

MOFs 材料制备方法的研究进展

魏游超, 许庆斗, 张 凯

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘要:金属有机框架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)是近二十年来发展迅速的一类以金属离子为中心、有机物为配体的新型自组装骨架材料, 由于其具有多孔性、大比表面积、结构与功能的多样性等特点而被广泛研究。基于这些特性, MOFs 材料在气体的吸附与分离、催化等领域具有广阔的应用前景。材料研究的第一步是材料的制备与合成, 因此, 对于 MOFs 制备方法的研究备受关注。本文综述了近年来新兴 MOFs 材料的制备方法, 主要可分为“由下至上”法和“由上至下”法两大类, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词:金属有机框架; 功能材料; 制备方法

引 言

金属有机框架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)是一类以金属离子为中心、有机物为配体的新型自组装骨架材料。在过去的数十年里, 对于 MOFs 制备方法的研究备受关注。通过合理选择无机金属中心和有机配体, 可以合成出具有多种结构和功能的 MOFs 材料。典型的方法有溶剂热法、微波辅助法、电化学法、机械化学法和超声化学法等。这些方法都属于“由下至上”的制备方法, Sun 等^[1]和 Butova 等^[2]已对这些方法进行了综述。其中, 水热-溶剂热法是传统的小规模制备方法, 而其余几种方法都可以大规模制备 MOFs 材料, 有利于 MOFs 的批量生产^[3~8]。然而, 这些方法都只能凭借经验、而不能有效地对目标产物进行结构和性能的预先设定。由此发展出了动力学调制^[9~11]、晶种诱导^[12]、模板合成^[13~16]和溶剂辅助金属交换^[17]等方法并有效地改善了上述问题。同时, 当前新兴的另一类方法是“由上至下”的制备方法, 如光刻法^[18]、红外激光直写法^[19]和化学气相沉积法^[20]等。这三种方法可用于制造 MOFs 器件, 提高了 MOFs 材料工业化生产的可能性。

本文综述了这些新兴制备方法在近几年里的发展情况及其合成产物可应用的领域, 最后展望了 MOFs 材料制备方法的发展趋势。

1 由下至上法

传统的“一锅合成法”制备的产物, 其性能及结构具有一定程度的随机性, 不能很好地达到预期目标。因而对于这类合成方法, 研究人员希望通过对反应过程进行调控, 从而实现 MOFs 材料的可控合成。

1.1 动力学调制法

Bosch 等^[9]提出了动力学调制晶体生长(Kinetically Tuned Dimensional Augmentation, KTDA)这一概念。KTDA 法是通过改变溶液 pH 值或温度等反应条件来调节结晶过程的方法。通过 KTDA 可以精确地控制 MOFs 的孔洞尺寸、形状以及稳定性, 从而制备出新颖可控的 MOFs 材料。这些产物得益于良好的孔隙率与稳定性, 故可以很好地应用于储能、催化剂等领域。Hu 等^[10]研究了醋酸、甲酸和三氟乙酸在 UiO-66 型 MOFs 合成中的调制作用。例如, 三氟乙酸这类低 pK_a 值的调节剂会增加 UiO-66 型 Zr-MOFs 的 Lewis 酸度、孔洞尺寸、表面积和介孔缺陷的比例, 而高温和高 pK_a 值的调节剂会使 UiO-66 只有少量缺陷。Cao 等^[11]通过改变合成过程中的温度来调节介孔 Cu-BTC 中孔洞尺寸的大小, 这样得到具

有较大介孔的 Cu-BTC 可用作温和条件下氧化还原反应的电催化剂。

1.2 晶种诱导合成法

在反应体系中引入目标产物的晶种,可以有效地改善 MOFs 结晶相的纯度,是一种直接制备高纯度相 MOFs 材料的方法。其合成步骤与常规方法的差别如图 1 所示。Xu 等^[12]发现基于 tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)的 Zr-MOF 中有 MOF 对的存在,产物不是单一相。其中,典型的 MOF 对有 PCN-222(Ni)和 PCN-224(Ni)、PCN-222 和 PCN-225 以及 PCN-222(Zn)和 PCN-225(Zn)(括号内的金属代表的是所合成 MOFs 的金属中心离子)。由于这些 Zr-MOF 对中两种不同 MOF 的密度相近,很难通过密度差异进行分离,而这种晶种诱导的方法可以合成单一相的 Zr-MOF。

