引用本文：张剑铎, 季修文, 路之源, 张珍坤. 金属有机框架材料的可控化学刻蚀用于构建功能材料及其应用进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 432-449.
Citation: ZHANG Jian-duo, JI Xiu-wen, LU Zhi-yuan, ZHANG Zhen-kun. Controlled Chemical Etching of Metal-Organic Frameworks for Preparing Functional Materials and Their Applications [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 432-449.

· 综述 ·

文章编号：1001-5493(2025)05-0432-18 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025050432

金属有机框架材料的可控化学刻蚀用于构建功能材料及其应用进展*

张剑铎, 季修文, 路之源, 张珍坤**

(南开大学化学学院, 高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要：由于结构和功能方面的诸多特点，金属有机框架 (MOFs) 材料的制备和应用研究引起了广泛关注。然而，特殊的化学结构导致很多MOFs的化学稳定性较差，在特定条件下易发生化学刻蚀而引起其三维孔道结构、化学构成以及形貌发生变化。基于这一特性，可控化学刻蚀被用来调控MOFs的化学组成和孔道结构，从而赋予原有MOFs所不具备的诸多特殊功能并拓展其应用范围。因此，MOFs的可控化学刻蚀及其应用成为近年来的研究热点。文章简要总结了目前已报道的MOFs化学刻蚀方法、刻蚀产物的形貌与化学组成及其应用等方面的研究成果。在可控化学刻蚀方法方面，主要介绍基于配体取代和配体切割的刻蚀方法；在刻蚀产物形貌与化学组成方面，重点关注具有表面或内部缺陷的MOFs、含有介孔或大孔的MOFs、中空或Yolk-shell结构的纳米粒子以及无定形无机材料或层状金属双氢氧化物 (LDH) 等结构。最后，文章简单介绍了MOFs可控化学刻蚀产物在催化、电化学、吸附分离、生物医药等领域的应用。

关键词：金属有机框架，化学刻蚀，结构与功能，功能材料
中图分类号：TB383；O641.4 **文献标志码：**A

1 前 言

金属有机框架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是由无机金属离子或团簇与有机配体通过自组装形成的晶体材料，具有高度有序的三维网络结构[1]。与传统的沸石、活性炭等吸附材料相比，MOFs具有灵活可调的孔隙结构、较大的比表面积、极高的孔隙率以及丰富的化学活性位点等特点[2]。此外，通过改变金属离子或团簇以及配体的种类，或进行表面化学修饰，可进一步调控MOFs的物理化学性质，以满足不同场景的应用需求[3-6]。Yaghi等[7]于1995年首次合成了由钴离子团簇与均苯三甲酸构成的二维结构，并将其命名为MOF。此后，基于MOFs的独特性能，大量研究展示了MOFs在多个领域的应用潜力，更多新的应用场景正在不断拓展。

自20世纪90年代被发现以来，研究者对MOFs的合成方法、结构、性能等展开了深入的研究，并积极探索了其在气体吸附分离[8]、药物递送[9]、催化[10]、传感器[11]等领域的应用。然而，MOFs材料的化学稳定性和力学强度较差，这仍是当前制约MOFs大规模工业化应用的关键挑战[12]。许多工业分离和催化过程涉及富含水汽的环境，而多数MOFs在此类环境中易发生水解[13-15]。即便是在中性环境中化学稳定性较强的MOF (如UiO-66)，在酸性或碱性环境中也可

* **收稿日期：**2025-02-08
基金项目：国家自然科学基金面上项目 (项目号 52273022)
作者简介：张剑铎 (1998—), 硕士研究生.
通信作者：张珍坤, E-mail: zkzhang@nankai.edu.cn.

能被刻蚀，导致框架结构发生一定程度的变化甚至被破坏，进而失去原有的结构特性和功能[16]。因此，对MOFs的化学刻蚀行为进行深入研究有助于探索改善现有MOFs的化学稳定性，为MOFs的大规模工业化应用奠定基础。

合适的化学刻蚀方法可调控MOFs的化学组成和孔道结构，赋予原有MOFs所不具备的特殊功能并拓展其应用范围[17-19]。例如，MOFs含有的孔隙为微孔，可在一定程度上限制物质、载流子以及热扩散，进而限制MOFs的应用范围[13]。在合适的条件下对MOFs进行化学刻蚀，可使MOFs孔隙增大，有利于物质扩散并对更大尺寸的客体分子进行封装[20]。刻蚀还会改变MOFs材料的表面性质，暴露活性位点或制造晶体结构缺陷，从而增强MOFs的催化等性能[17, 19,20]。此外，刻蚀可用来调控MOFs的形貌与化学组成。例如，在可控的化学刻蚀条件下，MOFs粒子的体积可能会缩小[21]，表面出现缺陷或裂解[22]，转变为无定形金属氢氧化物[23]。通过精确调控刻蚀条件，MOFs会出现“由内而外”的刻蚀行为，形成笼状[24]、Yolk-Shell[25]等各种复杂而有序的结构，为构建具备复杂多级结构的纳米材料提供新的设计思路。

基于上述背景，过去几年内关于对MOFs进行可控化学刻蚀以构建新型功能材料的研究不断增加[17-19, 26,27]。对此，本文将从MOFs的化学刻蚀方法、MOFs刻蚀产物的化学组成和结构变化以及MOFs刻蚀产物的应用方面对MOFs刻蚀技术进行简要介绍，并展望MOFs化学刻蚀这一领域的发展前景(图1)。

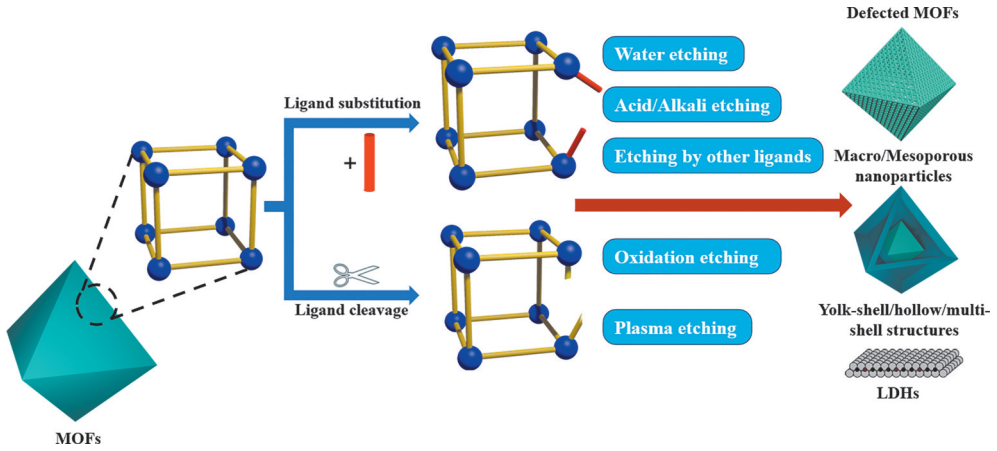

图1 MOFs化学刻蚀的主要方法以及刻蚀产物的示意图.

Figure 1 Schematic diagram of the main chemical etching methods of MOFs and the resulting etched products.

2　MOFs的主要化学刻蚀方法

截至目前，已报道的MOFs化学刻蚀方法包括配体取代和配体切割2种主要形式。配体取代是指MOFs中原有的有机配体被其他外源配体取代，导致原有MOFs的形貌、化学结构或三维孔道结构发生变化。水分子[14]、酸、碱[28]及其配位能力强的离子(如F^-、NO_3^-等)[29,30]、有机配体[31]等都可作为刻蚀剂与MOFs发生反应。配体切割是指通过氧化、等离子体处理等方式将MOFs中的有机配体降解为更小的分子片段，从而诱导金属-有机框架结构中的框架断裂，实现对框架的剪切，进而对MOFs进行刻蚀[32,33]。基于配体取代的MOFs化学刻蚀方法具有反应过程简单、温和可控等特点，是目前主流的MOFs化学刻蚀方法[18]。因此，本文将主要介绍基于配体取代的化学刻蚀方法，并对基于配体切割的化学刻蚀方法作简要介绍。

2.1　基于配体取代的MOFs化学刻蚀方法

2.1.1　水作为刻蚀剂的配体取代化学刻蚀方法

MOFs的实际应用场景常涉及水汽环境。然而，大多数MOFs材料，尤其是以铜离子和锌离子为金属节点的MOFs，在水汽环境中的化学稳定性较差——其形貌、化学结构及三维孔道结构在水分子的作用下可能遭到不同程度的破坏[34]。这一现象的本质原因在于MOFs中金属团簇或离子与有机配体之间的配位键易受水分子进攻。水解稳定性较差的典型代表包括被广泛研究且具有较大应用潜力的MOF-5和HKUST-1

等。Greathouse等[35]通过分子动力学模拟提出了MOF-5与水的作用机制：由于MOF-5中锌离子与水分子中的氧原子之间的结合能与其和原有配体中氧原子的结合能相近，水分子能轻易进入MOFs孔隙并取代配体，导致其结构被破坏。可能的化学反应方程式见式(1)：

$$(Zn_4O)(BDC)_3+4H_2O\rightarrow [(Zn_4O)(H_2O)_4(BDC)_2]^{2+}+BDC^{2-} \quad (1)$$

其中，BDC为对苯二甲酸阴离子。Terracinaa和Buscarino[36]总结了HKUST-1暴露于潮湿空气时的水解机理(图2(A))。如图2(B)所示，水分子首先吸附在HKUST-1中的铜位点上，水分子中的氧原子与Cu^{2+}共享一个自由电子对，形成了一个面外键，导致配体位移破坏了MOF中原有的Cu—O键。随后，配体羧酸桥部分解离，导致铜离子的配位数由5变为4，进而变为3。经一系列相互作用，水分子最终取代了HKUST-1中原有的部分配体。水作为刻蚀剂，刻蚀后的MOF晶粒表面一般会产生小孔，或呈现出一种“缠绕线团”状的无定形结构(图2(A))[37]。

