

金属-有机框架材料碳化制备多孔碳及其应用

赵 辉 贾庆明 陕绍云* 苏红莹 董亚楠

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 近年来,金属有机框架材料(MOFs)作为一种新型的有机-无机杂化多孔材料,因其具有比表面积大、孔道和化学性质可调等特点而被广泛应用于吸附、催化、气体储存等领域,但是由于 MOFs 的不稳定性使其在应用方面受到限制。为了克服这方面的限制,可以通过碳化法使其更加稳定。综述了以 MOFs 为模板,通过直接和间接碳化法来制备稳定多孔碳材料,并对其在吸附、催化等方面的应用进行了叙述。

关键词 金属-有机框架材料,纳米多孔材料,碳化,吸附,催化

Porous carbon prepared by MOFs carbonization and its application

Zhao Hui Jia Qingming Shan Shaoyun Su Hongying Dong Yanan

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract In recent years, metal-organic framework materials (MOFs) have been widely used in adsorption, catalysis and gas storage as a novel organic-inorganic hybrid porous material due to its large specific surface area, adjustable pore structure and chemical properties. On the other hand, the application of MOFs is limited due to its instability. In order to overcome this limitation, it can be made more stable by carbonization. The preparation of stable porous carbon materials by direct and indirect carbonization using MOGs as a template was reviewed, and its application in adsorption and catalysis was reviewed.

Key words metal-organic framework materials, nanoporous material, carbonization, adsorption, catalysis

随着工业技术的不断发展,材料的性能也在不断优化,多孔材料虽然具有相对密度较低、比表面积高、渗透性好等优点,但多孔材料的许多性能已经无法满足人们的需求,金属有机框架材料(MOFs)^[1-3]作为一种新型的有机-无机杂化多孔材料因其具有比表面积大、孔道和化学性质可调等特点引起了很大的关注。由于这些特性,MOFs 在吸附^[4]、气体储存和分离^[5-6]、催化^[7-10]、药物输送^[11]、传感器^[12-13]以及能量储存^[14]等诸多领域得到应用,使其在材料界占有举足轻重的地位,但是由于 MOFs 的不稳定性使其在应用方面受到限制,所以需要将 MOFs 碳化使其更加稳定。以 MOFs 为基础合成多孔碳材料最常用的制备方法有两种,一种是因其骨架中含有丰富的有机配体,直接碳化 MOFs 合成纳米结构的碳材料;另一种是用 MOFs 作模板掺入其他碳源

[呋喃甲醇(FA)或者葡萄糖]。这两种方法各有优点,都可以合成所期望的纳米结构和功能化的碳材料。

1 MOFs 的制备方法

1.1 直接碳化法

1.1.1 高温法

因为 MOFs 材料的碳含量比较高,所以不需要使用二次碳源就可以在高温下直接碳化将其转化为纳米多孔碳(NPC)^[15]。迄今为止,已有许多 NPC 通过直接碳化各种 MOFs 前体成功制备,包括 MOF-5^[16-18]、拉瓦锡骨架(Al-PCP)^[19]、铝基材料(ZIF-8)^[20-21]、类沸石咪唑-8(ZIF-11)^[22]、类沸石咪唑-11(ZIF-67)^[14,23-24]、类沸石咪唑-67(IR-MOFs)^[25-26]、重复网状骨架(PCN-224)^[16]、孔通道式骨架-224、(MIL-53)^[18,26]和(CYCU-3)^[27]等。

基金项目:国家自然科学基金(21766016、21566014 和 51364023);云南省后备人才项目(2015HB014)

