

MOFs衍生多孔材料的研究进展

吴晓雪

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2022年6月16日; 录用日期: 2022年6月28日; 发布日期: 2022年7月7日

摘要

金属有机骨架(MOFs)材料是由金属离子或团簇与有机配体构成晶态多孔材料, 常被用作前驱体来衍生具有高比表面积、高孔隙率、孔径可调、高导电性和稳定性等优异性能的衍生多孔材料。本文论述了直接热解、共裂解、复合材料热解和溶液渗入后热处理四种不同制备MOFs衍生材料的策略以及MOFs衍生材料在有机催化、光催化和电催化中的潜在应用。

关键词

金属有机骨架, MOFs衍生材料, 合成策略, 催化应用

Research Progress of MOFs-Derived Porous Materials

Xiaoxue Wu

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jun. 16th, 2022; accepted: Jun. 28th, 2022; published: Jul. 7th, 2022

Abstract

Metal organic framework (MOFs) materials are crystalline porous materials composed of metal ions or clusters and organic ligands, which are often used as precursors to derive derived-porous materials with high specific surface area, high porosity, adjustable pore size, high electrical conductivity and stability. In this paper, four different strategies for the preparation of MOFs derived materials, including direct pyrolysis, co-pyrolysis, composite pyrolysis and solution infiltration method followed by heat treatment, and the potential applications of MOFs derived materials in organic catalysis, photocatalysis and electrocatalysis are discussed.

Keywords

Metal Organic Framework, MOFs-Derived Materials, Synthetic Strategies, Catalytic Applications

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属有机骨架材料(MOFs)是由金属离子或团簇与有机配体自组装形成的晶态化合物,其孔径为 0~9.8 nm。近年来,由于 MOFs 拥有规整的晶体结构、可调的孔拓扑、超高比表面积和良好的可裁剪性,它们在气体吸附分离[1]、催化[2]、化学传感[3]、能量存储与转换[4]等领域得到广泛的应用。但是,由于大多数 MOFs 中金属节点与有机配体之间较弱的配位作用,在有机/水溶剂、酸碱性环境以及高温等苛刻反应条件下的催化反应中,催化剂的活性低和难回收等问题,限制了它们的实际应用。

MOFs 具有规则的结构、均匀的组成和较高的碳含量,被认为是合成碳材料的合适牺牲模板和金属前体[5] [6] [7]。当以 MOFs 作为前驱体时,MOFs 可以转化为比前驱体 MOFs 更稳定的金属基多孔材料,在很大程度上继承了前驱体 MOFs 的特性,具有比表面积高、结构多样性、丰富的孔隙率等特点[8] [9]。由于 MOFs 结构多样化能精确控制材料的物化学性质。有机配体、功能单体和碳化条件的改变为掺杂原子和改善性能创造了更多的可能性,极大地扩展了材料的类型[10] [11] [12]。MOFs 衍生材料不仅具有多孔碳的优点,还改善了母体 MOFs 的稳定性,另外在苛刻的反应条件下具有更高的耐受性和可回收利用性。因此,通过不断改进 MOFs 衍生材料的制备策略,将 MOFs 衍生材料应用到更多的催化领域中,对未来工业的发展具有重要意义。本文主要阐述四种不同制备 MOFs 衍生材料的策略以及 MOFs 衍生材料在有机催化、光催化和电催化中的潜在应用。

2. MOFs 衍生多孔材料的制备策略

由于 MOFs 组成多样化、结构可调性,被认为是制备多孔材料的合适的前驱体。通常制备方法是在一定气氛下(例如, Ar、N₂、空气等)热解或溶液渗透。通过对 MOFs 前驱体的合理设计和对合成过程的控制(如气体气氛、热解温度与时间、升温速率和前驱体加入量等),可以制备部分继承 MOFs 前驱体的孔径、形貌、组成和性能的多样化的 MOFs 衍生材料。MOF 衍生材料的合成策略大致可分为以下四类。