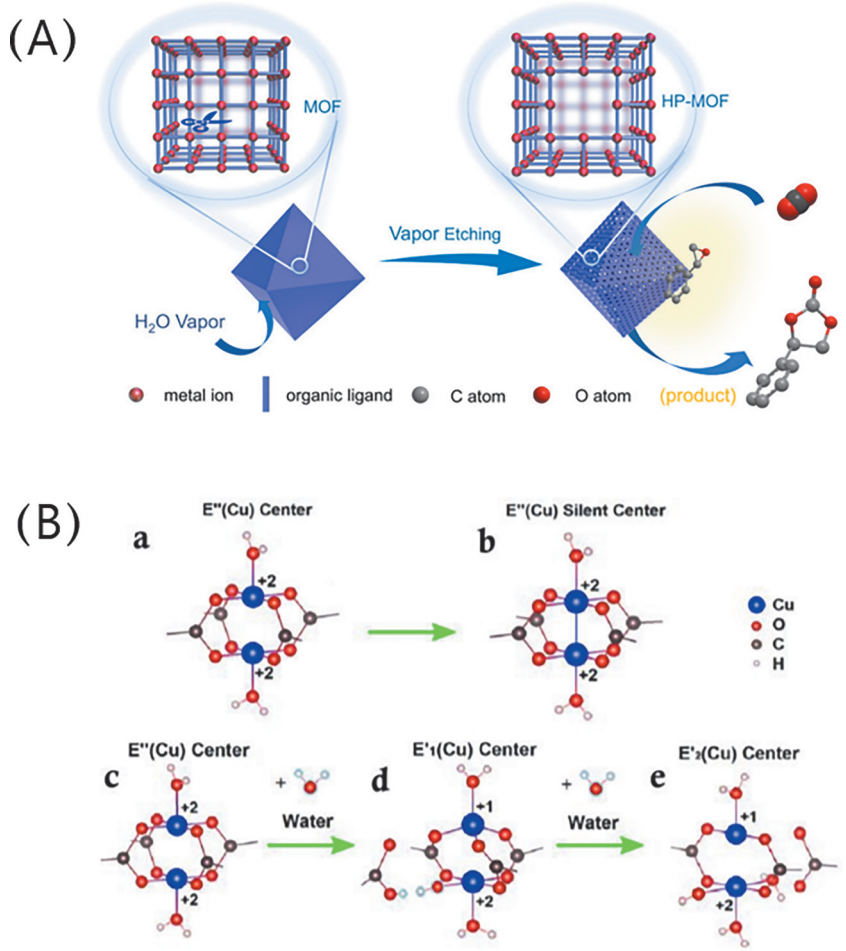

图2 水作为刻蚀剂的配体取代MOFs化学刻蚀方法: (A) 水蒸气缓慢刻蚀HKUST-1的示意图[38]; (B) HKUST-1的叶轮状铜离子簇在水作用下的结构演变[36].

Figure 2 Ligand substitution-based MOFs etching method using water as the etchant: (A) Schematic diagram of the slow etching of HKUST-1 by water vapor[38]; (B) Structural evolution of the paddle-wheel copper cluster in HKUST-1 under water treatment[36].

MOFs是否易被水刻蚀受热力学和动力学两方面因素影响[14]。热力学因素主要与MOFs中的金属-有机配体共价键强度以及金属离子团簇与水的反应活性相关[39]。相较于以Zn^{2+}和Cu^{2+}为金属离子形成的MOF-5、HKUST-1、MOF-74等MOFs，以Zr^{4+}为金属离子的UiO-66[40]和以Al^{3+}为金属离子的Mil-53(Al)[41]，由于其金属-有机配体共价键强度更高，在水中表现出更强的稳定性，不会发生结构上的变化。动力学因素包括MOFs的亲水性以及水分子进攻金属节点的位

阻效应[14, 42]。因此，在MOFs表面修饰疏水性基团是避免其被水刻蚀的常用手段[43]。UiO-66和UiO-67在水稳定性方面的差异体现了位阻在水刻蚀反应中的作用。两者配体不同，但结构完全一致，UiO-66的配体是对苯二甲酸，UiO-67的配体是4,4′-联苯二甲酸 (BPDC)。由于UiO-67的配体更长，水分子在进攻UiO-67的Zr^{4+}团簇时受到的位阻更小，因此UiO-67的水稳定性略低于UiO-66[44]。

值得注意的是，刻蚀并非总对MOFs产生负面影响。合理利用刻蚀 (行为) 能基于MOFs构建新型功能材料。在深入理解水分子对MOFs化学稳定性影响机制的基础上，研究者开始将水作为刻蚀剂，调控MOFs的形貌、分子结构以及三维孔道结构[45]。例如，Zhai等[38]通过水蒸气对HKUST-1进行缓慢刻蚀，成功制备出具有分级多孔结构的MOFs材料 (HP-MOFs)。如图2(A) 所示，通过调控刻蚀温度、乙醇/水比例等参数，可控制刻蚀程度与速率，从而获得一系列不同结构和形貌的产物。在含水量为50%~75%、温度为120~130 ℃的条件下，所得产物具备分级多孔结构。相较于原始材料，HP-MOFs在CO_2的[2+3]环加成反应中表现出更优异的催化性能，这可归因于其暴露的活性位点更多，且更大的孔隙有利于物质运输。

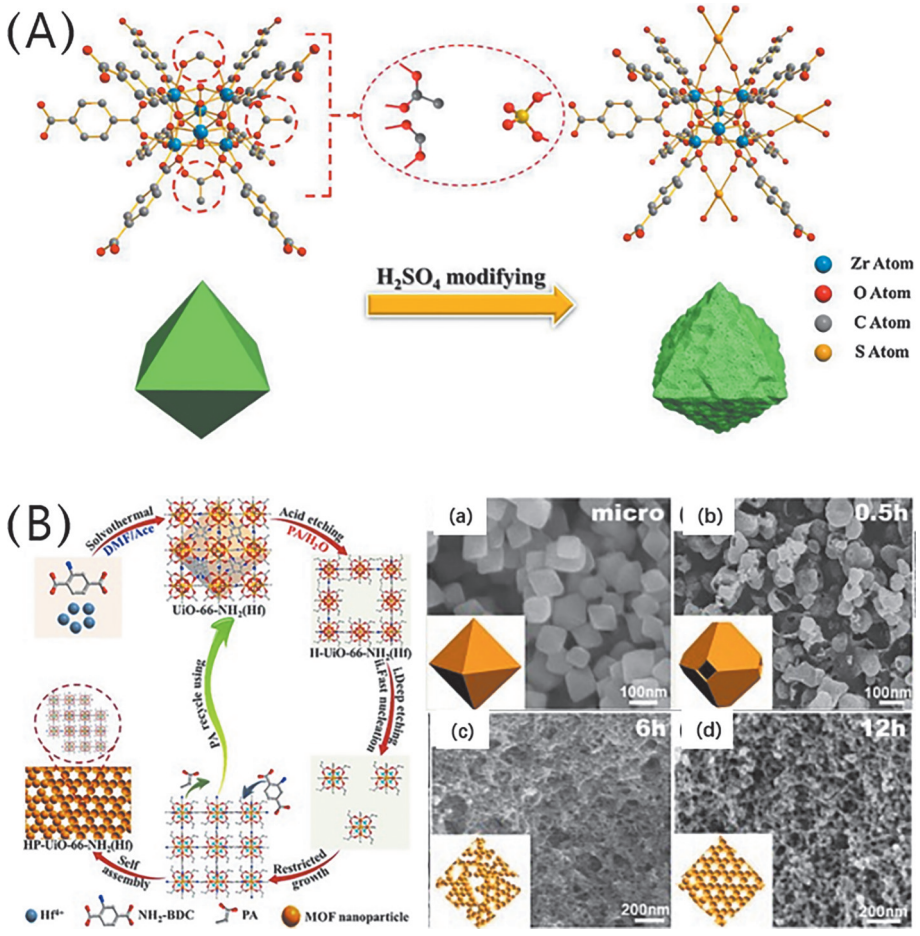

图3 酸作为刻蚀剂的配体取代MOFs化学刻蚀方法: (A) 硫酸刻蚀UiO-66形成表面缺陷[51]; (B) 丙酸刻蚀UiO-66-NH_2 (Hf) 形成HP-MOF的反应机理[52].

Figure 3 Ligand substitution-based MOFs etching method using acid as the etchant: (A) Sulfuric acid etching of UiO-66 leading to surface defects[51]; (B) Reaction mechanism of propionic acid etching UiO-66-NH2(Hf) forming HP-MOF[52].

2.1.2　酸/碱作为刻蚀剂的配体取代化学刻蚀方法

在上一节中，我们简单讨论了MOFs在纯水中的刻蚀行为。当MOFs处于酸性或碱性水环境中时，其刻蚀行为与在纯水中相比存在一定的差异[28]。在酸性条件下，MOFs的配体可能发生质子化而导致解离；在碱性条件下，水中的OH^-可取代原有配体，并生成金属氢氧化物，使化

学平衡向水解方向移动。因此，与中性水环境相比，MOFs在酸性和碱性溶液中通常更易被刻蚀。上一节中提到，MOFs与水的反应主要取决于金属离子或团簇与有机配体之间共价键的强度。一般而言，Zr^{4+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Fe^{3+}等具有高电荷密度的高价金属离子 (硬酸) 形成的MOFs具有较强的化学稳定性[28]。例如，UiO-66在pH为0~12的水环境中均表现出良好的稳定性。然而，在pH更高的强碱环境中，UiO-66的配体可能被水分子中的氧原子取代，形成一种疏松的ZrO_x结构[46]。由Zn^{2+}等低价金属离子形成的MOFs通常化学稳定性较差。Pang等[47]研究了ZIF-8在酸性溶液或气体环境中的稳定性。在酸性条件下，ZIF-8的配体易发生质子化，导致其他酸根离子或水分子插入Zn—N键，取代咪唑与Zn^{2+}配位，形成Zn—OH键，从而破坏MOF结构。因此，许多文献报道通过ZIF-8颗粒的晶面依赖性选择性刻蚀，构建出多种具有复杂形貌和化学结构的刻蚀产物[20, 48-50]。

无机酸或相应的强酸弱碱盐是常用的MOFs刻蚀剂。在酸/碱刻蚀过程中，MOFs原有结构可能被破坏，也可能因选择性刻蚀导致活性位点增加，进而提升其性能，并用于构建新型功能材料。例如，Shi等[51]采用硫酸对UiO-66进行部分刻蚀，提高了其在苯甲醛与甲醇缩醛反应中的催化活性[31]。如图3(A)所示，经适量稀硫酸处理后，硫酸根通过取代单羧基的调节剂配体被引入MOFs结构中。虽然MOFs颗粒表面发生部分刻蚀，但其原有的八面体形貌、晶体结构和热稳定性均得以保持。更重要的是，刻蚀改变了Zr^{4+}团簇的化学环境，使得MOFs中的酸性位点数量显著提升，从而显著增强了其催化性能。除无机酸外，有机酸也可用于MOFs刻蚀[49]。例如，Xu等[52]使用丙酸 (PA) 刻蚀UiO-66-NH_2(Hf)，成功制备了分级多孔MOFs材料HP-MOF。如图3(B)所示，在该刻蚀过程中，PA首先在MOF内部诱导缺陷形成，随后通过快速成核与再结晶过程形成中空结构，最终获得由纳米颗粒自组装构成的HP-UiO-66-NH_2(Hf)。通过调节PA浓度，可有效控制HP-MOF中介孔的大小。

