 相比,该 MOCs 具有更加优异的发光效率,并被成功地制成了发光二极管(LED),可发射出纯白光(CIE 坐标:0.334 1,0.330 0)。Luo 等^[39]通过正交亚组分的自组装,在锌基咪唑立方体笼的金属顶点上(图 7),以交替排列的方式引入了各种平面有机荧光团(如苯基、萘基、蒽基)和发光促进剂(如 Cl、Br、I),实现了对其发光特性的调节。研究表明,超分子相互作用,比如微弱的 $C-H\cdots X$ 相互作用,在激活高效辐射途径方面发挥了重要作用,可通过金属配位降低非辐射衰减

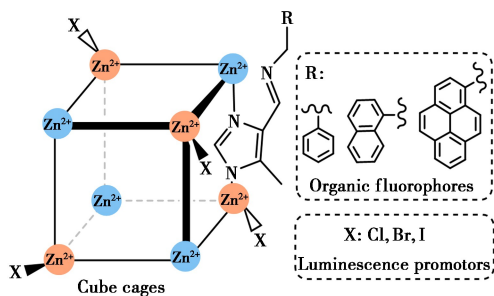


图 7 锌基咪唑立方体笼及其亚组分^[39]

Fig.7 Zinc-based imidazolium cubic cages and their subcomponents^[39]

率,从而显著提高整体结构的发射量子产率。这项工作为克服固态平面荧光团的淬灭效应提供了途径,也为改善发光笼基材料的发射效率提供了一种有效的策略。

MOCs 的光电性质不仅受配体性质的影响,还会因其与客体分子(如有机分子、气体分子、生物分子、阴离子或阳离子等)之间的主客体作用,影响自身的结构或者电子状态,从而产生更加丰富且有趣的应用性能。Xu 等^[36]使用三(吡啶基亚甲基)苯基苯胺(TPBA)与 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 构筑了一种 M_4L_4 型金属有机笼 MOC-19,其能够通过碘吸附和释放来调控 MOC-19 的导电性。Li 等^[40]使用以四苯乙烯为骨架的配体与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子构成了一种发射性 MOCs 结构 Zn-1,其能够封装带负电荷的受体染料尹红 Y(EY)或者磺基罗丹明 101(SR101)。Zn-1 可作为能量供体,因其空腔内部的客体分子 EY 或者 SR101(二者均可作为能量受体)产生近的空间距离,使得其主客体复合物表现出高效的能量转移效率(FRET)。研究表明,通过调整 Zn-1 和 SR101 的物质的量比例,可以发射出明亮的白光发射(CIE 坐标: 0.32, 0.33)。而 Zn-1EY 的 FRET 效率高达 82.4%,可以用作 α -溴苯乙酮脱卤的光催化剂。这项研究通过主客体作用促使能量供体和受体之间的紧密接近,实现了提高 FRET 效率,使其成为模拟自然采光系统的多功能平台。

Yadav 等^[17]使用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $[\text{PS}(\text{NH}_3\text{Py})_3]$ (TPTA) 构成一种八面体笼 Zn_6L_8 (图 8),并通过对面体笼结构分子成分的微调,赋予了其铁电特性。 $[\text{Zn}_6\text{L}_8]^{12+}$ 和 NO_3^- 的复合物表现出温度依赖性的介电常数,并在 20 °C 时出现异常的介电峰

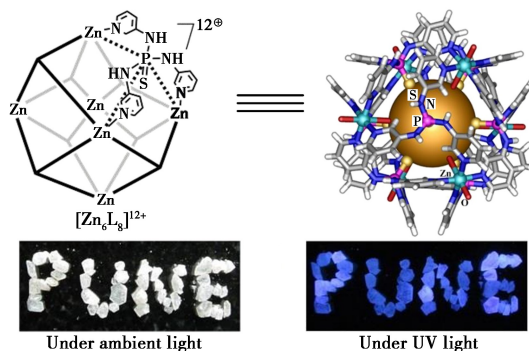


图 8 八面体笼 $[\text{Zn}_6\text{L}_8]^{12+}$ 的结构及其光致发光性质^[17]

