

文章编号: 1005-0523(2020)06-0007-09

二维金属有机骨架的合成、结构与应用

章家立, 欧柯汝, 张才松, 项海飞, 李秀平

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:二维金属有机骨架(2D MOF)与三维金属有机骨架(3D MOF)相比,2D MOF 具有超薄的厚度和较大的横向尺寸、表面积,这些优点使得 2D MOF 在物质的传输过程中具有低阻力和高通量的特点;2D MOF 超大的比表面积使反应物分子容易接触到更多的活性位点,从而提高了催化活性。正是由于这些优势使得 2D MOF 迎来了一股新的热潮。首先介绍了 2D MOF 的两大类合成方法:自上而下和自底向上,自上而下主要是依靠外力的作用对块状 MOF 进行剥离,而自底向上是通过金属簇与配体直接合成 2D MOF 纳米片。随后分析 2D MOF 的拓扑网络结构,通过表征的手段展现出优异的性能。然后,根据其所具有的性能阐述了 MOF 纳米片在催化、传感、气体分离上的应用。最后对 2D MOF 进行了展望。

关键词:金属有机骨架;二维;性能;应用

中图分类号: O641.4

文献标志码: A

本文引用格式:章家立,欧柯汝,张才松,等. 二维金属有机骨架的合成、结构与应用[J]. 华东交通大学学报,2020,37(6):7-15.

Citation format:ZHANG J L,OU K R,ZHANG C S,et al. Synthesis,structure and application of two-dimensional metal organic framework[J]. Journal of East China Jiaotong University,2020,37(6):7-15.

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2020.06.002

随着人们对石墨烯^[1-2]的深入研究,人们对其它二维纳米材料的研究也随之展开,如 MOF^[3-4],g-C₃N₄^[5-6]等。正是因为二维纳米材料很薄,甚至可以达到几纳米,使得 2D MOF 具有良好的机械性和透光性,所以在反应时具有低的传输阻力、高的传输通量和多的活性位点,以至其具有更高的催化活性^[7]。金属有机骨架(MOF)是由金属节点(如金属离子和金属簇)与有机配体(如对苯二甲基配体和其他负电荷配体)通过配位键连接而成的多孔晶体材料,通过调节金属节点与有机配体的配位,可以形成一维、二维、三维的纳米材料。现如今关于一维 MOF(如纳米线和纳米棒)、三维 MOF(如正八面体和球形)的研究都比较成熟,而且一维、三维结构的比表面积小,不能更好地暴露出活性位点,从而导致反应效率低。二维材料因能够克服活性位点少和反应效率低的不足,越来越受到人们的青睐,尤其在催化、气体分离、传感等丰富应用中具有很大的前景。因此,综述目前有关二维金属有机骨架材料对于寻找合适制备方法和开拓新的应用领域具有非常重要的价值。

1 2D MOF 的合成方法

由于 2D MOF 在结构上的不稳定性,因此在制备、清洗和转移的过程中,结晶度容易受到干扰,所以在合成的过程中具有一定的挑战性。一方面,要抑制它在垂直方向上的生长而不影响其它两个维度上的生长^[8],另一方面,还要防止合成之后再一次聚集、褶皱、卷曲等^[9]。2D MOF 合成的方法主要分为两大类:自上而下和自底向上。自上而下的方法就是将层状 MOF 晶体一层一层剥离,而剥离出来的片状 MOF 只需要克服层间微弱的相互作用力,例如 $\pi-\pi$ 作用力、氢键、范德华力,而较强的配位键依然保留在片状 MOF 内;自底向上的方法就是指金属节点与有机配体直接合成的非层状 MOF 纳米片,主要是通过借助于小分子溶剂、表面活性剂或约束空间来抑制 MOF 纳米片垂直方向生长。

收稿日期:2020-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21865009)

作者简介:章家立(1968—),男,教授,博士,研究方向为功能材料。E-mail:zhangjiaili@163.com

1.1 自上而下合成方法

对于层状 MOF,它是由片状物堆叠在一起的,剥离将会使层状 MOF 的孔暴露出来,而且也会使其变薄,剥离只需要克服分子间力或 π - π 相互作用连接构建的 3D MOF^[10],而对于有机连接和互穿连接构成的层状 MOF 则不适合该方法。该方法在剥离的时候需要借助一定的外力,即超声剥离^[11-12]、研磨^[13]、机械剥离^[14]、化学剥离^[15]等。

