

· 研究论文 ·

## 一锅法合成富缺陷的双配体金属有机框架

翟旭<sup>1\*</sup> 高兴<sup>2</sup> 唐海燕<sup>2</sup> 侯冰洁<sup>1</sup> 滕凯旋<sup>1</sup> 张罚<sup>1</sup> 史伟良<sup>1</sup> 付昱<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>四川轻化工大学 化学与环境工程学院 自贡 643000)

(<sup>2</sup>东北大学理学院 沈阳 110819)

**摘要** 直接合成稳定的、具有高缺陷的金属有机框架(MOF)材料在材料科学上是一种挑战,本研究通过一锅水热合成法,基于混合配体诱导策略成功制备出富含结构缺陷的双配体MOF材料(UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC). 热重(TGA)定量分析确认其缺陷数为4.02,高于原始单配体的1.86. 在氧化降解芥子气模拟物CEES的催化反应中,该MOF材料展现出优异性能,不仅实现了93.3%的高转化率,更重要的是对无毒亚砷产物(CEESO)的选择性超过99%,兼具高活性与高选择性. 其性能显著优于4种单配体MOF(UiO-66、UiO-66-NO<sub>2</sub>、HKUST-1及MIL-88A). 催化活性的显著提升,主要源于丰富的路易斯酸位点(由结构缺陷产生)、因缺陷导致孔道扩张进而增强的反应物/产物扩散以及较大的比表面积.

**关键词** 混合配体金属有机框架; 缺陷金属有机框架; 2-氯乙基乙基硫醚; 催化选择性

**引用:** 翟旭, 高兴, 唐海燕, 侯冰洁, 滕凯旋, 张罚, 史伟良, 付昱. 一锅法合成富缺陷的双配体金属有机框架. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26054.

**Citation:** Zhai, X.; Gao, X.; Tang, H. Y.; Hou, B. J.; Teng, K. X.; Zhang, F.; Shi, W. L.; Fu, Y. One-pot synthesis of a defective dual-ligand metal-organic framework. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26054.

金属有机框架(MOF, metal-organic frameworks)<sup>[1-3]</sup>是由金属离子或金属氧簇作为节点,通过多齿有机配体连接形成的多孔晶态材料<sup>[4,5]</sup>.也是高分子聚合物中的一类配位聚合物材料,这类材料具有大的比表面积、可调孔径以及可定制的骨架结构,在催化<sup>[6,7]</sup>、气体分离<sup>[8]</sup>、传感吸附<sup>[9]</sup>等领域展现出广阔的应用前景.然而,大多数传统MOF的孔径局限于微孔尺度,严重限制了反应物与产物在孔道内的扩散,从而影响了其催化效率.例如,在芥子气模拟物(如2-氯乙基乙基硫醚,CEES)<sup>[10,11]</sup>的催化氧化降解过程中,微孔结构往往导致传质受限,反应效率较

低.因此,突破孔径限制对于拓展MOF在催化及环境修复等领域的应用具有重要意义.

为改善MOF的传质性能并提升其催化活性,当前研究主要分为2大类.一类在保持材料固有微孔结构的同时引入介孔或大孔,构建多级孔MOF材料<sup>[12-14]</sup>,另一类通过缺陷工程调控材料局部结构与化学环境,而后者在近几年中已经受到较多关注<sup>[15]</sup>,在缺陷构筑方面,现有方法主要包括“调制合成”与“后合成处理”.调制合成通过在合成体系中引入调节剂<sup>[16]</sup>(如单羧酸),部分取代原有配体,后续经特殊处理形成可及的缺陷位点.该方法虽能调控缺陷浓度,但易引入杂

多孔聚合物专题; 2026-02-13收稿, 2026-04-21录用,

网络出版.

基金项目: 四川轻化工大学人才引进科研项目(项目号 2025RCZ082)、国家自然科学基金(基金号 22475032, 22175030)、国家重点研发计划(项目号 2024YFC3015900)、超分子结构与材料国家重点实验室开放课题(项目号 sklssm 202306)及四川轻化工大学高层次人才引进计划(项目号 2025RCZ0074).

\* 通信联系人, E-mail: xuzhai@suse.edu.cn; yufu@suse.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26054; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7607

质相,且步骤较为复杂.后合成处理则通过解离MOF中的弱的配位键来创造缺陷,虽能避免杂相生成,但通常需要苛刻的条件(酸碱刻蚀<sup>[17]</sup>,等离子刻蚀<sup>[18]</sup>等),这易导致材料结晶度下降或稳定性减弱.例如,Yamauchi课题组<sup>[19]</sup>通过三聚氰酸对截角菱形十二面体ZIF-67晶体各晶面的差异性配位与刻蚀作用,实现了对{110}晶面的选择性保护及{100}晶面由内向外的定向刻蚀,从而构筑出中空纳米框架结构.尽管所合成中空MOF增加了催化领域底物分子传质,但刻蚀后材料的结晶度也因此变弱,不利于复杂应用中作为催化剂使用.因此,发展一种简单、一步法合成结构稳定且富含缺陷的MOF材料,仍然是该领域面临的关键挑战.