Fig.8 Structure of the octahedral cage $[\text{Zn}_6\text{L}_8]^{12+}$ and its photoluminescent properties^[17]

值,此时铁电残余极化值为 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。此外,由于配体内(π - π^*)的电子跃迁,固体状态的八面体笼能在紫外光下发出明亮的蓝色荧光,其荧光发射的寿命为 6.9 ns。这种双重特性(荧光和铁电性)为 MOCs 材料提供了独特的电光和能量收集应用。

此外,锌基 MOCs 在光电催化方面也有着重要的地位。Bai 等^[37]设计了一种二氢蒽包蒽吡啶基金属有机立方体笼 S1-Zn(图 9),能够在可见光照射下对水污染物布洛芬(ibu)进行有效的降解。S1-Zn 对污染物 IBU 的降解率高达 95%,并产生 $66.2 \mu\text{mol}/\text{L}$ 的 H_2O_2 。捕获实验表明, H_2O_2 的产生源自于光生电子还原氧气的光催化反应。在光照条件下,S1-Zn 能够产生光生空穴,将水分子氧化成 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{OH}$ 会对布洛芬(ibu)进行侵蚀降解,最终转化为 CO_2 和 H_2O 。与此同时,相应的光生电子还原水中溶解的 O_2 ,从而产生了 H_2O_2 。这种类型的 MOCs 具有稳定的非贵金属结构和巨大的空腔结构,可以增加光吸收,并提供额外的反应位点,以实现电荷分离,因此具有十分出色的催化性能。这项研究不仅为光催化材料的开发提供了新的概念,还为 MOCs 在环境持久性有机污染物降解领域的应用开辟了机会。

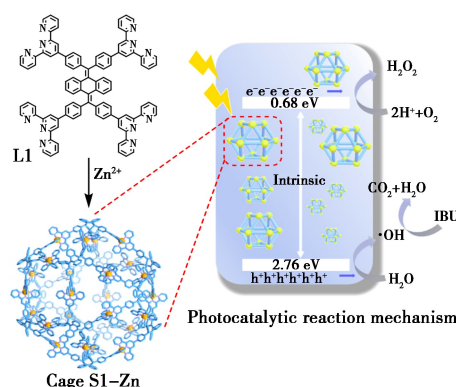


图 9 S1-Zn 的自组装结构及其光催化制备 H_2O_2 的反应机理图^[37]

Fig.9 Self-assembled structure of S1-Zn and its reaction mechanism schematic for photocatalytic preparation of H_2O_2 ^[37]

2.5 钌基 MOCs

金属钌离子以其多样的配位几何结构和高催化活性著称,常见的几何结构包括八面体和四面体,可以在不同氧化态之间转换,如 $\text{Ru}(\text{II})$ 、 $\text{Ru}(\text{III})$ 和 $\text{Ru}(\text{IV})$ 。Ru 基 MOCs 在结构上表现出高度的灵活性,可以通过调控其配位环境,实现

对其物理化学性质的精细调节^[41,42],其在有机合成和电催化领域具有重要价值。钉基 MOCs 在有机反应的均相催化中表现出极高的反应活性,尤其是钉离子本身具有吸收和发射光子以及光催化等性质,使其笼状结构具有较强的光电转化和光催化性能,在光电催化、绿色化学和新能源转换等方面具有很大的应用前景。Guo 等^[43]以同手性且具有光活性的金属有机笼 Δ/Λ -[Pd₆(RuL₃)₈]²⁸⁺ (Δ/Λ -MOC-16) 作为超分子反应容器(图 10),在可见光的照射下,实现了对萘烯(ACE)的不对称 [2+2] 光催化环加成反应。与游离的 RuL₃ 相比,反应底物 1-Br-萘烯(1-Br-ACE)在同手性 Δ -或者 Λ -MOC-16 结构的限制效应、偶联系统和激发态立体化学调控等多功能的协同作用下,能够选择性环加成为反式-HH-4b 或者反式-HH-4a 结构。上述对映异构体的生成为 MOCs 在水介质中进行对映选择性光催化开辟了一条新途径。

