

双金属类 MOF 材料的制备及应用

牛照栋¹ 周玲玲¹ 关清卿¹ 陈秋玲¹ 庙荣荣¹ 季 炜¹ 何 亮^{2*}

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500;

2.昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 金属有机骨架(MOFs)是一种多孔材料,具有较高的孔隙率、大的比表面积和均匀分散的活性位点等特性,得到了研究者的广泛关注。主要介绍了双金属类 MOFs 材料的制备方法,及其在气体储存和非均相催化等领域的应用。其中,着重介绍了掺杂的金属活性组分对二氧化碳(CO₂)的吸附及苯酚催化加氢的作用机理,并展望了未来的发展前景。

关键词 双金属有机骨架,二氧化碳,非均相催化

Preparation and application of bimetallic MOFs

Niu Zhaodong¹ Zhou Lingling¹ Guan Qingqing¹ Chen Qiuling¹ Miao Rongrong¹
Ji Wei¹ He Liang²

(1.Faculty of Environmental Science and Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500;2.Faculty of Chemical Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) is a porous material with high porosity,large specific surface area and uniformly dispersed active sites,and have been attracted attentions for researchers.The major research direction of bimetallic MOFs materials preparation and its application in gas storage and heterogeneous catalysis were reviewed.The adsorption mechanisms of CO₂ and the catalytic hydrogenation of phenol by doping metal active components were analyzed,and the prospect of its development was also given.

Key words bimetallic MOFs,CO₂,heterogeneous catalysis

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种由金属离子(或簇)与有机配体自组装而成的高度有序的多孔晶体材料^[1-2]。由于 MOFs 材料具有高比表面积、有序可调的孔结构和较大的孔隙率等优异的结构特性,使得其在荧光、传感器、气体吸附与分离及非均相催化等领域有良好的应用前景^[3-5]。全球范围内化石能源的过度开发和利用导致了一系列的能源和环境危机,如温室效应和能源短缺等^[6]。而作为替代能源的氢气(H₂)和甲烷(CH₄)等由于分离及储存等问题至今还面临很多困难。二氧化碳(CO₂)作为全球温室效应的主要贡献者之一,仅利用现有的低效高能的吸附手段是无法满足实际需求的,因此开发新型的吸

附和分离材料是至关重要的。MOFs 材料由于其独特的孔结构和较大的比表面积,因此相比传统的气体吸附与分离材料有无可比拟的优势^[7],是一种潜在的可用于气体大规模吸附和分离的材料,将有助于替代能源的开发应用及有效缓解全球范围内温室气体的影响。

此外,MOFs 作为一种优秀的高孔隙率骨架材料,不仅可以用来作为理想的气体吸附和分离材料,而且在非均相催化领域也应用广泛。由于 MOFs 材料本身具有大量的不饱和金属位点(unsaturated metal centers,UMCs),其可以用来作为路易斯酸催化剂^[8]。1994 年,Fujita 等^[9]首次采用镉的二联吡啶化合物作为路易斯酸催化剂用于临二溴苯的螯合

基金项目:国家自然科学基金(21767015)

作者简介:牛照栋(1991-),男,硕士,主要研究方向为新型多孔材料对气体的吸附和分离。

联系人:何亮(1989-),男,工学博士,副教授,研究方向为植物资源化学及化工过程控制、功能化生物基材料的制备及其应用、卷烟新材料的开发及烟用辅料的合成等方面的研究。

反应。然而,对于大多数单一金属的 MOFs 材料而言,其结构中金属位点的活性可能会被有机配体或者孔道中的溶剂分子掩蔽,从而使其不具备催化活性^[10]。将金属纳米粒子(metal nanoparticles, M NPs)负载在 MOFs 材料上可以有效解决这一问题^[11],不仅增强了金属纳米离子的稳定性,而且还增加其分散性。Guan 等^[12]采用浸渍-还原法成功将钯纳米颗粒(Pd NPs)负载在锆基金属有机骨架(UiO-66)及含氨基的锆基金属有机骨架(UiO-66-NH₂)上,并研究了其在水相中对苯酚的加氢性能。还可以采用 MOFs 材料作为催化剂载体制备金属纳米颗粒负载的金属有机骨架(M NPs@MOFs)复合催化剂材料,由于其独特的催化性能,近期受到了研究者的广泛关注。笔者主要介绍了混合金属类 MOFs 材料的制备方法,及其在气体吸附与分离及非均相催化等领域的应用,并展望了未来的发展方向。