在碱性溶液作为刻蚀剂的配体取代化学刻蚀方法中，碱及其相应的强碱弱酸盐都可作为刻蚀剂。Abney等[46]使用NaOH和Na_3PO_4分别对UiO-66和Mil-125进行刻蚀，MOFs中的配体被氧原子或磷酸根取代，最终分别形成了同貌异构的多氧化物 (如ZrO_x) 和多磷酸氧化物 (如$TiO_x(PO_4)_y$纳米粒子)。刻蚀后的产物仍保留了MOFs颗粒的多面体形貌，这一过程也被称为“同貌异构”。然而，刻蚀产物颗粒表面有一定程度的破碎，且内部结构变得较为松散。Zhou等[53]使用氢氧化钾的乙醇溶液对Ni基MOF[$Ni_2(OH)_2(BDC)$]形成的纳米薄片阵列进行刻蚀，制得了富含缺陷的纳米薄片阵列。如图4所示，该

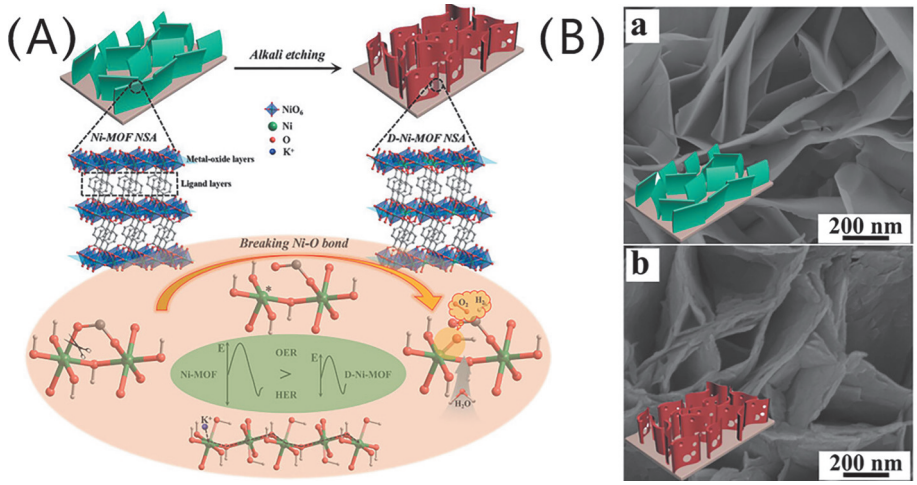

图4 碱作为刻蚀剂的配体取代MOFs化学刻蚀方法: (A) 碱刻蚀镍基MOF纳米薄片阵列制备高效电催化材料,通过引入阳离子增大材料电导率的示意图[53]; (B) 刻蚀前后的SEM表征图像.

Figure 4 Ligand substitution-based MOFs etching method using base as the etchant: (A) Schematic illustration of alkaline etching of Ni-based MOFs nanosheet arrays for preparing highly efficient electrocatalytic materials, with introduced cations enhancing electrical conductivity[53]; (B) SEM characterization images before and after etching.

MOF由BDC配体连接二维镍氧化层形成，在刻蚀过程中，OH^-的进攻使得层间Ni—O键断裂，在镍原子处形成了开放的不饱和位点，且引入了K^+。随后，OH^-与这些开放位点结合，形成Ni—O(OH)键。在此过程中，MOFs在保留原有拓扑结构的同时被赋予了更丰富的化学活性位点，且引入的K^+使得材料的电导率大幅提升。

2.1.3　基于其他离子或基团的配体取代化学刻蚀方法

除水分子、酸或碱等作为刻蚀剂外，其他具备强配位能力的离子或基团也可通过配体取代的方式实现对MOFs的刻蚀。卤素阴离子(X^-)具有较好的配位能力，其盐类可作为MOFs的刻蚀剂。Chen等[54]使用NaX(X=F、Cl、Br、I)处理ZIF-67，制得了具有Yolk-shell以及中空结构的氢氧化钴颗粒。如图5所示，卤素离子首先在ZIF-67颗粒表面取代咪唑配体，形成Co—X键；随后水分子进攻Co—X键使其水解，将OH^-引入壳层结构，形成初始的$Co(OH)_2$纳米片，并在原有粒子周围释放出H^+。X^-与新形成的H^+进一步刻蚀内核ZIF-67，导致内核与外壳之间间隙逐渐增大。持续的氢氧化物沉积推动氢氧化物壳层继续增厚，最终ZIF-67被完全刻蚀，原有的MOFs纳米颗粒转变为中空的$Co(OH)_2$笼结构。

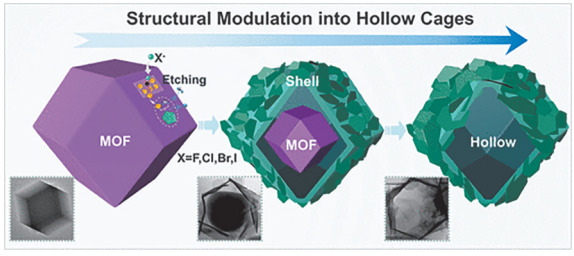

图5　卤化钠刻蚀ZIF-67制备Yolk-shell以及中空结构$Co(OH)_2$笼[54].

Figure 5　Preparation of Yolk-shell and hollow structured $Co(OH)_2$ cages via sodium halide etching of ZIF-67[54].

2.1.4　基于有机配体交换的配体化学刻蚀方法

在上述配体取代化学刻蚀方法中，取带原有的多齿有机配体的刻蚀剂往往只能同时与MOFs金属节点的单个位点螯合，导致原有MOFs的化学成分或三维孔道结构发生彻底改变。与此不同的是，文献中也报道了很多基于有机配体交换构建新型MOFs的方法[55-58]。这类方法的本质是采用合适的有机配体置换MOFs原有的有机配体，因此也可将其视为配体化学刻蚀方法。当前报道较多的是溶剂辅助配体交换法(Solvent-Assisted Ligand Exchange，SALE)，即通过MOFs与含目标配体的溶液发生非均相反应，使MOFs原有的有机配体与溶液中的游离配体交换，从而将原MOF转化为另一种MOF[59]。Li等[58]通过逐步配体交换法，用较长的连接配体取代了较短的连接配体，制得了孔径可调节的MOF。如图6所示，将bio-MOF-101浸泡于BPDC的DMF/NMP混合溶液中，在75 ℃下反应24 h。通过更换新的BPDC溶液多次重复这一步骤，bio-MOF-101最终完全转化为bio-MOF-100。通过这种方法可将MOF转化为含长连接配体的bio-MOF-103，其晶胞参数由62.04 Å增大到82.25 Å，孔径由2.00 nm扩展至2.84 nm，宏观体积也明显增大。

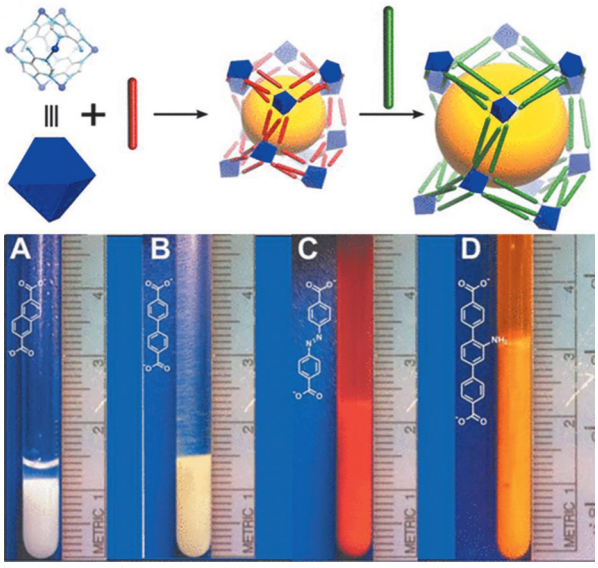

图6　逐步配体交换法调控MOFs孔径[58]:(A) bio-MOF-101; (B) bio-MOF-100; (C) bio-MOF-102; (D) bio-MOF103.

Figure 6　Stepwise ligand exchange method for tuning the pore size of MOFs[58]: (A) bio-MOF-101; (B) bio-MOF-100; (C) bio-MOF-102; (D) bio-MOF-103.

基于配体交换的配体化学刻蚀方法具备其他刻蚀方法无可比拟的诸多优势。首先，MOFs内在的规整晶型结构和三维孔道结构得以保留。然而，由于新旧配体性质不同，现有MOFs的孔道尺寸和内表面化学性质与原MOFs可能存在较大差异。因此，配体交换是构建新型MOFs的简便方法。其次，配体交换速率和程度与反应条

件相关，通过合理调控反应条件，可制备出具有不同化学结构与功能的核壳型复合MOFs颗粒[60]。例如，通过控制反应条件使配体交换仅发生在MOFs颗粒的外层区域，可制得核壳结构新型MOFs，其壳层为新配体与原金属节点形成的新型MOFs，内核为原MOFs结构[60]。

2.2 基于配体切割的MOFs化学刻蚀方法

通过对MOFs中金属离子团簇间的连接配体进行切割，也可实现对MOFs的刻蚀。区别于前述的配位化学刻蚀方法，该方法并不依赖于刻蚀剂的配位能力是否能取代MOFs的原有配体，而是通过剪切连接配体直接破坏MOFs的框架结构。Luo等[61]开发了连接配体氧化切割法(Oxidative Linker Cleaving, OLC)，用于精确控制MOFs内部的刻蚀过程。如图7(A)所示，他们首先在粒径约400 nm的UiO-66-$(OH)_2$表面生长一层UiO-66-Br壳层，形成核壳结构UiO-66-$(OH)_2$@UiO-66-Br，其壳层具有抗氧化性，内部UiO-66-$(OH)_2$的配体2,5-二羟基对苯二甲酸(DOBDC)可被氧化切割。经硝酸处理5 h后，核壳粒子从内部发生坍塌，形成直径为200 nm的空腔，最终得到具有明确中空结构的UiO-66-Br纳米颗粒。在此基础上，他们用Co^{2+}催化过硫酸盐产生的活性氧(ROS)对上述核壳结构进行氧化刻蚀，作用更为剧烈。在此条件下，内核UiO-66-$(OH)_2$由外向内被逐步刻蚀，结构由Yolk-shell最终转变为完全中空。