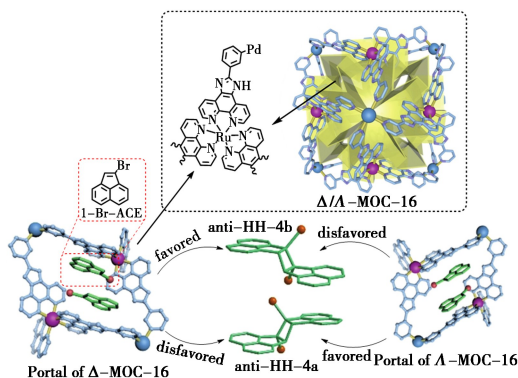


图 10 同手性 Δ/Λ -MOC-16 结构及其对 1-Br-ACE 的对映选择性光催化^[43]

Fig.10 Homochiral Δ/Λ -MOC-16 structure and its enantioselective photocatalysis of 1-Br-ACE^[43]

为了保持 MOCs 光催化剂的活性,还可通过与其他材料进行结合,形成异质化的复合材料,以增强 MOCs 对苛刻条件的承受能力。Luo 等^[44]将金属有机笼 [Pd₆(RuL₃)₈]²⁸⁺ (MOC-16) 嵌入至 ZIF-8 衍生基质后,诱导 ZIF-8 基质转化为碳酸盐 CZIF,从而制备出了一种在 H₂O 和 CO₂ 存在下仍保持活性的异质化 MOC-16@CZIF 光催化剂。作为一种光化学分子装置(PMD),MOC-16 结构中同时集成了 8 个 Ru²⁺ 光收集中心和 6 个 Pd²⁺ 催化中心,能够高效地产生 H₂。MOC-16 和 CZIF 基质通过结构上的同源性产生了协同效应,使得 MOC-16 结构中的三重激发态电子的量级达到至微秒量级。此外,由于碳酸盐 CZIF 基质的存在,

MOC-16@CZIF 具有一定的水润湿性,CZIF 基质中 CO₃²⁻ 的亲水性有助于其利用 H₂O 作为质子载体,促进质子传递到近端催化位点。这种异质化的光催化剂具有较强耐受苛刻反应条件的能力,其通过模仿自然界光系统催化的特性,实现了高效实用的光催化。

2.6 铑基 MOCs

d 电子构型使铑离子具有较高的还原性和氧化性,通常以 +1、+2 和 +3 等氧化态的形式存在,能够参与多种化学反应。以铑离子作为金属节点,不仅可以为 MOCs 提供独特的发光和光电转换等性质,还使其在光电和光催化等应用中表现出卓越的性能。此外,还可通过调节铑离子的配位环境和几何结构来改善 MOCs 的性能,比如通过与各种光电性质的配体结合,增强铑基 MOCs 的光吸收和发光性能,以用于光电转换、光催化和光敏感材料的开发。Calvo 等^[45]通过将八面体 Rh-MOC([Rh₂(COOH-bdc)₂)₁₂)集成至纳米光子传感器上(图 11),实现了对水中含氮有机污染物的即时检测。Rh-MOC 是由 12 个 Rh(II)-桨轮结构组成的,每个 Rh(II)-桨轮均具有 1 个暴露出的轴向位点,这些暴露的位点能够快速地与含氮污染物进行配位反应。随着 Rh(II) 配位环境的变化,Rh-MOC 的光学性质也随之变化,并将这种变化反馈到纳米光子传感器上。作为一种双模波导硅干涉仪,这种基于 Rh-MOC 特异性识别的传感器不需要对样品进行预处理,因此可以最大限度地减少时间和试剂的消耗。该传感器能在 15 min 内检测出水中的常见污染物:工业缓蚀剂 1,2,3-苯并三唑(BTA)和系统杀虫剂吡虫啉

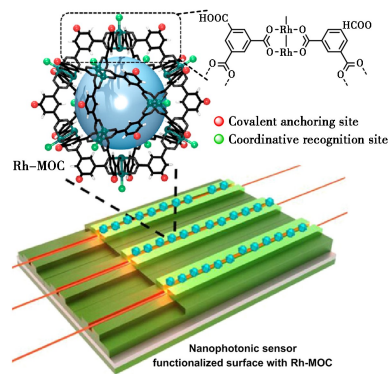


图 11 表面具有 Rh-MOC 功能化修饰的纳米光子传感器^[45]

