

MOF 复合材料的制备及应用研究进展

李 莹^{1,2} 林 雨^{1,2} 孙晓英^{1,2} 张红星^{1,2} 邹 兵^{1,2} 肖安山^{1,2}

(1.中石化青岛安全工程研究院,青岛 266071;2.化学品安全控制国家重点实验室,青岛 266071)

摘 要 金属有机骨架材料(MOFs)是一种由金属离子与有机配体自组装而成的新型多孔骨架材料。将高孔隙率、结构可调的 MOFs 材料与其他功能材料结合构建复合材料,可以发挥超于原材料的优良特性。金属有机骨架(MOF)复合材料作为新型功能材料发展迅速,并应用于气体吸附、分离与存储、催化、气体传感、药物传输等方面,甚至因两种材料间的相互作用而产生的协同效应将应用领域延伸至燃料电池、电催化等。简单介绍了 MOF 复合材料的种类,与 MOFs 构建复合材料的材料包括碳基材料、有机高分子材料、多金属氧酸盐、金属纳米颗粒、金属氧化物、SiO₂ 材料、量子点、生物酶等。分析了各种 MOF 复合材料在气体吸附与存储、多相催化、化学传感等领域的应用。最后,对 MOF 复合材料的应用前景进行了展望,功能化、低成本、易于工业化生产的 MOF 复合材料是今后研究开发的方向。

关键词 金属有机骨架材料,多孔材料,功能材料,MOF 复合材料,协同效应

Research progress of synthesis and application of metal-organic framework composite

Li Ying^{1,2} Lin Yu^{1,2} Sun Xiaoying^{1,2} Zhang Hongxing^{1,2} Zou Bing^{1,2} Xiao Anshan^{1,2}

(1.Research Institute of Safety Engineering,SINOPEC,Qingdao 266071;
2.State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals,Qingdao 266071)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) are a new kind of porous skeleton materials by self-assembly with metal ions and organic ligands. The composite materials composed by high porous, adjustable MOFs and other functional materials can play or go beyond their excellent characteristics. MOF composites as a new type of functional materials developed rapidly, and used in gas adsorption, separation and storage, catalysis, gas sensing, drug delivery, and even extended to the fuel cell, electric catalytic fields due to synergistic effect. The kinds of MOF composites were simply introduced. The materials were used to build composites including carbon-based materials, organic polymer materials, polyoxometallates, metal nanoparticles, metallic oxides, SiO₂ materials, quantum dots, bio-enzymes and so on. The applications of various MOF composites in gas adsorption and storage, heterogeneous catalysis and chemical sensors were analyzed. Finally, the application prospect of MOF was out looked, and functional, low-cost, easy to produce industrially MOF composites were the direction of efforts in future.

Key words metal-organic framework, porous material, functional material, MOF composite, synergistic effect

金属有机骨架材料(MOFs)是一种由金属离子与有机配体自组装而成的新型多孔骨架材料^[1]。与其他传统多孔材料如活性炭(AC)、硅胶、分子筛等相比,MOFs 材料最主要的结构特征是具有巨大的比表面积、超高的孔隙率、可调的孔尺寸、可修饰的官能团等,这使其在气体吸附与分离、催化等领域有着广泛应用^[2-3]。但是,MOFs 材料本身的一些缺点限制了更多的应用。首先,部分 MOFs 材料化学稳定性差,在酸性或水蒸汽条件下材料骨架易发生坍塌^[4];其次,传统合成方法制备的 MOFs 晶体材料

一般是以粉末形式存在,具有较弱的机械强度^[5]。而将 MOFs 材料与一系列功能材料结合构建金属有机骨架(MOF)复合材料不仅可以解决 MOFs 材料本身化学稳定性差的问题,还可以将 MOFs 材料的高孔隙率、巨大比表面积等特性与其他功能材料的光学、电学、磁性、催化等优良特性集于一身,甚至通过两种材料间的协同效应产生单一材料不具有的新功能。MOF 复合材料在气体吸附、分离与存储、多相催化、化学传感、生物医药等领域可望具有更好的应用前景。