作者简介:赵辉(1992-),男,硕士,主要研究方向为化工材料。

联系人:陕绍云(1978-),女,博士,教授,主要研究方向为化工环保材料。

Guo 实验组^[28]报道了通过直接碳化 MOFs 初步合成 NPC。在他们的报告中,通过在 600℃ 的 N₂ 气流下直接碳化 MOF-5 获得了比表面积为 1812m²/g 和孔体积为 2.87cm³/g 的多孔碳。随后进一步在 900℃ 加热,得到的多孔碳同时表现出微孔和小中孔(2~3nm),但石墨化程度低于用四氯化碳和乙二胺作为额外碳源碳化 MOF-5 得到的石墨化程度。Liu 等^[29]通过在 750℃ 下 Ar 气氛中直接碳化钴-咪唑酯骨架成功衍生出具有 434m²/g 高比表面积的多孔碳,接着酸洗以除去金属 Co 颗粒。咪唑骨架的热活化在 750℃ 引起咪唑基团转化为碳质形式,而一部分氮保留为吡啶或类似吡咯的部分。从有机配体转化为含 N 石墨烯的过程中,在 750℃ 下氢和一些碳氮的损失改变了骨架的结构,形成了中孔,并且维持了一定比例的微孔。同时一部分 CO₂ 通过与吡啶或吡咯氮原子配位形成 Co-N_x 而得以稳定。以 N 功能位点为代价,热活化温度进一步提高到 900℃ 可以改善碳组分的石墨化,易于形成多孔碳材料。综上所述,通过高温直接碳化可以得到高比表面积 NPC,但是由高温碳化法直接碳化 MOF-5 得到的多孔碳石墨化程度却低于加入额外碳源(间接碳化)得到的多孔碳的石墨化程度,由此可以说明在高温碳化的初级阶段,间接碳化效果优于直接碳化效果。

1.1.2 一锅法

一锅法是通过在 800℃ 的惰性气氛下直接碳化 Al-PCP,生成具有高比表面积($\geq 4000\text{m}^2/\text{g}$)的 NPC^[19]。在低温下(500℃)煅烧时,由于 Al-PCP 没有被完全碳化,在氢氟酸处理之后,多孔碳产品的纤维状结构略微被破坏。在温度高于 900℃ 煅烧时,由于纤维的纳米多孔结构石墨化程度过高而崩溃,导致 BET 表面积($\sim 200\text{m}^2/\text{g}$)急剧下降,由此可以得出碳化温度对 NPC 纤维表面积的影响很大。除 Al-PCP 之外,他们还使用 ZIF-8 作为前驱体,在 600~1000℃ 的 N₂ 中直接碳化,制备出比表面积高达 1110m²/g 的 NPC^[30]。尽管得到的 NPC 呈现无序结构,但它们在接近母体 ZIF-8 的孔径处表现为窄而尖锐的孔径分布,得到的 NPC 孔径分布比在纳米悬浮材料中观察到的更均匀,这些结果表明它们具有成为衍生碳材料的潜力。一锅法所制 NPC 的表面积要高于高温碳化所制 NPC 的表面积,但是当温度高于 900℃ 时,NPC 的结构会因为高石墨化程度而崩溃,导致 BET 表面积急剧下降。所以温度过高会严重影响 NPC 的表面积。

目前,MOFs 也成功用于衍生多种形式的从零维(0-D)到三维(3-D)结构的多孔碳产品。Xu 等^[31]通过在较低温度(500℃)下碳化 ZIF-8 颗粒,然后用盐酸后处理,合成了平均尺寸为 2.2nm 的 0-D 碳纳米点。除了零维结构外,MOFs 已被作为前体制造一维(1-D)、二维(2-D)和 3-D 多孔碳材料。对于一锅法来说,可以通过控制煅烧温度来产生高比表面积的 NPC,该方法操作比较简单是制备多孔碳材料一种比较理想的方法。

1.2 间接碳化

间接碳化就是以 MOFs 为前体掺入其他碳源生成 NPC 材料,这些碳源包括有机物 FA 或者葡萄糖。虽然沸石或介孔 SiO₂ 常用作硬质模板以浇铸多孔碳,所得碳的孔隙度水平在很大程度上由模板决定,但是由于成本相对较高和方法相对复杂的原因,此方法不利于大规模生产微孔/中孔碳材料。而另一种方法是通过使用有机-有机软模板法制备多孔碳材料,一般来说,用这种方法制备的 NPC 在结构和形态上是高度多样的,但是该方法必须使用几种合适的热稳定碳凝胶和有机模板,且由于在完成碳化过程之前受热分解的原因而受到限制^[32]。

