第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200466

综 合 评 述

光子功能金属-有机框架材料研究进展

崔元靖，钱国栋

(硅材料国家重点实验室，浙江大学材料科学与工程学院，杭州 310027)

摘　要：金属-有机框架材料是一种由金属离子或金属簇与有机桥联配体通过配位作用组装形成的新型无机-有机复合多孔材料。无机、有机组分在分子水平的复合使得框架材料能够兼具无机和有机基元各自的特点和性能并产生协同作用，有序微孔则为组装客体分子实现光子学性能的调控甚至新光子功能的出现提供了可能。金属-有机框架材料在发光和非线性光学等光子学领域的应用正受到越来越多的关注。本文系统总结了国家自然科学基金重点项目“有序微孔材料的光子功能构筑基础研究”的最新成果，包括金属-有机框架材料的设计思路和可控制备方法，以及有机染料、钙钛矿量子点在有序微孔金属-有机框架材料中的组装，并对今后的发展方向和应用前景作了展望。

关键词：金属-有机框架材料；光子功能；有序微孔；组装
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0285–11
网络出版时间：2020–10–22

Development of Photonic Functional Metal-Organic Frameworks

CUI Yuanjing, *QIAN Guodong*
(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are a novel type of inorganic-organic hybrid material, which is composed of metal ions or metal clusters and organic bridging ligands through coordination. The combination of inorganic and organic components in the MOFs can possess the characteristics and performances of inorganic and organic elements simultaneously, and realize the cooperative optimization. Furthermore, the ordered micro-pores can be used to encapsulate the guest molecules within the MOFs to generate novel photonic functions. Therefore, the design and construction of MOFs for photonics applications become popular. This paper summarized the latest results obtained from a research project ‘Investigation of photonic functions based on ordered microporous materials’ supported by the National Natural Science Foundation of China, *i.e.*, the design and controllable preparation methods of metal-organic frameworks, and the encapsulation of organic dyes and perovskite quantum dots in ordered microporous of the MOFs. In addition, future development and application prospects of the MOFs were also discussed.

Keywords: metal-organic frameworks; photonic functions; ordered micropores; assembly

光子功能材料涉及光的产生、转换、存储、显示等过程，是光电子技术的物质基础，在信息通讯、生命科学、照明显示和环境能源等领域有着十分重要的应用。传统的光子功能材料通常分为无机和有机光子功能材料 2 大类，无机光子功能材料具有很好的晶体结构和能带，能够通过组分掺杂和能带调控进行性能优化，但是无机材料通常需要高温制备，掺杂工艺复杂，难以在柔性基底上制备器件，不能用于柔性器件的构筑。有机光子功能材料具有易制备和低成本的潜在优势，与无机光子功能材料相比，有机光子功能材料更容易在玻璃、塑料、金属箔片上直接生长而不需要严格的晶格匹配。但是有机光子功能材料也存在较多缺点：1）光稳定性以及热稳定性差；2）由于无序的结构，导致传输困难，载流

收稿日期：2020–06–30。　修订日期：2020–07–18。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51632008)。
第一作者：崔元靖(1975—)，男，博士，教授。
通信作者：钱国栋(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–30.　**Revised date:** 2020–07–18.
First author: CUI Yuanjing (1975–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: cuiyj@zju.edu.cn
Correspondent author: QIAN Guodong (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: gdqian@zju.edu.cn

子浓度低，效率还有待提高；3) 固体状态下容易产生发光性能的浓度淬灭，严重影响了实际应用。因此能够结合无机和有机两类材料各自优点的无机-有机复合材料就成了当前光子功能材料研究的热点和前沿领域，并取得了大量进展[1–5]。然而，无机-有机复合材料也还存在着很多问题，例如由无机和有机组分简单共混得到的复合材料存在成分偏析，会导致其光学性能的不均匀，从而很难获得优异的光子功能。此外，无机和有机组分在化学结构和电子结构上存在严重失配，给调控和提升材料的光子学性能带来极大的挑战。

20 世纪 90 年代兴起的金属-有机框架材料(Metal-Organic Frameworks，MOFs)是一种由金属离子或金属簇与有机桥联配体通过配位作用组装形成的新型无机-有机复合多孔材料，已成为无机-有机复合材料领域的重要研究对象和发展方向之一[6–17]。在金属-有机框架材料的组装过程中，通过不同金属离子与有机配体的选择与组装便可获得大量的新颖结构，此外，还能够通过对有机配体的后合成修饰等方法实现框架材料结构的剪裁和调控。与沸石分子筛等无机多孔材料相比，金属-有机框架材料表现出更大的结构可变、可调特性以及更为丰富的物理化学性质。在金属-有机框架材料中，无机金属离子与有机配体通过配位作用实现分子水平的复合，形成的有序微孔不仅可以产生超高的比表面积，而且为客体分子的有序组装提供了途径。因此，不仅无机金属离子或有机配体能够提供发光、非线性光学等光子功能，而且孔道内组装的客体分子或离子也能够产生光子功能。另外，金属-有机框架材料的光子学性能与化学环境、配位构型、晶体结构以及孔道内客体分子的取向排列和聚集形态也都密切相关，这就为实现光子学性能的合理设计与调控甚至产生新的光子功能提供了有效途径，因而在荧光探测、发光与显示和生物医学等领域都具有极大的应用价值，相关研究已成为化学和材料科学的一个新兴方向与热点领域[18–27]。国家自然科学基金重点项目“有序微孔材料的光子功能构筑基础研究”围绕有序微孔金属-有机框架材料的光子功能设计与可控制备等关键问题，研究了金属-有机框架材料的设计理论、组装规律和制备技术，探索了有机染料、钙钛矿量子点等客体基元在有序微孔金属-有机框架材料中的组装，建立了金属-有机框架材料薄膜的制备技术，本文将着重介绍该项目取得的一些最新进展。

1 微孔金属-有机框架材料的结构设计

目前报道的大部分金属-有机框架材料的合成与制备往往带有随机性，对金属中心、有机配体以及客体分子之间的各种相互作用及能量传递对发光、非线性光学等光子性能的协同影响及其作用机制尚不明确，对框架结构与光子功能的关联和调控仍然缺乏有效的设计思路和理论指导。该论文从配体分子的结构、金属离子外层轨道电子的填充状态及其配位能力出发，通过优化有机配体的种类及取代基、金属离子的电子构型，制备获得了一系列不同晶体结构的新型微孔金属-有机框架材料，研究了金属离子、配体分子、晶体结构等对框架材料晶体结构和光子功能的影响规律[28–40]。通过选取尺寸不同的具有大 π 共轭基团并具有与金属离子配位能力的线型二羧酸分子作为配体，并调整配体上的功能基团，与锆离子配位制备了一系列结构相同、尺寸可在 0.1 nm 范围内连续调控(0.32~0.72 nm)(图 1)、具备三角形亚纳米孔道结构的含锆的金属-有机框架材料 MIL-140s[28]，研究了配位分子和合成工艺参数对孔径大小、孔道结构及晶体结构的影响规律。合成获得的有序微孔材料 MIL-140s 表面具有负的表面电荷态，且其孔道内具有独特的静电势分布，通过孔道内化学基团的调控可改变静电势的分布，孔道内电子云的分布则可触发多种与有机离子间的相互作用。基于这一优势，研究了在静态筛分过程中 MIL-140s 对有机离子的由外而内的多层级识别机制及机理：MIL-140s 晶体表面带负电荷，其负的表面电荷对有机离子具有静电作用，连续可调的孔径尺寸具有尺寸排斥效应，孔道内周期性排布的静电势可触发多种主客体相互作用，π-π 作用，离子-π 作用，氢键作用等。基于这种多层级识别作用，可以实现对多种有机分子的识别与分离。