Xiang等[33]通过氩等离子体轰击的方式去除

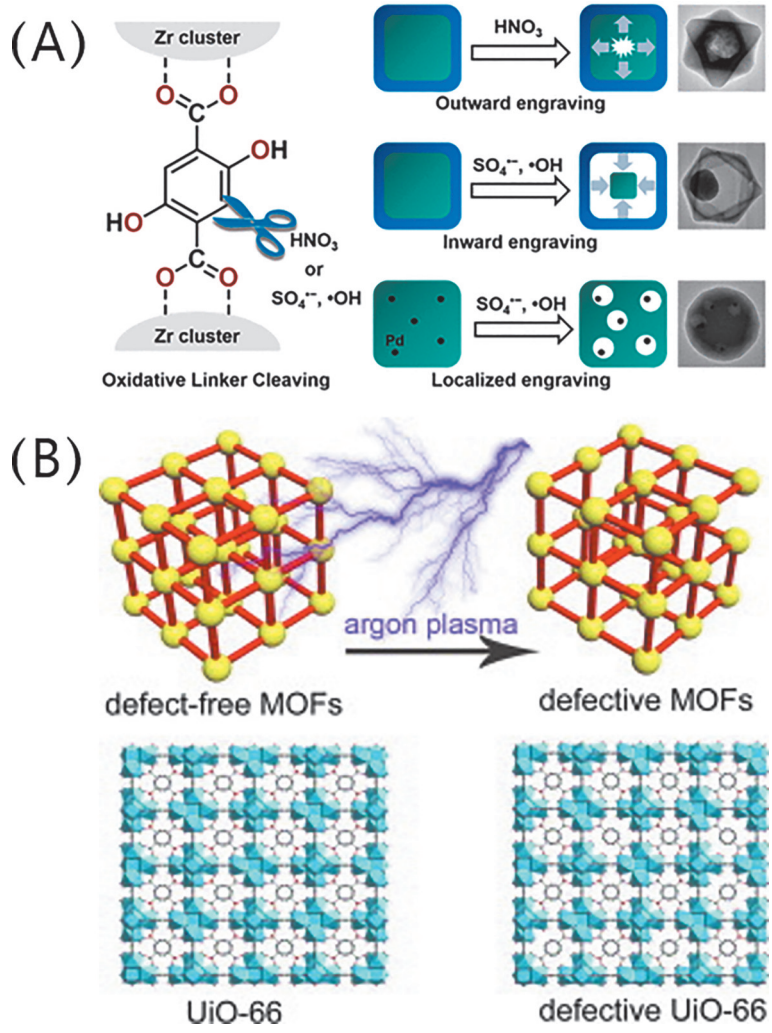

图7 (A) 连接配体氧化切割法(OLC)刻蚀UiO-66-$(OH)_2$@UiO-66-Br[61]; (B) 氩等离子体轰击UiO-66并在其框架结构中产生缺陷[33].

Figure 7 (A) Oxidative linker cleaving (OLC) method for etching UiO-66-$(OH)_2$@UiO-66-Br[61]; (B) Defect generation in the framework of UiO-66 via argon plasma bombardment[33].

了UiO-66中的部分连接配体，从而在框架结构中生成了缺陷。如图7(B)所示，通过调控等离子体的处理时间可调控缺陷浓度。该方法不会对MOFs的基本框架结构产生较大的破坏，缺陷处产生的大量不饱和配位位点显著提高了材料的催化活性。

DeCoste等[32]采用全氟烷烃等离子体对UiO-66-NH_2进行刻蚀[32]。在该研究中，CF_4和C_2F_6等离子体产生的氟碳自由基导致Zr—O键断裂，进而导致MOFs中介孔形成与微孔消失。实验表明，处理20 min后，样品中介孔体积明显增加，而微孔体积大幅下降[32]。

3　MOFs刻蚀产物的形貌与化学组成

经刻蚀处理后，MOFs的形貌和化学组成往往会发生一定程度的变化。在温和的刻蚀反应条件下，MOFs的形貌与晶型基本保持不变，仅在表面或内部形成一定的缺陷。研究者常利用温和可控的刻蚀反应来设计功能化的MOFs材料。例如，在MOFs表面修饰功能性基团，或利用刻蚀产生的缺陷暴露更多活性位点以提高MOFs的催化吸附性能等[51]。若刻蚀反应较为剧烈，可能会形成富含介孔或大孔的MOFs，但此时的MOFs往往无法保持原有晶型的完整，且可能转变为完全失去晶体结构的无定形金属氧化物或氢氧化物[46]。此外，在特定的刻蚀条件下，可制得具备特殊形貌结构的材料，如具有中空或Yolk-shell结构的纳米粒子[62-64]。如果刻蚀反应剧烈程度较高，MOFs可能完全破碎或溶解于刻蚀溶液中。本节将对MOFs刻蚀过程中几种典型的形貌和化学结构变化进行简单总结。

3.1　具有表面或内部缺陷的MOFs刻蚀产物

如前所述，多种化学刻蚀方法可在基本保持MOFs晶型结构和形貌的前提下对MOFs表面进行化学修饰改性或在MOFs内部生成缺陷。例如，稀硫酸处理UiO-66可使其表面酸性位点数量增加[51]；等离子体处理UiO-66可在其内部生成缺陷[32,33](图8(A))。这些化学刻蚀方法不会破坏UiO-66的基本化学结构和形貌，且通过增加活性位点数量提高了其催化活性。如图8(B)所示，Padmanaban等[65]通过盐酸/甲醇溶液刻蚀由锌与戊二酸形成的MOF (ZnGA)，得到了表面刻蚀的ZnGA粒子。PXRD结果显示，酸处理后ZnGA的晶形结构基本保持不变，仅在(200)晶面即平板状ZnGA粒子的厚度方向发生轻微的结构变化，表明酸处理主要作用于ZnGA的厚度方向上，使其变得更薄。同时，酸处理让ZnGA表面更多的活性锌原子得以暴露，增强了其对CO_2与环氧化物共聚反应的催化性能。以上实例表明，在可控的温和刻蚀条件下，MOFs可在保持晶形结构基本不变的基础上于表面或内部生成缺陷。这些人为引入的缺陷往往会提供更多的活性位点，从而增强MOFs原有的性能。因此，温和刻蚀已成为目前MOFs改性和重构其内在结构以获得新型功能材料的重要手段之一。

3.2　基于MOFs刻蚀制备介孔/大孔/无定形的无机纳米粒子

如果刻蚀条件不够温和，MOFs的完整晶体结构会受到影响，进而形成含有介孔或大孔的MOFs材料[52, 66]；原有MOFs也可能完全失去原有晶体形态，转变为无定形结构的无机纳米材料[46]。这种由微孔向介孔或大孔的转变使这类MOFs刻蚀产物在大分子客体封装等方面具备了新的功效[67]。此外，MOFs刻蚀生成的介孔/大孔/无定形纳米粒子因保留了金属团簇，在一定程度上仍具有催化等应用所需的化学活性位点。

首先，结合特定刻蚀条件对MOFs的化学结构设计，可制得含有介孔或大孔结构的MOFs材料。如图9(A)所示，Yao等[68]使用单宁酸作为刻蚀剂对ZnCo-ZIF进行刻蚀，制备出一种具有高度有序大孔的MOFs材料，其孔径可达100 nm。Guillerm等[69]先使用长度相近的不同配体构建MOFs，再利用臭氧选择性切割其中含碳碳双键的配体，在MOFs内部引入介孔或大孔。通过调整可切割配体与不可切割配体的比例，能控制最终刻蚀产物的孔隙数量与孔径大小。其次，在特定刻蚀条件下，部分MOFs会转变为同貌异构的无定形材料，即刻蚀产物的形貌与原有MOFs基本一致，但化学组成截然不同。Jia等[37]深入研究了碱刻蚀HKUST-1的过程及不同pH下HKUST-的刻蚀行为，并以此为基础制备出海绵状CuO_x/HKUST-1复合纳米粒子。如图9(B)所示，当使用pH＞11的NaOH作为刻蚀剂时，HKUST-1转变为由纳米线组成的近似八面体颗粒；当以氨水为刻蚀剂时，在pH=11的条

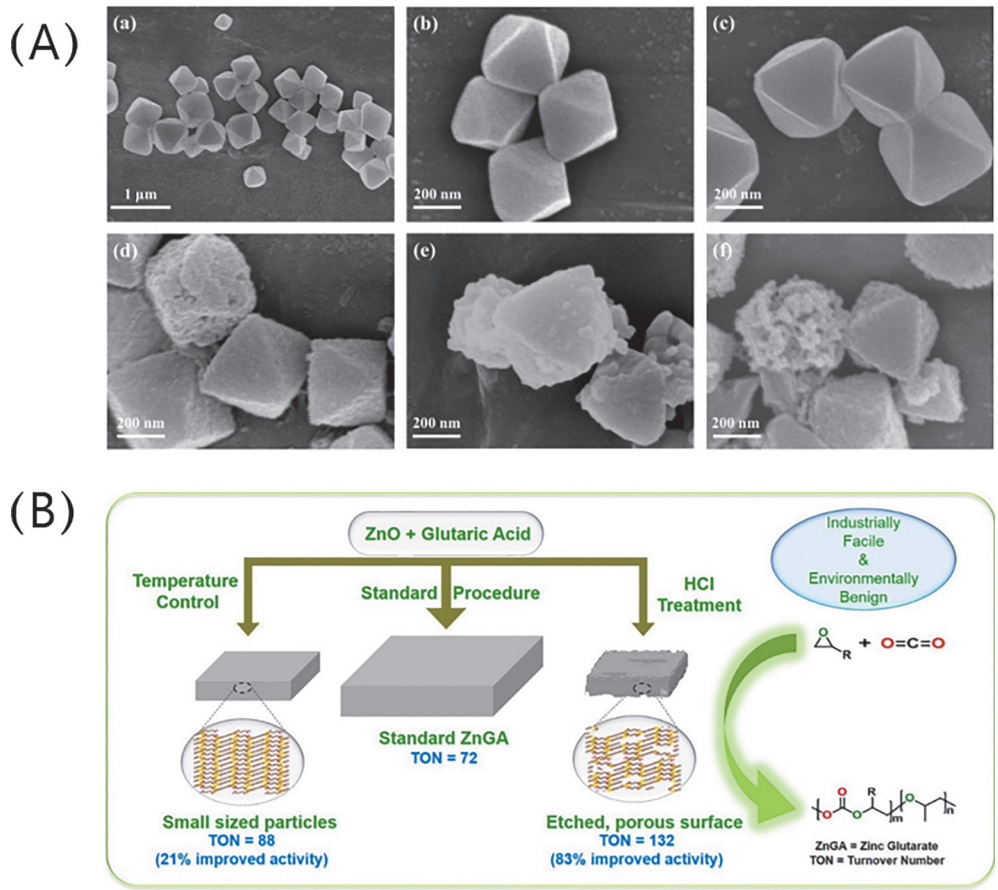

图8 温和刻蚀在MOFs表面或内部引入缺陷: (A) 硫酸轻微刻蚀UiO-66形成表面缺陷, (a)~(b) 为合成的UiO-66, (c)~(f) 为经2、5、8、10 mmol稀硫酸处理的UiO-66 的SEM表征结果[51]; (B) 盐酸刻蚀ZnGA并在其 (200) 面及表面形成缺陷的示意图[65].

