

多级孔金属有机骨架材料的合成及应用研究进展

张建民¹ 白明鑫¹ 张 继² 李红玑^{1,3}

(1.西安工程大学环境与化学工程学院,西安 710600;

2.陕西省庆华工程咨询有限责任公司,西安 710003;

3.西安理工大学水利水电学院,西安 710048)

摘 要 通过对目前多级孔金属有机骨架材料 MOFs 的合成方法及其在吸附、催化、传感领域应用进行介绍与总结,对多级孔 MOFs 材料的合成方法与应用前景进行评述与展望。

关键词 多级孔,金属有机骨架材料,合成,研究进展

Progress in synthesis and application of multilevel porous MOFs

Zhang Jianmin¹ Bai Mingxin¹ Zhang Ji² Li Hongji^{1,3}

(1.School of Environment and Chemistry Engineering,Xi'an Polytechnic University,Xi'an 710600;

2.Shaanxi Qinghua engineering consultation Limited Liability Company,Xi'an 710003;

3.Faculty of Water Resources and Hydraulic Power,Xi'an University of Technology,Xi'an 710048)

Abstract Though the summary and introduction of the synthetic method of multilevel pore metal organic frameworks (MOFs) and its application in adsorption,catalysis and sense,the synthesis and applications of multilevel pore MOFs were thoroughly reviewed and given the prospects in the future.

Key words hierarchical-pore,metal organic framework(MOFs),synthesis,research progress

金属有机骨架(MOFs)材料是由无机金属离子与有机配体组成^[1]的一种新型纳米材料。其中金属离子作为不饱和的化学配位点,有机配体作为结构的支柱,通过化学键相连组成的 MOFs 材料具有规则的孔道,而且通过改变金属中心或有机配体的种类与链接方式可任意改变 MOFs 的结构来获得不同种类的 MOFs。相对其他材料而言,MOFs 具有两大特点:首先,作为一种新型的多孔材料,它具有高孔隙率;其次,它的平均比表面积超过了 1000m²/g,远高于其他材料,这两种特性使得 MOFs 具有很大吸附与催化效果。另外,MOFs 结构可调控的特点使其在各种应用领域具有很强的选择性。

MOFs 材料最早出现于 20 世纪 90 年代,由 Yaghi 等合成 MOF-5 材料并首次提出金属有机骨架材料的概念,随后 Kitagawa 首次合成出可以吸附 CH₄、N₂、O₂ 的微孔 MOFs。目前 MOFs 材料在国内得到广大科研工作者的密切关注与广泛研究,MOFs 的结构也从簇状变为链状、层状,同时具有三维结构的 MOFs 也出现在人们的视野。随着社会

的进步与发展,MOFs 材料在不同领域内崭露头角,尤其是在气体的吸附与分离、催化、传感、光学材料等领域^[2]表现出巨大的应用潜力。

目前已知的大部分 MOFs 均为单一的微孔结构^[3-5]。微孔结构由于其自身的特点无法完成大分子物质的传质与扩散过程。而在石油化工、生物化工、环境等领域涉及很多的大分子催化、吸附、分离等过程,传统 MOFs 由于微孔结构导致其在这些方面的应用受到了很大限制。

为了改善微孔结构所带来的缺陷,提高 MOFs 材料的应用效果,科学家们引入介孔或者大孔框架结构,得到一种新型材料——多级孔金属有机骨架材料,即多级孔 MOFs^[6-8]。最早具有三维结构的多级孔 MOFs 材料是由 Eddaoudi 等^[9]报道的 IRMOF-16,其材料分别拥有 19.1Å 与 28.2Å 两种孔道结构。后来采用不同的二羧酸有机配体与[Zn₄O(CO₂)₆]²⁻作用,获得了具有相同结构的介孔 MOFs 材料并将其命名为 IRMOF-8、IRMOF-10、IRMOF-12 和 IRMOF-14。多级孔 MOFs 同时拥