Fe^{3+}离子是人体内必需的一种微量元素，在氧的运输、储存等多个生物过程中都起着非常重要的作用，然而目前金属-有机框架材料对 Fe^{3+}的荧光检测大多局限于荧光淬灭机制，检测结果易受 Fe^{3+}离子光吸收的影响。针对这一问题，选用 2-(4-吡啶基)对苯二甲酸(H_2pta)和 4,4’-联苯咪唑(bimbp)两种有机配体与钴离子配位合成了双配体的钴基金属-有机框架材料 ZJU-109[29]。通过时间分辨荧光光谱结合理论计算分析了金属-有机框架材料 ZJU-109 中两种有机配体的能级结构，揭示了配体分子与待检测物 Fe^{3+}离子的作用方式及其对电子转移和能量传递过程的影响规律，理论计算结果表明 pta 配体的

HOMO 能级为–2.696 71 eV，低于 bimbp 配体的 HOMO 能级(–1.817 22 eV)，因此在框架材料中，当没有 Fe^{3+}离子存在时，bimbp 配体与 pta 配体之间能够发生光致电子转移，从而淬灭了框架材料中 bimbp 配体的荧光发射，当溶液中有铁离子存在时，铁离子与 pta 配体形成配位，其 HOMO 能级降低至 −5.534 1 eV，导致 bimbp 无法与 pta 配体发生光致电子转移，因此引起 bimbp 配体的荧光发射增强，实现了对 Fe^{3+}离子的增强型荧光检测，在水溶液中检测铁离子的检测限达 0.053 μmol/L。

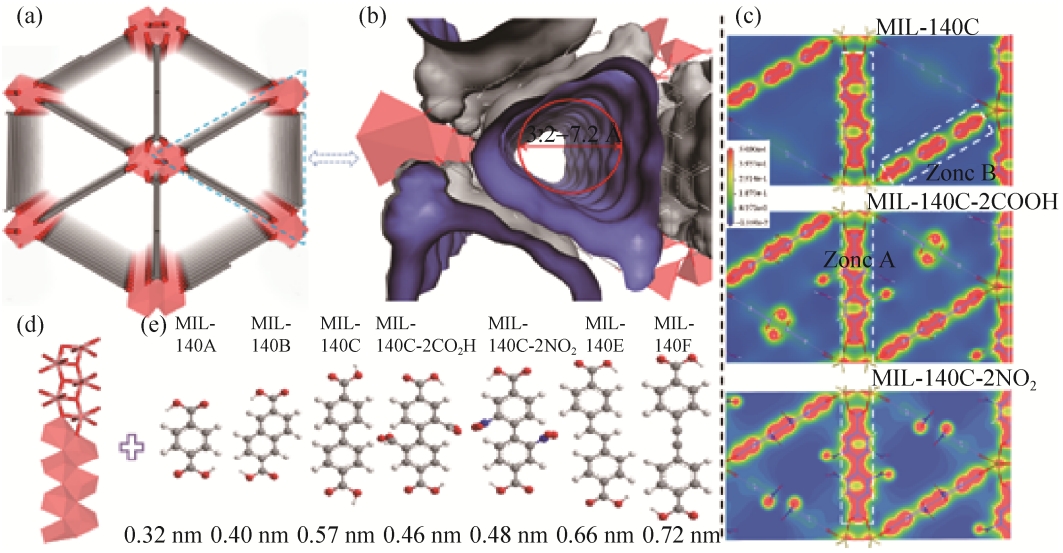


图 1　(a)MIL-140s 的晶体结构；(b)MIL-140s 的三角形褶皱孔道；(c)MIL-140s 孔道内的静电势(ESP)分布，红色代表富电子区域，蓝色电表缺电子区域；(d)一维 Zr—O 链

Fig. 1　(a) Chemical Structures of MIL-140s. (b) Connolly surface of the fluctuant triangular channels running through the structure. (c) Perpendicular views of the 1D chains of Zr–O clusters. (d) Depiction of the bridging ligand precursors

采用有机配体 5-(4-羧酸苯氧基)间苯二羧酸(H_3cpia)与硝酸镝通过溶剂热法合成了 1 种层状的金属-有机框架材料 Dycpia[30]。单晶 X 射线衍射数据表明，Dycpia 属于三斜晶系，空间群为 *P*1。单胞中含有 1 个 Dy 原子、1 个 cpia 配体和 2 个 DMF 分子。所有 Dy 原子都采用相同的配位环境，Dy 原子采用 8 配位的方式，其中 2 个 O 原子来自 2 个 DMF 分子，另外 6 个 O 原子来自 cpia 配体的羧基；有机配体有 2 种配位模式，每个有机配体含有 3 个羧基，其中 2 个羧基分别和 2 个 Dy 原子形成了螯合的配位模式，另外 1 个羧基的 2 个 O 原子和 2 个 Dy 原子形成顺顺双齿的配位模式(图 2)。2 个相邻的 Dy 和羧基进行配位，形成双金属核的次级构建单元 $Dy_2(COO)_6$，$Dy_2(COO)_6$ 和有机配体桥联形成二维层状结构，二维层状结构再以分子间的相互作用力、氢键和苯环之间的 π-π 键堆积，形成致密的三维网络结构。变温荧光光谱测试表明：随着温度的升高，金属-有机框架材料 Dycpia 中 Dy^{3+}的 $^4I_{15/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ (455 nm)跃迁的荧光强度随着温度的升高而明显升高，而其 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$(485 nm)跃迁的荧光强度随着温度的升高而明显降低，两者的积分强度之比与温度符合 Δ=4.65exp(−1 837.14/*T*)+0.091 的规律，可实现对温度的比率型荧光传感。

2　光功能基元在微孔金属-有机框架材中的组装

优化增强和发展新的光子功能是拓展金属-有机框架材料应用的关键。目前，使用有机光功能分子作为桥连配体或采用稀土离子作为金属中心是金属-有机框架材料获得光子功能的 2 个主要途径。然而由于受到配位能力、配位方式、空间位阻等多重因素限制，大量具有优异性能的有机分子无法用作桥连配体，框架材料的光子功能单调、性能较差，且难以通过自身的组成和结构实现调控。针对这一问题，我们充分发挥金属-有机框架材料具有有序微孔结构的独特优势，通过扩散、离子交换或原位生长的方式在微孔金属-有机框架材料孔道中引入有机染料、量子点等光功能基元构筑主-客体复合体系，详细研究了孔道结构、大小、亲疏水性质对光功能基元的进入、生长、分布及排列状态的影响，阐明了功能基元在受限纳米孔道中的光子学行为，揭示了它们与框架材料的相互作用机理，建立了微孔金属-有机框架材料后功能修饰的原理及方法[41–47]。

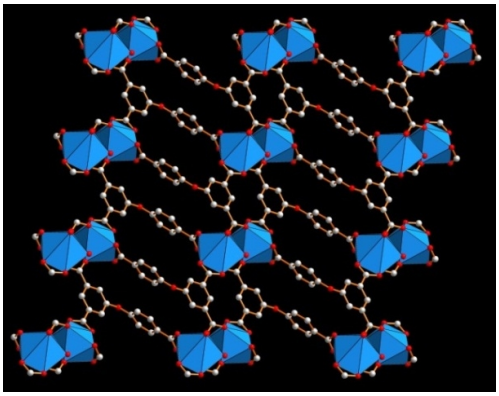


图 2 金属-有机框架材料 Dycpia 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of metal-organic framework Dycpia