1 制备方法

将金属或金属氧化物纳米颗粒负载在 MOFs 材料上,相比于传统的催化剂材料,主要有以下优势:(1)MOFs 材料优异的孔道结构可以增强金属活性组分的分散性;(2)MOFs 材料可以对金属活性组分起到一定的限域作用,防止在催化反应过程中活性组分的流失。M NPs@MOFs 复合催化剂材料的制备方法通常可以分为一锅合成和合成后修饰法 2 种。

1.1 一锅合成法

一锅合成法,又称直接合成法或一步合成法,是将合成 MOFs 材料的金属盐、有机配体及需要掺杂的金属前驱体直接混合在一起,以水或其他有机溶剂作为反应介质,通过自组装过程形成含混合金属的 MOFs 材料。一锅合成法具有操作简便和易于合成的优点,因此适合大规模的工业化生产,具有较高的研究及应用价值,近年来受到了众多研究者的广泛关注。然而,这种方法也存在一些挑战:掺杂的金属前驱体可能影响原有的 MOFs 材料晶型的生长,选择的金属前驱体必须与有机配体发生有效的反应。Ebrahim 等^[13]采用一步合成法将铈(Ce)负载在 2 种锆基金属有机骨架(Zr-MOF)材料上,分别得到了 2 种铈负载的锆基金属有机骨架(Ce-UiO-66 和 Ce-UiO-67)材料。结果表明,铈离子(Ce³⁺)的掺杂在一定程度上扰乱了金属中心与有

机配体的相互作用,从而增加了 Zr-MOF 材料的晶体缺陷。

1.2 合成后修饰法

合成后修饰(Postsynthetic modifications, PSM)法,是利用需要掺杂的金属前驱体修饰已经制备的 MOFs 材料来获得 M NPs@MOFs 材料。PSM 理论最早出现在 Robson 发表的文章中^[14]。采用这种方法已经成功制备了金纳米颗粒(AuNPs)和微孔硅等多种无机材料。由于 MOFs 材料优异的多孔性,将有助于客体分子(如,金属离子或簇等)在其内部或者表面的分散^[15]。Gardner 等^[16]采用 PSM 法成功获得了分别含有乙烯基、1,2-二苯乙烯等配体修饰的 MOFs 材料。Kubo 等^[17]采用 PSM 法将碱金属锂离子(Li⁺)掺杂在铝基金属有机骨架[MIL-53(Al)]上,并研究了其对 CO₂ 的吸附性能。

2 混合金属类 MOFs 材料的应用

2.1 CO₂ 吸附

Song 等^[18]采用合成后修饰法(离子交换法)分别将镍(Ni)和铜(Cu)金属离子掺杂在含有单一金属的 MOFs 材料中,制备了含有 Ni-钴(Co)和 Ni-Cu 的双金属核壳结构 MOFs 材料。研究表明,部分掺杂的金属离子可以显著提升材料的稳定性。随后,他们又采用一步合成法分别将 Ni、锌(Zn)和 Co 的金属前驱体与有机配体直接混合,通过溶剂热体系转化,成功制备了分别含有 Ni/Zn 和 Ni/Co 的双金属有机骨架材料(Ni_xM_{1-x}-ITHD, M = Zn, Co)^[19]。研究表明,与单一金属的 MOFs [M-ITHD, M = Zn(Ⅱ)或 Co(Ⅱ)]材料相比,掺杂的金属 Ni 均匀的分散在材料中,形成了均相的材料。研究结果显示即使很少量 Ni 的掺杂依然可以提高混合双金属材料的热稳定性。此外, Ni-ITHD 和 Ni_{0.11}M_{0.89}-ITHD 对 CO₂ 吸附量分别为 2.79g/g 和 2.71g/g,其明显高于所报道的其他 MOFs 材料在相同条件下的吸附性能。Zhou 等^[20]采用一步合成法成功的制备了双金属 MOFs 材料[MIL-101(Cr, Mg)],用于提高对 CO₂ 的吸附性能。表征结果显示,掺杂的 Mg 均匀的分散在晶体材料中,表明镁离子(Mg²⁺)可以与对苯二甲酸的羧基形成反应,即形成了 Mg—O 键。掺杂的 Mg 离子不仅提高了材料的水稳定性,而且相比于纯的 MIL-101(Cr)材料其 CO₂ 吸附性能提高了约 40%(在 3.28mmol/g, 25℃