2.1. MOFs 的直接热解

该方法制备多孔材料最简单的途径,通过对 MOFs 前驱体的直接热解。与商用活性炭相比,该方法制得的活性炭具有有序的孔结构。对于无金属碳的制备,MOFs 前驱体一般在惰性气氛(如 Ar、N₂)下进行高温碳化,使得有机骨架分解,随后金属物种可以通过原位蒸发或酸刻蚀去除,去除金属物种后,可增加材料的比表面积和孔容。通过 MOFs 直接碳化制备多孔碳的早期工作例如马等人[13]通过以钴-咪唑骨架作为前驱体,在惰性 Ar 气氛下升温至 750°C 进行碳化处理,然后再进一步用酸刻蚀去除金属钴颗粒,成功地制备出比表面积为 434 m²·g⁻¹ 的多孔碳。其中在 750°C 下,钴咪唑骨架的分解使咪唑基团转化为碳基,而部分氮转化为吡啶或吡咯氮。在有机配体转化为含 N 的石墨烯的过程中,氢、碳和氮的挥发也改变了骨架的结构,既保留了部分微孔结构又形成了中孔结构。另外,进一步将碳化温度提高至 900°C 还可改变材料的石墨化程度。李等人[14]利用 ZIF-67 作为前驱体,通过调整煅烧温度,控制由原位生成的 Co

纳米粒子经过酸刻蚀形成高度石墨化的碳壳包围的介孔材料(CN)，如图 1 所示，该材料在环己烷和甲苯的有氧氧化以及胺与亚胺的氧化偶联反应中表现出的优异催化性能。

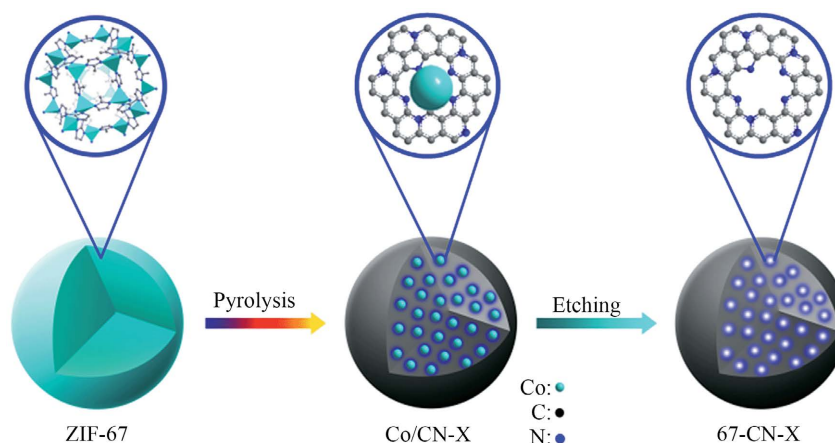


Figure 1. The preparation of CN catalyst [14]

图 1. CN 催化剂的制备[14]

2.2. MOFs 与其他前驱体的共热解

由于一些 MOFs 中碳含量较少或者在热解过程中各向异性的收缩，衍生的碳孔可能会膨胀或者出现空洞塌陷的现象，且 MOFs 的直接热解形成催化剂的活性中心数量有限。为了保持孔结构的稳定，MOFs 与不同碳源原料共热解可制备高比表面积、颗粒尺寸均一、形貌良好碳材料。在 MOF 中掺入客体物种再进行热解作为一种有效的策略，在制备 MOF 衍生多孔材料研究上十分有意义。

MOFs 碳化过程中最常用的外加碳源是糠醇(FA)，FA 在 MOFs 中的聚合与热解过程中的失重可衍生出多孔结构。刘等人[15]在 MOF-5 碳化前通过将 FA 聚合到 MOF 中。先将 MOF-5 脱气除去孔隙中的溶剂分子，将 FA 引入到 MOF-5 中混合，使 FA 完全渗透到 MOF-5 的孔隙中，再用 DMF 洗涤除去外表面的 FA，得到 FA/MOF-5 复合材料。在热解过程中，将 FA/MOF-5 复合材料分别在在惰性气氛氩气中 80℃ 加热 24 h 和 150℃ 加热 6 h，使得 FA 能够在 MOF-5 孔隙中固定。随后将温度升至 530℃、650℃、800℃、900℃ 和 1000℃ 碳化后，再用酸处理形成比表面积高达 3040 m²·g⁻¹ 的纳米孔碳(NPC)。王等人[16]先合成了 ZIF-8/壳聚糖复合材料，后对其进行碳化处理，得到了具有大比表面积和独特三维层状孔结构的衍生碳材料，如图 2 所示。