基金项目:中国石化安全工程研究院青年创新项目(YQ-13)

作者简介:李莹(1988-),女,博士,工程师,主要从事挥发性有机物(VOCs)吸附材料的研究。

1 MOF复合材料的种类及制备方法

1.1 MOF复合材料的种类

目前,人们研究较多的MOF复合材料包括MOF/碳基复合材料、MOF/有机高分子复合材料、MOF/多金属氧酸盐(POMs)、MOF/金属纳米颗粒、MOF/金属氧化物复合材料、MOF/SiO₂复合材料、MOF/量子点(QDs)复合材料等^[6-10]。

碳基材料包括AC、石墨烯、碳纳米管、氧化石墨等,利用碳基材料与MOFs构建的复合材料保留了纳米材料异常的力学、电学和热学性质和多孔MOFs高比表面积、孔隙率的结构特性,其在可持续能源和环境方面有巨大的潜在应用^[11]。将纳米尺寸的聚合物与孔表面含有活性位点的MOFs材料制备出的复合材料展示出惊人、意想不到的特性^[12]。将低比表面积和低稳定性POMs固定在具有高比表面积和孔隙率的多孔MOFs材料中,可以避免POMs的凝聚和失活,提高其催化性能^[13]。

同样,将金属纳米颗粒、金属氧化物纳米材料嵌入到MOFs材料规整的孔中构建复合材料,可用于电化学、光学、电化学能量转化与储存、太阳能获取以及催化等领域^[14-15]。将硅胶纳米材料与高比表面积和多孔的MOFs材料构建复合材料,可以发挥硅胶纳米颗粒的多孔性、稳定性、介电性能等优势^[16]。QDs是高质量量子尺寸半导体材料,具有光稳定性、高摩尔消光系数和荧光量子产率、尺寸依赖的光学特性和低成本等优点。荧光QDs和孔隙率可控的MOFs构建的复合材料通过2种材料间的协同效应在选择性分子识别、集光、光化学合成等方面有广泛应用^[17]。

1.2 MOF复合材料的制备方法

MOFs材料与其他功能性材料(尤其是纳米材料)构建复合材料的方法各不相同。对于MOF/金属纳米颗粒复合材料而言,可采用溶液渗透、气相沉积、固体研磨等方法向MOFs材料中引入金属离子,然后将金属离子还原为金属原子。另外还可以先制备金属纳米颗粒,然后将金属纳米颗粒嵌入到MOFs材料孔中,使MOFs材料围绕着金属纳米颗粒。其中,控制金属纳米颗粒的成核使其均匀性好、颗粒尺寸小是十分必要的^[14]。MOF/金属氧化物复合材料可以在MOFs材料笼中加入金属前体后通过氧化热处理或分解过程制备金属氧化物,也可以是直接将制备好的金属氧化物纳米颗粒封装到MOFs材料晶格中。在后一种方法中,通常用合适

的官能团修饰(氨基或羧酸)金属氧化物纳米颗粒表面,通过改善纳米颗粒与MOFs材料间的亲和力来促进可控晶体的生长^[18]。

合成MOF/POMs复合材料方法之一是直接法,即将POMs直接嵌入到MOFs材料的孔和通道中。但是这种方法存在POMs载量低、不均匀、反应过程中容易浸出等不足。另一种有效的方法是利用POMs的模板效应,在水热条件下合成POMs@MOF复合材料。此方法POMs能够被大量封装在MOFs里,而且不会被浸出,从而避免了活性物种的凝聚和失活^[19]。制备MOF/SiO₂复合材料的第一种方法是将分散的硅胶纳米颗粒嵌入到MOFs材料的孔和通道中,第二种是在合成MOFs材料的前体溶液中加入纳米硅胶球,在硅胶核上生长MOFs晶体壳。后者利用硅胶的介孔孔径和可加工性使微孔MOFs晶体生长在多孔硅胶颗粒上^[20]。MOF/QDs复合材料主要通过采用在纳米QDs核上沉积纳米尺寸的MOFs壳来制备^[17]。