将染料分子 DMASM 组装到具有一维孔道的金属-有机框架材料 ZJU-68 中，通过孔道的约束效应使染料分子在框架材料晶体中定向排列。这种分子排列通过电子密度成像的方式进行了表征，利用这种各向异性的发射性能并将框架材料 ZJU-68 的晶体端面作为自然谐振腔，获得了从可见到近红外激发的单纵模线偏振激光[41]。此外，通过离子交换方式，将 2 种吡啶季铵盐类阳离子型染料 DSM 与 DABP 装载进入阴离子型金属-有机框架材料 bio-MOF-1-2Me 晶体中[42]。利用框架材料的孔道限域作用，显著减少了聚集诱导荧光淬灭效应，从而提高发光效率，使 2 种染料的量子效率分别从溶液状态的 0.61%与 0.94%提高到 45.23%与 36.37%。通过两步组装策略，将 2 种染料高量、高效地装载进框架材料中，用其规则的晶体形貌和晶体表面提供天然的谐振腔结构，实现了在 532 nm 泵浦下的双波段受激发射(615 nm 和 685 nm)。

金属卤化物钙钛矿量子点作为一类新型发光材料已引起了广泛关注和研究，但其化学稳定性差，极大阻碍了它的实际应用。利用金属-有机框架材料的多孔特性，通过离子交换法首先将 Pb^{2+}离子引入到微孔金属-有机框架材料 ZJU-28 的孔道中，再将其浸入甲基溴化胺(MABr)的乙醇溶液中，使 Pb^{2+}与 MABr 结合，从而在 ZJU-28 孔道中原位形核生长出钙钛矿量子点 $MAPbBr_3$(图 3)[43]。由于金属-有机框架材料 ZJU-28 的限域作用，获得的主客体复合材料 ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ 具有优异的发光性能，荧光量子效率高达 51%；同时还表现出优异的多光子激

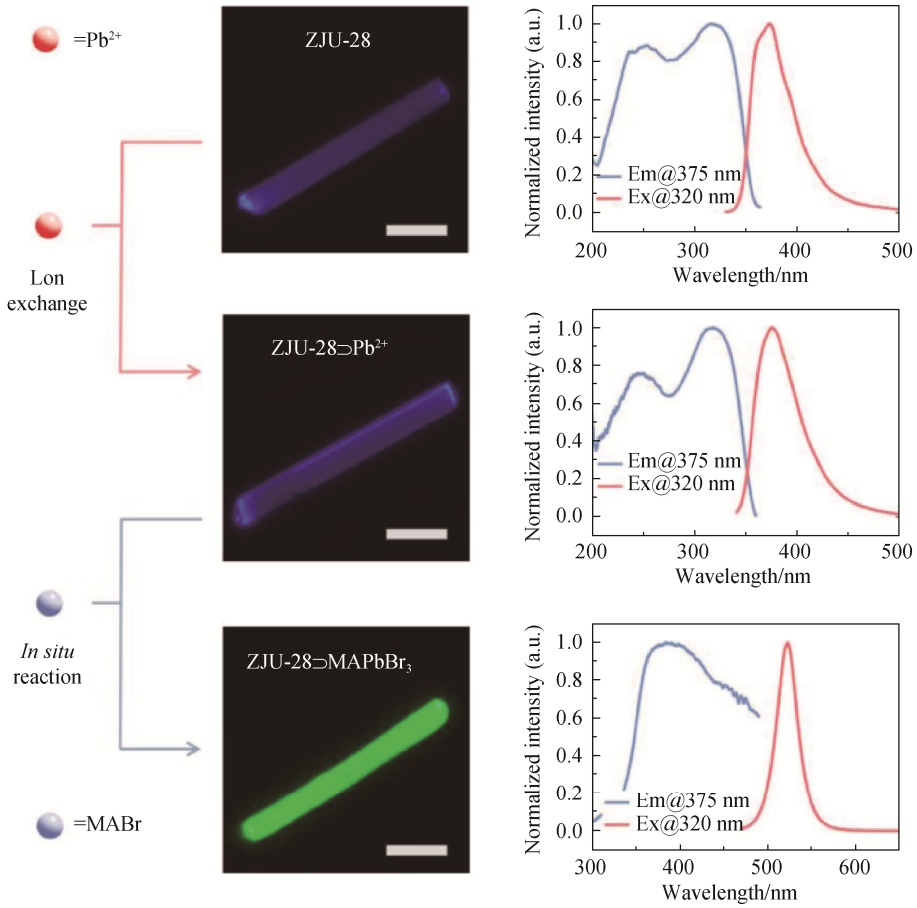
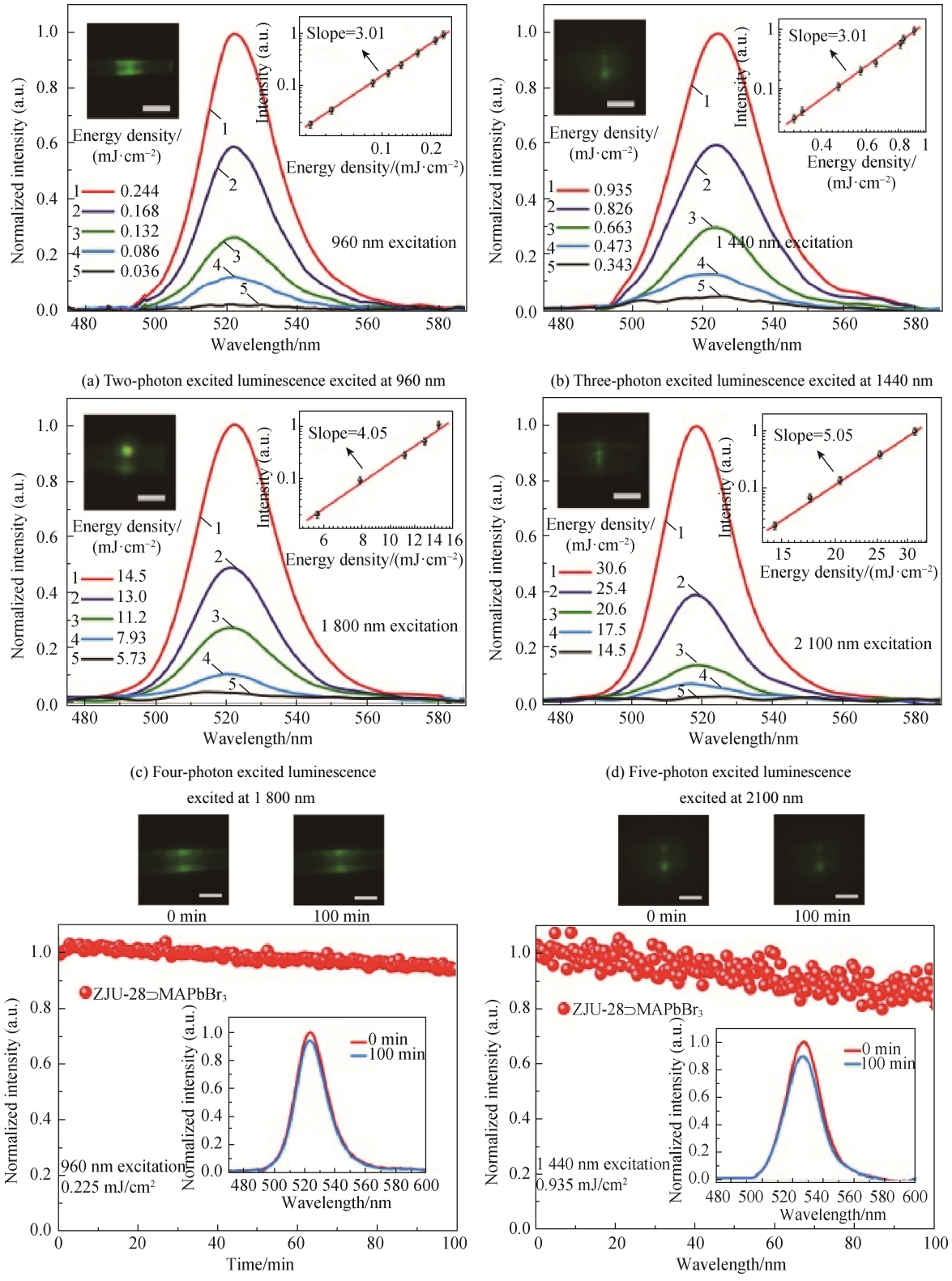