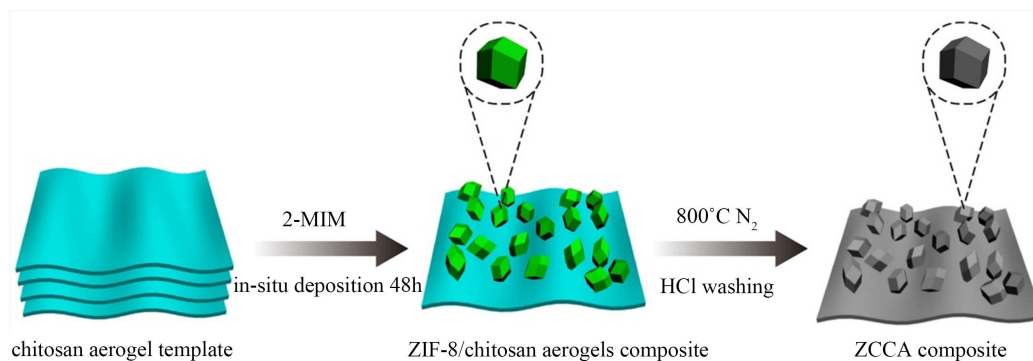


Figure 2. The preparation of ZCCA catalyst [16]

图 2. ZCCA 催化剂的制备[16]

2.3. MOFs 复合材料的热解

由于电催化过程要求催化剂具有良好的导电性,通过在不同的载体(如氧化石墨烯(GO)、泡沫镍(NF)、碳布等)上组装 MOFs 再经过热解可制备高导电性的载体从而改善电解液和活性组分之间的电荷转移。

在氧化石墨烯(GO)片上原位生长 ZIF-67 制备了 ZIF 衍生的 N 掺杂多孔碳片。张等人[17]以 ZIF-67/GO 复合材料为前驱体,采用直接碳化法制备了 Co 纳米粒子与氮掺杂碳的三维多孔杂化材料 Co@N-HCCs@NG。材料中独特的中空纳米胶囊结构以及分层的多孔结构有利于反应物分子、电解质离子和产物在 ORR/OER 过程中的快速传输。

2.4. 溶液渗入后热处理

溶液渗入后热处理,该方法是将 MOFs 置于含有特定前驱体的溶液中进行渗透,然后进行适当的热处理,可制备金属硫化物等金属基多孔化合物。近年来,MOFs 作为前驱体被广泛用于制备多孔金属硫化物纳米结构,通常是通过各种硫源(如硫化钠、硫粉和硫代乙酰胺)进行硫化。以含锌的 ZIF-8 纳米晶体作为模板剂[18],用含微量水的乙醇溶解 ZIF-8 模板剂与硫代乙酰胺混合回流,成功地制备了纳米笼结构的 ZnS,证明了溶液渗入后热处理方法的简便性和可行性。李等人[19]也采用 ZIF-8 作为模板剂,并对其进行了逐步碳化和硫化处理,将纳米硫化锌修饰在多孔多面体碳表面制备 ZnS/NPC 杂化材料,如图 3 所示。宋等人[20]以 ZIF-8 为锌源,将 ZIF-8 的硫化和 $ZnIn_2S_4$ 的原位沉淀一锅法相结合,成功合成了一系列 ZIF 衍生的 ZnS/ZIS 光催化剂。鉴于不同组成和形貌的 MOFs 的巨大差异,这种方法对开发具有多种形貌和三维纳米结构十分有意义。