Figure 8 Introduction of defects on the surface or inside MOFs via mild etching: (A) Slight sulfuric acid etching of UiO-66 generating surface defects, (a)~(b) as-synthesized UiO-66, (c)~(f) SEM characterization results of UiO-66 treated with 2, 5, 8, and 10 mmol dilute sulfuric acid[51]; (B) Schematic diagram of hydrochloric acid etching of ZnGA forming defects on its (200) plane and surface[65].

件下，氨的还原作用使部分HKUST-1转变为Cu_2O；当pH=11.5时，氨水刻蚀反应更为剧烈，MOFs完全溶解。此外，由于还原反应与碱刻蚀反应同步进行，新生成的Cu_2O会原位附着在HKUST-1纳米线上并保持高度分散，使Cu_2O与HKUST-1构成的点/线结构更均匀，最终形成保留较多八面体形态的海绵结构纳米粒子。前文提及的Abney等[46]以碱为刻蚀剂对UiO-66进行刻蚀制备多氧化锆材料，该材料虽保持较完好的八面体形态，但其内部已完全转化为松散的大孔结构，且晶体结构完全消失。

3.3 基于MOFs刻蚀制备具有中空/Yolk-shell/多层结构的纳米粒子

中空结构纳米粒子具有大空腔和大比表面积，在催化、吸附及气体存储等特定应用场合中表现出更优异的性能[70,71]；含Yolk-shell结构的纳米粒子在此基础上增加了可移动内核，更有利于暴露内核活性位点，且壳层能为内部反应环境提供保护。因此，研究人员通过设计MOFs的合成与化学刻蚀方法，制备出多种具备这类特殊结构的MOFs刻蚀产物[72]。如图10(A)所示，Liu等[63]首先制备出非均相Mil-101，再用醋酸选择性刻蚀其中较不稳定的层，得到多层中空结构的Mil-101。He等[62]采用类似方法制得了双层中空Zr/Ce UiO-66材料，具体过程如图10(B)所示，他们通过逐步生长的方式获得Zr基UiO-66与Ce基UiO-66交替生长的多层MOFs，随后利用2种MOFs在酸稳定性与热稳定性上的差异，选择性刻蚀Ce基MOFs层，最终形成双层中空结构。此外，Zhang等[64]通过连

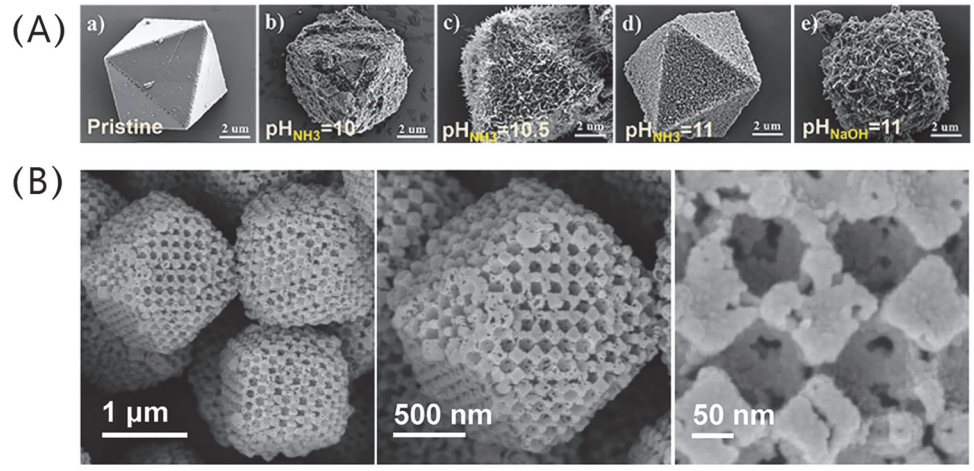

图9 基于MOFs刻蚀制备介孔/大孔/无定形的无机纳米粒子: (A) 碱刻蚀导致的HKUST-1形貌变化[37]; (B) 单宁酸刻蚀制备的超大孔ZnCo-ZIF骨架MOFs材料[68].

Figure 9 Preparation of mesoporous/macroporous/amorphous inorganic nanoparticles via MOFs etching: (A) Morphology changes of HKUST-1 induced by alkaline etching[37]; (B) Ultra-large porous ZnCo-ZIF framework MOFs material prepared by tannic acid etching[68].

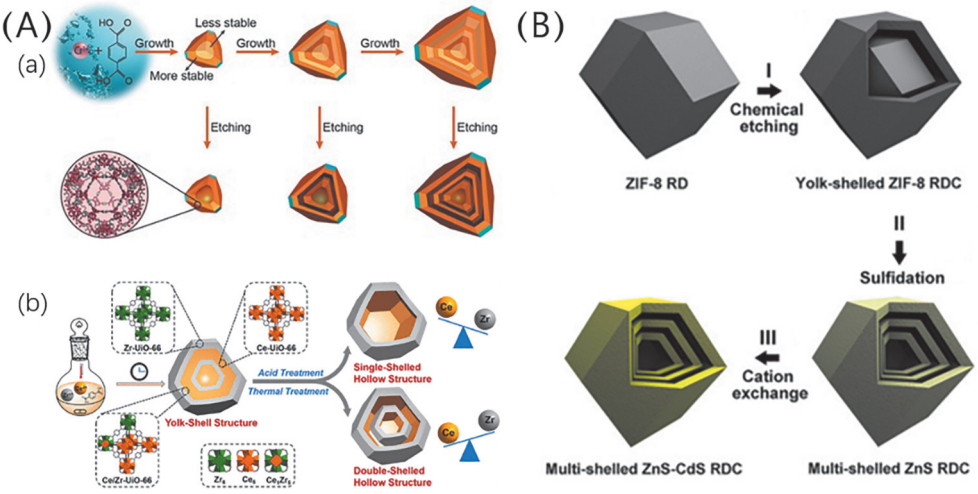

图10 基于MOFs刻蚀制备具备中空/Yolk-shell/多层结构的纳米粒子: (A) 选择性刻蚀制备多层结构 (a) Mil-101[63]以及 (b) Zr/Ce UiO-66[62]; (B) 多步化学刻蚀、硫化及阳离子交换处理ZIF-8制备多层结构ZnS-CdS纳米粒子[64].

Figure 10 Preparation of hollow/yolk-shell/multishell-structured nanoparticles via MOFs etching: (A) Selective etching for preparing multilayer structures of (a) Mil-101 [63] and (b) Zr/Ce UiO-66 [62]; (B) Multistep chemical etching, sulfidation, and cation exchange treatment of ZIF-8 for preparing multishell-structured ZnS-CdS nanoparticles [64].

续的化学刻蚀、硫化及阳离子交换策略，合成了如图10(C)所示的具有1~5层壳层且组分可调的ZnS-CdS菱形十二面体笼。

3.4　基于MOFs刻蚀制备层状金属双氢氧化物(LDH)

层状金属双氢氧化物 (Layered Double Hydroxides，LDH)，是水滑石与类水滑石化合物的统称，其结构可简要表示为$M(OH)_6$，其中M为二价或三价金属阳离子[73]。由于具备成分可调、阴离子可交换、热稳定性高及电子传递快等特点，LDH在多种应用中，特别是电化学领域表现出优异的性能。前文提到的Jiao等[54]通过卤化钠溶液刻蚀ZIF-67，所得刻蚀产物的壳层即为含钴的LDH，这是典型的刻蚀诱导自模板转化过程，Co^{2+}与OH^-在MOFs表面结合并沉积，最终形成了LDH壳层。如图11所示，Wang等[23]采用类似方法，先在立方体形状的ZIF-67表面生长菱形十二面体ZIF-8，形成核-壳结构，再使用$Co(NO_3)_2$的乙醇/水混合溶液对其刻蚀，得到双层LDH壳层结构。他们通过液相

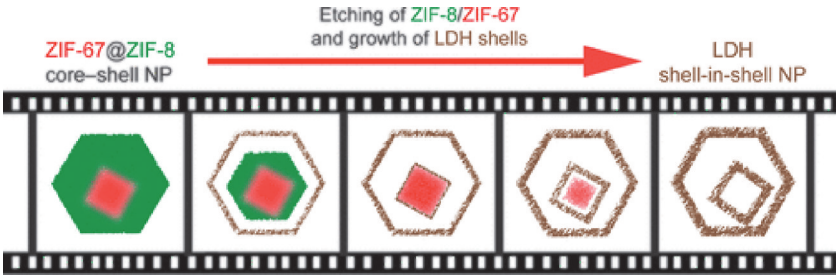

图11 硝酸钴 (II) 刻蚀ZIF-67@ZIF-8制备多层Zn/Co层状金属双氢氧化物 (LDH)[23].

Figure 11 Preparation of multilayered Zn/Co layered double hydroxide (LDH) via cobalt(II) nitrate etching of ZIF-67@ZIF-8[23].