2 MOF复合材料的应用

2.1 气体吸附与存储

将MOFs材料与其他功能材料结合可以在两种构建单元的表面形成新孔,并且将孔尺寸调节到适合捕捉气体分子的大小,用于气体吸附和存储。MOF复合材料两组分间通过产生协同效应,可以提高对气体的存储能力。例如,向MIL-101骨架中掺入0.63%(wt,质量分数,下同)的AC后,对H₂的吸附能力提高到10.1%,而单纯MIL-101材料对H₂的吸附能力为6.36%^[21]。向HKUST-1骨架中掺入氧化石墨(GO)后,对H₂的吸附能力从2.81%提高到3.58%,而对CO₂的吸附能力从6.39mmol/g提高到8.26mmol/g^[22]。将碳纳米管(MWCNTs)与MIL-53(Cu)结合构建的复合材料对甲烷的吸附能力从8.52mmol/g提高到13.72mmol/g^[23]。以上数据充分说明了与其他功能材料结合构建的MOF复合材料对气体的存储能力明显提高。

向MOFs材料中掺杂碱金属离子尤其是Li⁺能大大提升对H₂、CO₂和CH₄的吸附能力。Xiang等^[24]向先制备的MOF/CNTs材料中掺杂Li⁺制得Li-HKUST-1/MWCNT复合材料。此复合材料与没有修饰的HKUST-1材料相比,对CO₂和CH₄的吸附能力分别由原来的295、72mg/g提升至660、130mg/g。而Prabhakaran等^[25]合成了Li-

AC/MIL-101 复合材料,通过向氨基修饰的碳基材料/MOF 复合材料(如 MOF-5/ NH_2 -GO 和 HKUST-1/ NH_2 -GO)中掺杂 Li^+ 来提升吸附质与吸附材料之间的亲和力。由于氨基基团与 CO_2 之间较强的相互作用,吸附能力明显提高。向 HKUST-1 中加入 10% 的 NH_2 -GO,其对 CO_2 的吸附能力从 2.32mg/g 提升至 4.65mg/g。

2.2 催化

MOF 复合材料的催化性能可以由 MOFs 材料本身、嵌入的功能材料或两种材料协同产生,其催化性能明显高于单纯组分的催化性能。如 $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$ ($n=1-3$)/HKUST-1 复合材料可应用于催化苯的羟基化反应,20min 内氧化产物苯酚的产率达 7.37%,单位时间内的转化率(TOF)高达 44.2h^{-1} ^[26]。在乙酸与 1-丙醇的酯化反应中,用 POM/HKUST-1 作催化剂,7h 内酯化产物的产率达 30%,而分子筛 Y 作催化剂时的转化率只有 15%,可见 POMs/MOF 的催化活性明显超过分子筛 Y^[27]。将 PTA($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)封装在 MIL-101(Cr)骨架中组成的复合材料可以催化果糖、葡萄糖选择性脱水生成糠醛^[28]。其中,2.5h 内催化果糖脱水制糠醛的产率为 79%,TOF 约为 350h^{-1} ;而 0.5h 内催化葡萄糖脱水制糠醛的产率为 63%。催化剂 PTA/MIL-101(Cr)可以被重复使用。另外,PTA/MIL-101(Cr)复合材料在苯甲醛和氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中催化活性的 TOF > 656h^{-1} ^[29]。