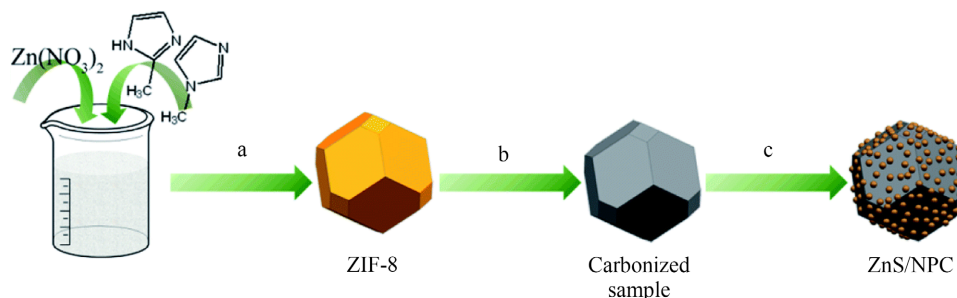


Figure 3. The preparation of ZnS/NPC catalyst [19]
图 3. ZnS/NPC 催化剂的制备[19]

3. 催化应用

近年来,MOFs 衍生碳因其固有的优势,如大比表面积、独特的孔结构和优异的稳定性等而受到广泛的关注,其在有机[21]、光[22]、电催化[23]等催化领域的应用也得到了迅速的发展。

3.1. 有机催化

许多 MOFs 衍生的催化剂仍存在孔隙率低、金属易聚集、活性中心有限等问题。氮掺杂碳可以提供更大的孔隙率和比表面积,起到活性中心的作用,促进电子转移,改善催化中心等问题。刘等人[24]利用 $NH_2-MIL-53(Fe)$ 作为牺牲模板,通过热处理衍生得到 $Fe@CN$ 催化剂,其在 PMS 活化过程中降解难降解有机污染物表现出优异的性能。其中氨基基团的引入大幅度降低了 $Fe@CN$ 的合成温度,使得 Fe 高度分散在多孔碳载体中,稳定了活性中心。除此之外,MOF 衍生的金属氧化物催化剂,在有机催化反应中也具有优异的性能。赵等人[25]以 $NH_2-UiO-66$ 为衍生模板,采用两步热解碳热焊接法,制备 $Pd_1@ZrO_2$ 催

化剂(如图 4 所示), 应用于分子内加氢缩合直接合成吲哚的反应中, 其 TOF 为 1109.2 h^{-1} 和选择性高达 94%。

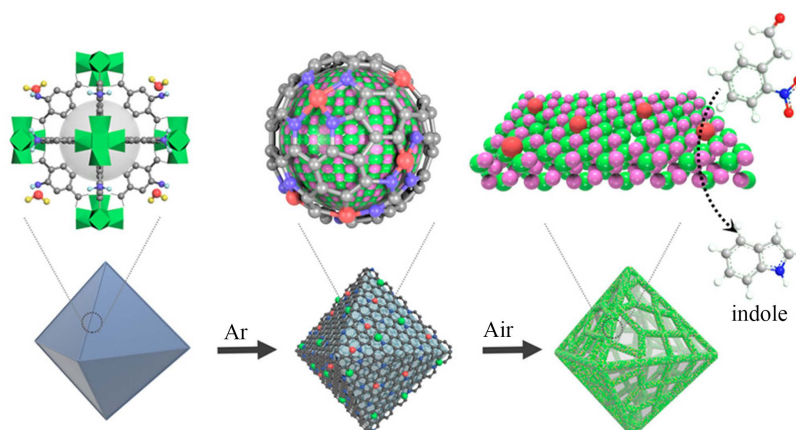


Figure 4. The preparation of $\text{Pd}_1@Zr\text{O}_2$ catalyst [25]

图 4. $\text{Pd}_1@Zr\text{O}_2$ 催化剂的制备[25]

3.2. 光催化应用

近年来, MOFs 衍生的多孔复合材料已成为各种反应中的优异光催化剂。MOFs 衍生的光催化剂具有独特的优点, 从组成上看, 含有金属节点的 MOFs 可以直接转化为金属氧化物或金属硫化物, MOF 衍生材料的高孔隙率有利于载流子与衬底的快速反应, 从而极大地抑制了电子和空穴的复合。