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0327);陕西省大学生创新创业计划(1715)

作者简介:张建民(1963-),男,副教授,主要从事水处理材料的研发与改性,以及水资源化技术的研究。

有介孔与微孔结构,在满足大分子物质转递的同时,也具有高比表面积与孔隙率。拥有两种或两种以上的孔隙结构的多级孔 MOFs 材料既能解决传统 MOFs 材料由于微孔结构所带来的传质问题,又能保持传统 MOFs 在吸附、催化方面的高效性。此外,还可以通过引入其他官能团来提高多级孔 MOFs 吸附能力^[10]。多级孔 MOFs 的合成对于研究孔结构的性质、应用及拓宽应用领域至关重要。

1 多级孔 MOFs 的合成方法

目前合成多级孔 MOFs 最大的困难是如何同时满足 MOFs 的孔道尺寸及结构稳定,即在合成多级孔 MOFs 的过程中需要使 MOFs 材料的框架保持稳定,然而孔径越大,框架就越容易坍塌。科研工作者们通过研究 MOFs 的结构、合成过程等总结出改变有机配体、加入介孔模板剂、改变反应条件及在 MOFs 合成后进行处理等方法。

1.1 改变有机配体

MOFs 材料由无机金属离子化合物与有机物配体构成,大部分 MOFs 在反应过程中配体能够保持原来的结构与特性,配体的结构决定了 MOFs 的孔道结构,MOFs 的稳定性由金属与有机配体的结合能力决定^[11]。通过改变有机配体的结构、性质等可以获得介孔、大孔、甚至多级孔 MOFs。科学家们发现延长配体的线性长度易形成大的孔道,即改变有机配体的官能团结构可使材料的孔径类型及大小发生变化。然而合成长链有机官能团的难度很大,不仅会提高合成材料的成本,同时也使得框架易相互衔接,降低了孔隙率与孔道尺寸,合成后的结构在去除溶剂后易坍塌。Deng 等^[12]将 MOF-74 中的有机配体对苯二甲酸链接了相同的苯环,多达 11 个(如图 1 所示),通过与 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 反应形成 MIRMOF-74-I 至 XI 系列材料。该系列材料具有相同的网状

结构,且孔径大小在 14~98 Å。所有的 MOF-74 系列材料都表现出非相互贯穿结构,结构坚固并表现出恒定的孔隙度与高温稳定性(高达 300℃)。Lo 等^[13]通过水热合成法,以 Al^{3+} 与 4,4'-二苯乙烯二酸(H_2SDC ,孔径为 13.7 Å)为反应体系,制备出了比传统 Al-MOFs 更大的孔体积三维介孔结构的 MOFs 材料 CYCU-3,该材料对 H_2 、 N_2 具有很高的吸附效果。

除了将配体延长获得长配体以外,还可以将两种或两种以上的混合配体与金属离子或金属簇配位,形成具有较大孔径的多级孔 MOFs,然而不同配体的比例的调配问题是个难点。目前这方面的文献比较少,而且该方法存在一定的问题:(1)两种不同的配体与同一金属离子反应会分别形成两种不同的 MOFs 材料;(2)不同配体合成同一 MOFs 材料其框架结构可能坍塌。

1.2 加入介孔模板剂

近年来科学家们借鉴介孔分子筛的合成方法,在 MOFs 材料的合成溶液中加入模板剂或结构导向剂合成含有介孔或大孔孔道的材料,最后去除模板剂制备多级孔 MOFs 材料。但需要注意的是,当金属离子更倾向与有机配体相互作用时,模板剂较难进行结构导向作用,而金属离子与模板剂作用太强则导致无法形成金属有机骨架。因此模板剂要慎重选择,既要与金属离子、无机配体有良好的相互作用,又不能与其中一种物质作用太强。介孔分子筛合成后模板剂的去除方式一般是焙烧,操作温度在 500℃。而 MOFs 的耐热温度为 300℃,因此一般采用萃取的方式去除 MOFs 中的模板剂。但通过萃取并不能完全去除模板剂,残留的模板剂会在一定程度上造成孔道的堵塞。Qiu 等^[14]以 Cu^{2+} 与均三甲苯甲酸作为骨架材料,以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为结构导向剂,通过水热合成得到一系列多级孔材料 CuBTC,研究发现通过改变模板剂的添加量可改变孔径的大小与比表面积。随后又在反应过程中加入 1,3,5-三甲苯为助孔剂,使合成的材料产生更大的孔径,最大可达 31.0 nm,比表面积最大为 1225 m²/g。