Fig.11 Nanophotonic sensor with Rh-MOC functionalized modifications on the surface^[45]

(IMD), 其中 BTA 的检测限低至 $0.068 \mu\text{g/mL}$, IMD 的检测限低至 $0.107 \mu\text{g/mL}$ 。这种将 MOCs 识别性和光学传感器传感性能相结合的策略, 为设计快速即时、选择性和灵敏的原位环境监测传感设备开辟了新的道路。

2.7 钯基 MOCs

$\text{Pd}(\text{II})$ 离子常以其平面四边形的配位几何结构而著称, 能够与氮杂环卡宾、吡啶、咪唑等有机配体形成稳定的配合物^[46]。 $\text{Pd}(\text{II})$ 离子具有 d^8 的电子结构, 其高密度 d 轨道电子能够在金属离子和有机配体之间形成有效的电子桥, 有助于提高材料的导电性和电荷传输, 同时也使其能够参与多种化学反应。因此, 由 $\text{Pd}(\text{II})$ 离子构成的 MOCs 在电荷传输^[47]、光电转换^[48] 和光催化^[49,50] 等领域有着十分重要的应用前景。Lei 等^[48] 采用金属卟啉基配体与催化活性中心 $\text{Pd}(\text{II})$ 构筑出了一系列 Pd_6L_3 型金属有机笼 (MOC-Py-M, $M = \text{H}, \text{Cu}$ 和 Zn), 并将其与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 半导体进行异质化结合, 制备出了光敏化的 MOC-Py-M/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型材料。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不仅能防止 MOC 分解, 还能有效地通过 Z 型途径向 MOC 提供电子, 从而提高整体结构的催化制氢活性。

此外, 通过引入光收集配体或者改变钯离子的配位环境等方式, 可以调整 MOCs 的结构, 从而优化其光催化活性。Lv 等^[51] 使用光敏型 MOC-Q2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 半导体进行异质化, 设计出一种可见光驱动的制氢光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q2}$ 。MOC-Q2 以三苯胺配体 L-2 为笼状结构骨架 (图 12), 其本身具有光收集和光诱导 LMCT 转变特性, 能够用作可见光驱动的光化学分子装置 (PMD)。与 MOC-Q2 相比, 由于受到 Z 型异质结构的影响, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q2}$ 有效地提高了电荷分离和转移效率, 因此表现出更高的光催化活性。在可见光下, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q2}$ (0.7 wt%) 催化水分解 5 h 后, H_2 析出速率为 $6423 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 而 10 h 后的总转换数为 39 695。之后, Li 等^[52] 通过改变 $\text{Pd}(\text{II})$ 的配位环境, 以 $\text{Me}_4(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 作为金属配位中心 (图 12), 设计出由两个三苯胺光敏配体 L-2 和 3 个 $\text{Pd}(\text{II})$ 活性中心构成的三角形棱柱形金属有机笼 MOC-Q3。MOC-Q3 通过 $\pi-\pi$ 堆积作用与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 形成异质型复合催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q3}$ 。自由基捕获实验和理论计算表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q3}$ 界面的电荷转移遵循 Z 型途径。在可见光下, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MOC-Q3}$ (11 wt%) 在 5 h

内催化水分解的析氢速率为 $50.1 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 是近年来基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Z 型体系中的最高记录之一。这些研究为开发高效、持久的异质化 MOCs 光催化剂提供了一种具有前瞻性的思路。

除了上述提到的过渡金属离子外, 还有一些重要的金属离子, 如 $\text{Ni}(\text{II})$ ^[53]、 $\text{Ag}(\text{I})$ ^[54,55]、 $\text{Cd}(\text{II})$ ^[56]、 $\text{Ir}(\text{III})$ ^[57,58]、 $\text{Pt}(\text{II})$ ^[59] 以及 $\text{Au}(\text{I})$ ^[60] 等, 在 MOCs 的构筑中也表现出独特的光电转换和光催化等性质。合理选择和混合使用过渡金属离子, 可以设计和合成出性能卓越的 MOCs, 从而大幅提升其在光致发光、光电转换和光催化等领域的应用效果。这不仅有助于推动相关技术的发展与创新, 还为能源、环境和材料科学等多个领域的研究提供新的可能性和解决方案。