半导体氧化锌(ZnO)由于其优异的光敏性和环境友好等性质, 其作为效果较好的光催化材料之一, 被广泛应用于有机污染物降解。为了提高 ZnO 催化剂的催化效率、长期稳定性以及循环稳定性, 以 ZIF-8 为原料制备了几种新型的 ZnO 基多孔材料, 由于其独特的形貌、高的比表面积和有序的孔隙率, 使其在分解反应中表现出比传统 TiO_2 更好的催化效果。朱等人[26]以 ZIF-8 为前驱体, 通过两步热解的方法成功地合成了富含氧空位(OV_S)的 ZnO 纳米颗粒。将所制备的含 OV_S 的样品应用于可见光照射下光催化脱除 NO 。与商品氧化锌(P-ZnO)催化剂的性能相比, ZnO 光催化脱除 NO 的活性和抑制 NO_2 生成的能力更高。此外, 研究发现, OV_S 能显著改善可见光的吸收和光生电子-空穴对的分离, 并能活化更多的 O_2 生成超氧自由基(O_2^\cdot), 从而加速 NO 的深度光催化氧化(如图 5 所示)。

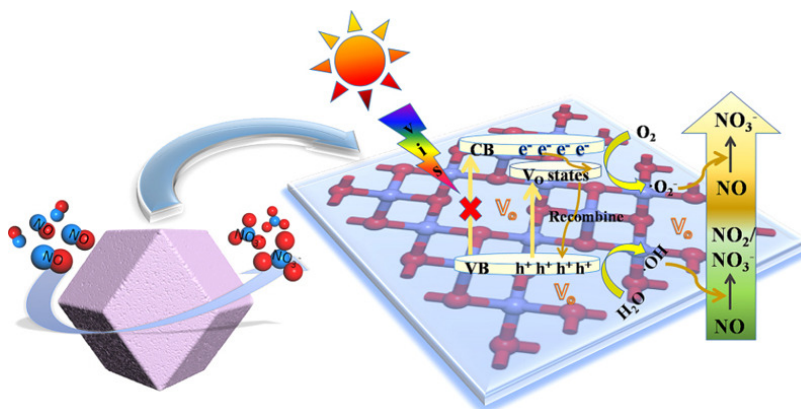


Figure 5. The preparation of ZnO catalyst [26]

图 5. ZnO 催化剂的制备[26]

3.3. 电催化应用

近年来,金属有机骨架(MOFs)在电化学能量转换和存储领域引起了广泛的关注,与 MOFs 相比,MOF 衍生物不仅继承了 MOFs 的多孔性质,而且具有更高的稳定性、电导率和电化学性质,因此在电催化领域影响力极大。MOFs 衍生复合材料在电催化领域主要表现有三点,第一所形成的碳基质可以防止活性金属化合物纳米颗粒的溶解和聚集;其次,碳材料中缺陷位的存在提高电化学性能。最后,MOFs 独特的结构特性有利于碳化后形成中空的纳米结构,与块体材料相比,其具有更高的比表面积使其具有丰富的活性边且暴露更多的活性中心,较大的空隙能有效地缩短离子和电子的扩散距离。

郭等人[27]以 ZIF-67 为原料,通过硫化合成了 Co_3S_4 多面体,然后在空心 Co_3S_4 表面生长并沉积了二硫化钼纳米片,在氮气气氛下退火得到空心的 $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ 异质结构(如图 6 所示)。由于 Co_3S_4 和 MoS_2 之间独特的结构优势和协同效应,所得到的空心 $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ 异质结构对 HER 具有良好的电催化性能。空心 $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ 异质结构在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位仅为 210 mV,明显小于 Co_3S_4 (310 mV)和 MoS_2 (400 mV)的过电位。另外,从机理研究证明了, Co_3S_4 和 MoS_2 之间的界面工程有效地产生了较强的电子转移,为 Co 和 Mo 之间提供了更多的活性中心,同时对提高它们的电催化性能起到十分重要作用。