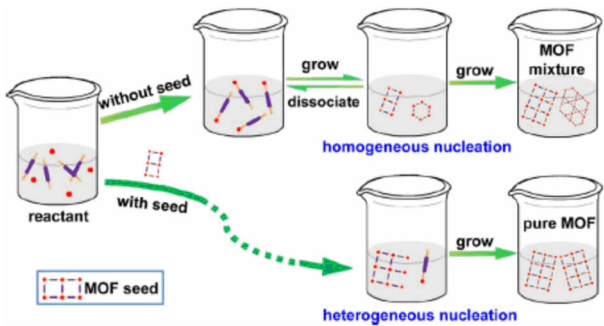


图 1 传统结晶方法与晶种诱导法的图示^[12]

Figure 1 Schematic illustration of the traditional process of MOF crystal growth and the strategy for seed-mediated growth^[12]

1.3 模板合成法

用表面修饰过的聚苯乙烯球作为硬模板或者微乳液作为软模板,可以制备微孔 MOFs 材料^[13]。微孔 MOFs 材料可用于吸附和分离小分子,而大分子无法进入 MOFs 孔道,因此微孔 MOFs 材料的应用受到限制。Huang 等^[14]运用模板法制备出包括微孔、介孔和大孔 MOFs 在内的结构稳定的多级孔 MOFs (Hierarchical-pore MOFs, H-MOFs)。他们采用相对不稳定的金属有机组件 (Metal-organic Assemblies, MOAs)为模板、稳定的 MOFs 为母体来合成目标 H-MOFs。例如,以 MOF-5 为模板,通过两步反应制备了 H-UiO-66(Zr):将预制的 MOF-5 纳米颗粒和 ZrCl_4 以及对苯二甲酸混合溶解在 N,N -二甲基甲酰胺中,然后通过溶剂热反应得到了模板 MOF-5@H-UiO-66(Zr),再利用酸性水溶液除去 MOF-5 模板,得到了目标产物 H-UiO-66(Zr),这种 H-UiO-66(Zr)材料中同时具有微孔和介孔。对映阴离子模板合成法 (Enantiopure Anions as Templates, EAT)是一种用于手性沸石合成的新方法,在吸附和分离方面,手性沸石具有独特的对映选择性,而传统的沸石是非手性的。Xu 等^[15]首次证明了利用对映阴离子合成手性沸石型金属有机框架材料是可行的。

Cai 等^[16]以镍基 CoO 纳米线阵列为模板提供 Co^{2+} 和 ZIF-67 生长的骨架,得到均匀棒状结构的复合阵列 $\text{Ni}@\text{CoO}@\text{ZIF-67}$ 。该材料可直接用作自支撑电极,用于电解水中的析氢反应和析氧反应,表现出很好的活性和持久性;同时由于其自支撑的多级孔结构,综合性能均优于相应的粉体材料以及商业化贵金属催化剂。

1.4 溶剂辅助金属交换法

Cr-MOF 具有介孔孔洞和高比表面积,而且稳定性很好,但是 Cr—O 键的极端惰性使 Cr-MOFs 材料不易结晶,合成条件苛刻。Wang 等^[17]报道了合成后溶剂辅助金属交换制备 Cr-MOFs 的方法,并合成了 Cr-SXU-1。同时,在研究 Fe-SXU-1 向 Cr-SXU-1 转化的过程中发现,含有酮羰基的溶剂与金属离子的配位效应在 Fe/Cr MOFs 框架转换中的重要作用,而且发现丙酮具有反应温度低、所用 Cr^{3+} 盐溶液浓度低等优点,是目前最为理想的溶剂。

2 由上至下法

由上至下法应用于 MOFs 晶体的制备,制备过程相对简单,使得 MOFs 器件的工业化生产成为可能。基于 MOFs 材料本身特殊的性能,这些材料将在微电子、光电器件等领域发挥重要的作用。

