

原位晶化法在铜网上快速合成 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 基膜及其催化性能研究

华成江, 王明辉, 栾国有, 刘岩, 吴华

(吉林农业大学 资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 在常温条件下, 采用原位晶化法在铜网载体上合成了包含 Keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=1, 3, 5-均苯三甲酸)基金属-有机框架膜材料。利用 XRD、FT-IR 和 SEM 等方法对膜的结构、成分及形貌进行了表征。含磷钼杂多酸的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 基薄膜均匀地覆盖在铜丝表面上, 膜厚度约为 8 μm , 晶体尺寸均一, 且融合生长。合成过程中, 经过预处理的铜网本身既是载体又是铜源。研究发现加入 H_2O_2 能有效地促进膜的合成。铜网负载的薄膜作为非均相催化剂, 在 H_2O_2 氧化降解罗丹明 B 的化学反应中表现出很高的催化活性, 反应 100 min 后, 降解率可达 98%。膜催化剂重复使用三次, 均表现出较高的催化性能。

关键词: 金属-有机框架膜; 原位晶化; 铜网; 杂多酸; 罗丹明 B 降解; 催化氧化

中图分类号: O614 文献标识码: A

Rapid *in situ* Crystallization and Catalytic Performance of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -based Film on Copper Mesh

HUA Cheng-Jiang, WANG Ming-Hui, LUAN Guo-You, LIU Yan, WU Hua

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -based (BTC=1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid) metal-organic framework film was synthesized on the surface of copper mesh through *in situ* crystallization at room temperature. In this film, Keggin-type $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ was embedded in partial cavity of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. The film was characterized by X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The surface of copper fiber was evenly covered by the film. It can be estimated that the thickness of film is about 8 μm . In the synthesis process, the role of copper is not only a support, but also a copper source. H_2O_2 played an important role in synthesis process of membrane, and adding proper H_2O_2 could accelerate reactive speed effectively. As a heterogeneous catalyst, the catalytic property of the sample was tested through rhodamine B degradation. The film exhibited good catalytic performance in the reaction of rhodamine B degradation. After reaction for 100 min, the degradation degree of rhodamine B reached 98%. The catalyst was reused for three times, and every time it exhibited good catalytic performances during the processes.

Key words: metal-organic framework film; *in situ* crystallization; copper mesh; polyoxometalate; degradation of Rhodamine B; catalytic oxidation

金属-有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs) 是一种由过渡金属离子与含氧、氮等配位原子的多

收稿日期: 2014-09-02; 收到修改稿日期: 2014-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(2110605); 吉林农业大学科研启动基金(201218)

National Natural Science Foundation of China (2110605); Jilin Agricultural University Research Start-Up Funded Projects (201218)

作者简介: 华成江(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: 891492548@qq.com

通讯作者: 栾国有, 教授. E-mail: 957478465@qq.com

齿有机配体通过配位作用自组装形成的新型无机-有机杂化多孔材料^[1]。自 1989 年被 Robson 等发现以来, MOFs 在吸附分离、催化、磁性、传感等领域潜在应用逐渐被开发出来^[2-4]。

非均相催化是 MOFs 的主要应用领域之一。MOFs 自身的金属中心或有机配体可以作为催化活性点, MOFs 的孔道内部也可以容纳具有催化活性的客体基团。一个典型的例子是包含了 Keggin 型杂多酸(POMs)的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=1, 3, 5-均苯三甲酸)基晶态催化材料(POMs@ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 具有开放的 Cu^{2+} 催化活性点。此外, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 独特的多级孔结构, 在容纳 Keggin 型杂多酸客体的同时, 不丧失结构的多孔性。杂多酸的引入既丰富了催化活性点, 也增强了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的稳定性^[5-6]。因此, 以该类材料的晶粒或纳米粒子为非均相催化剂的研究已经引起国内外的广泛关注^[6-11]。