目前,MOF-5^[33]、MOF-74^[33]、ZIF-68^[34]、ZIF-69^[34]、PCN-244^[16]、CYCU-3^[27]和 Al-PCP^[19,32]和间距 MOFs(IRMOFs)^[26]等已被确定为制备功能性 NPC 的优良前体。最早报道的一种方法是通过 MOFs 的碳化以及二次碳前体渗入其空腔中生产多孔碳^[33,35]。该方法的主要优点是它允许辅助前体的碳化以及 MOFs 的分解和金属物质的去除同时进行。缺点是不能从 MOFs 的框架中完全消除金属物种以获得高比表面积的 NPC。而有一种方法可以避免上述存在的缺陷,就是用 Zn 基 MOFs 作为功能性碳前体,这是因为通过碳还原可以将 ZnO 转化为金属 Zn,Zn-MOFs 碳化后生成的 ZnO 可以随时取下,并且其沸点相对较低(907℃),所产生的 Zn 最后可以通过蒸发而容易地除去。因此 Zn 基 MOFs 对功能性碳来说是有吸引力的前体,尤其是具有高比表面积的材料^[21,36-37]。Xu 等^[35]首先通过气相法证明 FA 渗入 MOF-5 的空腔中,在 1000℃ 惰性气氛中碳化产生具有 2872m²/g 的 BET 表面积和 2.06cm³/g 的孔体积,但是当碳化温度从 1000℃ 降低到 800℃ 时,在 MOF-5 的分解温度下,所得 NPC 的 BET 表面积分别降低到 417 和 217m²/g。

对 MOF-5 进行初步研究之后,Xu 等^[38]通过湿

法浸渍法成功地将 ZIF-8 用作前体和模板,FA 作为二级前体产生具有 $3405\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积和总孔体积为 $2.58\text{cm}^3/\text{g}$ 的 NPC。

尽管采用这种方法取得了一些进展,但缺乏对所得 NPC 孔隙度和形态的控制。为此他们做了一组实验,通过嵌入均匀的多孔 1-D 碳纳米纤维在 1000°C 碳化 FA 渗透的 Al-PCP 成功获得了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 ($2\sim 10\text{nm}$)^[33]。用氢氟酸后处理去除嵌入的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒以产生具有 $513\text{m}^2/\text{g}$ 大比表面积的微孔碳纤维。由于中孔数量的增加,观察到所得多孔碳的 BET 表面积随着 FA 负载量的增加而增大。除 FA 外,甘油、四氯化碳和酚醛树脂等含碳有机化合物也被用作生产 NPC 的次生碳源^[28,39]。过去的研究表明,使用 KOH 进行温和的化学活化,使得 MOFs 衍生的 NPC 特性具有可调性^[28,34,40]。Almasoudi 等^[40]报道在 700°C 下活化 KOH 后,ZIF-8 模板化 NPC 的孔隙率急剧增加 $30\%\sim 240\%$ (530°C)。MOF-5 骨架在 Ar 中 $425\sim 525^\circ\text{C}$ 之间分解产生的 ZnO 具有比金属锌 (908°C) 高得多的沸点,因此难以在相对较低的温度下被碳还原,然而当温度高于 800°C 时,ZnO 可被碳还原成金属锌,然后其被气化,产生高度纳米级的碳产物。