和 1Pa 条件下)。

除了上述的应用,部分研究者选择将双金属 MOFs 作为制备吸附剂材料的模板,原位合成含有金属 NPs 的多孔 CN 化合物。Li 等^[21]将锌/镍基双金属有机骨架(Zn/Ni-ZIF-8)置于 1000℃ 的高温条件下煅烧,获得了具有稳定结构的 Zn/Ni-ZIF-8-1000 材料。表征结果显示,高温煅烧后的材料仍然保持良好的结构,而且相比于 ZIF-8-1000 表现出较高的 CO₂ 吸附和分离性能,它们对 CO₂ 的吸附热分别为 61.2KJ/mol 和 49.7KJ/mol。这可能是由于 Zn/Ni-ZIF-8-1000 结构中较高含量的吡啶氮(pyridinic-N, 9.45%, wt, 质量分数)有助于对 CO₂ 的吸附。在此基础上, Kim 等^[22]采用相似的方法基于 Zn 基 MOFs 材料 MOF-5、MOF-177 和 bio-MOF-100 成功制备了 3 种不同的碳材料 M5-1000、M177-1000 和 B100-1000 用于 CO₂ 的吸附。结果表明,相比于原始的 MOFs 材料,煅烧后的材料的 CO₂ 吸附性能均有明显的提高。其中 B100-1000 的表现尤为明显,这主要是因为材料中含有适量的呈路易斯碱性的氮杂原子促进了 CO₂ 的吸附性能。

2.2 苯酚催化加氢

苯酚作为生物燃料中的一种重要产物,不仅增加了燃料的毒性,而且还降低了生物燃料的热值。因此,如果将其加氢转化生成醇、酮和烃等化合物将会使所得生物燃料的品质得到极大地提升^[23]。由于 MOFs 材料具有大的比表面积和高孔隙率等优点,因此可以为催化剂活性组分提供优良的负载环境。Zhang 等^[24]通过 PSM 法分别制备了 Pd/MIL-101 和 Pd-MIL-53 两种催化剂,并比较了它们对苯酚的加氢性能。研究表明, Pd/MIL-101 对加氢产物中的环己酮具有更好的选择性(高于 98%),这可能与 Pd NPs 的分散性有很大的关系。Guan 等^[12]将 Pd NPs 分别负载在 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 上用于催化苯酚选择性加氢制备环己酮的反应。他们先通过溶剂热法制备 MOFs 材料,然后再经过等量浸渍法将 Pd 的金属前驱体负载在 MOFs 材料上,最后将样品放入管式炉中在氢气条件下还原。结果显示, Pd NPs 可以均匀地分散在 UiO-66 内部,而在 UiO-66-NH₂ 的表面则发生了比较明显的团聚,这可能归因于氨基基团中的氮原子与 Pd 具有较强的相互作用。与传统的 Pd 基催化剂相比,制得的 2 种催化剂的主要催化产物依然是环己醇和环己酮,但是它们反应产物的选择性却存在明显的差异。

Pd-UiO-66 的产物更加倾向于环己醇,而用氨基修饰后的材料则更加倾向于生成环己酮。造成这种现象的原因,可能与 Pd NPs 的尺寸有关。

采用金属氧化物作为催化剂载体,近年来也得到了研究者的广泛关注。Claus 等^[25]将 Pd NPs 负载在 MgO 上制备了 Pd/MgO 催化剂用于苯酚的催化加氢反应。Guan 等^[26]研究了通过磷钨酸改性的 Pd/Ce-AlO_x 催化剂在高温水相中对苯酚的加氢性能。MOFs 材料不仅含有 C、N 和 O 等非金属元素,而且也可以作为一种金属氧化物的来源,因此可以将所制备的双金属 MOFs 材料煅烧获得一种新兴的多孔材料。2017 年, Li 等^[27]采用一步合成法直接将 Ni 和 Co 的金属前驱体与有机配体混合制备了含有一定配合比的 Ni/Co 双金属 MOFs 材料,然后将其煅烧获得杂化碳氮负载的镍钴双金属催化剂(Co-Ni@NC),用于催化苯酚选择性加氢到环己醇的反应。结果显示, 1Co-1Ni@NC 的催化效果最为显著,环己醇的选择性达到了 99.9% 以上,大约分别是单一金属催化剂 Ni@NC 和 Co@NC 的 2.8 和 4.3 倍。通过对加氢机理的讨论,得出了一种完全不同于以往的 Pd 基催化剂材料所报道的分步加氢的方式,而是采用一步加氢直接生成环己醇。这种方法可以有效避免副产物的出现,从而提升目标产物的纯度。

3 结语

双金属类 MOFs 材料在 CO₂ 的吸附及非均相催化领域得到了研究者的广泛关注,并表现出诱人的应用前景。但是由于双金属类 MOFs 材料在制备过程中依然存在诸多问题,如:掺杂的金属离子可能会破坏原有的晶体结构,或者其在晶体结构中分散不均匀等问题。因此,还需要广大研究者的共同努力,争取基于双金属类 MOFs 材料开发出更多优秀的吸附剂和非均相催化剂材料。