基于此,本研究提出了一种混合配体诱导的结构缺陷构筑策略.通过一锅水热合成法,以硝基对苯二甲酸与对苯二甲酸为混合配体,成功制备了富含结构缺陷的双配体MOF材料UiO-66-NO<sub>2</sub>/BDC.其中,配体间的竞争配位可能引发配位不饱和现象,从而导致缺陷结构的产生.虽然混合配体诱导策略与传统调制合成法均可用于构筑高缺陷MOF,但本策略在同时实现高缺陷浓度与优异结构稳定性方面展现出独特优势<sup>[20]</sup>.该材料在催化降解CEES的反应中表现出优异的催化性能,对无毒的亚砷产物(CEESO)选择性超过99%,显著优于多种单配体MOF材料(UiO-66、UiO-66-NO<sub>2</sub>、HKUST-1及MIL-88A).丰富的结构缺陷提供了大量Lewis酸催化位点,有效提升了反应活性;同时,缺陷形成的局部扩孔结构促进了反应物与产物的快速扩散,使亚砷产物得以迅速脱离活性位点,从而避免了因滞留导致的过度氧化,确保了反应的高选择性.该工作为制备稳定的缺陷MOF提供了新的思路并有望探索其在其他领域的应用,例如压力诱导发光<sup>[21]</sup>,放射性元素吸附<sup>[22]</sup>、化学战剂降解<sup>[23]</sup>等.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

三水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、1,3,5-均三甲胺(H<sub>3</sub>BTC)、六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、反丁烯二酸(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)、四氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)、均苯三甲酸、2-硝基对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC-NO<sub>2</sub>)、冰醋酸(HAc)以及2-氯乙基乙基

硫醚(CEES)均购自安耐吉(上海)化学有限公司.无水硫酸镁、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、浓盐酸(HCl)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和乙醇(EtOH)均购自国药集团化学试剂有限公司,实验用水均为娃哈哈纯净水.所有化学试剂均为分析纯级别,直接使用未经进一步纯化.

所有样品的形貌通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi SU8010)观察.晶体结构信息采用配备Cu K $\alpha$ 辐射源( $\lambda=0.15406$  nm)的粉末X射线衍射仪(PXRD, Panalytical, Empyrean)进行分析,扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ ,扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,电压40 kV,电流40 mA.样品的比表面积和孔径分布通过氮气吸附/脱附等温线测量法(Micromeritics ASAP 2020系统)在77 K下进行.样品在测试前需在150 °C下真空干燥12 h以出去孔道内吸附的水分子以及配位的DMF分子.MOF的有机官能团通过傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker VERTEX 70)测量.热重分析(TG)曲线采用热重分析仪(TGA/DSC3+)测试,约5.8 mg样品从室温加热到600 °C,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在氧气流( $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )下进行测试.

### 1.2 MOF材料的合成

#### 1.2.1 单配体UiO-66-NO<sub>2</sub>的合成

采用文献的方法并进行一些修改制备了固体UiO-66-NO<sub>2</sub>,具体步骤如下:将0.6 mmol的H<sub>2</sub>BDC-NO<sub>2</sub>配体与等摩尔的ZrCl<sub>4</sub>前驱体共同置于聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,随后加入40 mL DMF作为溶剂,接着加入 $6.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HAc作为调节剂,密封后的反应体系在123 °C条件下进行溶剂热反应24 h,待体系自然冷却至室温后,通过离心分离( $9000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 5 min)收集白色粉末产物,首先使用DMF( $3\times 15\text{ mL}$ )进行洗涤以溶解未反应的金属离子和配体随后使用乙醇溶剂( $3\times 10\text{ mL}$ )来置换多余的DMF溶液,最终所得产物在160 °C的真空干燥箱中活化处理24 h以获得高纯度的UiO-66-NO<sub>2</sub>白色粉末,并将其保存在干燥器中备用.

#### 1.2.2 双配体UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC的合成

该过程与UiO-66-NO<sub>2</sub>的合成方法类似,不同之处在于单配体H<sub>2</sub>BDC被H<sub>2</sub>BDC-NO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>BDC(0.6 mmol,摩尔比1:1)的双配体所取代.

#### 1.2.3 单配体HKUST-1的合成

根据之前报道的方法<sup>[24]</sup>,将2.5 mmol的

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 1.2 mmol 的  $\text{H}_3\text{BTC}$  加入含有 5 mL DMF 和 5 mL 乙醇的混合溶剂中将混合物超声处理约 10 min, 接着加入 5 mL 水和约 5 滴 (67  $\mu\text{L}$ ) 浓盐酸, 直至溶液变为清澈的蓝色, 接着将反应体系在 85  $^\circ\text{C}$  的烘箱中结晶 24 h. 最后, 将所得深蓝色晶体用 DMF 洗涤 5 次, 再用乙醇洗涤 3 次(每次 10 mL), 过滤后得到蓝色固体晶体, 并在 150  $^\circ\text{C}$  真空干燥过夜以去除 HKUST-1 中配位的水和 DMF 分子.

#### 1.2.4 单配体 MIL-88A 的合成

MIL-88A(Fe) 的合成参考已报道方法<sup>[25]</sup>并稍作修改, 典型制备过程如下: 将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.54 g, 2 mmol) 与富马酸(0.23 g, 2 mmol) 共同溶解于盛有 10 mL DMF 的 20 mL 玻璃样品瓶中. 将混合物超声处理 20 min 至固体完全溶解, 密封样品瓶后置于 85  $^\circ\text{C}$  恒温烘箱中晶化 15 h 所得黄色粉末通过离心分离(9000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 min), 依次用 DMF 洗涤 3 次、甲醇洗涤 3 次, 最终样品在 120  $^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h.