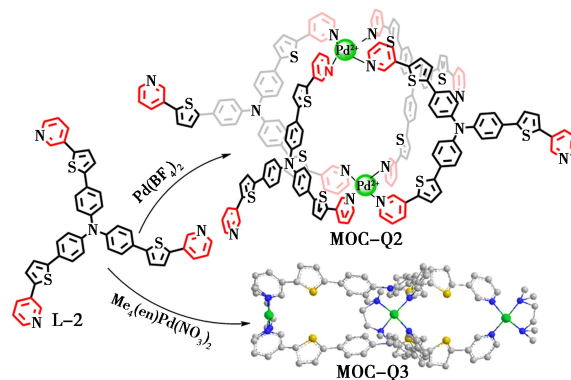


图 12 配体 L-2、MOC-Q2 与 MOC-Q3 的结构^[51,52]

Fig.12 Structures of ligand L-2, MOC-Q2 and MOC-Q3^[51,52]

3 结论与展望

过渡金属 MOCs 的光电性能主要应用于荧光传感、光致发光、光电转换以及光电催化等研究领域。通过调节有机配体性质、配位环境和几何结构等影响因素, 可以增强光吸收、电子传输能力和光催化活性, 实现了对 MOCs 整体应用性能的优化。此外, 通过纳米化处理和掺杂其他金属离子, 也可以进一步提升 MOCs 的性能, 扩展其在多功能复合材料和新能源领域的应用潜力。目前, 尽管 MOCs 在光电性能方面已展现出显著的潜力, 比如提升材料的稳定性、能量转换效率、光催化效率, 但在大规模制备和实际应用等方面仍存在一些技术瓶颈。因此, 在探索新的 MOCs 合成策略, 以扩大 MOCs 的制备规模和提高功能化修饰效率等方面, 仍是未来研究的重点; 借助 MOCs 的光电转换, 实现对微型设备器件供能的功能, 也将会是