原位TEM深入研究该刻蚀过程，认为LDH层的生成速率与MOFs的刻蚀速率需达到平衡：若刻蚀速率过快，MOFs模板会坍塌，无法形成规整的LDH壳层。因此，该工作采用乙醇/水混合溶液而非纯水溶液作为溶剂，这在一定程度上可降低MOFs的刻蚀速率，从而更好地形成LDH壳层。

4 MOFs刻蚀产物的应用

由于具备大比表面积、可调节孔径等优势，MOFs已在吸附分离、药物递送、催化、传感器等领域展现出广泛应用前景[8-11]。如前所述，实际应用中MOFs存在物质扩散、载流子传输及热扩散不良等局限，对MOFs化学刻蚀方法的研究，有望在原有基础上赋予MOFs更优良的性能[18]。刻蚀过程中可对MOFs进行孔隙调节、表面化学修饰、缺陷调控等操作，从而定制具有独特形貌与功能的MOFs衍生材料[17]；此外，化学刻蚀还能使MOFs形成介孔、大孔或Yolk-shell等非MOFs本征结构，进一步拓展其在大分子客体封装、纳米反应器等领域的应用潜能[67]。关于MOFs刻蚀产物的潜在应用，已有多篇综述进行了全面总结[17-19]，鉴于本文侧重探讨MOFs化学刻蚀方法及刻蚀产物的形貌与化学结构，此处仅对MOFs刻蚀产物的潜在应用作简要总结。

4.1 MOFs刻蚀产物在催化中的应用

MOFs刻蚀后形成的介孔、大孔及大比表面积表面，有利于物质扩散与表面活性位点暴露，进而助力其在催化领域的应用[17]。例如，刻蚀产生的缺陷可作为附加催化位点，有时能增强MOFs催化位点的酸性[51]；这类酸性位点可通过形成表面配合物或过渡态，辅助烃类分子质子化形成碳阳离子，促进裂化、加氢裂化、异构化、烷基化、芳构化等反应，从而提升催化活性[74]。

Yang等[75]通过向ZIF-67/甲醇体系中添加Zn^{2+}，实现溶剂热引发的温和自发相变，构建Yolk-shell结构ZIF-67@ZIF-8纳米粒子，再经刻蚀反应制备空心Zn/Co-ZIF颗粒，随后与钯复合形成Pd@H-Zn/Co-ZIF粒子。相较于传统催化剂，该方法制备的Pd@H-Zn/Co-ZIF纳米反应器有效解决了客体扩散受限的问题，且表现出较强的储气能力，这得益于材料的中空结构：大孔隙促进乙炔向内扩散，同时利于钯纳米粒子对乙烯的脱附，最终提高反应选择性与催化活性。Liu等[48]以UiO-66为固体前驱体，合成封装于介孔硅壳内的高孔隙率氧化钇/氧化锆相，形成类纳米反应器结构。该结构兼具大比表面积与分层孔隙率，为多种化学反应提供丰富的Lewis酸与质子酸位点，可有效催化乙酸与乙醇的酯化反应及Friedel-Crafts烷基化反应。

4.2 MOFs刻蚀产物在电化学中的应用

电催化反应活性主要取决于中间体在反应过程中的吸附与解吸能力，而电荷状态变化会影响中间体的吸附/解吸行为，进而改变电催化性能[18]。MOFs刻蚀不仅能增加活性位点数量，还可在其框架结构中引入阴离子或阳离子，提升MOFs的导电性。

Liu等[76]通过原位刻蚀掺杂法制备3组分电解水催化剂Ru/NiFe(OH)$_x$/NiFe-MOF，该材料在Ru含量为2.8%时，表现出242 mV的超电势与10 mA•cm^{-2}的电流密度。如图12所示，氨水作为刻蚀剂提供弱碱环境并破坏Fe—O键，在材料表面形成大量暴露缺陷，既为Ru掺杂提供锚点，又利于不饱和金属位点与OH^-结合，从而促进析氧反应进行。

Zhang等[77]用$FeCl_2$刻蚀Co-MOF纳米薄片，

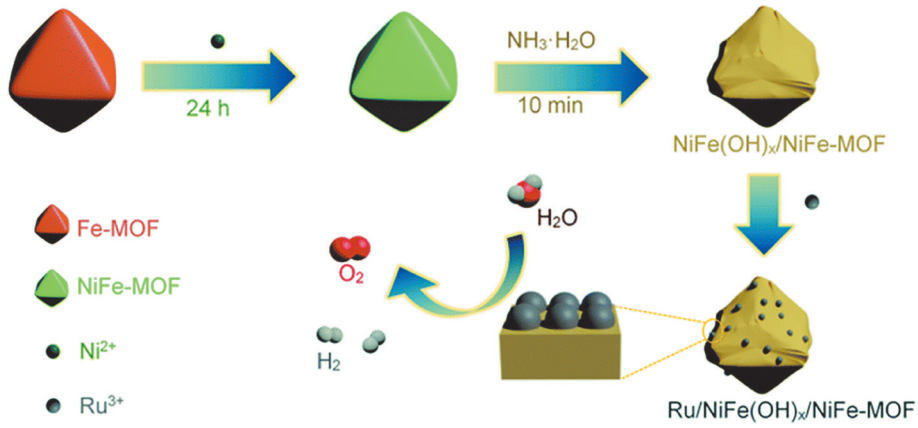

图12　Ru/NiFe(OH)$_x$/NiFe-MOF催化电解水示意图[76].

Figure 12　Schematic illustration of water electrolysis catalysis by Ru/NiFe(OH)$_x$/NiFe-MOF[76].

制备Co-Fe混合基MOF，用作高效稳定的析氧反应电催化剂。这种温和的离子交换法不仅便于实现Fe掺杂，还能有效调节Fe@Co-BDC纳米片的形貌与电子结构，最终提升其析氧反应活性。研究表明，使用5 mM $FeCl_2$溶液刻蚀60 min的Fe@Co-BDC纳米片样品性能最佳，当电流密度为10 mA•cm^{-2}时超电势为307 mV，且直接用作析氧反应催化剂时，在碱性环境中具有长期耐久性。

4.3　MOFs刻蚀产物在吸附分离中的应用

MOFs凭借微孔结构被广泛应用于气体、各类离子的吸附分离，在污水净化、有毒有害污染物治理等方面发挥重要作用[8]。精确调控孔径与表面化学性质，有助于制备吸附性能更优的MOFs；而化学刻蚀可改变MOFs的孔隙与化学结构，还能在其表面引入功能性基团，因此是提升MOFs吸附分离性能的有效手段[78]。

Feng等[79]以ZIF-76/ZnO为前驱体，通过氨刻蚀获得具有超微孔、微孔与介孔的分层多孔无定形MOF (aMOF)。该aMO具备吸附CO_2及选择性吸附C_2烃类的特性，实验结果显示其对C_2H_2、C_2H_4、C_2H_6的吸附容量分别为31.3、19.2和16.5 cm^3/g，对CH_4仅为3.79 cm^3/g。研究认为，这种选择性源于C_2烃的可极化性增强了其与aMOF框架的相互作用，且C_2H_2和C_2H_4中的π键进一步强化了二者与MOFs框架的作用。

吸附与分离领域常对材料形态有特定要求，因此MOFs也常作为填充材料掺入聚合物中，制备MOFs掺杂混合基质膜[80]。然而，多数MOFs因晶体结构特性，与非晶态聚合物的化学相容性较差，易导致二者间产生界面缺陷[81]，这会极大地影响MOFs在聚合物基体中的有效负载与分散状态，从而限制MOFs基混合基质膜的实际应用。Jiao等[31]通过刻蚀ZIF-8表面，增强其在混合基质膜中与聚合物基质的界面相互作用：他们以羧基功能化聚酰亚胺 (PI-COOH$_x$) 为基质，与ZIF-8制备混合基质膜。如图13所示，此过程中ZIF-8被羧基以配体交换方式原位刻蚀，聚合物链上的羧基取代咪唑配体，与ZIF-8的金属位点结合。最终形成的混合基质膜中，MOFs与聚合物的界面几乎无缺陷，气体转运路径也从“旁路型”转变为“贯穿型”，使得膜对H_2/N_2、H_2/CH_4、O_2/N_2及CO_2/CH_4等气体的选择性与渗透性均大幅提升。

4.4　MOFs刻蚀产物在其他方面的应用

除上述应用外，MOFs刻蚀产物在生物医学、波吸收、传感与探测等领域也有应用[82-84]。例如，刻蚀后的MOFs疏松多孔，可用于大分子蛋白封装：Zhang等[67]用刻蚀后的Mil-101封装过氧化氢酶 (CAT)。CAT是一种直径约10 nm的蛋白，刻蚀后Mil-101具有30 nm的大孔，足以负载CAT。电镜结果如图14所示，负载CAT后，MOFs表面形貌从刻蚀后的粗糙多孔变为光滑，内部结构也从疏松转为紧密。此外，MOFs刻蚀产物的疏松多孔结构还能提供吸收电磁波的物理环境，电磁波在其内部多次反射与散射，最终被有效吸收。Qiu等[85]先制备Ni(OH)$_2$/ZIF-67纳米粒子，再通过ZIF-67在多巴胺包覆过程中的自刻蚀形成中空十二面体，煅烧后得到Ni-Co掺杂的高介电性能轻质胶囊状石墨材

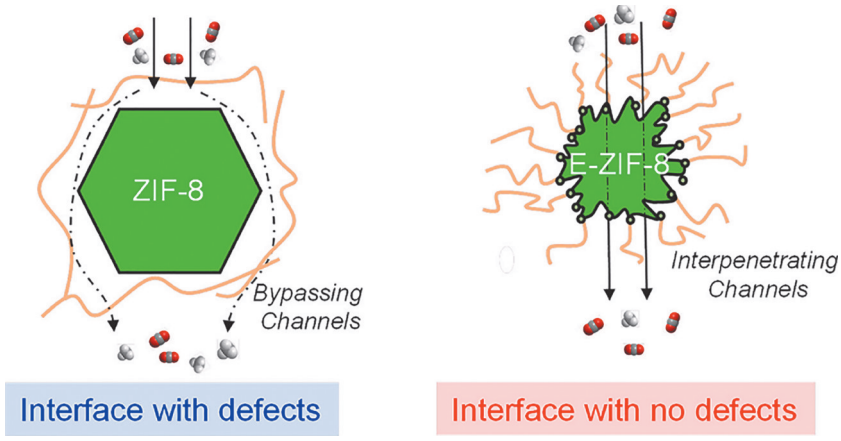

图13 表面刻蚀增强ZIF-8在混合基质膜中的界面相互作用,以消除MOFs与聚合物的界面缺陷[31].

Figure 13 Enhanced interfacial interaction of ZIF-8 in mixed matrix membranes via surface etching to eliminate defects between MOFs and polymer[31].