最近, 人们也开始关注 MOFs 作为膜材料的合成和应用研究, 它作为一种成膜材料的可能性已得到实验和理论研究的充分论证^[12-14]。目前, MOFs 膜的制备研究刚刚起步, 其合成研究大都仿照分子筛膜的制备方法, 如: 原位晶化法^[15]、二次生长法^[16]、电化学合成法^[17]和 LBL 沉积法^[18]等。在这些研究中, MOFs 膜大都制备在面积很小的片状载体上, 且需要控制特定的外部反应条件。与片状载体相比, 网状载体具有更大的比表面积和更高的柔韧性, 在气体分离和催化应用方面具有更大的优势。但是, 迄今为止, 在网状载体上合成 MOFs 膜的研究还很少, 且采用的是电化学或水热合成方法^[19-20], 反应时间有时长达几天。在室温条件下, 简便快速地在大面积的网状载体上制备高质量的 MOFs 膜仍然是一个挑战。

此外, MOFs 膜的应用研究主要集中在小分子气体分离^[21-23]、传感器^[24-25]等方面, 尽管有少数文献报道了 MOFs 膜在催化领域的应用^[26-27], 但相对于 MOFs 材料丰富的结构和庞大的数量, 研究的深度和广度还非常有限。

本研究采用原位晶化法, 以铜网为载体, 在常温条件下, 简便快速地在铜网表面合成了含 Keggin 型 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (简称为: $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) 基膜材料, 探索了添加 H_2O_2 对于膜材料合成的影响, 对膜材料作为非均相催化剂在罗丹明 B 氧化降解方面的性能进行了评价。

1 实验方法

1.1 铜载体的预处理

37 μm 铜网浸泡在 50 mL 95%乙醇(北京化工厂,

AR)中超声 2 h, 以清洁铜网表面, 然后用 47.6 mmol/L 的均苯三甲酸(梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, AR)乙醇溶液(0.1 g 均苯三甲酸溶于 10 mL 乙醇)浸泡, 在密闭容器内室温反应 24 h 后, 将铜网取出, 自然晾干。

1.2 膜材料的合成

取 0.1 g $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (光复精细化工研究所, AR) 和 0.1 g 均苯三甲酸溶解于 20 mL 溶剂(水和乙醇体积比 1: 1)中, 加入 0.15 mL 35%的 H_2O_2 (北京化工厂, AR), 然后用稀硫酸(北京化工厂, AR)调节溶液的 pH 在 2~3 范围内, 形成前驱液。将预处理后的铜网平放在前驱液中, 室温反应 12 h。在此过程中, 铜网本身作为铜源, 与溶液中游离的 H_3BTC 在杂多酸的模板作用下反应, 生成 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, 在铜丝表面形成一层蓝绿色的薄膜。将负载了 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的铜网用乙醇和水洗涤, 30℃烘干。

1.3 膜材料的表征

采用德国 Bruker D8Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)进行膜材料的物相分析, 表征条件: Cu K α 靶, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 数据收集范围 5°~50°。用日本 SS-550 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品形貌, 加速电压为 15 kV, 样品测试前需要经过喷金处理。在傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR-650, 天津港东科技发展股份有限公司)上测试红外光谱, KBr 压片, 以空气为背景进行测试。用紫外-可见分光光度计(SP-752 型, 上海光谱仪器有限公司)监测水溶液中罗丹明 B 的降解过程。

1.4 罗丹明 B 的催化降解

以罗丹明 B(乔科化学有限公司, AR)为目标降解物进行氧化催化反应。取 50 mL 8.8 mg/L 的罗丹明 B 溶液于烧杯中, 用恒温磁力水浴锅控制反应温度为 40℃, 调节 pH 为 5。待温度恒定后, 加入铜网负载的 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜(1.5 cm×1.5 cm)和 1.5 mL H_2O_2 , 并开始计时。每隔 10 min 取样一次, 用紫外可见分光光度计在罗丹明 B 最大吸收波长(554 nm)处测其吸光度。罗丹明 B 的浓度与吸光度之间遵守朗伯-比尔定律, 因此, 罗丹明 B 的降解率(η , %)可采用下式计算。