1.3 其他方法

此外,还有微波增强高温离子热方法碳化合磁性纳米多孔碳材料^[41]。磁性纳米多孔碳材料使用 MIL-100(Fe)作为 Fe/C 前体和硬模板,FA 作为第二碳前体合成。将干燥的 MIL-100(Fe)晶体浸泡在 FA 中,将混合物在真空(压力 $\sim 10\text{kPa}$)下搅拌约 3h,然后在空气中搅拌长达 24h。通过过滤收集 FA/MIL-100(Fe)复合物(FM),并用乙醇洗涤以除去 MIL-100(Fe)表面上的 FA。随后将 FM 转移到烧杯中,并在 60°C 下干燥 1h 以除去乙醇,然后在 80°C 下干燥 3h。将 FM (1.5g) 与 ZnCl_2 以不同 ZnCl_2/FM 质量比 ($3:1, 5:1, 7:1, 12:1$) 混合,随后在不同微波反应器微波功率 ($280\text{W}, 460\text{W}, 600\text{W}, 700\text{W}$) 下反应 3min,得到磁性多孔碳材料。该方法的优点是合成所需材料的时间较短,但是目前在合成多孔碳材料方面的应用较少。

综上所述,在直接碳化过程中,因为 MOFs 中高度有序的多孔结构和大的碳含量,所以这些材料本身可能具有作为碳前体的潜力,它们的有机部分可以转化为碳而不需要任何额外的碳源^[42]。而间接碳化操作相对较复杂,所以更倾向于用直接碳化法来制备多孔碳材料。

2 MOFs 碳化制备 NPC 的应用

MOFs 碳化制备的 NPC 因其具有特殊性能而被广泛应用在吸附和催化等领域。

2.1 气体吸附

MOFs 碳化制备的 NPC 对 CO_2 表现出很强的吸附能力。Xu 等^[43]以 ZIF-8 为模板,呋喃甲醇和氨水作为外来碳源和氮源,制备出高 CO_2 吸附量与选择性的氮掺杂多孔碳,NC-900 因其高比表面积和中等的氮含量对 CO_2 表现出最大的吸附量,在 273 和 298K 下吸附量分别为 5.1 和 3.9mmol/g ,与最好的氮掺杂 NPC 相当,比已知的 ZIF 骨架要高。NC-600 虽然具有最高的氮含量 (25.9% , wt, 质量分数,下同),但因其比表面积较低,在 273 和 298K 显示出 3.3 和 2.4mmol/g 的 CO_2 吸附量,因此可以得出比表面积和氮含量对 CO_2 吸附量有重要的作用。利用 MOF-5 和 MOF-74 制备的一系列 NPC 也显示出很高的 CO_2 吸附量。总之,MOFs 碳化后制备的 NPC 在气体吸附方面具有优良的性能,可以推断出 MOFs 碳化后制备的 NPC 也可应用在如抗生素或者其他气体的吸附领域。

2.2 催化

在 MOFs 制备多孔碳的过程中,因为金属原子的存在所以会得到碳包裹的金属或者金属氧化物杂化结构。Liu 等^[29,44]用 Co 咪唑骨架作为前驱物制备碳-Co 杂化材料,在 750°C 热解 Co-ZIF 得到比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ 的杂化材料,其孔径表现出微孔和大孔,当其作为氧化还原反应的催化剂时,材料显示出 0.83V 的起始电位,质量活性在 0.8V 时为 $0.05\text{A}/\text{cm}$ 或在 0.75V 时为 $0.6\text{A}/\text{cm}$ 。对 ZIF 衍生的杂化材料作为催化剂在酸性介质中有很好的氧化还原活性。在高热解温度下,通过焙烧 Fe-ZIF/ZIF-8 混合物得到的催化剂在膜电极电池测试中起始电位达到了 0.977V ,而在 0.8V 时体积电流密度为 $12\text{A}/\text{cm}$,催化活性明显提高。2011 年,Liu 等^[29]利用 ZIF-8 作为碳源,加入了铁源和氮源在 Ar 中热解,紧接着在 NH_3 中热解制备氮铁共掺杂的多孔碳作为燃料电池的电催化剂,结果显示在 1000°C 左右热解得到的杂化结构在 0.6V 时功率密度达到 $0.75\text{W}/\text{cm}$,体积活性与之前的 Pt 基催化剂相比提高了 2.3 倍。另外,Banerjee 等^[45]向一系列 Zn 基 ZIF 中嵌入含铁的化合物,将热解之后得到的碳包裹铁纳米粒子杂化材料作为燃料电池的电催化剂具有很高的活性。以上数据显示,MOFs 碳化后制备