1.1.1 物理剥离法

物理剥离法是制备二维纳米片最基础且便捷的方法,主要包括超声波剥离、研磨剥离和机械剥离。

超声剥离:超声剥离是目前最普遍的方法,它是用超声波的抖动来克服 MOF 层间微弱的相互作用,但该方法所产生的 MOF 容易聚集,在制备的过程中,可通过选择一些合适的溶剂来控制它们的聚集;另外,在剥离的过程中,如果进一步控制超声的时间、超声频率、超声机功率可以相继获得不同厚度、面积和浓度的 2D MOF。如:Amo-ochoa 等^[11]利用超声剥离层状 MOF-[Cu₂Br(IN)₂]_n(IN 表示异烟酸),[Cu₂Br(IN)₂]_n 是通过 π - π 键相互作用在异烟酸配体的芳香环之间沿 a 轴堆叠在一起,形成层状的晶体结构。他们采用功率为 400 W,频率为 24 kHz,振幅为 50 Å 的超声器利用水剥离层状 [Cu₂Br(IN)₂]_n,结果获得了厚度为 5Å±0.15Å 的 [Cu₂Br(IN)₂]_n 纳米片。之后人们用同样的方法制备出了 MOF-2[Zn(BDC)·H₂O·DMF,BDC=1,4-苯二甲酸二甲酯]^[12],该 MOF-2 纳米薄片的横向尺寸为 100 nm 到几微米不等,而厚度为 1.5~6.0 nm。研究还发现,溶剂在剥离的过程中有着非常重要的作用,丙酮溶液可以获得理想的结果,而乙醇则不能。但当丙酮挥发后 MOF-2 纳米片又会重新堆积。一般情况,溶剂的选择通常要考虑 MOF 在溶剂中的稳定性和溶剂与 MOF 纳米片的表面是否匹配。

研磨剥离:为了进一步提高剥离效果以及纳米片的稳定性,Peng 等^[13]在混合溶剂中用湿球研磨与超声波相结合方法来制备 Zn₂(bim)₄ 纳米片。先在速度为 60 rpm 下湿球磨层状 Zn₂(bim)₄ 晶体,然后在甲醇和正丙醇(体积比 1:1)的混合溶液中超声,得到了横向尺寸大约为 2 μm,厚度为 1.12 nm 的 Zn₂(bim)₄ 纳米片。湿球研磨方法主要是利用了球磨过程中的剪切力和挤压力将小分子甲醇分子渗透到 Zn₂(bim)₄ 的层间间隙,破坏层间的作用力,而在 Zn₂(bim)₄ 层中的苯环则朝向平面外,正丙醇则通过其疏水烷烃端吸附在层状 Zn₂(bim)₄ 的薄片上,最终帮助纳米薄片稳定脱落。

机械剥离:研究发现,超声法、研磨法在剥离的过程中容易导致 MOF 纳米片破裂,影响其应用。为了获得完整的纳米晶片,Wang 等^[14]采用了机械剥离的方法剥离 Ni₈(5-BBDC)₆(μ-OH)₄(简称为 MAMS-1,5-BBDC=5-叔丁基-1,3-苯二甲酸)纳米片。该方法是先将 MAMS-1 晶体超声溶解在正己烷中,然后将溶液放在液氮浴(-196 °C)中冷冻,再将溶液放入热水浴(80 °C)中解冻,这样重复进行几次;在反复冻融循环过程中,正己烷经过固相和液相之间的体积变化所产生的剪切力将作用于悬浮的 MAMS-1 晶体上,最后导致 MAMS-1 晶体脱落成离散的纳米薄片,这些薄片的厚度大概为 4 nm,横向尺寸为 10.7 μm。采用机械剥离法剥离下来的纳米片其比表面积从 24.8 m²/g 的增大到 126.1 m²/g,薄片也不会破裂,研究表明,机械剥离可以保持完好的纳米片,提供更大的比表面积。