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 为反应前溶液的吸光度; A_t 为反应一段时间后溶液的吸光度。 C_0 和 C 分别为溶液的初始浓度和降解后浓度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

POMs@ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 系列化合物由 Yang 等^[28]在水热条件下首次合成, 并对晶体结构进行了表征。

此后,国内外的系列研究表明, POMs 杂原子和配原子成分的改变,以及小分子客体(如:水等)的去除,不会引起晶体结构的变化。因此, $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 系列化合物的 XRD 图谱没有明显的区别^[6-8]。

图 1(a)和 1(c)分别是根据 $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 和 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的晶体结构模拟的 XRD 图谱。对比可知,虽然 $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的晶体结构中包含了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$,但其 XRD 图谱与 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 并不完全相同。例如: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的 XRD 图谱在 $2\theta=5.8^\circ$ 处出现的一个极弱峰,在 $2\theta=6.7^\circ$ 处出现一个强峰。而 $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 在 $2\theta=5.8^\circ$ 处出现的峰很强,而在 $2\theta=6.7^\circ$ 处的峰较弱。

如图 1(b)所示,铜网上膜的 XRD 图谱与 $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的图谱(图 1(a))相吻合,说明它们具有一样的晶体结构(见图 2)。与模拟图谱相比,

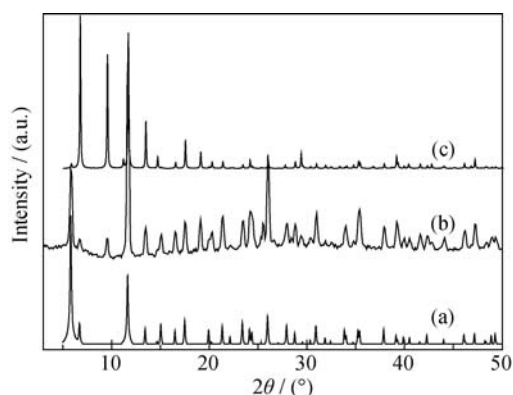


图 1 (a) $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 系列化合物模拟, (b)铜网载体上的 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜和(c) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 模拟的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) simulation $\text{POMs}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ compounds, (b) $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ on copper mesh and (c) simulation $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

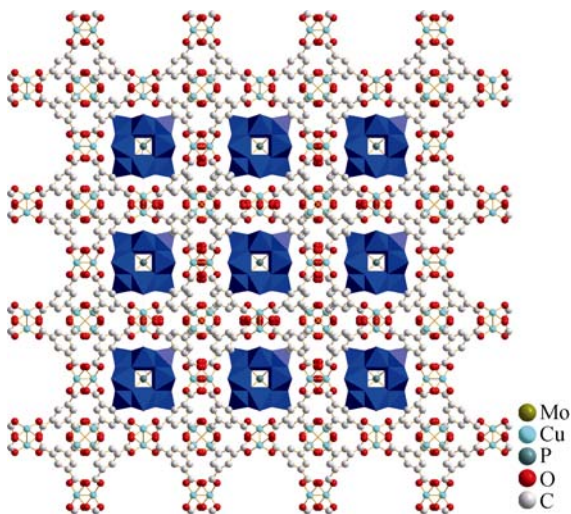


图 2 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure of $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ is represented by blue polyhedra. C, O, and Cu are represented by balls with color of off-white, red, and blue, respectively. H and water are omitted for clarity

铜网上膜的 XRD 图谱在 $2\theta=9.5^\circ$ 处多出现一个弱峰,该峰在文献[8]实验合成的 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 晶粒的 XRD 图谱中也有出现,故不影响对膜产品结构的判定。

2.2 扫描电子显微镜分析

图 3(a)和 3(b)是铜网预处理前后的 SEM 照片,对比可见,铜网在均苯三甲酸的乙醇溶液中浸泡后,在表面形成密集的微晶,这是铜和均苯三甲酸反应生成了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 。预处理后,铜网表面具备了铜离子和羧酸基团,为进一步均匀地生长 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜提供了良好的化学环境。将预处理后的铜网浸泡在含杂多酸、均苯三甲酸和双氧水的前驱液中,铜丝表面上会生成 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜。如图 3(c)所示,铜丝的表面完全被 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 包裹,它在整个铜网上均匀地分布。从铜丝截面的 SEM 照片(图 3d)可见,膜的厚度在 $8\mu\text{m}$ 左右。