一种新的研究方向。未来, MOCs 有望在光电化学传感器、光催化反应器和智能光电传感等领域展现出更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] McConnell A J. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**(8): 2 957-2 971.
- [2] Smulders M M, Riddell I A, Browne C, Nitschke J R. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(4): 1 728-1 754.
- [3] Xia Q, Zhang J, Chen X, Cheng C, Chu D, Tang X, Li H, Cui Y. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **435**(15): 213 783.
- [4] Piskorz T K, Marti C V, Young T A, Lusby P J, Duarte F. *ACS Catal.*, 2022, **12**(10): 5 806-5 826.
- [5] Xu X M, Hu J T, Cheng S J, Xie Y, Zhang X, Zhao Y J, Zhang J J. *Chin. J. Synth. Chem.*, 2024, DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.24060.
徐雪梅, 胡嘉涛, 程时劲, 谢杨, 张翔, 赵业军, 张佳佳. 合成化学, 2024, DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.24060.
- [6] Zhang J, Luo D, Ma C, Huang L, Gan Q. *Nat. Commun.*, 2021, **12**(1): 2 659.
- [7] Zhang Z, Bai Q, Zhai Z, Long Q, Han E, Zhao H, Zhou C W, Lin H, Zhang W, Ning G H, Xie T Z, Wang P, Wu T. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 7 261.
- [8] Zhao J, Zhou Z, Li G, Stang P J, Yan X. *Natl. Sci. Rev.*, 2021, **8**(6): nwab045.
- [9] Fang Y, Powell J A, Li E, Wang Q, Perry Z, Kirchon A, Yang X, Xiao Z, Zhu C, Zhang L, Huang F, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(17): 4 707-4 730.
- [10] Percastegui E G, Ronson T K, Nitschke J R. *Chem. Rev.*, 2020, **120**(24): 13 480-13 544.
- [11] Liu Y, Huang L, Qin L, Zhou T. *ChemCatChem*, 2024, **17**(1): e202 401 487.
- [12] Liu D, Liu H, Song B, Chen M, Huang J, Wang J, Yang X, Sun W, Li X, Wang P. *Dalton Trans.*, 2018, **47**(40): 14 227-14 232.
- [13] Li Z, Zhang Z, Ma L, Wen H, Kang M, Li D, Zhang W, Luo S, Wang W, Zhang M, Wang D, Li H, Li X, Wang H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**(11): e202 400 049.
- [14] Sanchez G E, Tsang M Y, Troyano J, Craig G A, Furukawa S. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**(12): 4 876-4 889.
- [15] Yang Y, Ronson T K, Teeuwen P C P, Du Y, Zheng J, Wales D J, Nitschke J R. *Chem.*, 2024, **11**: 1-9.
- [16] Chen J Q, Zhang H X, Wang Z R, Hong Q L, Zhang J. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**(7): 2 136-2 144.
- [17] Yadav A, Srivastava A K, Kulkarni P, Divya P, Steiner A, Praveenkumar B, Boomishankar R. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(40): 10 624-10 629.
- [18] Li W, Sun L, Liu C, Rotaru A, Robeyns K, Singleton M, Garcia Y. *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**(24): 9 216-9 221.
- [19] Nurttila S S, Becker R, Hessels J, Woutersen S, Reek J N H. *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**(61): 16 395-16 406.
- [20] Liu Z K, Starikova A A, Li Y X, Sun K, Yu M, Yao Z S, Tao J. *Sci. China Chem.*, 2024, **67**(4): 1 208-1 215.
- [21] Ghanbari B, Asadi M L, Clegg J K. *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(19): 7 434-7 445.
- [22] Yang L, Song N, Zhang D, Wang S, Zhou Z. *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(43): 17 705-17 712.
- [23] Chen Z Y, Long Z H, Wang X Z, Zhou J Y, Wang X S, Zhou X P, Li D. *Inorg. Chem.*, 2021, **60**(14): 10 380-10 386.
- [24] Lu J N, Liu J J, Dong L Z, Lin J M, Yu F, Liu J, Lan Y Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(36): e202 308 505.
- [25] Lu J N, Huang Y, Xia Y S, Dong L Z, Zhang L, Liu J J, Xie L G, Liu J, Lan Y Q. *Carbon Energy*, 2023, **6**(3): e396.
- [26] He D, Liu S, Zhou F, Zhao X, Liu Y, Luo F, Liu S. *RSC Adv.*, 2018, **8**(60): 34 712-34 717.
- [27] Kan L, Zhang L, Dong L Z, Wang X H, Li R H, Guo C, Li X, Yan Y, Li S L, Lan Y Q. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(15): e2 310 061.
- [28] Oldenhuis N J, Qin K P, Wang S, Ye H Z, Alt E A, Willard A P, Van V T, Craig S L, Johnson J A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(7): 2 784-2 792.
- [29] Taggart G A, Guliyeva A, Kim K, Yap G P A, Pochan D J, Epps T H, Bloch E D. *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**(5): 2 379-2 386.
- [30] Yadav A, Kulkarni P, Praveenkumar B, Steiner A, Boomishankar R. *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**(55): 14 639-14 643.
- [31] Zhu X W, Zhuang F L, Chen Z Y, Zhou S, Wei Y B, Zhou X P, Li D. *Inorg. Chem.*, 2021, **60**(19): 14 721-14 730.
- [32] Gerke C S, Xu Y, Yang Y, Foley G D, Zhang B, Shi E, Bedford N M, Che F, Thoi V S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(48): 2 6144-26 151.
- [33] Zhang J, Zhang G, Zhang Y, Sun Y, Lu Y, Lv X, Qiu H. *Chem. Mater.*, 2024, **36**(3): 1 428-1 435.
- [34] Jin Y, Dong X Y, Zhang C, Li S, Zang S Q, Mak T C W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(25): 13 514-13 519.
- [35] Plajer A J, Percastegui E G, Santella M, Rizzuto F J, Gan Q, Laursen B W, Nitschke J R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(13): 4 200-4 204.