目前报道的大部分合成多级孔 MOFs 的模板剂是以有机物为原料的软模板剂。但有机物软模板剂在去除后或者在加热结晶化后,多级孔 MOFs 的结构易发生坍塌,形成不规则的孔道。这些因素导致通过软模板剂法合成的材料在光电材料与催化方面的应用^[15-16]受到了很大限制。于是以无机物作为

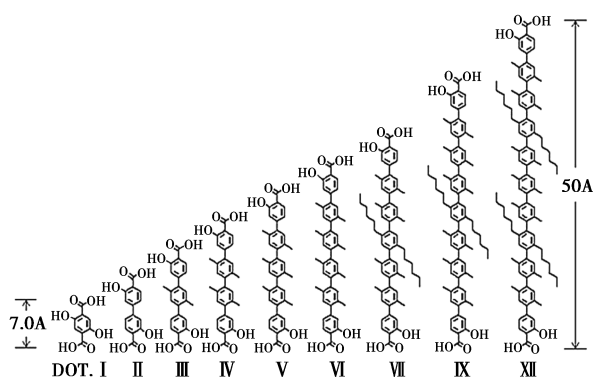


图 1 MOF-74 系列的有机配体图

模板剂即硬模板剂制备多级孔 MOFs 的方法开始出现。硬模板剂是先以软模板剂制备介孔无机-有机物混合材料,再通过焙烧、萃取等方法去除模板剂从而获得介孔无机物材料,最后以介孔无机材料为硬模板剂制备多级孔 MOFs。这种方法制备的材料比软模板法的结构更加规则且稳定,但目前研究仍处于起步阶段^[17-18]。曹宇^[19]以 FDU-12 为硬模板剂,合成多级孔 ZIF-8 材料。SAX 和 N_2 吸附结果表明,介孔结构已经在 ZnO 中形成,但是 ZnO 到 ZIF-8 的转化率低,硬模板剂并没有完全去除。除了软模板剂与硬模板剂以外,Hang 等^[20]制备出一种金属有机组装碎片材料 MOAs,并以 MOAs 为模板剂合成多级孔 H-MOFs 材料。首先合成金属有机组装碎片材料 MOAs;再将 MOAs 投入金属盐与有机物的溶解液中,以一锅法制备出 MOAs 与 H-MOFs 的混合材料;最后将混合材料进行酸解从而去除 MOAs,其中 MOAs 也起到了介孔模板剂的作用。该材料的介孔孔径大小可以通过 MOAs 模板剂的添加量来调控,并在气体吸附方面表现出巨大的应用潜力。

1.3 改变合成条件

由于 MOFs 的合成过程非常复杂,改变反应的温度、时间、pH、浓度等条件都可以导致合成产物的结构发生变化,因此通过改变合成条件也可获得多级孔 MOFs 材料。改变合成条件时不需要改变 MOFs 的结构与组成,也不需要添加其他物质,简单实用。缺点是合成条件不能完全控制,较难形成有着均匀孔径的 MOFs。目前通过这种方法合成 MOFs 的报道比较少。