图 3 含钙钛矿量子点的微孔金属-有机框架材料 ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ 的合成示意及其荧光光谱

Fig. 3 Schematic synthesis of ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ and the optical images of a single ZJU-28, ZJU-28⊃Pb^{2+}, and ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ upon excitation of 365 nm

发荧光性能(图 4)，在 2 100 nm 波长的激发下，其五光子吸收截面为 5.3×10^{-136} $cm^{10}\cdot s^{4}\cdot photon^{-4}$。光稳定性测试结果显示：单纯的量子点 $MAPbBr_3$ 在 120 s 后，其发光强度几乎衰减为 0，而 ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ 在 100 min 后仍能维持初始荧光强度的 94%，表现出优良的光稳定性。



(a) Two-photon excited luminescence excited at 960 nm

(b) Three-photon excited luminescence excited at 1440 nm

(c) Four-photon excited luminescence excited at 1 800 nm

(d) Five-photon excited luminescence excited at 2100 nm

(e) Multiphoton-excited photostability of a single ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ upon femtosecond laser excitation at 960

(f) Multiphoton-excited photostability of a single ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ upon femtosecond laser excitation at 1 440 nm

图 4　ZJU-28⊃$MAPbBr_3$ 的多光子激发荧光发射光谱

Fig. 4　Multiphoton-excited upconversion luminescence and photostability of ZJU-28⊃$MAPbBr_3$

此外，还使用多孔金属-有机框架来控制 Pb^{2+} 缓慢释放到反应溶液中来减缓钙钛矿晶体的生长速率，从而合成无基底支撑的独立式高质量钙钛矿微片晶体(图 5)。从 bio-MOF-1⊃Pb^{2+}晶体中缓慢且持续释放的铅离子与 MABr 或 CsBr 反应，最终形成高质量的 $MAPbBr_3$ 或 $CsPbBr_3$ 微片状晶体，通过粉末 X 射线衍射测试对产物结构进行了表征确认。在 480 nm (单光子)，960 nm (双光子)，1 230 nm (三光子)，1 800 nm (四光子)以及 2 100 nm (五光子)飞秒激光激发下，$MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 微片型单晶显示出强烈的绿色发光[44]。随着多光子激发过程涉及阶数的增加，钙钛矿微片单晶的荧光发射峰位逐渐红移，荧光带逐渐窄化并出现发射带左右不对称的现象。这些结果表明在发射过程存在重吸收的影响。所得的 $MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 微片型单晶表现出优异的多光子激发发射行为，不仅有上述高达五光子(2 100 nm)激发的光致发光，还表现出高达三光子(1 230 nm)泵浦的受激辐射现象，其中 $CsPbBr_3$ 表现出低的三光子泵浦受激辐射阈值为 159 mJ/cm^2。

现有的紫外/蓝光激发的稀土荧光粉由于稀土离子发光峰尖锐、发光峰位可调性差，存在白光显色指数低、与自然白光差异较大、且发光量子效率不高的严重缺陷。针对这一问题，将香豆素 6(Cou-6)、罗丹明 6G(R6G)和罗丹明 101(R101)3 种染料分子同时装载到金属-有机框架材料 ZJU-28 中(图 6)，利用孔道的限域效应使染料分子的量子效率大幅提高，并通过对不同染料组分之间能量传递过程的调节实现光谱匹配，成功获得了兼具高显色指数(88)和高发光效率(82.9%)的荧光粉 ZJU-28Cou-6/R6G/R101，利用蓝光 LED 芯片激发制备出光效高达 126 lm/W 的白光 LED[45]。

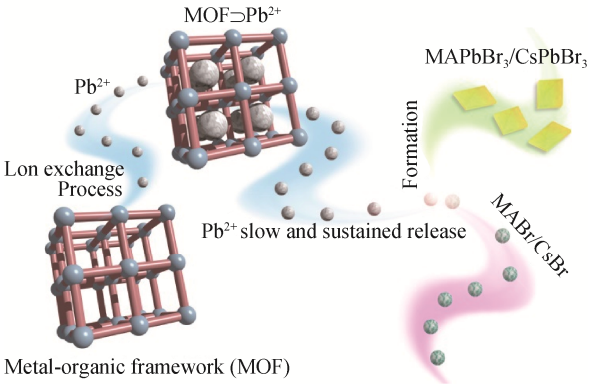


图 5 $MAPbBr_3$ 和 $CsPbBr_3$ 微片型单晶的 MOF 受限策略辅助合成示意

Fig. 5 Schematic synthesis of $MAPbBr_3/CsPbBr_3$ single crystals via the MOF confinement strategy

3 微孔金属-有机框架材料薄膜的制备与气体荧光传感

金属-有机框架材料薄膜在荧光传感领域具有极大的潜在应用前景，然而目前利用原位晶化法和逐层沉积法制备出的框架材料薄膜通常具有脆性较大、可加工性能差的缺点，不利于荧光传感器件的制备。针对这些问题，研究了金属-有机框架材料薄膜器件的制备技术，探索了在硅片、ITO 玻璃等衬底上制备高质量金属-有机框架材料薄膜的方法[48–51]。

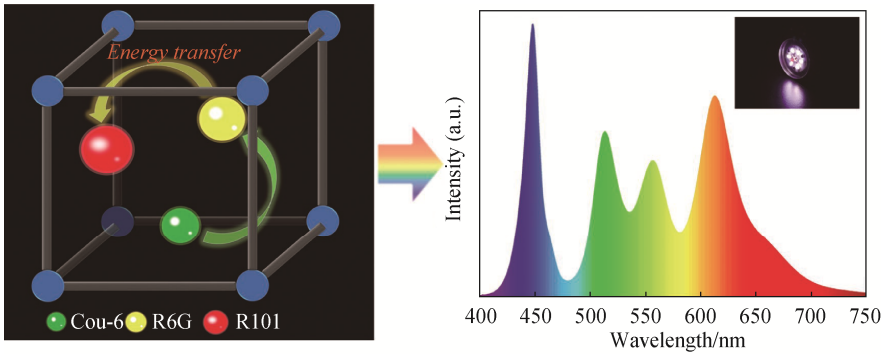


图 6 染料分子 Cou-6、R6G 和 R101 在微孔金属-有机框架材料 ZJU-28 中的组装、能量传递与白光发射

Fig. 6 Schematic illustration of the encapsulation of Cou-6, R6G, and R101 into ZJU-28 for white light emission and description of FRET processes inside of ZJU-28⊃Cou-6/R6G/R101 when excited by blue light