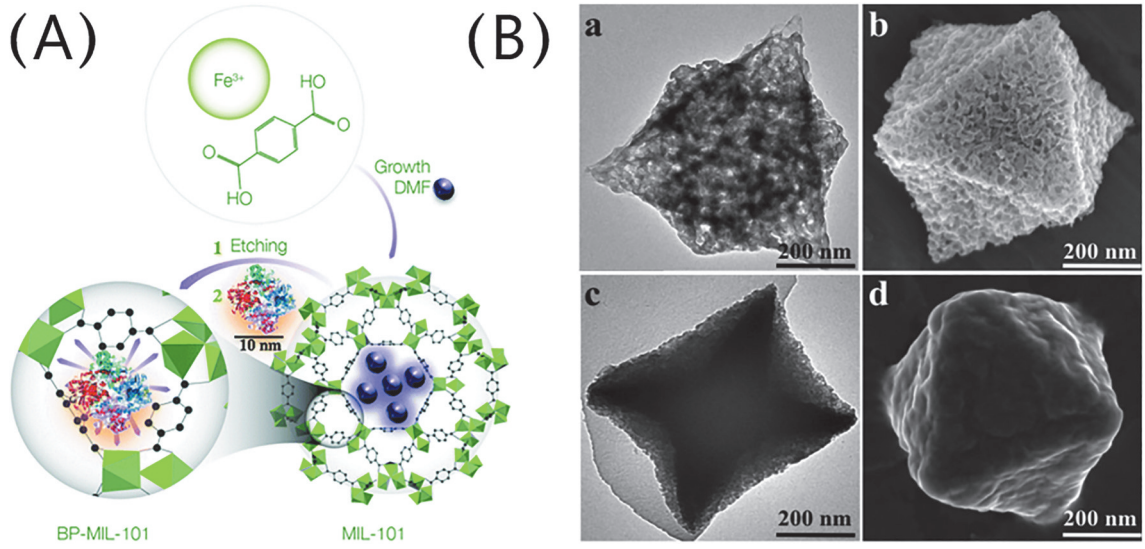

图14 刻蚀后的大孔Mil-101用于大分子客体CAT的封装[67]: (A) 封装直径约为10 nm的CAT客体分子的示意图; (B) SEM与TEM表征结果, (a)~(b) 为刻蚀后的大孔Mil-101纳米粒子, (c)~(d) 为封装了客体分子的大孔Mil-101纳米粒子.

Figure 14 Encapsulation of large-molecule guest CAT in macroporous Mil-101 after etching[67]: (A) Schematic diagram of encapsulating CAT guest molecules with a diameter of about 10 nm; (B) SEM and TEM characterization results, (a)~(b) macroporous Mil-101 nanoparticles after etching, (c)~(d) macroporous Mil-101 nanoparticles encapsulated with guest molecules.

料，这种特殊结构使其具备良好的微波吸收性能。

5 总结与展望

本文对通过可控化学刻蚀制备新型MOFs功能材料的研究进展进行了简要综述，系统总结了目前已报道的几种主流MOFs化学刻蚀方法，并对刻蚀产物的结构、化学组成及其应用作了介绍。配体取代和配体切割是MOFs刻蚀的主要机制，刻蚀剂的种类与浓度、刻蚀条件 (温度、pH、反应时间等) 以及MOFs母体材料的结构特性均会影响刻蚀过程，进而显著影响最终产物的微观结构、化学组成和形貌。不同程度的刻蚀会导致产物结构与组成的差异：温和刻蚀可在MOFs表面和内部引入缺陷，而强烈刻蚀可能完全破坏MOFs框架甚至导致溶解。在特定刻蚀条件下，MOFs化学刻蚀还可用于制备中空、Yolk-shell等特殊结构的纳米材料。

刻蚀可为MOFs带来从微孔向介孔或大孔的转变、表面功能化修饰以及活性位点的暴露，这些变化显著提升了MOFs刻蚀产物在催化、电

化学及吸附分离等领域的性能。同时，由于刻蚀赋予了MOFs全新的结构和功能特性，使得其刻蚀产物可拓展至大分子封装、纳米反应器等传统MOFs难以应用的领域。此外，通过对MOFs颗粒表面性能的刻蚀调控，还可改善其与聚合物材料的界面相容性，有利于MOFs/聚合物复合材料的制备与应用。

尽管MOFs可控化学刻蚀在构建新型功能材料方面已取得显著进展，但仍面临若干挑战。首先，现有化学刻蚀方法多数集中于结构和组分调控，功能性刻蚀策略——即通过刻蚀赋予MOFs特定功能 (如配体交换、可控配体裁剪、功能掺杂等) 仍有待深入开发。其次，如何实现MOFs中特定组分的精确刻蚀，避免副反应，仍是当前面临的关键科学问题之一。除此之外，空间选择性刻蚀（如区域特异性刻蚀）可构建多级孔道和功能局部化结构，也是一个值得关注的方向。另外，MOFs材料通常具有多晶形貌特征，刻蚀过程中如何保持结构稳定性、防止坍塌和性能衰减，是实现可控刻蚀的重要前提。最后，目前MOFs化学刻蚀研究仍局限于实验室尺度，其规模化制备工艺和工程化应用尚待进一步探索。

参考文献

1 Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. *Science*, **2002**, 295(5554): 469-472.

2 Nasalevich M A, Van Der Veen M, Kapteijn F, et al. Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: Advantages and challenges [J]. *Cryst Eng Comm*, **2014**, 16(23): 4919-4926.

3 Chen O I F, Liu C H, Wang K Y, et al. Water-enhanced direct air capture of carbon dioxide in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2024**, 146(4): 2835-2844.

4 Lee G, Yoo D K, Ahmed I, et al. Metal-organic frameworks composed of nitro groups: Preparation and applications in adsorption and catalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**: 451.

5 Lyu H, Chen O I F, Hanikel N, et al. Carbon dioxide capture chemistry of amino acid functionalized metal-organic frameworks in humid flue gas [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144(5): 2387-2396.

6 Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, et al. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework [J]. *Science*, **2005**, 309(5739): 1350-1354.

7 Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. *Nature*, **1995**, 378(6558): 703-706.

8 Venna S R, Carreon M A. Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation [J]. *Chemical Engineering Science*, **2015**, 124: 3-19.

9 Roth Stefaniak K, Epley C C, Novak J J, et al. Photo-triggered release of 5-fluorouracil from a MOF drug delivery vehicle [J]. *Chemical Communications*, **2018**, 54(55): 7617-7620.

10 Goetjen T A, Liu J, Wu Y, et al. Metal-organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: A review and recent advances [J]. *Chemical Communications*, **2020**, 56(72): 10409-10418.

11 Dolgopolova E A, Rice A M, Martin C R, et al. Photochemistry and photophysics of MOFs: Steps towards MOF-based sensing enhancements [J]. *Chemical Society Reviews*, **2018**, 47(13): 4710-4728.

12 陈亿昂, 耿玘薇, 曹香慧, 等. 金属有机框架材料工业应用中面临的挑战以及最新应对策略 [J]. 离子交换与吸附, **2023**(1): 75-86.

13 Zuluaga S, Fuentes-Fernandez E M A, Tan K, et al. Understanding and controlling water stability of MOF-74 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4(14): 5176-5183.

14 Burtch N C, Jasuja H, Walton K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, **2014**, 114(20): 10575-10612.

15 Álvarez J R, Sánchez-González E, Pérez E, et al. Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO_2 capture properties [J]. *Dalton Transactions*, **2017**, 46(28): 9192-9200.

16 Leus K, Bogaerts T, De Decker J, et al. Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected "stable" metal organic frameworks [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 226: 110-116.

17 Feng Y, Yao J. Tailoring the structure and function of metal organic framework by chemical etching for diverse

applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2022**, 470: 214699.

18 Chen Q, Yao M, Zhou Y, et al. Etching MOF nanomaterials: Precise synthesis and electrochemical applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2024**, 517: 216016.

19 Li Z, Song M, Zhu W, et al. MOF-derived hollow heterostructures for advanced electrocatalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 439: 213946.

20 Li J, Xia W, Xu X, et al. Selective etching of metal-organic frameworks for open porous structures: Mass-efficient catalysts with enhanced oxygen reduction reaction for fuel cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2023**, 145(50): 27262-27272.

21 Chang Q, Yang D, Zhang X, et al. Understanding ZIF particle chemical etching dynamics and morphology manipulation: In situ liquid phase electron microscopy and 3D electron tomography application [J]. *Nanoscale*, **2023**, 15(33): 13718-13727.

22 Al-Janabi N, Hill P, Torrente-Murciano L, et al. Mapping the Cu-BTC metal-organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO_2 adsorption from flue gases [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 281: 669-677.

23 Wang W, Yan H, Anand U, et al. Visualizing the conversion of metal-organic framework nanoparticles into hollow layered double hydroxide nanocages [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143(4): 1854-1862.

24 Hou C C, Wang Y, Zou L, et al. A gas-steamed MOF route to p-doped open carbon cages with enhanced Zn-ion energy etorage capability and ultrastability [J]. *Advanced Materials*, **2021**, 33(31): 2101698.

25 Hu X, Wang C, Luo R, et al. Double-shelled hollow ZnO/carbon nanocubes as an efficient solid-phase microextraction coating for the extraction of broad-spectrum pollutants [J]. *Nanoscale*, **2019**, 11(6): 2805-2811.

26 El-Hankari S, Huo J, Ahmed A, et al. Surface etching of HKUST-1 promoted via supramolecular interactions for chromatography [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(33): 13479-13485.

27 Chun J, Kang S, Park N, et al. Metal-organic framework@microporous organic network: Hydrophobic adsorbents with a crystalline inner porosity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136(19): 6786-6789.

28 Moumen E, Assen A H, Adil K, et al. Versatility vs stability: Are the assets of metal-organic frameworks deployable in aqueous acidic and basic media [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 443: 214020.

29 Takashima Y, Tanabe N, Tanaka S, et al. $Cr(NO_3)_3$ as a new etching reagent for an Al-based metal-organic framework to control its crystal size and defects [J]. *Crystal Growth & Design*, **2024**, 24(4): 1766-1773.

30 Yan B, Tan J, Zhang H, et al. Constructing fluorine-doped Zr-MOF films on titanium for antibacteria, anti-inflammation, and osteogenesis [J]. *Biomaterials Advances*, **2022**, 134: 112699.

31 Jiao H, Shi Y, Shi Y, et al. In-situ etching MOF nanoparticles for constructing enhanced interface in hybrid membranes for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 666: 121146.

32 DeCoste J B, Rossin J A, Peterson G W. Hierarchical pore development by plasma etching of Zr-based metal-organic frameworks [J]. *Chemistry-A European Journal*, **2015**, 21(50): 18029-18032.

33 Xiang W, Ren J, Chen S, et al. The metal-organic framework UiO-66 with missing-linker defects: A highly active catalyst for carbon dioxide cycloaddition [J]. *Applied Energy*, **2020**, 277: 115560.

34 Jasuja H, Burtch N C, Huang Y G, et al. Kinetic water stability of an isostructural family of zinc-based pillared metal‐organic frameworks [J]. *Langmuir*, **2013**, 29(2): 633-642.

35 Greathouse J A, Allendorf M D. The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128(33): 10678-10679.

36 Terracinaa A, Buscarino G. Water stability of metal-organic framework HKUST-1 [J]. *General Chemistry*, **2021**, 7(4): 210002.

37 Jia K, Ye J, Zhuang G, et al. Well-defined $Cu_2O/Cu_3(BTC)_2$ sponge architecture as efficient phenolics scavenger: Synchronous etching and reduction of MOFs in confined-pH $NH_3{\cdot}H_2O$ [J]. *Small*, **2019**, 15(17): 1805478.