- [36] Xu W Q, Li Y H, Wang H P, Jiang J J, Fenske D, Su C Y. *Chem. Asian J.*, 2016, **11**(2): 216-220.
- [37] Bai Q, Huang Y, Chen Z, Pan Y, Zhang X, Long Q, Yang Q, Wu T, Xie T Z, Wang M, Luo H, Hu C, Wang P, Zhang Z. *Nano Res.*, 2024, **17**(8): 6 833-6 840.
- [38] Li K, Liu M, Li H, Dong Q, Fu F, Bai X, Su P, Chen M, Li Y, Liu H, Liu D, Wang P. *Inorg. Chem.*, 2024, **63**(39): 18 103-18 109.
- [39] Luo D, Li M, Zhou X P, Li D. *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**(28): 7 108-7 113.
- [40] Li D, Liu X, Yang L, Li H, Guo G, Li X, He C. *Chem. Sci.*, 2023, **14**(8): 2 237-2 244.
- [41] Li C J, Liu Y Y, Wang Y P, Guo J, Pan M. *Sci. Sin. Chim.*, 2020, **50**(6): 687-694.
李超捷, 刘媛媛, 王亚平, 郭靖, 潘梅. 中国科学: 化学, 2020, **50**(6): 687-694.
- [42] Wu D J, Luo Y, Li X, Su Z F, Shi J Y, Su C Y. *Chem. Eur. J.*, 2022, **28**(39): e202 200 310.
- [43] Guo J, Fan Y Z, Lu Y L, Zheng S P, Su C Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(22): 8 661-8 669.
- [44] Luo Y C, Chu K L, Shi J Y, Wu D J, Wang X D, Mayor M, Su C Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(33): 13 057-13 065.
- [45] Calvo L O, Hernandez L L, Gomez L, Carne S A, Von B C, Lechuga L M, MasPOCH D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**(33): 39 523-39 529.
- [46] Ma C, Cao Q, Yu L, Ma Z, Gan Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**(37): e202 410.
- [47] Benavides P A, Gordillo M A, Thibodeaux E, Yadav A, Johnson E, Sachdeva R, Saha S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, **16**(1): 1 234-1 242.
- [48] Lei Y, Huang J F, Li X A, Lv C Y, Hou C P, Liu J M. *Chin. J. Catal.*, 2022, **43**(8): 2 249-2 258.
- [49] Hou C P, Chen X L, Huang Z J, Lei Y, Xiao L M, Huang J F, Li S Y, Liu J M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(48): 57 230-57 240.
- [50] Qin S, Lei Y, Huang J F, Lv C Y, Li X A, Su P Y, Liu J M. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, **10**(26): 8 254-8 264.
- [51] Lv C, Qin S, Lei Y, Li X, Huang J, Liu J. *Nanomaterials*, 2022, **12**(5): 890.
- [52] Li X A, Tan L L, Wang X L, Liu Y, Liang Z Z, Huang J F, Xiao L M, Liu J M. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(46): 32 307-32 317.
- [53] Li J, Feng Y, Fu F, Xin X, Yang G, Lv H. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, **35**(3): 108 736.
- [54] Maitra P K, Bhattacharyya S, Purba P C, Mukherjee P S. *Inorg. Chem.*, 2024, **63**(5): 2 569-2 576.
- [55] Zhang Z, Luo Y, Hu X, Li Z, Wu Y, Wei W, Wang Y, Gu X K, Xu J, Ding M. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, **683**(Pt 1): 468-476.
- [56] Meng Z, Yang F, Wang X, Shan W L, Liu D, Zhang L, Yuan G. *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(4): 1 297-1 305.
- [57] Li C, Wang Y, Lu Y, Guo J, Zhu C, He H, Duan X, Pan M, Su C. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(5): 1 183-1 187.
- [58] Qi X, Zhong R, Chen M, Sun C, You S, Gu J, Shan G, Cui D, Wang X, Su Z. *ACS Catal.*, 2021, **11**(12): 7 241-7 248.
- [59] Wei Z, Jing X, Yang Y, Yuan J, Liu M, He C, Duan C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(1): e202 214 577.
- [60] Zeng L, Sun S, Wei Z W, Xin Y, Liu L, Zhang J. *RSC Adv.*, 2020, **10**(64): 39 323-39 327.