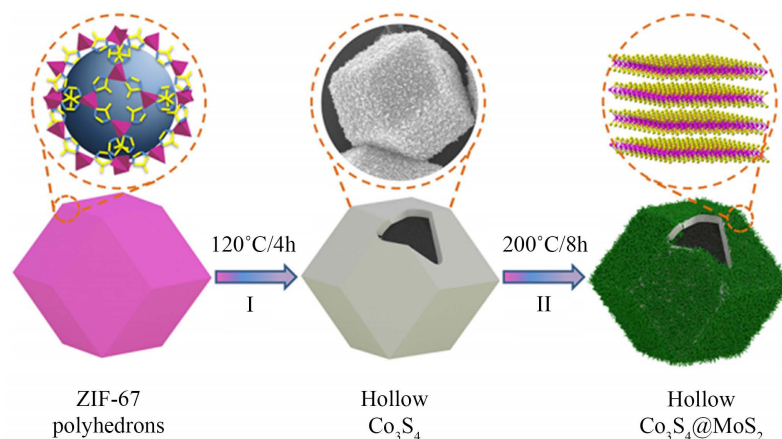


Figure 6. The preparation of $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ catalyst [27]

图 6. $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ 催化剂的制备[27]

4. 总结

综上所述,通过改进合成工艺可以不断增加 MOF 前驱体的多样性,对 MOF 衍生材料的发展十分有意义。由于 MOF 衍生材料的结构可调性、高比表面积、部分继承前驱体 MOFs 性质等特点,可作为高效的催化剂,不仅能应用于各种官能团的有机转化,在光电催化领域也拥有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Muhammad, R., Jee, S., Jung, M., *et al.* (2021) Exploiting the Specific Isotope-Selective Adsorption of Metal-Organic Framework for Hydrogen Isotope Separation. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 8232-8236. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01694>
- [2] Cong, S., Yuan, Y., Wang, J., *et al.* (2021) Highly Water-Permeable Metal-Organic Framework MOF-303 Membranes for Desalination. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 20055-20058. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10192>
- [3] Sun, J.K. and Xu, Q. (2014) Functional Materials Derived from Open Framework Templates/Precursors: Synthesis and Applications. *Energy & Environmental Science*, **7**, 2071-2100. <https://doi.org/10.1039/c4ee00517a>
- [4] Yang, Q., Xu, Q. and Jiang, H.L. (2017) Metal-Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for