MOF 碳基复合材料不仅可以改善 MOFs 材料的疏水性,还可以提高配位点与有机反应物的亲和力。Zu 等^[30]通过向 HKUST-1 中掺杂 8.7% GO 合成的 HKUST-1/GO 复合材料对苯乙烯的氧化率为 74.1%,而单纯 HKUST-1 的催化活性仅为 10.7%。另外,ZIF-8/ SO_3H -GO 复合材料在[3+3]环加成合成吡喃杂环中表现出非常好的催化性能,其催化活性是单纯 ZIF-8 材料的 3 倍^[31]。Song 等^[32]通过向 MOFs 材料中嵌入 Keggin 型金属铜盐单元 $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$,进一步研究了 POMs@HKUST-1 复合材料的催化性能。POMs 和 MOFs 之间的协同效应使两种组分的稳定性得到提高,并且明显提高了 POMs 对空气中各种有毒硫化物的催化氧化去污能力,其中将 H_2S 催化氧化为单质硫的催化循环数(TON)值高达 4000。

2.3 化学传感

虽然 MOFs 材料的高比表面积和可调的孔尺

寸使其在化学传感中具有很高的灵敏性和选择性,但是目前仍有很多困难限制了其作为化学传感材料的应用,如 MOFs 材料导电性和电催化能力较差,金属-配体电荷转移能力较弱导致产生相对低的荧光量子产率等。而 MOF 复合材料由于嵌入的功能材料或者两者的协同效应而具有很强的导电性和发光活性,可以用来制作不同的化学传感器。

Zhang 等^[33]通过在大孔碳(MPC)上负载 HKUST-1,诱导 HKUST-1 晶体长在其大孔里,制备了 HKUST-1/MPC 复合材料。由该复合材料制备的电化学传感器在 $10 \sim 11600\mu\text{M}$ 范围内对 H_2O_2 具有较好的线性响应,检测下限为 $3.2\mu\text{M}$ 。在 $20 \sim 000\mu\text{M}$ 范围内对 NADH 具有较好的线性响应,检测下限为 $6.52\mu\text{M}$ 。Houk 等^[34]通过用 AgNO_3 的水-乙醇溶液浸渍 HKUST-1、MOF-508(Zn)和 MIL-68(In)材料,然后 Ag^+ 在乙醇的存在下被还原为 Ag,该复合材料保持了 MOFs 材料骨架的完整性,没有发生坍塌降解。与没有负载 Ag 的 MOFs 材料相比,Ag@MOF 复合材料产生了一种明显的表面增强拉曼光谱(SERS)效应,拉曼增强的趋势与 MOFs 材料孔径尺寸相关。

由于 MOFs 材料及 MOF 复合材料的选择性吸附特性,可以将其用于传感器中选择性检测特定分子。如由于 MOF-5 可以选择性捕获烟气中的 CO_2 ,由 MOF-5/Au-NPs 复合材料构成的传感器可以实现从气体混合物中选择性检测 CO_2 ^[35]。其中,复合材料中 MOF-5 壳的厚度为 $(3.2 \pm 0.5)\text{nm}$,针对混合气中的 CO_2 显示出单一的 SERS 效应。另外,利用核壳式 Au@MOF-5 和 Au@ZIF-8NPs 复合材料的 SERS 效应还可以分别用于检测 DMF、乙醇分析物^[36]。

3 展望

将高孔隙率、结构可调的 MOFs 材料与碳基材料、金属纳米颗粒、金属氧化物、聚合物、多氧金属盐等功能材料结合构建复合材料,不仅可以解决 MOFs 材料对水、酸不稳定的问题,还可以发挥或优于原材料的优良特性。因此,MOF 复合材料作为新型功能材料迅速发展,不仅可以提高气体吸附、分离、储存能力及其催化性能,还可以利用复合材料两组分间的协同效应产生新的应用功能。功能化、低成本、易于工业化生产的 MOF 复合材料是科研界和产业界今后努力的方向。