2.1 光刻法

Tsuruoka 等^[18]将光刻技术应用于 MOFs 的位点选择生长,具体步骤如图 2 所示。他们在水解后的聚酰亚胺基板上旋涂一层 PMMA 薄膜,待其干燥后,按照预设的图样用真空紫外光进行光刻。首先将其浸入氯仿溶液中除去未经光刻的 PMMA,然后放入金属盐溶液中进行离子交换反应来掺杂目标 MOFs 的金属中心离子。最后,将掺杂金属离子的聚酰亚胺膜浸入有机配体溶液,继而通过微波辐射在聚酰亚胺膜表面生成具有预期图样的 MOFs 晶体。

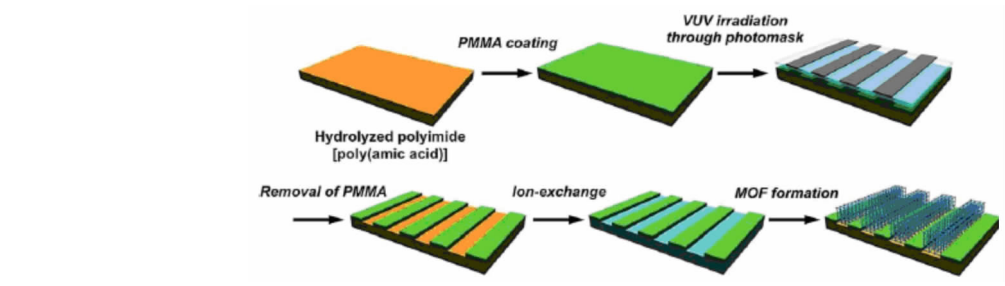


图 2 位点选择生长 MOFs 晶体示意图^[18]

Figure 2 Schematic representation of proposed approach for site-selective growth of metal-organic framework crystals^[18]

2.2 红外激光直写法

Hirai 等^[19]将红外激光器用于特定图样 MOFs 的制备。他们把 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2bdc ($\text{bdc}=1,4\text{-}$ 苯二甲酸二甲酯)溶解在 N,N -二甲基甲酰胺中,然后将此混合溶液浇铸在玻璃基板上,再根据预设图样用激光扫描照射,得到目标 MIL-53 晶体(如图 3 所示)。该课题组还用这种方法制备了各种各样的 MOFs,包括 MOF-5、HKUST-1、ZIF-8、UIO-66 和 Zn-JAST-1 。

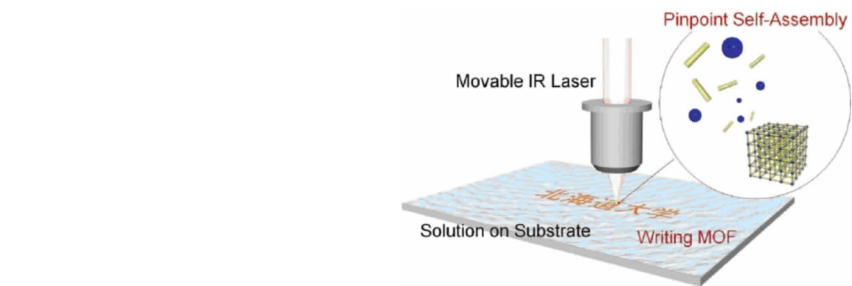


图 3 MOFs 的红外激光直写图示^[19]

Figure 3 Schematic illustration of infrared laser writing of MOFs^[19]

2.3 化学气相沉积法

Stassen 等^[20]报道了一种可制备高质量 ZIF-8 薄膜的化学气相沉积法,这种方法可以制备出均匀且厚度可控的 ZIF-8 薄膜。

3 结论与展望

MOFs 材料的合成方法主要分为“由下至上法”和“由上至下法”两类,对于这两类方法的研究是相辅相成的,缺一不可。前者是基于一锅合成方法,此方法的研究已经较为透彻,但是合成出的产物具有一定