2.3 红外图谱分析

新制备的膜产品洗涤后,在水中浸泡 20 min。紫外光谱证实,水中未出现杂多酸的特征峰。而杂多酸极易溶于水。上述结果说明膜的表面没有黏附杂多酸。膜干燥后利用红外光谱进行表征,图 4(a)和 4(c)分别是 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的红外图谱。对比可知,膜的红外图谱(图 4(b))同时包含 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

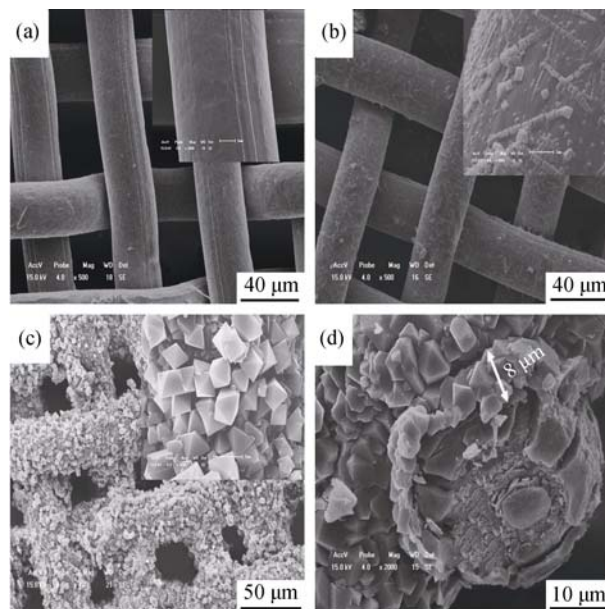


图 3 (a)预处理前的铜网, (b)预处理后的铜网, (c)负载 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜的铜网和(d)负载 $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜的铜丝截面样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a) copper mesh, (b) copper mesh after pretreatment, (c) copper mesh with $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, and (d) cross section of copper fiber with $\text{PMo}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ film

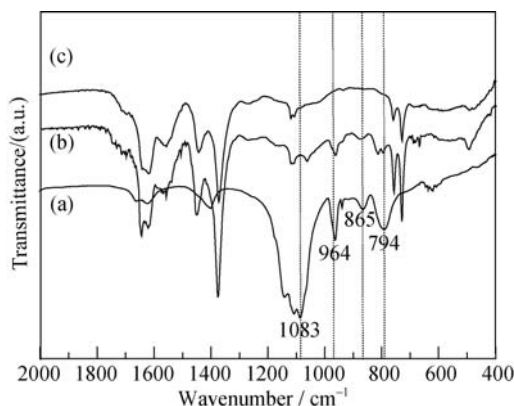


图 4 (a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、(b) $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 和 (c) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 样品的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of (a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and (c) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ samples

和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的特征峰, 其中在 1083、964、865 和 794 cm^{-1} 的吸收谱带分别归属于磷钼酸 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_d)$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ 化学键的吸收峰。由于磷钼酸没有附着在膜的表面, 可以判断, 磷钼酸包含在 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的孔道中。

2.4 H_2O_2 对膜材料合成的影响

在 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜的合成过程中, 铜网本身既是载体, 又是铜源。金属铜在硫酸和过氧化氢溶液中会生成游离的 Cu^{2+} [29]。因为铜网附近的 Cu^{2+} 浓度明显高于其他地方, 所以 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 优先在铜网表面生成。 H_2O_2 的加入量对于膜的形成过程有重要影响。在 20 mL 前驱液中分别加入 0.05、0.15 和 0.3 mL 浓度为 30% 的 H_2O_2 , 反应时间均为 12 h。随着 H_2O_2 加入量的增加, 膜的形成速率明显加快。 H_2O_2 加入量为 0.15 mL 为最适值。如图 5(b) 所示, 此时铜丝表面被完全覆盖, 形成完整的膜, 且厚度均一。 H_2O_2 添加量过低, 则晶态膜生长缓慢, 且厚度不均匀(见图 5(a)); H_2O_2 添加量过高, 则晶