参考文献

- [1] Seoane B, Castellanos S, Dikhtiarenko A, et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307: 147-187.
- [2] Nandasiri M I, Jambovane S R, Mcgrail B P, et al. Adsorption, separation, and catalytic properties of densified metal-organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 311: 38-52.
- [3] Cui Y, Li B, He H, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 483-493.
- [4] Rose M, Senkovska I, Henschel A, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 120(3): 325-330.
- [5] Ge L, Wang L, Rudolph V, et al. Hierarchically structured metal-organic framework/vertically-aligned carbon nanotubes hybrids for CO₂ capture[J]. RSC Advances, 2013, 3(47): 25360-25366.
- [6] Zhang Y, Bo X, Nsabimana A, et al. Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 732-738.
- [7] Zhang Z, Nguyen H, Miller S A, et al. PolyMOFs: a class of interconvertible polymer-metal-organic-framework hybrid materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(21): 6152-6157.
- [8] Lange L E, Obendorf S K. Functionalization of cotton fiber by partial etherification and self-assembly of polyoxometalate encapsulated in Cu₃(BTC)₂ metal-organic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(7): 3974-3980.
- [9] Moon H R, Lim D W, Suh M P. Fabrication of metal nanoparticles in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(4): 1807-1824.
- [10] Gorka J, Fulvio P F, Pikus S, et al. Mesoporous metal organic framework-boehmite and silica composites[J]. Chemical Communications, 2010, 46(36): 6798-6800.
- [11] Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666-686.
- [12] Uemura T, Yanai N, Watanabe S, et al. Unveiling thermal transitions of polymers in subnanometre pores[J]. Nature Communications, 2010(1): 83-88.
- [13] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 359-388.
- [14] Meilikhov M, Yusenko K, Esken D, et al. Metals @ MOFs-loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(24): 3701-3714.
- [15] Hermes S, Schroder F, Amirjalayer S, et al. Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD precursors: inclusion compounds of the type [LnM]_a@MOF-5[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(25): 2464-2472.
- [16] Slowing I I, Trewyn B G, Giri S, et al. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(8): 1225-1236.
- [17] Medintz I L, Uyeda H T, Golaman E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nature Materials, 2005, 4(6): 435-446.
- [18] Zhang T, Zhang X, Yan X, et al. Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 398-404.
- [19] Kuang X, Wu X, Yu R, et al. Assembly of a metal-organic framework by sextuple intercatenation of discrete adamantane-like cages[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(6): 461-465.
- [20] Karimi Z, Morsalib A. Modulated formation of metal-organic frameworks by oriented growth over mesoporous silica[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 3047-3054.
- [21] Rallapalli P B S, Raj M C, Patil D V, et al. Activated carbon@MIL-101(Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage[J]. International Journal of Energy Research, 2013, 37(7): 746-753.
- [22] Liu S, Sun L, Xu F, et al. Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 818-823.
- [23] Anbia M, Sheykhi S. Preparation of multi-walled carbon nanotube incorporated MIL-53-Cu composite metal-organic framework with enhanced methane sorption[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(5): 1583-1586.
- [24] Xiang Z, Hu Z, Cao D, et al. Metal-organic frameworks with incorporated carbon nanotubes: improving carbon dioxide and methane storage capacities by lithium doping[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(2): 491-494.
- [25] Prabhakaran P K, Deschamps J. Doping activated carbon incorporated composite MIL-101 using lithium: impact on hydrogen uptake[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(13): 7014-7021.
- [26] Yang H, Li J, Wang L Y, et al. Exceptional activity for direct synthesis of phenol from benzene over PMoV@MOF with O₂[J]. Catalysis Communications, 2013, 35: 101-104.
- [27] Wee L H, Bajpe S R, Janssens N, et al. Convenient synthesis of Cu₃(BTC)₂ encapsulated Keggin heteropolyacid nanomaterial for application in catalysis[J]. Chemical Communications, 2010, 46(43): 8186-8188.
- [28] Zhang Y M, Degirmenci V, Li C, et al. Phosphotungstic acid encapsulated in metal-organic framework as catalysts for carbohydrate dehydration to 5-hydroxymethylfurfural[J]. ChemSusChem, 2011, 4(1): 59-64.
- [29] Juan Alaniz J, Ramos Femansez E V, Lafont U, et al. Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: one-pot synthesis of bi-functional polyoxometalate-MIL-101 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2010, 269(1): 229-241.