#### 1.2.5 催化芥子气模拟物 CEES 脱毒反应过程

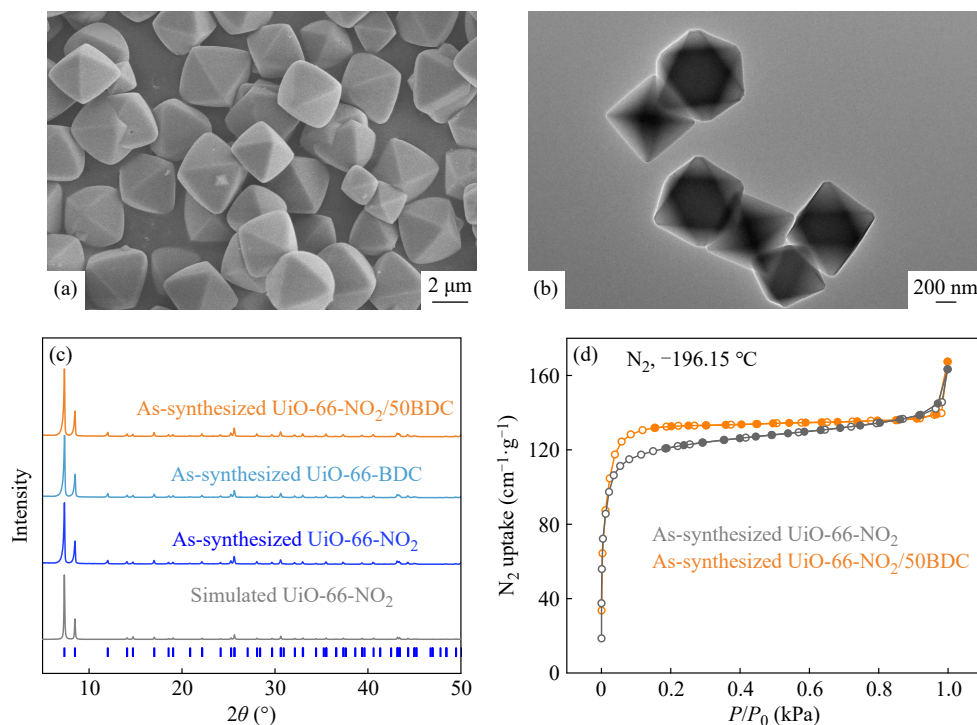
采用标准催化氧化反应体系评估材料性能: 在 10 mL 闪烁瓶中依次加入芥子气模拟物 CEES (24  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol)、催化剂(5 mg)、30% 过氧化

氢(30  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol) 及甲醇溶剂(2 mL), 于 25  $^\circ\text{C}$  恒温条件下磁力搅拌反应 4 h. 反应终止后经微孔滤膜过滤, 采用无水硫酸镁干燥去除体系水分, 最终产物通过气相色谱(GC)进行定量分析, 计算 CEES 转化率并确定转化率和反应选择性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 缺陷 UiO-66- $\text{NO}_2$ /50BDC 的合成及表征

首先, 通过溶剂热合成法成功制备了以 BDC- $\text{NO}_2$  和 BDC 为有机配体、四价  $\text{Zr}^{4+}$  离子为金属节点的 UiO-66- $\text{NO}_2$ /50BDC 八面体块体晶体, 选择其原因在于 UiO 系列 MOF 具有优异的化学和物理稳定性<sup>[26]</sup>. 为了观察其微观形貌特征, 采用了扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)进行表征, 如图 1(a) 所示, SEM 图像清晰地显示出, 所合成的 HKUST-1 晶体呈现出规则的八面体形状, 并且其表面呈现出光滑的状态. 图 1(b) 中透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)进一步揭示了形貌为八面体, 尺寸大概 600 nm. 如图 1(c) 所示, 粉末 X-射线衍射(PXRD, powder X-ray diffraction)证实所合成的晶体与模拟的 UiO-66-