参考文献

- [1] M-Nguez E G, Coronado E. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(2): 533-557.
- [2] He T, Xu X, Ni B, et al. Fast and scalable synthesis of uniform zirconium-, hafnium-based metal-organic framework nanocrystals[J]. Nanoscale, 2017, 9(48): 19209-19215.
- [3] Smj R, Bavykina A, Hajek J, et al. Metal-organic and covalent

- organic frameworks as single-site catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3134-3184.
- [4] Easun T L, Moreau F, Yan Y, et al. Structural and dynamic studies of substrate binding in porous metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 46(11): 239-274.
- [5] 谷俊杰, 王彬, 牛照栋, 等. 金属有机骨架材料的合成及其催化应用[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 42(4): 87-93.
- [6] 牛照栋, 关清卿, 陈秋玲, 等. 膦酸类金属-有机骨架材料对 CO₂ 的吸附性能研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(5): 1782-1790.
- [7] 周玲玲, 汤立红, 宁平, 等. 金属有机骨架材料在气体吸附与分离中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(19): 112-121.
- [8] Hu Z, Zhao D. Metal-organic frameworks with lewis acidity: synthesis, characterization, and catalytic applications[J]. *Crys-tengcomm*, 2017, 19(29): 4066-4081.
- [9] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-bipyridine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(3): 1151-1152.
- [10] Bhattacharjee S, Lee Y R, Puthiaraj P, et al. metal-organic frameworks for catalysis[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19(4): 203-222.
- [11] Falcato P, Ricco R, Yazdi A, et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 237-254.
- [12] Guan Q, Wang B, Chai X, et al. Comparison of Pd-Uio-66 and Pd-Uio-66-NH₂ catalysts performance for phenol hydrogenation in aqueous medium[J]. *Fuel*, 2017, 205: 130-141.
- [13] Eerahiram A M, Bandoz T J. Ce(III) doped Zr-Based MOFs as excellent NO₂ adsorbents at ambient conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10565-10573.
- [14] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the Zn(CN)₂ and Cd(CN)₂ structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(4): 1199-1205.
- [15] Cohen S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 970-1000.
- [16] Gardner G B, Venkataraman D, Moore J S, et al. Spontaneous assembly of a hinged coordination network[J]. *Nature*, 1995, 374(6525): 792-795.
- [17] Kubo M, Shimojima A, Okubo T. Effect of lithium doping into MIL-53(Al) through thermal decomposition of anion species on hydrogen adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10260-10265.
- [18] Song X, Kim T K, Kim H, et al. Post-synthetic modifications of framework metal ions in isostructural metal-organic frameworks: core-shell heterostructures via selective transmetalations[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(15): 3065-3073.
- [19] Song X, Oh M, Lah M S. Hybrid bimetallic metal-organic frameworks: modulation of the framework stability and ultra-large CO₂ uptake capacity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(19): 10869-10876.
- [20] Zhou Z, Mei L, Ma C, et al. A novel bimetallic MIL-101(Cr, Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 147: 109-117.
- [21] Li R, Ren X, Feng X, et al. A highly stable metal- and nitrogen-doped nanocomposite derived from Zn/Ni-ZIF-8 capable of CO₂ capture and separation[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(52): 6894-6897.
- [22] Kim H R, Yoon T U, Kim S I, et al. Beyond pristine MOFs: carbon dioxide capture by metal-organic frameworks (MOFs)-derived porous carbon materials[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1266-1270.
- [23] Zhao C, Song W, Lercher J A. Aqueous phase hydroalkylation and hydrodeoxygenation of phenol by dual functional catalysts comprised of Pd/C and H/La-BEA[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2714-2723.
- [24] Zhang D, Guan Y, Hensen E J M, et al. Porous MOFs supported palladium catalysts for phenol hydrogenation: a comparative study on MIL-101 and MIL-53[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 41(21): 47-51.
- [25] Claus L P, Berndt H, Mohr C, et al. Pd/MgO: catalyst characterization and phenol hydrogenation activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192(1): 88-97.
- [26] Guan Q, Zeng Y, Shen J, et al. Selective hydrogenation of phenol by phosphotungstic acid modified Pd/Ce-AlO_x catalyst in high-temperature water system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 63-73.
- [27] Li A, Shen K, Chen J, et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@NC catalysts[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 166: 66-76.

收稿日期: 2018-03-08

修稿日期: 2019-05-08