1.1.2 化学剥离法

由于物理剥离法是通过破坏层间的作用力来获得片层结构,因此该方法对层状 MOF 的剥离有较好的效果,但是对 3D MOF 结构的剥离却不起作用,因为 3D MOF 的配位键比层状 MOF 的相互作用力要大,因此只有通过化学剥离法才能达到剥离的效果^[15]。另外,使用机械或溶剂介导的物理剥离方法在剥离过程中难以控制,制备的二维纳米薄片厚度不同、且产率低(通常≤15%)。利用化学插层可以增加层间距并且减弱层间作用力,最终获得剥离的纳米薄片。Ding 等^[16]应用一种化学性质不稳定的二吡啶基配体即 4,4'-二吡啶基二硫(DPDS)插入多层 MOF 即 Zn₂(PdTCPP)[TCPP 为 4 个(4-羧苯基)-吡啶]层中,得到一个新的插层 MOF—Zn₂(PdTCPP)(DPDS)。采用这种方法制备的 MOF 纳米片,其厚度为 1 nm,为独立的单层,且产率达到 57%。该方法是通过 DPDS 和有机配体竞争金属节点的配位来削弱层间作用力,同时三甲基膦(TMP)对二硫键还可进行化学还原,进一步削弱层间作用力。利用高分辨透射显微镜(HRTEM)发现分离后的纳米片之间

的距离为 1.65 nm,说明了剥离后晶体结构仍然保持良好。不过使用化学插层法剥离 MOF 晶体,需要选择合适的插层配体,如它的裂解速度、是否与金属位点配位等,插层配体可以在一定程度上控制脱落 MOF 纳米薄片的厚度。由于 MOF 晶体中有大量的有机配体和金属节点,化学剥离法在合成理想的 2D MOF 纳米片具有很大的潜力。

自上而下的方法就是针对 MOF 进行一层一层剥离而得 2D MOF 纳米片,它具有简便快捷且又清洁的优点,但制备效率很低,并且在制备过程中容易造成 2D MOF 纳米片再次聚集。因此,寻找一种具有简捷、高效、大量制备 2D MOF 纳米片的方法具有非常重要的意义。

1.2 自底向上合成方法

自底向上的合成方法实质上就是通过金属节点或金属簇与有机配体直接合成二维纳米片。自底向上的方法依赖于扩导介质和模板化合成^[17],或者使用小分子调节剂^[18-19]或表面活性剂^[20]来控制晶体往特定方向生长。制备 MOF 纳米片的关键是抑制面外配位和生长,换言之就是抑制 MOF 沿垂直方向生长,而横向的生长不受影响。目前,自下而上的方法主要有两相界面法(液-液界面^[21-22]、液-气界面^[23-24]、固-气/液界面^[25-26])、溶剂热法^[18-20]、模板法^[17]等,这些方法通常借助于小分子调节剂、表面活性剂、模板或其它约束条件^[27]。用不同的合成方法可能使 2D MOF 纳米片的层数、横向尺寸、厚度及产率产生差异,但是总的来说相对于自上而下的方法,自底向上合成的纳米片的横向尺寸都有显著增加,并且产率都有明显的提高。

1.2.1 界面生长法

液-液界面:液-液界面是分别使用两种不同密度的溶剂来溶解金属离子和有机配体使其在界面处反应。Ryota 等^[21]利用三向二吡啶配体和乙酸锌合成双(双吡啶)锌(II)络合物纳米片,他们先将三向二吡啶配体溶解在二氯甲烷中,乙酸锌(II)溶解在水中, Zn^{2+} 与三向二吡啶配体在两相界面发生反应,最后获得了稳定多层,且在氧化铟锡(ITO)衬底上表现为透明的纳米片。虽然该纳米片会存在一些裂缝和皱褶,但是薄膜结构仍然保持均匀而平坦。所制备的纳米片的厚度为 700 nm,该纳米片可以通过控制配体的浓度来调节纳米片的厚度,厚度在 600~800 nm 变动。