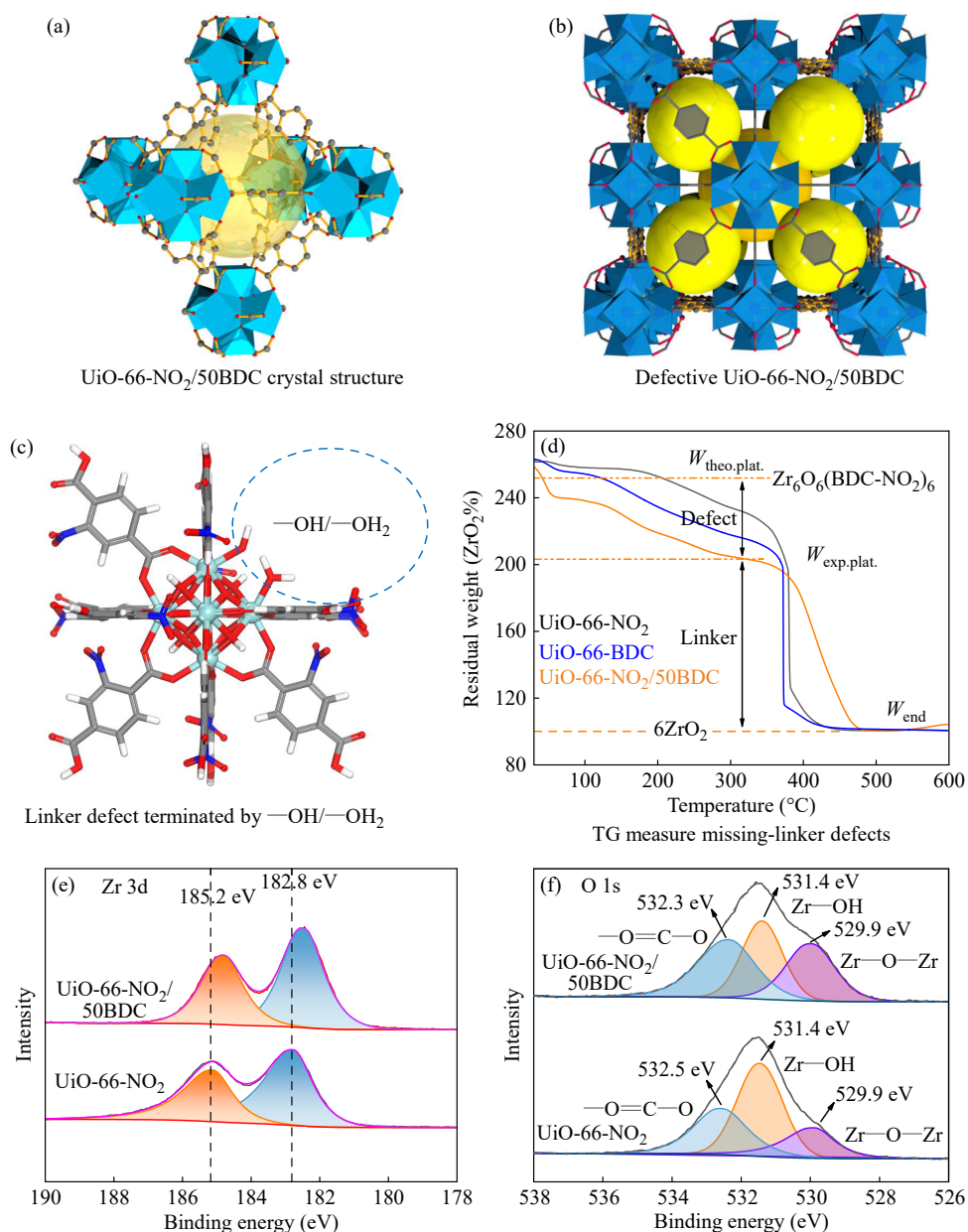


**Fig. 1** (a) SEM image and (b) TEM image of UiO-66- $\text{NO}_2$ /50BDC; (c) PXRD patterns and (d)  $\text{N}_2$  adsorption isotherm of UiO-66- $\text{NO}_2$ , UiO-66-BDC, and UiO-66- $\text{NO}_2$ /50BDC.

NO<sub>2</sub>结构是一致的,且极小的半峰宽表明其具有较高的结晶性.用N<sub>2</sub>吸附法在77 K下研究了材料的孔隙率.如图1(d)所示,单配体UiO-66-NO<sub>2</sub>与双配UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC均呈现I型N<sub>2</sub>吸附等温线,在低相对压力( $p/p_0$ )区间内吸附量快速上升,表明材料具有明显的微孔结构.其比表面积分别为480.887和542.083 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,较高的比表面积有助于增加活性位点的暴露,从而提升其在催化反应中的性能.

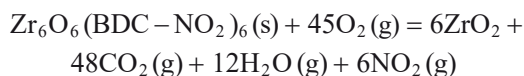
为了鉴定UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC材料中缺陷的情况,执行了热重分析(TGA)测量.TGA是一

种广泛应用于量化MOFs缺陷数量的表征手段<sup>[27]</sup>.MOF中缺陷可通过图2(a)~2(c)表示.如图2(d)所示,从TGA分析中可以观察到三个阶段的重置损失第一个阶段的重置损失发生在200 °C之前,主要是溶剂分子(如DMF)的去除;第二个阶段的重置损失发生在200~350 °C之间,主要是UiO-66中 $\mu_3$ -OH的去除(为了方便,记作Zr<sub>6</sub>( $\mu_3$ -O)<sub>4</sub>( $\mu_3$ -OH)<sub>4</sub>(COO)<sub>n</sub>)然而,在第三阶段约550 °C时观察到快速的重置损失,表明配体BDC/BDC-NO<sub>2</sub>的分解,且该材料最终在高于600 °C时转化为ZrO<sub>2</sub>.对UiO系列MOFs的TGA



**Fig. 2** (a–c) Schematic diagrams and (d) TG curves analysis of UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC or UiO-66-NO<sub>2</sub> defects. For clarity, the nitro groups (—NO<sub>2</sub>) on the ligand have been omitted. High-resolution XPS spectra of UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC: (e) Zr 3d, (f) O 1s.

数据进行定量分析时，做出了一个重要假设<sup>[16,28]</sup>：每个TGA实验中的残留物是纯ZrO<sub>2</sub>。为了尽可能确保这一点，TGA测量是在氧气流动下进行的，并且温度升高速率较慢(5 °C·min<sup>-1</sup>)，最高温度为600 °C这些条件应能确保有机物的完全燃烧，并将锆元素转化为四价氧化物(ZrO<sub>2</sub>)在此基础上，可以考虑理想(无缺陷)、去羟基化UiO-66-NO<sub>2</sub> (Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)的完全燃烧反应如下：



其中，Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>的摩尔质量1893.10 g·mol<sup>-1</sup>，比固体残渣——6 mol ZrO<sub>2</sub> (6 × 123.22 = 39.34 g·mol<sup>-1</sup>)高出2.564倍。因此，如果将UiO-66-NO<sub>2</sub>的TGA实验中在800 °C时的最终质量标准化为100%，那么TGA平稳阶段(代表去溶剂、去羟基化后的MOF)在TGA曲线上应理想地出现在256.4%。然而，实际测量中这一数值通常明显低于理论值，这意味着UiO-66-NO<sub>2</sub>框架的质量低于理想化方程中所计算的质量这一观察结果促使了最初的假设，

即UiO-66-NO<sub>2</sub>框架可能存在缺陷任何Zr<sub>6</sub>的MOF组成的理论TGA平稳阶段质量( $W_{\text{theo.plat}}$ )可以通过以下方程计算：

$$W_{\text{theo.plat}} = \left( \frac{M_{\text{comp.}}}{M_{6\text{ZrO}_2}} \right) \times W_{\text{end}} \quad (1)$$

其中， $M_{\text{comp.}}$ 是目标组成的摩尔质量(g·mol<sup>-1</sup>)， $M_{6\text{ZrO}_2}$ 是6 mol氧化锆的摩尔质量(739.34 g·mol<sup>-1</sup>)， $W_{\text{end}}$ 是TGA实验的最终质量(如果按上述描述标准化，单位%，则为100%)。当 $W_{\text{end}}$ 被归一化为100%时候，输入理想的去羟基化UiO-66-NO<sub>2</sub> (1893.10 g·mol<sup>-1</sup>)的摩尔质量( $M_{\text{comp.}}$ )，将得出理论平稳阶段的失重( $W_{\text{theo.plat}}$ )是256.1%。