选用高度稳定的纳米金属-有机框架材料 Al-MIL-53-NO_2 与聚偏氟乙烯(PVDF)混合制备获得了一种柔性的金属-有机框架材料薄膜(图 7)[48]，其中框架材料 Al-MIL-53-NO_2 的含量高达 70%，该混合基质膜表现出较为理想的柔性和可加工性能，更有利于其在荧光传感器中的实际应用。由于 Al-MIL-53-NO_2 颗粒的均匀分布和框架材料的永久孔隙率使得该薄膜显示出良好的水渗透通量，同时也使得在检测过程中分析物能够和框架材料之间完全接触，利用该薄膜制成的传感器对 H_2S 具有优异的选择性和灵敏度，其检测限低达 92.31 nmol/L。

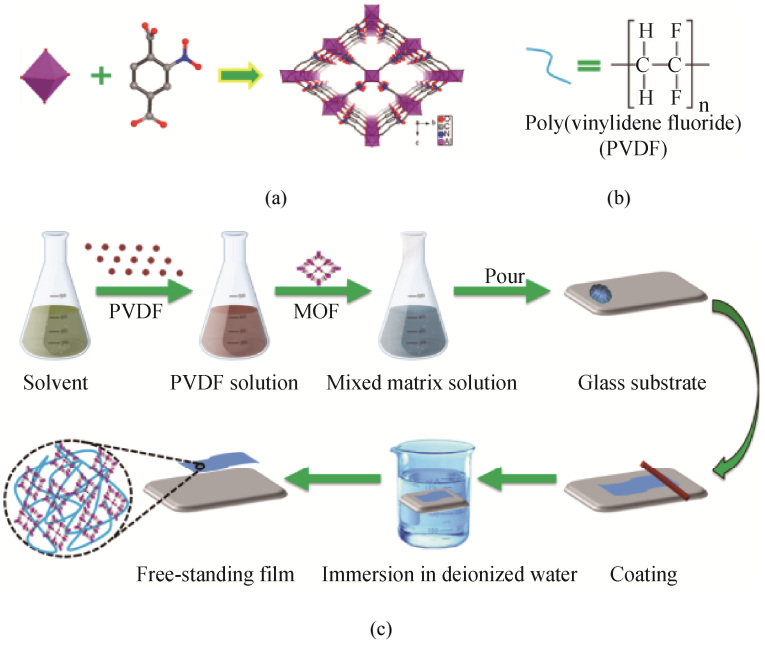


图 7　(a) Al-MIL-53-NO_2 的三维结构；(b)PVDF 的结构；(c)混合基质膜的制备过程

Fig. 7　(a) 3D framework structure of Al-MIL-53-NO_2. (b) The structure of PVDF. (c) Process for formation of mixed-matrix membranes

开展对硫化氢、氨气、二氧化硫等气体的快速、高灵敏的荧光检测在工业生产中有着极大的应用前景，利用后修饰方法制备了金属-有机框架材料薄膜 MIL-100(In)@Eu^{3+}/Cu^{2+}，在室温下实现了对硫化氢气体的荧光增强型检测[49]，检测限可达 0.535×10^{-6}，理论计算结果表明该框架材料薄膜的荧光传感是基于硫化氢气体与 Cu^{2+}的强结合力。在框架材料薄膜中，Cu^{2+}离子首先与配体结合，阻碍了配体对 Eu^{3+}的敏化传能过程，使 Eu^{3+}的发光淬灭，当 H_2S 气体进入后与 Cu^{2+}离子反应形成 CuS，有机配体与 Eu^{3+}之间的“天线效应”恢复，使得 Eu^{3+}的荧光发射增强。将氯化铟，1,2,4-偏苯三羧酸和 DMF 溶液混合均匀后，垂直置入清洗后的 Al_2O_3 基底，并在 210 ℃保温 24 h。通过溶剂热原位生长法合成了 MIL-124 的薄膜。将此薄膜泡入到浓度为 0.2 mol/L 的硝酸铕 DMF 溶液中进行后修饰，得到铕离子修饰的薄膜 MIL-124@Eu^{3+}[50]。该薄膜在 298 nm 的光激发下，能够发出铕的特征发射光谱。该薄膜在不同的气氛下(O_2, CO_2, N_2, SO_2, 甲醇, 甲醛, 乙醇, DMF, 丙酮和氨气)的荧光强度测试结果表明其对氨气能够产生特异性的响应。进一步荧光光谱测试表明，铕离子在 615 nm 处的特征发射谱的荧光强度 I，与氨气的浓度存在如下的线性关系：$1-I/I_0=0.05\ 172-2.014\times10^{-4}C_{NH_3}$。计算表明，其检测限约为 26.2×10^{-6}，并且荧光发光强度经过加热后可以恢复。

采用原位二次生长的方法，在玻璃衬底上首先制备出含 Zr^{3+}的金属-有机框架材料 UiO-66-NH_2 的薄膜，再将其作为晶种层在薄膜表面制备出含稀土 Eu^{3+}的金属-有机框架材料 Eu-BDC-NH_2 的薄膜(图 8)[51]。由于 UiO-66-NH_2 与 Eu-BDC-NH_2 具有相同的配位结构，薄膜具有优异的均一性和结合力，可利用该薄膜探索 SO_2 分子的荧光传感特性。实验发现由于 SO_2 能够影响配体的激发态能级，导致向 Eu^{3+}离子的能量传递效率减弱，从而使荧光强度降低，实现了对 SO_2 高选择性、高灵敏度、快速可逆的荧光传感，其检测限为 0.65×10^{-6}，响应时间为 6 s。

4　光子功能金属-有机框架材料在生物医学领域的应用

与传统的光子功能材料相比，金属-有机框架材料的多孔结构不仅可用于组装光功能基元，也可用于药物的装载及释放，这将非常有助于研究药物的传递路径，释放方式及环境条件，从而将光子功能材料的荧光传感和显影功能与药物的控释与治疗功能结合起来，为生物医学的应用提供了一个新的平台[52–68]。

通过后功能修饰方法在纳米金属-有机框架材料 UiO-67-bpydc 中引入稀土 Eu^{3+}制备了 Eu^{3+}@UiO-67-bpydc，由于框架材料对 Eu^{3+}的敏化和保护作用使其具有优异的发光性能，而且，Eu^{3+}@UiO-67-bpydc 在 pH 值从 1.06 到 10.99 的酸碱水溶液中都能保持较好的稳定性，这使得 Eu^{3+}@UiO-67-bpydc 可以被用于宽范围的 pH 荧光传感[64]。循环实验显示

该框架材料具有很好的可逆性和重复性。另外，MTT 实验结果显示 Eu^{3+}@UiO-67-bpydc 具有较好的生物相容性，并在 PC12 细胞中具有较好的荧光成像效果。