1.4 后处理法

在合成 MOFs 材料之后将一部分金属离子或者有机配体去除,再将介孔结构或大孔结构引入材料中,也可以得到多级孔 MOFs,这称为后处理法。后处理法的缺点是去除了原有物质后加入介孔物质,使想要制备的材料无法合成或者合成的材料结构不稳定。Yoo 等^[21]通过合成 IRMOF-3 材料,并释放 IRMOF-3 中的氨基配体与三聚氯氰进行刻蚀反应释放质子从而获得介孔结构。Decoste 等^[22]利用四氟甲烷(CF_4)与六氟乙烷(C_2F_6)等离子体处理微孔 MOFs 材料 UiO-66 与 UiO-66- NH_2 ,通过氟基的全氟等离子体和 MOFs 的锆氧键之间的相互作用,使材料形成含有介孔/大孔的多级孔结构。这种方法可以将微孔 MOFs 改变成一系列多级孔 MOFs。

进入 21 世纪,社会发展迅速,但能源消耗与环境污染的问题越来越明显,比如温室效应、河流污染加剧等。MOFs 的出现在一定程度上可缓解这些问题所带来的危害。

2 多级孔 MOFs 的应用研究

2.1 气体吸附

传统 MOFs 材料由于拥有高比表面积和高孔隙率,因而具有很大的吸附量;多样的骨架结构使其可以进行选择性吸附;强稳定性使其可以多次使用且不会破坏结构。MOFs 孔径尺寸的大小决定了 MOFs 吸附气体的容量与速率,也决定了可吸附物质的种类等。然而传统 MOFs 的微孔结构限制了分子尺寸的大小及传递效率,进而影响了吸附容量及种类。多级孔 MOFs 材料除了具备传统 MOFs 材料的优势外,还具有介孔结构,在大分子物质吸附的方面也可以发挥很好的作用,且因具有更高的比表面积与孔隙率,使得多级孔 MOFs 吸附效果明显优于传统 MOFs。

Klein 等^[23]通过采用二次交联剂扩展 Pt_3O_4 ,合成出一种新型介孔材料 DUT-6。DUT-6 对正丁烷、氢气与甲烷有极高的吸附量。该材料的孔体积为 2.02cm^3 ,在 -198°C 时对 N_2 的吸附量为 1380cm^3 ;DUT-6 对氢的吸附量为 60mg/g (相当于 5.64% ,质量分数),对甲烷的吸附量为 230mg/g 。Yang 等^[24]合成出 MIL-101 材料,并使用 MIL-101 材料对苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯进行吸附研究,发现 MIL-101 材料对苯系物、挥发性有机物的体积吸附能力均与其分子截面面积呈负线性关系。

2.2 催化反应

传统的 MOFs 由于含有许多金属活性位点,修饰有机配体的官能团之后也可以进行催化反应^[25],因此成为一种重要的催化剂。多级孔 MOFs 的介孔结构更有利于反应物的传质从而提高了催化效率,大分子与多相催化有良好的效果。Fang 等^[26]在氰乙酸丁酯分别与苯甲醛、对苯基苯甲醛进行的 Knoevenagel 聚合反应中分别使用多级孔 MOFs 材料 PCN-100 和 PCN-101,研究发现,在氰乙酸丁酯与苯甲醛的反应分别加入 PCN-100 与 PCN-101 反应的转化率分别为 93% 与 96% ,而氰乙酸丁酯与对苯基苯甲醛的反应转化率分别为 58% 与 65% 。转化率的不同反映了孔径的大小直接影响了反应过程中的催化效果。杨新丽等^[27]利用超分子模板法,以

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂、铜为金属中心、均苯三甲酸为有机配体、磷钨酸(HPWs)为活性组分,采用一步水热法合成微-介孔多级孔道金属-有机骨架固载磷钨酸催化剂 HPWs@ Meso-HKUST-1。实验发现在环戊烯选择氧化制备戊二醛的实验中,使用该催化剂能使环戊烯的转化率达到 92.5%,戊二醛的收率达到 78.9%;热过滤实验表明该催化剂是真正的多相催化剂,且至少可以重复使用 3 次。