这与上述值相同这一计算方法也同样适用于缺陷双配体UiO-66-NO<sub>2</sub>中缺陷的定量方法，虽然这一示例有效地展示了该方法的预测能力，但它是一个理想化的情况在将该方法扩展到定量缺陷的UiO-66-NO<sub>2</sub>样品中，每个Zr<sub>6</sub>公式单元的配体缺失数量之前，还需要2个进一步的信息：(1) 一个适用于缺陷UiO-66-NO<sub>2</sub>样品的通用公式，其中所有的去溶剂化、去羟基化和调节剂损失已经发生。(2) 每个BDC-NO<sub>2</sub>配体的预期质量损失值( $W_{\text{PL,theo}}$ )针对第1点，实际上是在考虑材

料处于一种状态，其中只剩下锆氧化物连接体和BDC-NO<sub>2</sub>配体因此，假设每缺失一个连接体，都会由簇上一个额外的氧化物阴离子进行电荷补偿，从而使得该材料具有以下平均组成：Zr<sub>6</sub>O<sub>6+x</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>6-x</sub>，其中， $x$ 是每个Zr<sub>6</sub>公式单元中的连接体失数量。针对第2点，每个BDC-NO<sub>2</sub>配体的质量贡献可以通过计算连接体在整个材料中的质量比例来获得这通常可以表示为( $W_{\text{PL,theo}}$ )可以通过简单地取理想去羟基化材料的TGA平台( $W_{\text{Ideal,plat}}$ )与TGA曲线

上结束平台重量( $W_{\text{end}}$ )之间的差异，并除以理想Zr<sub>6</sub>公式单元中的连接体数量( $N_{\text{Ideal}}$ )来获得：

$$W_{\text{PL,theo}} = \left( \frac{W_{\text{Ideal,Plat}} - W_{\text{end}}}{N_{\text{Ideal}}} \right) \quad (2)$$

如前所述，当 $W_{\text{end}}$ 被归一化100%时， $W_{\text{Ideal,plat}}$ 则等于256.4%，这是理想Zr<sub>6</sub>结构单元中的配体数量为6的时候Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> = 6(BDC-NO<sub>2</sub>)带入这些值到式(1)中，则 $W_{\text{PL,theo}}$ 可以被确定：

$$W_{\text{PL,theo}} = \frac{256.4 - 100}{6} \times 100\% = 26.07\% \quad (3)$$

每个缺陷Zr<sub>6</sub>化学式单元的实际(实验)配体数量(即Zr<sub>6</sub>O<sub>6+x</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>6-x</sub>中的6-x)现在可通过重新排列方程式(1)并将理想化的值 $W_{\text{Ideal,plat}}$ 和实际实验值 $N_{\text{Exp}}$ 和 $W_{\text{Exp,Plat}}$ 替换来确定：

$$N_{\text{Exp}} = (6 - x) = \frac{(W_{\text{Exp,Plat}} - W_{\text{End}})}{W_{\text{PL,theo}}} \quad (4)$$

因为 $N_{\text{Exp}} = (6 - x)$ ，所以很容易计算 $x$ 值，即每个Zr<sub>6</sub>结构单元的配体缺陷数：

$$x = (6 - N_{\text{Exp}}) = \frac{(W_{\text{Exp,Plat}} - W_{\text{End}})}{W_{\text{PL,theo}}} \quad (5)$$

根据以上计算过程，TGA揭示了固体UiO-66-NO<sub>2</sub>和UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC分别显示出每个Zr<sub>6</sub>簇约缺失0.93个和2.01个BDC-NO<sub>2</sub>配体，因此它们的分子式可分别表示为Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>5.08</sub>以及Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(BDC-NO<sub>2</sub>)<sub>3.99</sub>，即每一个Zr-O簇中分别配位了1.86和4.02个配体。这表明在UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC中具有更多的缺陷，这些缺陷由-OH/-OH<sub>2</sub>基团锚定<sup>[29,30]</sup>。X射线光电子能谱(XPS)用于分析材料中金属元素的缺陷。如图2(e)的高分辨Zr 3d谱图所示，位于185.2 eV和182.8 eV的特征峰分别对应Zr 3d<sub>3/2</sub>和Zr 3d<sub>5/2</sub>。相较于UiO-66-NO<sub>2</sub>，UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC的2个

特征峰向低结合能方向偏移了 0.32 eV, 表明后者金属节点的电子云密度增加. 这归因于配体缺失导致的配位不饱和. 此外, 高分辨 O 1s 谱图 2(f) 中, 位于 529.9 eV 处的 Zr-O-Zr 特征峰面积有所增加, 进一步证实了 Zr 位点缺陷的增多.

## 2.2 催化性能

研究了以小分子催化反应为核心的反应体系, 该体系有助于反应物在 MOF 微孔孔道中更有效地扩散. 如图 3(a) 所示, 我们选择了过氧化氢催化氧化 CEES 作为模型反应, 以此评估具有缺陷结构的 UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC 材料的结构优势. CEES 分子尺寸较小, 可顺利通过 MOF 中尺寸为 0.6 nm 的三角形微孔窗口进入孔道. 图 3(b)

显示与 UiO-66-BDC 晶体及其他含不同金属的 MOF 材料相比, UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC 在 4 h 内实现了 93.3% 的 CEES 转化率, 较单配体材料 UiO-66-NO<sub>2</sub> 和 UiO-66-BDC 提升了约 2.74 和 1.39 倍. 图 3(c) 表明催化剂也保持了超过 99% 的 CEESO 选择性, 其选择性也远高于另外 4 种单配体 MOF 材料. 选择了 HKUST-1 (Cu) 和 MIL-88A (Fe) 等 MOF 作为对比样品, 因为它们是典型的 Lewis 酸催化剂代表. 这种突出的催化性能得益于材料更大的比表面积 (UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC 542.083 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> versus UiO-66-BDC, 480.887 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 及缺陷结构所提供的更多活性位点.