同年,Rodenas 等^[22]利用三层溶剂来合成 CuBDC(BDC 为 1,4-苯二甲酸)二维纳米片,与上述方法不同的是有一个中间缓冲带。三层溶液分别是顶层为含铜离子的乙腈溶液、底层为有 BDC 配体 DMF 溶液、以及中间缓冲层为等量的乙腈和 DMF。CuBDC 晶体是通过 1 个铜二聚体与 4 个 BDC 配体连接成二维层,沿一个方向堆叠。在静态条件下, Cu^{2+} 和 BDC 配体都向中间缓冲区扩散,在中间缓冲区中连续不断地形成 CuBDC 纳米薄片。它的优势是 MOF 纳米片会中间层析出,可以防止过度生长,而且可以获得大量的 CuBDC 纳米薄片。采用这种方法得到的纳米片横向尺寸在 0.5~4 mm 之间,厚度在 5~25 nm 之间的方形纳米片。另外,三层溶液的方法相比两层溶液的方法,MOF 的生长没有被限制,而且产率也较大。由于缓冲区可以防止二维纳米片的过度生长,因此还可制得更薄的纳米片。所以三层合成法更适合于合成纳米薄片。

固-气/液界面:就是利用表面高度平整的固体作为载体,然后再自底向上制备 MOF 纳米片。Dmitriev 等^[23]利用气相沉积法(CVD)在 Cu(100)衬底上来合成 2D MOF。CVD 法要求金属簇和有机配体要积淀在平坦的金属表面。为了保证衬底表面干净整洁以及金属簇和有机配体在衬底上的流动性和活性,因此,首先用 Ar^+ 等离子喷射,再在 800 K 退火,然后将偏苯三甲酸与金属铁簇沉积在衬底的表面制备 2D MOF 纳米片。该方法虽然制得纳米片比较规则,但可能也有 Cu 的 MOF 结构形成,而且所得到的纳米片其横向尺寸也比较小。为了克服这一不足,Sakaida 等^[26]在衬底上利用层层生长的方法合成出 $Fe(py)_2[Pt(CN)_4]$ (py=吡啶)纳米片。该方法就是将 Fe^{2+} 和 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 配体在含有吡啶单层衬底的乙醇溶液中交替浸泡,纳米片的厚度与浸泡的次数有关,如 30 次厚度为 16 nm,60 次厚度为 30 nm。但该方法不足的就是在衬底上形成的纳米片很难分离出来。

液-气界面:Kambe 等^[23]在水与空气的界面首次合成了由镍和 BHT 配体组成的 π -共轭型单层纳米片 Ni-BHT(简称为:nano-1,BHT=苯六硫酚)。他们主要采用微注射器将含 BHT 配体的乙酸乙酯溶液轻轻喷在 $Ni(OAc)_2$ 和 NaBr 水溶液的表面,然后将反应体系放在 Ar 气中 2 h,待乙酸乙酯自动蒸发,在水溶液表面形

成一层薄层的纳米片,然后将其回收到高定向热解石墨(HOPG)基板上。该纳米片厚度为 0.6 nm,横向尺寸为 300~500 nm,该方法所制得的纳米片横向尺寸较小。Zhu 等^[24]通过 Langmuir-Blodgett(LB)转移法将配体换为 1,2,5,6,9,10-triphenylenehexathiol(1,2,5,6,9,10-苯并六硫醇, THT)合成了另一个 π - π 共轭的单层 MOF 纳米片,合成出来的 Ni-THT 纳米片横向尺寸约为毫米级,厚度为 0.7~0.9 nm,而且纳米片也很容易地转移到其它的衬底上。重复 LB 转移法可以制备出具有可控层多层的 Ni-THT 纳米片。

在界面合成 MOF 纳米片中,液-气界面是合成单层、多层 MOF 纳米片最理想的方法,他们可以获得单层、横向尺寸大的 MOF 纳米片,并且可以通过改变配体、溶剂和试剂浓度等条件来调整其性质和结构^[13]。但是仍然有一定的局限性,如:不适合高温下的合成,产量取决界面大小,而且操作时需要特别小心。

1.2.2 溶剂热法

从上述制备纳米片的方法来看,他们都有一个共同的特点,就是反应在室温,而且产率都不是很高,因此,在实际应用中还是存在很大的局限性。另外,溶剂热法合成条件简单,操作简便,是目前合成 3D MOF 的主要方法。而对于 2D MOF 的合成,由于比表面能高,直接合成超薄的二维纳米片还是有一定的挑战性。因此,探索溶剂热法合成 2D MOF 非常有必要,而且也具有现实价值。