态膜易破损、脱落, 铜网表面会出现严重的腐蚀(见图 5(c)), 甚至会出现铜网破碎的现象。

2.5 催化性能研究

图 6 为罗丹明 B 的降解率随时间变化的曲线。如图 6(a) 所示, 在无催化剂的条件下, 罗丹明 B 的氧化降解速率较慢, 当反应进行到 40 min 时, 降解率仅为 29.2%。为了研究载体的存在对氧化反应的影响, 将铜网(15 mm×15 mm)加入到反应液中, 如图 6(b) 所示, 在铜网存在的情况下, 罗丹明 B 的降解速率有所提高, 反应 40 min 时, 降解率达到 50.0%, 这说明铜网载体对罗丹明 B 的氧化降解有一定的催化作用。这可能是由于单质铜和过氧化氢能发生反应生成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 对罗丹明 B 的降解有一定的催化作用 [30]。与单纯的铜网相比, 以负载了 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜的铜网作为催化剂后, 罗丹明 B 的降解速率显著提升, 如图 6(d) 所示, 反应 40 min 时, 降解率达到 87.6%。

杂多酸和 MOFs 都是优良催化剂, 对于过氧化物作为氧化剂的反应都具有较好的催化作用 [31-33]。为了区分这两种成分在催化反应中的贡献, 我们根据参考文献 [20] 所报道的实验条件, 在铜网上制备了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜, 并用作降解反应的催化剂。如图 6(c) 所示, 负载了 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的铜网也具有较高的催化活性, 反应 40 min 时, 降解率为 86.4%。这说明相对于杂多酸, $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜中的 Cu^{2+} 活性点起到了更主要的催化作用。但是, 引入杂多酸会提高 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 基晶态材料的稳定性 [5-6], 因此, $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜比 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜可能更适合在更严苛的条件下使用。

很明显, 与微粒状的催化剂相比, 铜网负载的 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜更易于回收。在此基础上, 本课题组进一步又进行了重复使用试验。如图 6(d)~6(f) 所示, 铜网负载的 $\text{PMo}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜连续使用三

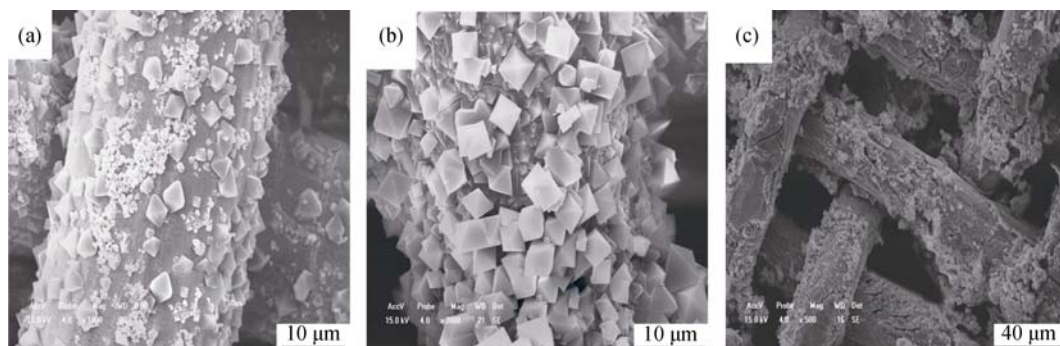


图 5 不同 H_2O_2 加入量合成样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of products synthesized with different amounts of H_2O_2
(a) 0.05 mL; (b) 0.15 mL; (c) 0.3 mL