- Enhanced Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4774-4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>
- [5] Lai, Y., Gan, Y., Zhang, Z., *et al.* (2014) Metal-Organic Frameworks-Derived Mesoporous Carbon for High Performance Lithium-Selenium Battery. *Electrochimica Acta*, **146**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.045>
- [6] Liu, B., Shioyama, H., Akita, T., *et al.* (2008) Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 5390-5391. <https://doi.org/10.1021/ja7106146>
- [7] Wang, H.F., Chen, L., Pang, H., *et al.* (2020) MOF-Derived Electrocatalysts for Oxygen Reduction, Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Chemical Society Reviews*, **49**, 1414-1448. <https://doi.org/10.1039/C9CS00906J>
- [8] Lux, L., Williams, K. and Ma, S. (2015) Heat-Treatment of Metal-Organic Frameworks for Green Energy Applications. *CrystEngComm*, **17**, 10-22. <https://doi.org/10.1039/C4CE01499E>
- [9] Song, Z., Cheng, N., Lushington, A., *et al.* (2016) Recent Progress on MOF-Derived Nanomaterials as Advanced Electrocatalysts in Fuel Cells. *Catalysts*, **6**, Article No. 116. <https://doi.org/10.3390/catal6080116>
- [10] Peera, S.G., Balamurugan, J., Kim, N.H., *et al.* (2018) Sustainable Synthesis of Co@NC Core Shell Nanostructures from Metal Organic Frameworks via Mechanochemical Coordination Self-Assembly: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Small*, **14**, Article ID: 1800441. <https://doi.org/10.1002/smll.201800441>
- [11] Liang, Z., Qu, C., Guo, W., *et al.* (2018) Pristine Metal-Organic Frameworks and their Composites for Energy Storage and Conversion. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1702891. <https://doi.org/10.1002/adma.201702891>
- [12] Wu, H.B. and Lou, X.W. (2017) Metal-Organic Frameworks and Their Derived Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: Promises and Challenges. *Science Advances*, **3**, 9252. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252>
- [13] Ma, S., Goenaga, G.A., Call, A.V., *et al.* (2011) Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Chemistry—A European Journal*, **17**, 2063-2067. <https://doi.org/10.1002/chem.201003080>
- [14] Wang, X. and Li, Y. (2016) Nanoporous Carbons Derived from MOFs as Metal-Free Catalysts for Selective Aerobic Oxidations. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 5247-5257. <https://doi.org/10.1039/C6TA00324A>
- [15] Liu, B., Shioyama, H., Jiang, H., *et al.* (2010) Metal-Organic Framework (MOF) as a Template for Syntheses of Nanoporous Carbons as Electrode Materials for Supercapacitor. *Carbon*, **48**, 456-463. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.061>
- [16] Wang, M., Zhang, J., Yi, X., *et al.* (2020) Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Derived from ZIF-8 Supported on Carbon Aerogels with Advanced Performance for Supercapacitor. *Applied Surface Science*, **507**, Article ID: 145166. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145166>
- [17] Zhang, Y., Wang, P., Yang, J., *et al.* (2021) Decorating ZIF-67-Derived Cobalt-Nitrogen Doped Carbon Nanocapsules on 3D Carbon Frameworks for Efficient Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. *Carbon*, **177**, 344-356. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.052>
- [18] Jiang, Z., Sun, H., Qin, Z., *et al.* (2012) Synthesis of Novel ZnS Nanocages Utilizing ZIF-8 Polyhedral Template. *Chemical Communications*, **48**, 3620-3622. <https://doi.org/10.1039/c2cc00004k>
- [19] Li, J., Yan, D., Zhang, X., *et al.* (2017) ZnS Nanoparticles Decorated on Nitrogen-Doped Porous Carbon Polyhedra: A Promising Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 20428-20438. <https://doi.org/10.1039/C7TA06180C>
- [20] Song, H., Wang, N., Meng, H., *et al.* (2020) A Facile Synthesis of a ZIF-Derived ZnS/ZnIn₂S₄ Heterojunction and Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Dalton Transactions*, **49**, 10816-10823. <https://doi.org/10.1039/D0DT02141E>
- [21] Liu, D., Li, M., Li, X., *et al.* (2020) Core-Shell Zn/Co MOFs Derived Co₃O₄/CNTs as an Efficient Magnetic Heterogeneous Catalyst for Persulfate Activation and Oxytetracycline Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **387**, Article ID: 124008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.124008>
- [22] Gong, Y., Zhao, X., Zhang, H., *et al.* (2018) MOF-Derived Nitrogen Doped Carbon Modified g-C₃N₄ Heterostructure Composite with Enhanced Photocatalytic Activity for Bisphenol A Degradation with Peroxymonosulfate under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **233**, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.077>
- [23] Qian, Y., Khan, I.A. and Zhao, D. (2017) Electrocatalysts Derived from Metal-Organic Frameworks for Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Aqueous Media. *Small*, **13**, Article ID: 1701143. <https://doi.org/10.1002/smll.201701143>
- [24] Liu, C., Wang, Y., Zhang, Y., *et al.* (2018) Enhancement of Fe@porous Carbon to Be an Efficient Mediator for Peroxymonosulfate Activation for Oxidation of Organic Contaminants: Incorporation NH₂-Group into Structure of Its MOF Precursor. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 835-848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.060>
- [25] Zhao, Y., Zhou, H., Chen, W., *et al.* (2019) Two-Step Carbothermal Welding To Access Atomically Dispersed Pd1 on Three-Dimensional Zirconia Nanonet for Direct Indole Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 10590-10594. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03182>

- [26] Zhu, P., Yin, X., Gao, X., *et al.* (2021) Enhanced Photocatalytic NO Removal and Toxic NO₂ Production Inhibition over ZIF-8-Derived ZnO Nanoparticles with Controllable Amount of Oxygen Vacancies. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 175-183. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63592-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63592-6)
- [27] Guo, Y.N., Tang, J., Qian, H. Y., *et al.* (2017) One-Pot Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework 67-Derived Hollow Co₃S₄@MoS₂ Heterostructures as Efficient Bifunctional Catalysts. *Chemistry of Materials*, **29**, 5566-5573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00867>