表面活性剂法:为了控制纳米片的聚集,经常会采用一些表面活性剂来增加纳米片的比表面能。Pustovarenko 等^[20]借助十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面活性剂控制结晶过程,他们利用一种含有阳离子表面活性剂 CTAB 和金属前驱体 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液和另一种含有脱质子的连接剂溶液,制备了 NH_2 -MIL-53(Al)纳米片。在合成过程中,由于 CTAB 分子倾向于成片状排列,它能把 Al^{3+} 吸附进入膜间隙内,在这里金属簇 Al^{3+} 形成低聚物结构,然后,2-ATA 配体与在 CTAB 内的 Al^{3+} 配位,反应按照 CTAB 片层结构进行,最终得到 Al-MOF 纳米片。利用该方法制得的纳米片的横向尺寸和厚度,分别是 140~400 nm 和 35~45 nm。为了进一步验证使用表面活性剂辅助作用,该团队使用不同的有机配体制备其他的 MOF 纳米片,例如 CAU-10(Al)、 NH_2 -CAU-10(Al)。不过,该方法一个最大的不足就是覆盖在表面的表面活性剂难以去除。

小分子控制合成法:指小分子调节剂与有机配体有相同的官能团,它们通过竞争金属位点配位来调节有机配体的配位。竞争反应会减慢 MOF 成核速率和生长,调节剂可以阻碍 MOF 沿某些方向上的生长,而横向能继续生长,最后获得不同形貌的 MOF 纳米片。小分子(醋酸、甲酸、吡啶等等)常被用作制备 2D MOF 纳米片的调节剂^[9]。最近,Sakata 等^[18]通过采用分子调节法合成了 $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})]_n$ 纳米片(简称为 1-meso)。他们利用 Cu 金属簇与有机配体合成 $2\text{D}[\text{Cu}(\text{BDC})]_n$ 过程中加入乙酸来调节 MOF 晶体生长,然后在二维层之间插入 BPY 配体,合成了 $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})]_n$ 纳米片。同时也可以通过改变调节剂的浓度 r 来改变 MOF 纳米片的大小(其中 r =乙酸/乙酸铜),当 r 从 20 增加到 50 时,二维横向尺寸大小从 60 nm 增加到 300 nm。Lin 等^[19]利用吡啶作为调节剂制备了 Ni-MOF 纳米片。吡啶作为一种良好的有机溶剂,能够改变多个方向的配位力,并且还可提高溶液的溶解度,所以利用吡啶作调节剂调节纳米片的厚度和横向尺寸。该研究发现, Ni^{2+} 与 4,4'-双吡啶的氮元素结合成一维链,这些一维链平行排列成二维平面,而吡啶作为一种单配体抑制剂,可以抑制晶体沿垂直方向生长,而横向仍可继续生长,横向尺寸与抑制剂的量有关,当吡啶的用量为 1 mL 时,合成的矩形纳米片的横向尺寸小于 500 nm;而当吡啶为 1.5 mL 时,合成的纳米片的横向尺寸则超过 1 μm 。两者的厚度都在 10~20 nm,说明吡啶浓度的增加并不会改变 Ni-MOF 纳米片的晶体结构。

模板法:常用的模板有泡沫镍、阳极氧化铝膜 AAO 等。该方法合成 2D MOF 操作简单,且制备得到的 MOF 纳米片稳定,不易聚集。Yu 等^[17]利用阳极氧化铝膜(AAO)孔道原位生长合成了 NH_2 -MIL-53 纳米片。其金属来源于 AAO 膜表面被溶解的 Al, Al^{3+} 与 2-氨基对苯二甲酸(BDC- NH_2)可直接配位,在受限的 AAO 通道和 AAO 膜表面形成片状的 NH_2 -MIL-53 MOF。