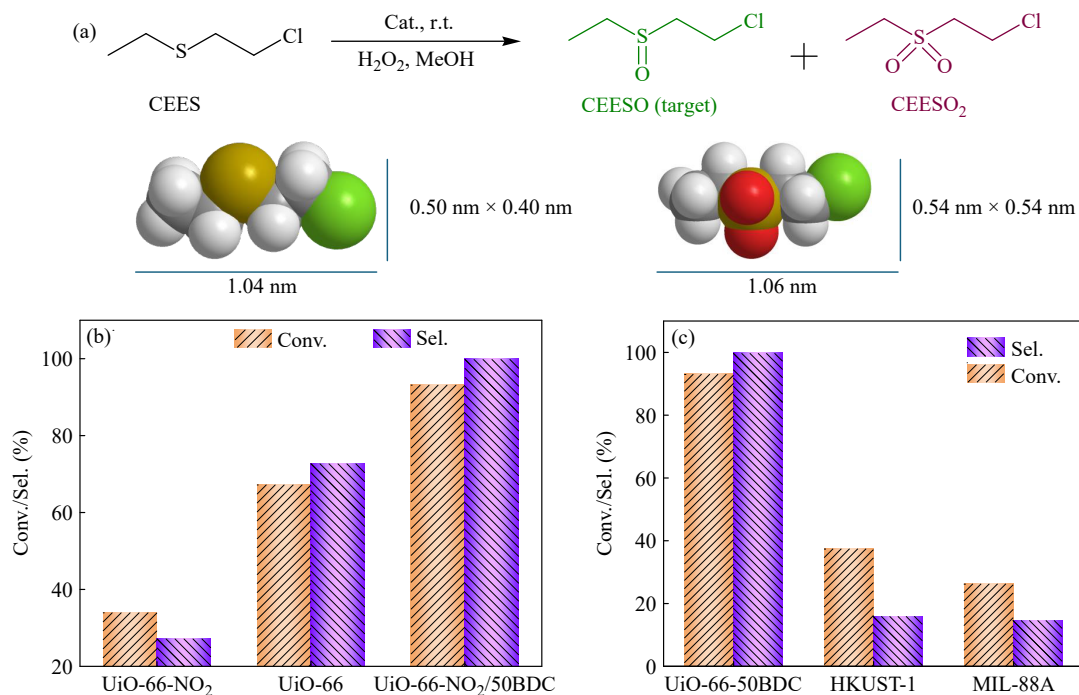


Fig. 3 Comparing the catalytic performance of different catalysts. (a) CEES oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidant; (b, c) Conversion and CEESO selectivity of CEES oxidation reaction catalyzed by different catalysts.

选择性的提高则归因于丰富的缺陷结构促进了传质过程, 使亚砷产物能够更快地从活性位点扩散离开, 从而避免了因产物滞留而引起的过度氧化问题<sup>[31]</sup>.

## 3 结论

采用一锅水热法和混合配体诱导策略, 成功制备出富含结构缺陷的双配体 UiO-66-NO<sub>2</sub>/BDC 材料. 缺陷结构的形成可归功于配体间的竞争配位引发配位不饱和现象. 该材料在催化降解化学战剂模拟物 CEES 中表现出优异的性能, 在 4 h

内实现了 93.3% 的 CEES 转化率, 对无毒的亚砷产物 (CEESO) 选择性超过 99%, 催化效果显著优于 4 种单配体 MOF (UiO-66、UiO-66-NO<sub>2</sub>、HKUST-1 及 MIL-88A). 催化活性的提高主要归因于结构缺陷提供的丰富 Lewis 酸位点. 选择性提高则归因于 CEESO 在高缺陷 MOF 结构中具有更快的扩散速率, 同时有效避免了过度氧化. 目前, 我们正在对该类缺陷结构 MOF 的性质开展更深入的后研究并进一步探索缺陷 MOF 在其他领域的应用.