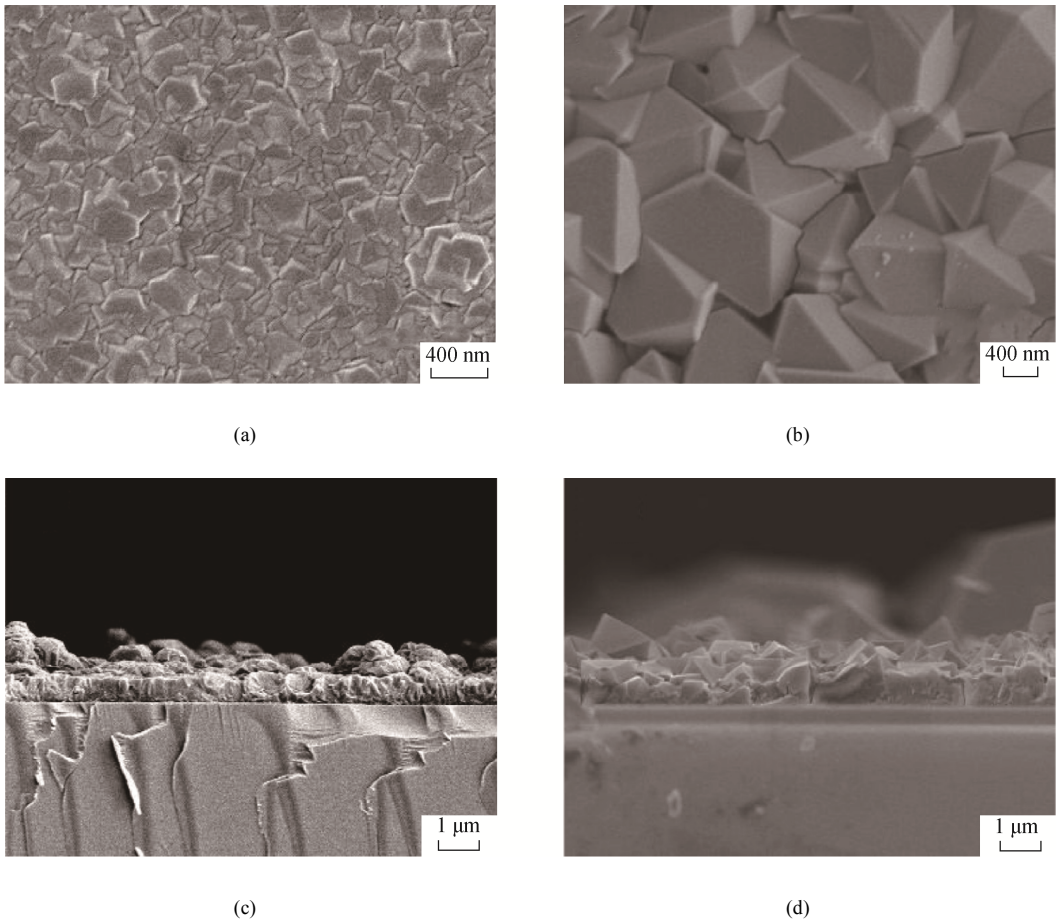


图 8 金属-有机框架材料薄膜 UiO-66-NH_2(a，c)和 Eu-BDC-NH_2(b，d)的电镜照片

Fig. 8 SEM images of (a) top view and (c) cross section of UiO-66-NH_2 film; SEM images of (b) top view and (d) cross section of Eu-BDC-NH_2 film

设计合成了纳米尺度的金属-有机框架材料 Eu^{3+}/Ag^{+}@UiO-66-$(COOH)_2$，并探索了其在检测哮喘生物标志物 H_2S 方面的巨大潜力。将活性金属中心(Ag^{+})引入到框架材料 Eu^{3+}@UiO-66-$(COOH)_2$ 作为稀土发光敏化剂和 H_2S 响应位点。因此，基于 Eu^{3+}@UiO-66-$(COOH)_2$ 的 INHIBIT 逻辑门可以使用 Ag^{+}和 H_2S 作为输入，并且使用荧光强度作为输出信号[65]。这种基于框架材料的逻辑探针在生理条件下原位检测 H_2S 具有快速响应(响应时间小于 30 s)，高的选择性和灵敏度(检测限为 23.53 μmol/L)。PC12 细胞中的 MTT 试验表明该框架材料具有低的细胞毒性和优异的生物相容性，适合用于体内生物标志物 H_2S 的荧光检测。

利用含 Co 的金属-有机框架材料 CoTCPP(Pd)装载化学发光分子鲁米诺作为光源，并使用 TCPP 配体作为光敏剂，设计合成了一种具有内源性光源的光动力学治疗材料 Lu@CoTCPP(Pd)[66]。鲁米诺分子在材料中的装载量可达 20.45%(质量分数)，在光谱测试中，鲁米诺的发射光谱可以覆盖 TCPP 配体的 Q 带吸收光谱，且在化学发光试验中，Lu@CoTCPP(Pd)的发光微弱，显示鲁米诺的化学发光可被 CoTCPP(Pd)吸收。共聚焦成像试验和细胞毒性研究结果表明：在无需光照的情况下，Lu@CoTCPP(Pd)可以产生单线态氧，并对细胞产生毒性。在 H_2O_2 存在的情况下，CoTCPP(Pd)中的钴金属簇可催化鲁米诺发光，使得该金属-有机框架材料能够对含有内源性 H_2O_2 的癌细胞如卵巢肿瘤、乳腺癌等具有好的特异性治疗效果。

设计合成了一种新型有机配体 1，4-萘二丙烯酸，将其与 Zr 离子在溶剂热条件下反应获得了一种具有 2 种孔笼结构的金属-有机框架材料 ZJU-801，大孔笼孔径为 1.36 nm，小孔笼孔径为 1 nm。利用

ZJU-801 的大孔体积以及合适的孔径尺寸，选择消炎药物双氯芬酸钠进行装载，其装载量可以达到 41.7%[67]。依靠配体上的萘环与药物分子较强的共轭作用实现了温度控制释放的功能，合成的框架材料 ZJU-801 具有优异的化学稳定性与热稳定性，而且其尺寸可以控制在 200 nm 左右，从而易于被细胞吞噬，增强治疗效果。

通过一锅法合成了一种组装光热剂吲哚菁绿(ICG)的金属-有机框架材料 ICG@ZIF-8(图 9)，金属-有机框架材料 ZIF-8 对 ICG 的装载量可达 20.6%(质量分数)，细胞内和小鼠体内的实验结果表明：在外界 808 nm 的光源的照射下，组装后的框架材料 ICG@ZIF-8 可以实现很好的光热治疗，杀死癌细胞[68]。此外，利用框架材料 ZIF-8 在正常生物组织中稳定而在癌症组织易分解的特点，分解后释放的大量锌离子对癌症的治疗具有一定的促进作用。小鼠的活体实验证明，该框架材料对肿瘤的消除率达到 91%。

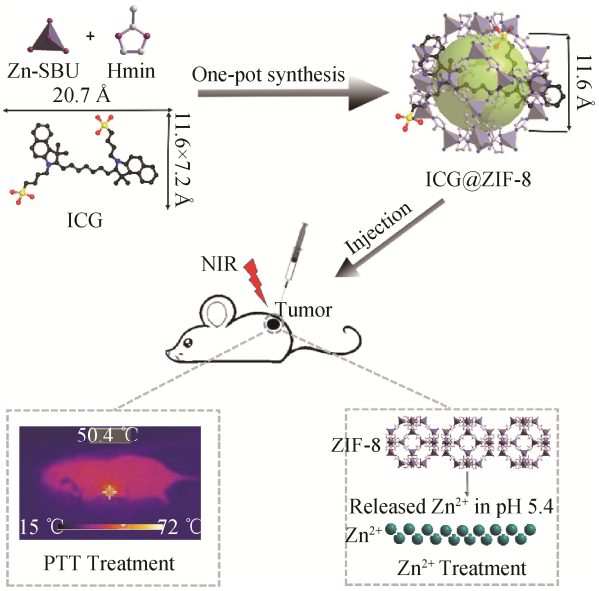


图 9　金属-有机框架材料 ICG@ZIF-8 进行光热和化疗相结合的治疗示意

Fig. 9　Schematic illustration of indocyanine green–encapsulated metal-organic framework ICG@ZIF-8 for chemo-photothermal combination cancer therapy