38 Zhai X, Fu Y. Preparation of hierarchically porous metal-organic frameworks via slow chemical vapor etching for CO_2 cycloaddition [J]. *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61(18): 6881-6887.

39 Low J J, Benin A I, Jakubczak P, et al. Virtual high throughput screening confirmed experimentally: Porous coordination polymer hydration [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(43): 15834-15842.

40 Bůžek D, Demel J, Lang K. Zirconium metal-organic framework UiO-66: Stability in an aqueous environment and

its relevance for organophosphate degradation [J]. *Inorganic Chemistry*, **2018**, 57(22): 14290-14297.

41 Qian X, Yadian B, Wu R, et al. Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38(36): 16710-16715.

42 Chen T H, Popov I, Zenasni O, et al. Superhydrophobic perfluorinated metal-organic frameworks [J]. *Chemical Communications*, **2013**, 49(61): 6846-6848.

43 Taylor J M, Vaidhyanathan R, Iremonger S S, et al. Enhancing water stability of metal-organic frameworks via phosphonate monoester linkers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134(35): 14338-14340.

44 DeCoste J B, Peterson G W, Jasuja H, et al. Stability and degradation mechanisms of metal-organic frameworks containing the $Zr_6O_4(OH)_4$ secondary building unit [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1(18): 5642-5650.

45 Liu J W, Lv S Y, Gong Y N, et al. Water-etched approach to hierarchically porous metal-organic frameworks with high stability [J]. *Inorganic Chemistry*, **2023**, 62(29): 11611-11617.

46 Abney C W, Taylor-Pashow K M L, Russell S R, et al. Topotactic transformations of metal-organic frameworks to highly porous and stable inorganic sorbents for efficient radionuclide sequestration [J]. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26(18): 5231-5243.

47 Pang S H, Han C, Sholl D S, et al. Facet-specific stability of ZIF-8 in the presence of acid gases dissolved in aqueous solutions [J]. *Chemistry of Materials*, **2016**, 28(19): 6960-6967.

48 Liu M, Lv Z, Peng Y, et al. Unlocking advanced architectures of single-crystal metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2025**, 137(14): e202423939.

49 Chen X, Cai W, Wang L, et al. Pore-specific anisotropic etching of zeolitic imidazolate frameworks by carboxylic acid vapors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2024**, 146(33): 23138-23145.

50 Liu M, Shang C, Zhao T, et al. Site-specific anisotropic assembly of amorphous mesoporous subunits on crystalline metal-organic framework [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14(1): 1211.

51 Shi Q, Wu Q, Li H, et al. Enhanced catalytic performance of UiO-66 via a sulfuric acid post-synthetic modification strategy with partial etching [J]. *Applied Catalysis A: General*, **2020**, 602: 117733.

52 Xu G, He Q, Huang K, et al. Hierarchically ultrasmall Hf-based MOF: Mesopore adjustment and reconstruction by recycle using acid etching strategy [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 455: 140632.

53 Zhou J, Dou Y, Wu X Q, et al. Alkali-etched Ni(II)-based metal-organic framework nanosheet arrays for electrocatalytic overall water splitting [J]. *Small*, **2020**, 16(41): 1906564.

54 Jiao C, Cao Z, He J, et al. Facile strategy of directing metal-organic frameworks into hollow nanostructures by halide ions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2023**, 127(12): 5702-5712.

55 Chen X H, Wei Q, Hong J D, et al. Bifunctional metal-organic frameworks toward photocatalytic CO_2 reduction by post-synthetic ligand exchange [J]. *Rare Metals*, **2019**, 38(5): 413-419.

56 Chiu C C, Shieh F K, Tsai H H G. Ligand exchange in the synthesis of metal-organic frameworks occurs through acid-catalyzed associative substitution [J]. *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58(21): 14457-14466.

57 Gross A F, Sherman E, Mahoney S L, et al. Reversible ligand exchange in a metal-organic framework (MOF): Toward MOF-based dynamic combinatorial chemical systems [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117(18): 3771-3776.

58 Li T, Kozlowski M T, Doud E A, et al. Stepwise ligand exchange for the preparation of a family of mesoporous MOFs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(32): 11688-11691.

59 Karagiaridi O, Bury W, Mondloch J E, et al. Solvent-assisted linker exchange: An alternative to the de novo synthesis of unattainable metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53(18): 4530-4540.

60 Boissonnault J A, Wong-Foy A G, Matzger A J. Core-shell structures arise naturally during ligand exchange in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(42): 14841-14844.

61 Luo L, Lo W S, Si X, et al. Directional engraving within single crystalline metal-organic framework particles via oxidative linker cleaving [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141(51): 20365-20370.

62 He H H, Yuan J P, Cai P Y, et al. Yolk-shell and hollow Zr/Ce-UiO-66 for manipulating selectivity in tandem reactions and photoreactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2023**, 145(31): 17164-17175.

63 Liu W, Huang J, Yang Q, et al. Multi-shelled hollow metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie*

International Edition, **2017**, 56(20): 5512-5516.

64 Zhang P, Guan B Y, Yu L, et al. Facile synthesis of multi-shelled ZnS-CdS cages with enhanced photoelectrochemical performance for solar energy conversion [J]. *Chem*, **2018**, 4(1): 162-173.

65 Padmanaban S, Kim M, Yoon S. Acid-mediated surface etching of a nano-sized metal-organic framework for improved reactivity in the fixation of CO_2 into polymers [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, 71: 336-344.

66 Mao D, Huang G, Wu L, et al. Unusual post modulation of pore size, nanostructure, and composition of metal-organic frameworks via cooperative ozone/water co-etching [J]. *Advanced Functional Materials*, **2023**, 33(44): 2303958.

67 Zhang L, Baslyman W, Yang P, et al. Customized mesoporous metal organic frameworks engender stable enzymatic nanoreactors [J]. *Chemical Communications*, **2019**, 55(5): 620-623.

68 Yao W, Hu A, Ding J, et al. Hierarchically ordered macro-mesoporous electrocatalyst with hydrophilic surface for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35(30): 2301894.

69 Guillerm V, Xu H, Albalad J, et al. Postsynthetic selective ligand cleavage by solid-gas phase ozonolysis fuses micropores into mesopores in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, 140(44): 15022-15030.

70 Priebe M, Fromm K M. Nanorattles or yolk-shell nanoparticles—what are they, how are they made, and what are they good for [J]. *Chemistry-A European Journal*, **2015**, 21(10): 3854-3874.

71 Wei J, Mu X, Hu Y, et al. A general preparation of solid solution-oxide heterojunction photocatalysts through metal-organic framework transformation induced pre-nucleation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 135(26): e202302986.

72 Xu H, Han J, Zhao B, et al. A facile dual-template-directed successive assembly approach to hollow multi-shell mesoporous metal-organic framework particles [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14(1): 8062.

73 Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical reviews*, **2012**, 112(7): 4124-4155.

74 Qin R, Zeng H C. Confined transformation of UiO-66 nanocrystals to yttria-stabilized zirconia with hierarchical pore structures for catalytic applications [J]. *Advanced Functional Materials*, **2019**, 29(39): 1903264.

75 Yang J, Zhang F, Lu H, et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54(37): 10889-10893.

76 Liu D, Xu H, Wang C, et al. In situ etch engineering of Ru doped $NiFe(OH)_x$/NiFe-MOF nanocomposites for boosting the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2021**, 9(43): 24670-24676.

77 Zhang W, Li F, Fu Z, et al. Co-MOF nanosheets etched by $FeCl_2$ solution for enhanced electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Energy & Fuels*, **2022**, 36(8): 4524-4531.

78 Mao Y, Chen D, Hu P, et al. Hierarchical mesoporous metal-organic frameworks for enhanced CO_2 capture [J]. *Chemistry-A European Journal*, **2015**, 21(43): 15127-15132.

79 Feng Y, Wu J X, Mo Y H, et al. Hierarchical porous amorphous metal-organic frameworks constructed from ZnO/MOF glass composites [J]. *Chemical Communications*, **2024**, 60(48): 6190-6193.

80 Datta S J, Mayoral A, Murthy Srivatsa Bettahalli N, et al. Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations [J]. *Science*, **2022**, 376(6597): 1080-1087.

81 Bachman J E, Smith Z P, Li T, et al. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals [J]. *Nature materials*, **2016**, 15(8): 845-849.

82 Hu M, Ju Y, Liang K, et al. Void engineering in metal-organic frameworks via synergistic etching and surface functionalization [J]. *Advanced Functional Materials*, **2016**, 26(32): 5827-5834.

83 Xu L, Tao J, Zhang X, et al. Co@N-doped double-shell hollow carbon via self-templating-polymerization strategy for microwave absorption [J]. *Carbon*, **2022**, 188: 34-44.

84 Gaolatlhe L, Barik R, Ray S C, et al. Voltammetric responses of porous Co_3O_4 spinels supported on MOF-derived carbons: Effects of porous volume on dopamine diffusion processes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2020**, 872: 113863.

85 Qiu H, Zhu X, Chen P, et al. Self-etching template method to synthesize hollow dodecahedral carbon capsules embedded with Ni-Co alloy for high-performance electromagnetic microwave absorption [J]. *Composites Communications*, **2020**, 20: 100354.

Review

Controlled Chemical Etching of Metal-Organic Frameworks for Preparing Functional Materials and Their Applications

ZHANG Jian-duo, JI Xiu-wen, LU Zhi-yuan, ZHANG Zhen-kun*

(*Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) have garnered significant attention in recent decades due to their versatile properties stemming from well-defined three-dimensional porous structures and diverse chemical functionalities. The unique chemical nature of these materials, based on coordination bonding, often renders them susceptible to chemical etching, which can alter their porous architecture, chemical composition, and original morphology. However, judiciously controlled chemical etching offers a powerful approach to fine-tune the hierarchical structure and chemical properties of MOFs, thereby imparting novel functionalities to the resulting materials. Consequently, the controlled chemical etching of MOFs and the exploration of applications for the derived products have become a focal point of research. This review provides a concise overview of three key aspects: strategies for achieving controlled etching, the resulting chemical structures and morphologies of the etched MOFs, and representative applications of these derived materials across several fields. Ligand replacement and scissoring will be highlighted as prominent methods for achieving well-controlled chemical etching. In discussing the chemical structures and morphologies of etched MOFs, we will focus on materials exhibiting meso- or macropores, hollow or yolk-shell structures, and those transformed into amorphous phases or layered double hydroxides (LDHs). Finally, the review will showcase applications of the etched materials in catalysis, electrochemistry, adsorption and separation, and biomedicine.

Keywords Metal-organic frameworks, Chemical etching, Properties and functions, Functional materials

* **Corresponding author:** ZHANG Zhen-kun, E-mail: zkzhang@nankai.edu.cn.