## REFERENCES

- 1 宋文琦, 杨雨璇, 刘文倩, 钱立伟. 基于金属有机框架载体的免疫球蛋白G印迹材料的构筑及其识别性能研究. *高分子学报*, **2022**, 53(6), 653–662.
- 2 赛霆, 冉诗雅, 郭正虹, 方征平. 一种铜基金属有机框架的制备及其对聚碳酸酯火安全性和热稳定性的影响. *高分子学报*, **2019**, 50(12), 1338–1347.
- 3 Zhang, X. Recent advances in metal-organic frameworks for electromagnetic wave absorption. *Research*, **2025**, 8, 876.
- 4 Zhai, X.; Cao, T. L.; Lu, X. Y.; Gao, N. J.; Li, L. L.; Liu, F. C.; Fu, Y.; Qi, W. Construction of hierarchically porous metal-organic frameworks *via* vapor atmosphere etching. *Sci. China Mater.*, **2022**, 65(11), 3062–3068.
- 5 Zhai, X.; Han, J. R.; Shao, L.; Fu, Y.; Chen, J. Y. Construction of a hierarchical structure of bimetallic oxide derived from metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(20), 8043–8052.
- 6 Bai, X. J.; Lu, X. Y.; Ju, R.; Chen, H.; Shao, L.; Zhai, X.; Li, Y. N.; Fan, F. Q.; Fu, Y.; Qi, W. Preparation of MOF film/aerogel composite catalysts *via* substrate-seeding secondary-growth for the oxygen evolution reaction and CO<sub>2</sub> cycloaddition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(2), 701–705.
- 7 Cai, L.; Khanpour, M.; Yin, Q.; Wang, Z. Y.; Fang, Z. B.; Liu, H. X.; Hou, Y.; Liu, C.; Deng, W. Z.; Liu, T. F. Well-defined microenvironment in metal-organic frameworks enable green, benign, and isolation-free catalytic oxidation reaction. *CCS Chem.*, **2025**, 7(8), 2465–2474.
- 8 Snyder, B. E. R.; Turkiewicz, A. B.; Furukawa, H.; Paley, M. V.; Velasquez, E. O.; Dods, M. N.; Long, J. R. A ligand insertion mechanism for cooperative NH<sub>3</sub> capture in metal-organic frameworks. *Nature*, **2023**, 613(7943), 287–291.
- 9 Zhang, X. W.; Wang, C.; Mo, Z. W.; Chen, X. X.; Zhang, W. X.; Zhang, J. P. Quasi-open Cu(i) sites for efficient CO separation with high O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O tolerance. *Nat. Mater.*, **2024**, 23(1), 116–123.
- 10 Buru, C. T.; Li, P.; Mehdi, B. L.; Dohnalkova, A.; Platero-Prats, A. E.; Browning, N. D.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Adsorption of a catalytically accessible polyoxometalate in a mesoporous channel-type metal-organic framework. *Chem. Mater.*, **2017**, 29(12), 5174–5181.
- 11 Wang, Q. Y.; Sun, Z. B.; Zhang, M.; Zhao, S. N.; Luo, P.; Gong, C. H.; Liu, W. X.; Zang, S. Q. Cooperative catalysis between dual copper centers in a metal-organic framework for efficient detoxification of chemical warfare agent simulants. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(46), 21046–21055.
- 12 Zhai, X.; Fu, Y. Preparation of hierarchically porous metal-organic frameworks *via* slow chemical vapor etching for CO<sub>2</sub> cycloaddition. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(18), 6881–6887.
- 13 Lv, Z. R.; Lin, R. F.; Yang, Y.; Lan, K.; Hung, C. T.; Zhang, P. F.; Wang, J. X.; Zhou, W. H.; Zhao, Z. W.; Wang, Z. Y.; Zou, J. W.; Wang, T. Y.; Zhao, T. C.; Xu, Y. F.; Chao, D. L.; Tan, W. M.; Yan, B.; Li, Q. W.; Zhao, D. Y.; Li, X. M. Uniform single-crystal mesoporous metal-organic frameworks. *Nat. Chem.*, **2025**, 17(2), 177–185.
- 14 Wu, T. Y.; Chen, G. R.; Han, J.; Sun, R. G.; Zhao, B.; Zhong, G. Y.; Yamauchi, Y.; Guan, B. Y. Construction of three-dimensional dendritic hierarchically porous metal-organic framework nanoarchitectures *via* noncentrosymmetric pore-induced anisotropic assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(30), 16498–16507.
- 15 Liu, L. M.; Chen, Z. J.; Wang, J. J.; Zhang, D. L.; Zhu, Y. H.; Ling, S. L.; Huang, K. W.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Zhang, Y. X.; Slater, B.; Eddaoudi, M.; Han, Y. Imaging defects and their evolution in a metal-organic framework at sub-unit-cell resolution. *Nat. Chem.*, **2019**, 11(7), 622–628.
- 16 Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 *via* modulated synthesis. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(11), 3749–3761.
- 17 Yang, X. Y.; Li, Z.; Tang, S. K. Tailored design of hierarchically porous UiO-66 with a controlled pore structure and metal sites. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, 21(11), 6092–6100.
- 18 Jiang, Z. R.; Ge, L.; Zhuang, L. Z.; Li, M. R.; Wang, Z. K.; Zhu, Z. H. Fine-tuning the coordinatively unsaturated metal sites of metal-organic frameworks by plasma engraving for enhanced electrocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(47), 44300–44307.
- 19 Cai, Z. X.; Wang, Z. L.; Xia, Y. J.; Lim, H.; Zhou, W.; Taniguchi, A.; Ohtani, M.; Kobiro, K.; Fujita, T.; Yamauchi, Y. Tailored catalytic nanoframes from metal-organic frameworks by anisotropic surface modification and etching for the hydrogen evolution reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(9), 4747–4755.