5　总结与展望

金属-有机框架材料通过金属离子或金属簇与有机桥联配体配位形成晶态多孔结构，不仅能够兼具无机和有机基元各自的特点和性能，而且有序微孔的存在为实现光子学性能的合理设计与调控甚至产生新的光子功能提供了可能，在发光和非线性光学等光子学领域的功能应用正受到越来越多的关注。国家自然科学基金重点项目“有序微孔材料的光子功能构筑基础研究”围绕有序微孔金属-有机框架材料的光子功能设计与可控制备等关键问题，设计合成了一批新型微孔金属-有机框架材料。研究了配位分子、金属离子以及客体光功能基元的改变对组装方式的影响及规律，完善了金属-有机框架材料的设计理论、组装规律和制备技术，研究了有机染料、钙钛矿量子点等客体基元在有序微孔金属-有机框架材料中的组装，建立了金属-有机框架材料薄膜器件的制备技术，探索了有序微孔金属-有机框架材料在荧光传感、非线性光学、微纳激光器以及生物医学等领域的应用。

与金属-有机框架材料在气体存储、分离和多相催化等领域的应用研究相比，金属-有机框架材料的光子功能应用研究仍处于早期阶段。由于金属-有机框架材料的发光、非线性光学等光子学性能不仅与桥连配体、金属离子和孔道内客体分子种类有关，而且还与这些基元的空间排列结构和偶极取向紧密相关，如何组装构筑具有预期结构和性能的金属-有机框架材料仍是有待解决的关键问题。这就必须深入研究框架材料结构与光子功能之间的关系和规律，揭示阐明框架材料中不同功能基元之间的相互作用及其对光子功能的协同机制。此外，金属-有机框架材料分子尺度的孔道结构将对组装在其内部的有机客体分子施加空间和静电力方面的影响，从而改变有机分子的排列、极性和化学活性，导致框架材料孔道中发生的能量传递和电子转移过程与溶液状态有着显著不同。因此，还需深入研究揭示孔道组装导致有机客体分子排列取向和堆积结构的改变对光子功能的影响规律。可以预期，随着研究的深入和不同学科的交叉合作，光子功能金属-有机框架材料有望在荧光传感、微纳激光器、光存储、照明显示和生物医学等光子学领域获得越来越广的应用。

参考文献:

[1] LEBEAU B, INNOCENZI P. Hybrid materials for optics and photonics[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40: 886–906.

[2] ZHANG W, YAO J, ZHAO Y S. Organic micro/nanoscale lasers[J]. Acc Chem Res, 2016, 49: 1691–1700.

[3] HE G S, TAN L S, ZHENG Q, et al. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications[J]. Chem Rev, 2008, 108: 1245–1330.

[4] WANG X D, WOLFBEIS O S. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications[J]. Chem

Soc Rev, 2014, 43: 3666–3761.

[5] ZHANG C, YAN Y, ZHAO Y S, et al. From molecular design and materials construction to organic nanophotonic devices[J]. Acc Chem Res 2014, 47: 3448–3458.

[6] LI J, WANG X X, ZHAO G X, et al. Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47: 2322–2356.

[7] MENG J S, LIU X, NIU C J, et al. Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49: 3142–3186.

[8] GAO Q, XU J, BU X H. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater[J]. Coordin Chem Rev, 2019, 378: 17–31.

[9] JIAO L, SEOW J Y R, SKINNEr W S, et al. Metal–organic frameworks: Structures and functional applications[J]. Mater today, 2019, 27: 43–68.

[10] Katsoulidis A P, Antypov D, Whitehead G F S, et al. Chemical control of structure and guest uptake by a conformationally mobile porous material[J]. Nature, 2019, 565 (7738): 213–217.

[11] WANG P L, XIE L H, JOSEPH E A, et al. Metal-organic frameworks for food safety[J]. Chem Rev, 2019, 119(18): 10638–10690.

[12] XIAO X, ZOU L L, PANG H, et al. Synthesis of micro/nanoscaled metal–organic frameworks and their direct electrochemical applications[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49: 301–331.

[13] ÜLKÜ K D, ANNA G, LEILI E, et al. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49: 2751–2798.

[14] FENG L, WANG Y T, ZHANG K, et al. Molecular pivot-hinge installation to evolve topology in rare-earth metal-organic frameworks[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(46): 16682–16690.

[15] KIRCHON A, FENG L, DRAKE H F, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47: 8611–8638.

[16] VLEET M J V, WENG T T, LI X Y, et al. In Situ, Time-resolved, and mechanistic studies of metal–organic framework nucleation and growth[J]. Chem Rev, 2018, 118(7): 3681–3721.

[17] YUAN S, FENG L, WANG K C, et al. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications[J]. Adv. Mater, 2018, 30(37): 1704303.

[18] WU S Y, MIN H, SHI W, et al. Multicenter metal-organic framework-based ratiometric fluorescent sensors[J]. Adv Mater, 2020, 32(3): 1805871.

[19] XIAO J D, JIANG H L, Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. Acc Chem Res, 2019, 52(2): 356–366.

[20] SOFÍA M H, EMILIO M P. Mechanically interlocked materials. Rotaxanes and catenanes beyond the small molecule[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48: 5016–5032.

[21] ABEDNATANZI S, DERAKHSHANDEH P G, DEPAUW H, et al. Mixed-metal metal–organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48: 2535–2565.

[22] WANG Z W, QIU J J, WANG X S, et al. Two-dimensional light-emitting materials: preparation, properties and applications[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47: 6128–6174

[23] ARORA H, DONG R H, VENANZI T, et al. Demonstration of a broadband photodetector based on a two-dimensional metal-organic framework[J]. Adv Mater, 2020, 32(9): 1907063.

[24] HALDAR R, HEINKE L, WOLL C. Advanced photoresponsive materials using the metal-organic framework approach[J]. Adv Mater, 2020, 32(20): 1905227.

[25] DANOWSKI W, CASTIGLIONI F, SARDJAN A S, et al. Visible-light-driven rotation of molecular motors in a dual-function metal-organic framework enabled by energy transfer[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(19): 9048–9056.

[26] LUO T Y, DAS P, WHITE D L, et al. Luminescence “turn-on” detection of gossypol using Ln^{3+}-based metal-organic frameworks and Ln^{3+} salts[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(6): 2897–2904.

[27] CUI Y J, ZHANG J, QIAN G D, et al. Photonic functional metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47(15): 5740–5785.

[28] ZHANG Q, WAHIDUZZAMAN M, WANG S J, et al. Multivariable sieving and hierarchical recognition for organic toxics in nonhomogeneous channel of MOFs[J]. Chemistry, 2019, 5(5): 1337–1350.

[29] CUI Y J, YUE D, HUANG Y K, et al. Photo-induced electron transfer in a metal-organic framework: a new approach towards a highly sensitive luminescent probe for Fe^{3+}[J]. Chem Commun, 2019, 55(75): 11231–11234.

[30] XIA T F, CUI Y J, QIAN G D, et al. A luminescent ratiometric thermometer based on thermally coupled levels of a Dy-MOF[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(21): 5044–5047.

[31] ZHANG Q, CUI Y J, QIAN G D. Goal-directed design of metal-organic frameworks for liquid-phase adsorption and separation[J]. Coordin Chem Rev, 2019, 378: 310–332.

[32] XIA T F, WANG J T, JIANG K, et al. A Eu/Gd-mixed metal-organic framework for ultrasensitive physiological temperature sensing[J]. Chin Chem Lett, 2018, 29(6): 861–864.