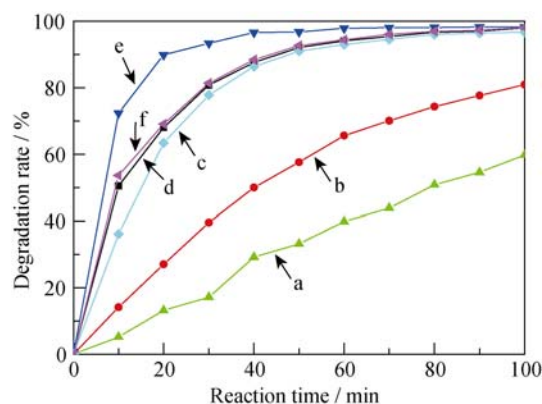


图6 水溶液中罗丹明B在不同催化剂作用下的降解情况

Fig. 6 RhB degradation on different catalysts

(a) No catalyst; (b) Cu mesh; (c) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ film; (d) Fresh $\text{PMo@Cu}_3(\text{BTC})_2$ film; (e) $\text{PMo@Cu}_3(\text{BTC})_2$ film used for the second time; (f) $\text{PMo@Cu}_3(\text{BTC})_2$ film used for the third time

次,均表现出较高的催化活性。反应100 min时,三次的降解率基本一致,溶液几乎完全脱色,降解率分别为98.0%、98.3%和98.1%。但从反应过程看,催化剂在第二次使用时的催化性能明显优于初次使用,这可能是在第一次使用过程中,在催化剂作用下 H_2O_2 分解,产生大量的氧气气泡导致膜表层的部分晶粒发生了松动,进而在第二次使用过程中脱落到反应液中,使反应物的降解速率有所提升。第三次使用时,由于附着力弱的晶粒已经在脱落,剩余的部分在铜网上附着得比较牢固,因此反应物的降解速率与第二次相比又有所下降。

3 结论

1) 采用原位晶化法在铜丝表面上合成了连续的 $\text{PMo@Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜材料,膜厚度为8 μm 左右。反应在室温条件下进行,合成条件温和,不需要额外控制反应条件,因此,该方法适合制备大面积的膜材料。

2) 铜网既做载体,又是铜源,反应液中无需额外添加铜离子。反应液中加入适量的过氧化氢可以促进膜材料的合成。

3) 铜网负载的 $\text{PMo@Cu}_3(\text{BTC})_2$ 膜在过氧化氢氧化降解罗丹明B的反应中表现出较高的催化活性。催化剂易于回收,重复使用三次,均表现出较高的催化性能。

参考文献:

[1] DU SHU-HUI, LIU YA-GUANG, KONG LING-YIN, *et al.* Seeded secondary growth synthesis of ZIF-8 membranes supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic tubes. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27**(10):

1105–1111.

- [2] JANIAC C, VIETH J K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New. J. Chem.*, 2010, **34**(11): 2366–2388.
- [3] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 2013, **341**: 6149–6161.
- [4] LU G, HUPP J T. Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **13**(23): 7832–7833.
- [5] MUSTAFA D, BREYNAERT E, BAJPE S R, *et al.* Stability improvement of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal-organic frameworks under steaming conditions by encapsulation of a Keggin polyoxometalate. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(28): 8037–8039.
- [6] SONG J, LUO Z, BRITT D K, *et al.* A multiunit catalyst with synergistic stability and reactivity: a polyoxometalate-metal organic framework for aerobic decontamination. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(42): 16839–16846.
- [7] SUN C Y, LIU S X, LIANG D D, *et al.* Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(5): 1883–1888.
- [8] BAJPE S R, KIRSCHHOCK C E A, AERTS A, *et al.* Direct observation of molecular-level template action leading to self-assembly of a porous framework. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**(13): 3926–3932.
- [9] YANG H, LI J, WANG L Y, *et al.* Exceptional activity for direct synthesis of phenol from benzene over PMoV@MOF with O_2 . *Catal. Commun.*, 2013, **35**: 101–104.
- [10] WEE L H, JANSSENS N, BAJPE S R, *et al.* Heteropolyacid encapsulated in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ nanocrystals: an effective esterification catalyst. *Catal Today*, 2011, **171**(1): 275–280.
- [11] ZHU J, SHEN M M, ZHAO X J, *et al.* Polyoxometalate-based metal-organic frameworks as catalysts for the selective oxidation of alcohols in micellar systems. *ChemPlusChem*, 2014, **79**(6): 872–878.
- [12] GASCON J, KAPTEIJN F. Metal-organic framework membranes-high potential, bright future? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**: 1530–1532.
- [13] CHMELIK C, VOB H, BUX H, *et al.* Adsorption and diffusion-basis for molecular understanding of permeation through molecular sieve membranes. *Chem. Ing. Tech.*, 2011, **83**(1/2): 104–112.
- [14] ZOU X, ZHANG F, THOMAS S, *et al.* $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ microporous metal-organic framework membrane for separation of CO_2/CH_4 mixtures. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**(43): 12076–12083.
- [15] ZACHER D, BAUNEMANN A, HERMES S, *et al.* Deposition of microcrystalline $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ and $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ at alumina and

- silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(27): 2785–2792.
- [16] GASCON J, AGUADO S, KAPTEIJN F. Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina. *Micropro. Mesopor. Mater.*, 2008, **113**(1/2/3): 132–138.
- [17] LI M Y, DINCĂ M. Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition. *Chem. Sci.*, 2014, **5**: 107–111.
- [18] NAN J P, DONG X L, WANG W J. Step-by-step seeding procedure for preparing HKUST-1 membrane on porous α -alumina support. *Langmuir*, 2011, **27**(8): 4309–4312.
- [19] TOM R C, VAN ASSCHE, GERT DESMET, *et al.* Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh. *Micropro. Mesopor. Mater.*, 2012, **158**: 209–213.
- [20] GUO H L, ZHU G S, HEWITT I J, *et al.* “Twin Copper Source” growth of metal-organic framework membrane: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with high permeability and selectivity for recycling H_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(5): 1646–1647.
- [21] LI Y S, LIANG F Y, BUX H, *et al.* Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation. *J. Membrane. Sci.*, 2010, **354**(1/2): 48–54.
- [22] HUANG A, BUX H, STEINBACH F, *et al.* Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**(29): 4958–4961.
- [23] HU Y, DONG X, NAN J, *et al.* Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(2): 737–739.
- [24] BIEMMI E, DARGA A, STOCK N, *et al.* Direct growth of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ thin films on modified QCM-gold electrodes: water sorption isotherms. *Micropro. Mesopor. Mater.*, 2008, **114**(1/2/3): 380–386.
- [25] LIU J, SUN F, ZHANG F, *et al.* In situ growth of continuous thin metal-organic framework film for capacitive humidity sensing. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(11): 3775–3778.
- [26] AGUADO S, CANIVET J, FARRUSSENG D. Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(42): 7999–8001.
- [27] HERMES S, ZACHER D, BAUNEMANN A, *et al.* Selective growth and MOCVD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(9): 2168–2173.
- [28] YANG L, NARUKE H, YAMASE T. A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggin-type polyoxometalates. *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**(8): 1020–1024.
- [29] ZHOU BANG-NA, YU ZHONG-XING, LU ZHI-HUA, *et al.* The process research of copper dissolve in sulfuric acid and hydrogen peroxide solution. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1994, **3**: 18–20.
- [30] CHEN JING, WU SHI-PING, PAN RONG-KAI. Degradation of Rhodamine B by catalytic oxidation in Cu^{2+} - Mn^{2+} - H_2O_2 system. *Environ. Protection. Chem. Indust.*, 2009, **29**(1): 26–30.
- [31] LI QING-YUAN, JI SHENG-FU, HAO ZHI-MOU. Metal-organic materials and their applications in catalysis. *Prog. Chem.*, 2012, **24**(8): 1506–1518.
- [32] WANG DE-SHENG, RUN LIANG, WANG XIAO-LAI. The progress and study of heteropoly acid catalysts. *J. Mol. Catal. (Chin.)*, 2012, **26**(4): 366–375.
- [33] ZHANG HAI-YAN, DAI YUE-LI, CAI LEI. Research progress of heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2013, **32**(4): 809–815.