- 20 Yang, D.; Gaggioli, C. A.; Ray, D.; Babucci, M.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Tuning catalytic sites on Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> metal-organic framework nodes *via* ligand and defect chemistry probed with tert-butyl alcohol dehydration to isobutylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(17), 8044–8056.
- 21 Zhang, T.; Yong, X.; Yu, J. K.; Wang, Y. X.; Wu, M.; Yang, Q.; Hou, X. Y.; Liu, Z. D.; Wang, K.; Yang, X. Y.; Lu, S. Y.; Zou, B. Brightening blue photoluminescence in nonemission MOF-2 by pressure treatment engineering. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(23), 2211729.
- 22 Niu, C. P.; Zhang, R.; Zhang, C. R.; Shi, T. Y.; Chen, L. L.; Wu, Y. P.; Peng, Z. H.; Liang, R. P.; Qiu, J. D. Construction of heteroporous metal covalent organic frameworks *via* introducing metal single crystal for high-efficiency photocatalysis. *CCS Chem.*, **2025**, 7(5), 1315–1325.
- 23 Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Isley III, W. C.; Ghosh, P.; Liao, P. L.; Bury, W.; Wagner, G. W.; Hall, M. G.; DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Snurr, R. Q.; Cramer, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks. *Nat. Mater.*, **2015**, 14(5), 512–516.
- 24 Fu, Y.; Zhai, X.; Wang, S.; Shao, L.; Bai, X. J.; Su, Z. S.; Liu, Y. L.; Zhang, L. Y.; Chen, J. Y. Fabrication of metal nanoparticle composites by slow chemical reduction of metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(21), 16447–16454.
- 25 Zhai, X.; Cao, T. L.; Lu, X. Y.; Gao, N. J.; Li, L. L.; Liu, F. C.; Fu, Y.; Qi, W. Construction of hierarchically porous metal-organic frameworks *via* vapor atmosphere etching. *Sci. China Mater.*, **2022**, 65(11), 3062–3068.
- 26 Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K. C.; Pang, J. D.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y. J.; Qin, J. S.; Yang, X. Y.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L. F.; Zhang, Y. M.; Zhang, L. L.; Fang, Y.; Li, J. L.; Zhou, H. C. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37), 1704303.
- 27 Feng, X.; Jena, H. S.; Krishnaraj, C.; Arenas-Esteban, D.; Leus, K.; Wang, G. B.; Sun, J. M.; Rüscher, M.; Timoshenko, J.; Roldan Cuenya, B.; Bals, S.; Van Der Voort, P. Creation of exclusive artificial cluster defects by selective metal removal in the (Zn, Zr) mixed-metal UiO-66. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(51), 21511–21518.
- 28 Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to perfection: ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(14), 4068–4071.
- 29 Ma, Y. J.; Han, X.; Xu, S. J.; Wang, Z.; Li, W. Y.; da Silva, I.; Chansai, S.; Lee, D.; Zou, Y. C.; Nikiel, M.; Manuel, P.; Sheveleva, A. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Cheng, Y. Q.; Rudić, S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Haigh, S. J.; Hardacre, C.; Schröder, M.; Yang, S. H. Atomically dispersed copper sites in a metal-organic framework for reduction of nitrogen dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(29), 10977–10985.
- 30 Abdel-Mageed, A. M.; Rungtaweeveranit, B.; Parlinska-Wojtan, M.; Pei, X. K.; Yaghi, O. M.; Behm, R. J. Highly active and stable single-atom Cu catalysts supported by a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(13), 5201–5210.
- 31 Zhang, Z.; Ma, X. J.; Han, X.; Cui, H.; Lu, Y.; Liu, S. X.; Liu, Y. W. Straightforward construction of hollow polyoxometalate-based metal-organic framework *via* pseudo-homoepitaxial growth. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(10), 1921–1928.

## Research Article

## One-pot Synthesis of a Defective Dual-ligand Metal-Organic Framework

Xu Zhai<sup>1\*</sup>, Xing Gao<sup>2</sup>, Hai-yan Tang<sup>2</sup>, Bing-jie Hou<sup>1</sup>, Kai-xuan Teng<sup>1</sup>, Fa zhang<sup>1</sup>, Wei-liang Shi<sup>1</sup>, Yu Fu<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemical and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

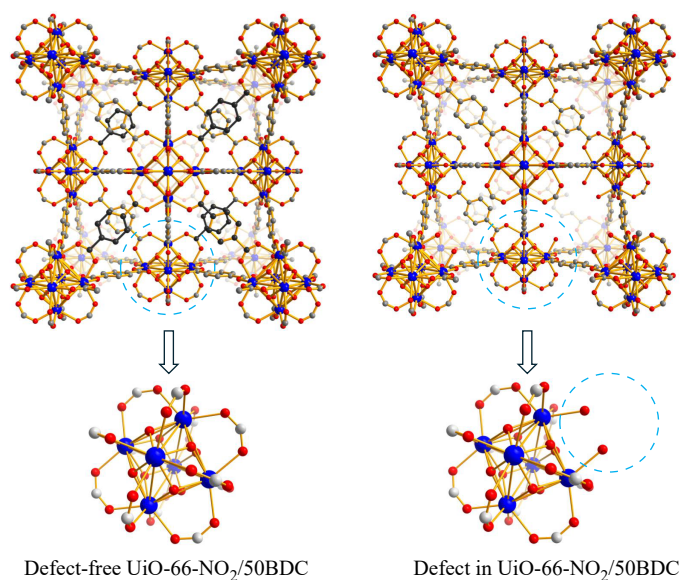
(<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819)

**Abstract** The direct synthesis of stable metal-organic frameworks (MOFs) with high defect concentrations

\* Corresponding authors: Xu Zhai, E-mail: xuzhai@suse.edu.cn

Yu Fu, E-mail: yufu@suse.edu.cn

remains a challenge in materials science. In this work, we successfully prepared mixed-ligand MOF with structural defects, denoted as UiO-66-NO<sub>2</sub>/50BDC, *via* a one-pot hydrothermal synthesis based on a mixed-ligand induction strategy. Quantitative TGA analysis confirmed a defect number of 4.02 per Zr<sub>6</sub> cluster, which was substantially higher than that of the pristine single-ligand MOF (1.86). In the catalytic oxidation degradation of the sulfur mustard simulant CEES, this MOF material exhibited outstanding performance, achieving not only a high conversion rate of 93.3% but also a selectivity exceeding 99% for the non-toxic sulfoxide product (CEESO). Its performance was significantly superior to that of four single-ligand MOFs (UiO-66, UiO-66-NO<sub>2</sub>, HKUST-1, and MIL-88A). The remarkable enhancement in catalytic activity was primarily attributed to the abundant Lewis acid sites (generated by structural defects), enhanced diffusion of reactants/products resulting from defect-induced pore expansion, and the large specific surface area.



**Keywords** Mixed-ligand metal-organic framework (MOF); Defective metal-organic framework (MOF); CEES; Catalytic selectivity