[33] ZHANG L, XIE Y D, XIA T F, et al. A highly sensitive luminescent metal-organic framework thermometer for physiological temperature sensing[J]. J Rare Earths, 2018, 36(6): 561–566.

[34] XIA T F, CUI Y J, QIAN G D, et al. Highly stable mixed-lanthanide metal-organic frameworks for self-referencing and colorimetric luminescent pH sensing[J]. Chem Nano Mater, 2017, 3(1): 51–57.

[35] ZHAO D, YUE D, JIANG K, et al. Ratiometric dual-emitting MOF superset of dye thermometers with a tunable operating range and sensitivity[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(7): 1607–1613.

[36] XIA T F, ZHU F L, JIANG K, et al. A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF[J]. Dalton Trans, 2017, 46(23): 7549–7555.

[37] WAN Y T, ZOU D N, CUI Y J, et al. A Zn based anionic metal-organic framework for trace Hg^{2+} ion detection[J]. J Solid State Chem, 2018, 266: 70–73.

[38] WAN Y T, CUI Y J, QIAN G D, et al. Dye confined in metal-organic framework for two-photon fluorescent temperature sensing[J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 268:202–206.

[39] HUANG Y K, ZHANG J, YUE D, et al. Solvent-triggered reversible phase changes in two manganese-based metal-organic frameworks and associated sensing events[J]. Chem-Eur J, 2018, 24(50): 13231–13237.

[40] ZHU Y Y, XIA T F, ZHANG Q, et al. A Eu/Tb mixed lanthanide coordination polymer with rare 2D thick layers: Synthesis characterization and ratiometric temperature sensing[J]. J Solid State Chem, 2018, 259: 98–103.

[41] HE H J, MA E, YU J C, et al. Periodically aligned dye molecules

integrated in a single mof microcrystal exhibit single-mode linearly polarized lasing[J]. Adv Opt Mater, 2017, 5: 1601040.

[42] LI H J, HE H J, YU J C, et al. Dual-band simultaneous lasing in MOFs single crystals with Fabry-Perot microcavities[J]. Sci China-Chem, 2019, 62(8): 987–993.

[43] HE H J, CUI Y J, LI B, et al. Confinement of perovskite-QDs within a single MOF crystal for significantly enhanced multiphoton excited luminescence[J]. Adv Mater, 2019, 31(6): 1806897.

[44] HE H J, MA E, CHEN X Y, et al. Single crystal perovskite microplate for high-order multiphoton excitation[J]. Small Methods, 2019, 3(12): 1900396.

[45] TANG Y, XIA T, SONG T, et al. Efficient Energy Transfer within Dyes Encapsulated Metal–Organic Frameworks to Achieve High Performance White Light-Emitting Diodes[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6: 1800968.

[46] HE H J, LI H J, CUI Y J, et al. MOF-cased organic microlasers[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7: 1900077.

[47] ZOU D N, ZHANG J, CUI Y J, et al. Near-infrared-emissive metal-organic frameworks[J]. Dalton Trans, 2019, 48(20): 6669–6675.

[48] ZHANG X, ZHANG Q, YUE D, et al. Flexible metal-organic framework-based mixed-matrix membranes: a new platform for H_2S sensors[J]. Small, 2018, 14(37): 1801563.

[49] ZHANG J, LIU F, GAN J L, et al. Metal-organic framework film for fluorescence turn-on H_2S gas sensing and anti-counterfeiting patterns[J]. Sci China-Mater, 2019, 62(10): 1445–1453.

[50] ZHANG J, YUE D, XIA T F, et al. A luminescent metal-organic framework film fabricated on porous Al_2O_3 substrate for sensitive detecting ammonia[J]. Micropor Mesopor Mater, 2017, 253: 146–150.

[51] ZHANG J, XIA T F, ZHAO D, et al. In situ secondary growth of Eu(III)-organic framework film for fluorescence sensing of sulfur dioxide[J]. Sensors Actuators B: Chem, 2018, 260: 63–69.

[52] JIANG K, ZHANG L, XIA T F, et al. A water-stable fcu-MOF material with exposed amino groups for the multi-functional separation of small molecules[J]. Sci China-Mater, 2019, 62(9): 1315–1322.

[53] TAN L, FAN T N, XIA T F, et al. A luminescent terbium metal-organic framework for highly sensitive and selective detection of uric acid in aqueous media[J]. J Solid State Chem, 2019, 272: 55–61.

[54] ZHU J Y, XIA T F, CUI Y J, et al. A turn-on MOF-based luminescent sensor for highly selective detection of glutathione[J]. J Solid State Chem, 2019, 270:317–323.

[55] ZHU J Y, TANG Y, YANG Y, et al. Post-modified metal-organic framework as a turn-on fluorescent probe for potential diagnosis of neurological diseases[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 288: 109610.

[56] YUE D, HUANG Y K, ZHANG L, et al. Ratiometric luminescence sensing based on a mixed Ce/Eu metal-organic framework[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(8): 2054–2059.

[57] YUE D, HUANG Y K, ZHANG J, et al. A Two-Dimensional Metal-Organic Framework as a Fluorescent Probe for Ascorbic Acid Sensing[J]. Eur J Inorg Chem, 2018, (2): 173–177.

[58] ZHANG J, HUANG Y K, YUE D, et al. A luminescent turn-up metal-organic framework sensor for tryptophan based on singlet-singlet Forster energy transfer[J]. J Mater Chem B, 2018, 6(31): 5174–5180.

[59] JIANG K, ZHANG L, HU Q, et al. A Biocompatible Ti-based metal-organic framework for pH responsive drug delivery[J]. Mater Lett, 2018, 225: 142–144.

[60] FAN T N, XIA T F, ZHANG Q, et al. A porous and luminescent metal-organic framework containing triazine group for sensing and imaging of Zn^{2+}[J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 266: 1–6.

[61] LI Y P, JIANG K, ZHANG J, et al. A turn-on fluorescence probe based on post-modified metal-organic frameworks for highly selective and fast-response hypochlorite detection[J]. Polyhedron, 2018, 148: 76–80.

[62] ZHANG X, XIA T F, JIANG K, et al. Highly sensitive and selective detection of mercury (II) based on a zirconium metal-organic framework in aqueous media[J]. J Solid State Chem, 2017, 253: 277–281.

[63] LIN W X, HU Q, JIANG K, et al. A porous Zn-based metal-organic framework for pH and temperature dual-responsive controlled drug release[J]. Micropor Mesopor Mater, 2017, 249: 55–60.

[64] ZHANG X, JIANG K, HE H J, et al. A stable lanthanide-functionalized nanoscale metal-organic framework as a fluorescent probe for pH[J]. Sensors Actuators B: Chem, 2018, 254: 1069–1077.

[65] ZHANG X, FANG L Q, JIANG K, et al. Nanoscale fluorescent metal-organic framework composites as a logic platform for potential diagnosis of asthma[J]. Biosens Bioelectron, 2019, 130: 65–72.

[66] FANG L Q, HU Q, JIANG K, et al. An inner light integrated metal-organic framework photodynamic therapy system for effective elimination of deep-seated tumor cells[J]. J Solid State Chem, 2019, 276: 205–209.

[67] JIANG K, ZHANG L, HU Q, et al. Thermal stimuli-triggered drug release from a biocompatible porous metal-organic framework[J]. Chem-Eur J, 2017, 23(42): 10215–10221.

[68] JIANG K, ZHANG L, HU Q, et al. Indocyanine green–encapsulated nanoscale metal–organic frameworks for highly effective chemo-photothermal combination cancer therapy[J]. Mater Today Nano, 2018, 2: 50–57.