2.3 传感应用

科学家已经发现传统微孔 MOFs 在水分子与甲醇分子等小分子领域内有传感的应用前景。多级孔 MOFs 由于本身具备了传统 MOFs 的优势,又可以在孔道内组装一些大分子物质,因而多级孔 MOFs 也具有一定的传感能力。传统的 MOFs 材料由于微孔结构无法扩散大分子的染料分子,多级孔 MOFs 中的介孔或大孔结构则可以很好地解决这一问题。Fang 等^[28]制备出 Rh6G/JUC-48,并发现在室温下染料分子在其晶体中处于单分散状态,表现出很好的荧光性能且可以作为温感传感的复合材料。

3 结语与展望

相比于传统微孔 MOFs,多级孔 MOFs 同时含有介孔、微孔、大孔结构。多级孔 MOFs 的出现基本解决了传统 MOFs 由于微孔结构导致的传质问题,同时提高了 MOFs 材料在吸附、催化等方面的应用效果。目前合成多级孔 MOFs 材料的主要方法有延长配体、添加模板剂、改变条件及后处理方法等。这些方法虽然可以得到多级孔 MOFs,但是还存在合成结构容易坍塌、介孔孔径分布不均匀等问题。目前科学家正在致力于研究不同的方法来合成不同的多级孔 MOFs 材料,然而合成孔径分布均匀、结构稳定性好且应用效果好的多级孔 MOFs 依然面临着巨大的挑战。相比于传统 MOFs 材料,多级孔 MOFs 材料显示出更广阔的应用前景及良好的效果,相信今后会出现更多结构多样化、应用效果更优良的多级孔 MOFs 材料。

参考文献

- [1] Barea Elisa, Montoro Carmen, Navarro Jorge A R. Toxic gas removal metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5419-5430.
- [2] 仲崇立, 刘大欢, 阳庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [3] Yuan D, Zhao D, Sun D, et al. An isorecticular series of metal-organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high has-uptake capacity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(31): 5357-5361.
- [4] Xi X, Fang Y, Dong T, et al. Bottom-up assembly from a helicate to homochiral micro- and mesoporous metal-organic frameworks[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(5): 1186-1190.
- [5] Song F, Wang C, Falkowski J M, et al. Isorecticular chiral metal-organic frameworks for asymmetric alkene epoxidation: tuning catalytic activity by controlling framework catenation and varying open channel sizes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(43): 15390-15398.
- [6] Fang Q R, Makal T A, Young M D, et al. Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks[J]. Comments on Inorganic Chemistry, 2010, 31(5-6): 165-195.
- [7] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 191-214.
- [8] Thanasekaran P, Luo T T, Wu J Y, et al. ChemInform abstract: gant metal-organic frameworks with bulky scaffolds: from microporous to mesoporous functional materials[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(18): 5437-5453.
- [9] Eddaoudi M, Kim J, Omar M Y, et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage[J]. Science, 2002, 295: 469-472.
- [10] 李莹, 孙晓英, 胡绪尧, 等. 多级孔 MOFs 材料的制备及吸附应用研究[J]. 现代化工, 2017(4): 33-36.
- [11] 周帆. 多级孔 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 的合成、表征及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017: 1-71.
- [12] Deng H, Grunder S, Cordova K E, et al. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks[J]. Science, 2012, 336(6084): 1018-1023.
- [13] Lo S H, Chen C H, Lai Y L, et al. A mesoporous aluminium metal-organic framework with 3 nm open pores[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(2): 324-329.
- [14] Qiu L G, Xu T, Li Z Q, et al. Hierarchically micro- and mesoporous metal-organic frameworks with tunable porosity[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 120: 9629-9633.
- [15] De Vos D E, Dams M, Sels B F, et al. Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalysts for selective organic transformations[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(10): 3615-3640.
- [16] Walcarius A. Mesoporous materials and electrochemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(9): 4098-4140.
- [17] Song L, Zhang J, Sun L, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7508-7520.
- [18] Wu Y N, Zhou M, Zhang B, et al. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal[J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 1105-1112.