的 NPC 在作为氧化还原反应的催化剂时有很好的催化效果。相信在 MOFs 碳化制备 NPC 不断发展的过程中,其在催化方面将会有很好的应用前景。

3 结语

综上,通过直接碳化和间接碳化 MOFs 制备 NPC 均存在优缺点,虽然都可以使其比表面积和孔体积有所增加,但是直接碳化较间接碳化操作简单,优势更加明显,所以说直接碳化法制备多孔碳材料在未来的利用率会更高。碳化后的 MOFs 也会因其具有较大的比表面积和较高的孔隙率而在气体吸附、催化、储氢等方面有潜在的应用价值,因此 MOFs 碳化制备 NPC 有待进一步的研究。此外,在不断的发展过程中,MOFs 碳化制备 NPC 有望可以找到更优化、多功能性的材料进行碳化制备。MOFs 经过煅烧碳化之后,除了可以合成具有高比表面积、高孔隙率等新型 NPC 以外,还可以煅烧制备金属/金属氧化物的纳米颗粒、金属氧化物/碳、纯金属氧化物纳米结构等。在未来的研究中,也可以通过将 MOFs 功能化改性、修饰之后再进一步煅烧,我们相信 MOFs 碳化制备 NPC 会在吸附、催化等方面有更好的应用前景。

参考文献

- [1] Howarth A J, Peters A W, Vermeulen N A, et al. Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal-organic frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 29(1): 26-39.
- [2] Islamoglu T, Goswami S, Li Z, et al. Postsynthetic tuning of metal-organic frameworks for targeted applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(4): 805-813.
- [3] Wang C, Liu X, Demir N K, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(18): 5107-5134.
- [4] Chen Y, Huang X, Zhang S, et al. Shaping of metal-organic frameworks: from fluid to shaped bodies and robust foams[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(34): 10810-10813.
- [5] Li B, Wen H M, Cui Y, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(40): 8819-8860.
- [6] Park J, Jiang Q, Feng D, et al. Size-controlled synthesis of porphyrinic metal-organic framework and functionalization for targeted photodynamic therapy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10): 3518-3525.
- [7] Bobbitt N S, Mendonca M L, Howarth A J, et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3357-3385.
- [8] Chen Y, Zhang S, Cao S, et al. Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606221.
- [9] Dang S, Ma E, Sun Z M, et al. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe^{3+} detection through a cation-exchange approach[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16920-16926.
- [10] Aguilera-Sigalat J, Bradshaw D. A colloidal water-stable MOF as a broad-range fluorescent pH sensor via post-synthetic modification[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(36): 4711-4713.
- [11] Li X, Liu Y, Wang J, et al. Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(23): 7124-7144.
- [12] Torad N L, Hu M, Kamachi Y, et al. Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(25): 2521-2523.
- [13] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines[J]. *Chemical Communications*, 2008, 44(31): 3642-3644.
- [14] Salunkhe R R, Tang J, Kamachi Y, et al. Asymmetric supercapacitors using 3D nanoporous carbon and cobalt oxide electrodes synthesized from a single metal-organic framework[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6288-6296.
- [15] Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(1): 14-19.
- [16] Huang G, Yang L, Ma X, et al. Metal-organic framework-templated porous carbon for highly efficient catalysis: the critical role of pyrrolic nitrogen species[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(10): 3470-3477.
- [17] Khan I A, Badshah A, Haider N, et al. Porous carbon as electrode material in direct ethanol fuel cells (DEFCs) synthesized by the direct carbonization of MOF-5[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(6): 1545-1555.
- [18] Srinivas G, Krungleviciute V, Guo Z X, et al. Exceptional CO_2 capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 335-342.
- [19] Hu M, Reboul J, Furukawa S, et al. Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2864-2867.
- [20] Bhadra B N, Song J Y, Khan N A, et al. TiO_2 -containing carbon derived from a metal-organic framework composite; a