随机性,目前主要针对反应机理进行深入研究,力求实现目标产物的可控合成。而后一种方法的出现更加有利于 MOFs 材料的生产及应用,高效地制备 MOFs 微电子器件、光电器件等,更加有利于工业化及集成化发展,因而具有广阔的应用前景,但是对于此方法的研究还相对较少,未来的工作将逐渐侧重于“由上至下”方法的创新和深入研究,让 MOFs 材料能够出现在日常生活中,真正发挥出其优异的性能,造福人类。

参考文献:

- [1] Sun Y J, Zhou H C. *Sci Technol Adv Mater*, 2015, 16(5): 054202.
- [2] Butova V V, Soldatov M A, Guda A A, Lomachenko K A, Lamberti C. *Russ Chem Rev*, 2016, 85(3): 280~307.
- [3] Israr F, Chun D, Kim Y, Kim D K. *Ultrason Sonochem*, 2016, 31: 93~101.
- [4] Taddei M, Steitz D A, Bokhoven J A, Ranocchiari M. *Chemistry*, 2016, 22(10): 3245~3249.
- [5] Li H, Liang M, Sun W W, Wang Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(7): 1098~1103.
- [6] Uzarevic K, Wang T C, Moon S Y, Fidelli A M, Hupp J T, Farha O K, Friscic T. *Chem Commun*, 2016, 52(10): 2133~2136.
- [7] Do J L, Friscic T. *ACS Central Sci*, 2017, 3(1): 13~19.
- [8] Huang Y B, Wang Q, Liang J, Wang X S, Cao R. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(32): 10104~10107.
- [9] Bosch M, Yuan S, Rutledge W, Zhou H C. *Acc Chem Res*, 2017, 50(4): 857~865.
- [10] Hu Z G, Castano I, Wang S N, Wang Y X, Peng Y W, Qian Y H, Chi C L, Wang X R, Zhao D. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(4): 2295~2301.
- [11] Cao Y, Ma Y L, Wang T, Wang X, Huo Q S, Liu Y L. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(1): 504~510.
- [12] Xu H Q, Wang K C, Ding M L, Feng D W, Jiang H L, Zhou H C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(16): 5316~5320.
- [13] Cai D P, Liu B, Wang D D, Wang L L, Liu Y, Qu B H, Duan X C, Li Q H, Wang T H. *J Mater Chem A*, 2016, 4(1): 183~192.
- [14] Huang H L, Li J R, Wang K K, Han T T, Tong M M, Li L S, Xie Y B, Yang Q Y, Liu D H, Zhong C L. *Nat Commun*, 2015, 6: 8847.
- [15] Xu Z X, Ma Y L, Zhang J. *Chem Commun*, 2016, 52(9): 1923~1925.
- [16] Cai G R, Zhang W, Jiao L, Yu S H, Jiang H L. *Chem*, 2017, 2(6): 791~802.
- [17] Wang J H, Zhang Y, Li M, Yan S, Li D, Zhang X M. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56(23): 6478~6482.
- [18] Tsuruoka T, Matsuyama T, Miyanaga A, Ohhashi T, Takashima Y, Akamatsu K. *RSC Adv*, 2016, 6(81): 77297~77300.
- [19] Hirai K, Sada K. *Chem Commun*, 2017, 53(38): 5275~5278.
- [20] Stassen I, Styles M, Greci G, Gorp H V, Vanderlinden W, Feyter S D, Falcro P, Vos D D, Vereecken P, Ameloot R. *Nat Mater*, 2016, 15(3): 304~310.

Progress in Synthetic Methods of MOFs Materials

WEI You-chao, XU Qing-dou, ZHANG Kai

(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fuzhou 350002, China*)

Abstract: The metal organic frameworks (MOFs) are a new type of self-assembled skeleton materials with metal ions as centers and organic matters as ligands, which have been developed for about 20 years. MOFs have been widely studied due to their porosity, large surface area and diversity of structure and function. Based on these characteristics, they have cheerful application prospects in the adsorption and separation of gases and as catalysts. The first step of material research is the synthesis of materials. Therefore, the research on the synthesis of MOFs has attracted much attention. In this mini-review, we reviewed the synthetic methods of MOFs in recent years which can be divided into two categories, the “bottom-up” method and the “top-down” method, and the development trend of the synthetic methods were also prospected.

Key words: MOFs; Functional materials; Synthetic methods