- highly active catalyst for oxidative desulfurization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 31192-31202.
- [21] Ahmed I, Panja T, Khan N A, et al. Nitrogen-doped porous carbons from ionic liquids@ MOF: remarkable adsorbents for both aqueous and nonaqueous media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 10276-10285.
- [22] Hao F, Li L, Zhang X, et al. Synthesis and electrochemical capacitive properties of nitrogen-doped porous carbon micropolyhedra by direct carbonization of zeolitic imidazolate framework-11[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 66: 88-95.
- [23] Torad N L, Salunkhe R R, Li Y, et al. Electric double-layer capacitors based on highly graphitized nanoporous carbons derived from ZIF-67[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(26): 7895-7900.
- [24] Xia W, Zhu J, Guo W, et al. Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal-organic frameworks for oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11606-11613.
- [25] Jeon J W, Sharma R, Meduri P, et al. In situ one-step synthesis of hierarchical nitrogen-doped porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7214-7222.
- [26] Yang S J, Kim T, Im J H, et al. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(3): 464-470.
- [27] Shih Y H, Fu C P, Liu W L, et al. Nanoporous carbons derived from metal-organic frameworks as novel matrices for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry[J]. *Small*, 2016, 12(15): 2057-2066.
- [28] Hu J, Wang H, Guo H, et al. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors[J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3599-3606.
- [29] Ma S, Goenaga G A, Liu D J, et al. Cobalt imidazolate framework as precursor for oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(7): 2063-2067.
- [30] Chaikittisilp W, Hu M, Wang H, et al. Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(58): 7259-7261.
- [31] Amali A J, Hoshino H, Xu Q, et al. From metal-organic framework to intrinsically fluorescent carbon nanodots[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(27): 8279-8282.
- [32] Radhakrishnan L, Reboul J, Furukawa S, et al. Preparation of microporous carbon fibers through carbonization of Al-based porous coordination polymer (Al-PCP) with furfuryl alcohol[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(5): 1225-1231.
- [33] Pachfule P, Shinde D, Majumder M, et al. Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(7): 718.
- [34] Wang Q, Xia W, Guo W, et al. Functional zeolitic-imidazolate-framework-templated porous carbon materials for CO₂ capture and enhanced capacitors[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(8): 1879-1885.
- [35] Liu B, Shioyama H, Xu Q, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5390-5391.
- [36] Bhadra B N, Jhung S H. A remarkable adsorbent for removal of contaminants of emerging concern from water: porous carbon derived from metal azolate framework-6[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340: 179-188.
- [37] Wang S, Wang T, Liu P, et al. Hierarchical porous carbons derived from microporous zeolitic metal azolate frameworks for supercapacitor electrodes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 88: 62-68.
- [38] Jiang H L, Liu B, Xu Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11854-11857.
- [39] Yuan D, Chen J, Tan S, et al. Worm-like mesoporous carbon synthesized from metal-organic coordination polymers for supercapacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1191-1194.
- [40] Almasoudi A, Mokaya R. Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1): 146-152.
- [41] Xiao J D, Qiu L G, Jiang X, et al. Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework[J]. *Carbon*, 2013, 59: 372-382.
- [42] Zhang L, Feng C, Gao S, et al. Palladium nanoparticle supported on metal-organic framework derived N-decorated nanoporous carbon as an efficient catalyst for the Suzuki coupling reaction[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 61: 21-25.
- [43] Aijaz A, Fujiwara N, Xu Q. From metal-organic framework to nitrogen-decorated nanoporous carbons: high CO₂ uptake and efficient catalytic oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(19): 6790-6793.
- [44] Goenaga G, Ma S, Liu D J, et al. New approaches to non-PGM electrocatalysts using porous framework materials[J]. *Ecs Transactions*, 2010, 33(1): 579-586.
- [45] Palaniselvam T, Biswal B P, Banerjee R, et al. Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived, hollow-core, nitrogen-doped carbon nanostructures for oxygen-reduction reactions in PEF-Cs[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(28): 9335-9342.