通过比较上述各种方法不难发现,自上而下的剥离法得到的 MOF 纳米片,由于物理^[11-14]、化学^[16]剥离所产生的横切力不规则,得到的 MOF 纳米片的面积、形貌和厚度通常也不均匀。而使用自底向上的合成方法,可以合成出厚度可控,横向尺寸较大的 MOF 纳米片。在这里,将每种方法合成出的纳米片性质进行比较,表 1 列出了不同制备方法所得的纳米片所需的条件和形貌特点^[15]。

表 1 不同制备 2D MOF 纳米片条件及形貌特点
Tab.1 Preparation conditions and morphology characteristics of 2D MOF nanosheets

| 方法类型 | 合成策略 | 横向尺寸 | 厚度 | 均匀性 | 产量 | 合成条件 | 独立性 |
|------|---------|------|----|-----|----|--------|-----|
| 自上而下 | 超声剥离 | 中等 | 薄 | 差 | 少 | 温和 | 独立 |
| | 研磨剥离 | 中等 | 薄 | 差 | 少 | 温和 | 独立 |
| | 冻融法 | 宽 | 薄 | 很好 | 少 | 巨大温度变化 | 独立 |
| | 化学剥离法 | 小 | 薄 | 好 | 少 | 有点严峻 | 独立 |
| 自底向上 | 液-液界面 | 超大 | 超薄 | 很好 | 中等 | 温和 | 独立 |
| | 固-气/液界面 | 大 | 超薄 | 很好 | 很少 | 严峻 | 独立 |
| | 液-气界面 | 超大 | 超薄 | 很好 | 中等 | 严峻/温和 | 独立 |
| | 溶剂热法 | 中等 | 中等 | 很好 | 多 | 中等 | 独立 |
| | 模板法 | 中等 | 中等 | 很好 | 多 | 中等 | 独立 |

2 2D MOF 结构与性能

2D MOF 框架是通过金属节点与有机配体的平面配位形成二维层晶格。并且,这些二维层通过 π - π 相互作用沿垂直方向堆叠,从而形成规则和开放的纳米通道。典型的 2D MOF 层拓扑网格有正方形网格、六边形网格、蜂窝状网格、Kagomé 网格、菱形状网格以及像花状一样的网格等。我们可以根据不同的二维拓扑网格的结构特点来选择合适的金属簇和有机配体来组装 2D MOF^[28]。而 2D MOF 的尺寸、厚度使其具有更优异的性能,它的大的比表面积使得反应物或产物扩散距离变短,从而可以使反应物快速到达活性位点,使得 2D MOF 在催化、传感等应用中具有优异的性能。

Dou 等^[29]精心设计了六边形网格的二维层状 $M_3(\text{HIB})_2$ MOF ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$; HIB=六亚甲基苯),这种六边形网格是由三角形的 HIB 和方形平面单核金属位点,这样的六边形结构使得 MOF 的电子结构通过连续共轭实现了优异的电子离域,展示出良好的金属特性。高分辨 X 射线光电子能谱(XPS)中 M(2p)和 N(1s)区域的结果表明, $M_3(\text{HIB})_2$ 中的金属簇离子与方形平面金属离子和苯胺态 N 原子一致;而热重分析(TGA)表明, $M_3(\text{HIB})_2$ 在 100 °C 以上形成非晶体结构,而在 200 °C 以上因重量损失更加明显,所以可能分解;BET 测定 $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ 和 $\text{Cu}_3(\text{HIB})_2$ 的比表面积分别为 152 m^2/g 和 114 m^2/g ,表明它们有较大的比表面积;XRD 也显示了 $M_3(\text{HIB})_2$ 具有非常好的结晶性能,并且高分辨透射电镜(HRTEM)进一步证明了 $M_3(\text{HIB})_2$ 的二维结构,以及电子能带结构计算证实 $M_3(\text{HIB})_2$ 具有金属固体紫外光电子能谱(UPS)特征,所有这些结果表明二维 MOF 拥有金属行为和丰富的孔隙率。

Wang 等^[14]通过调整配位网络模块化组装成结构为正方形网格的 2D Fe-MOF,正方形网格的结构具有高度的稳定性,具有分子识别、多相不对称催化的特性。扫描隧道电镜(STM)结果分析表明在 1 个铁原子对 1 个配体分子的覆盖范围内,沿着 Cu(100)衬底的主要方向形成一个扩展的规则网络,平行吸附的几何结构能够保留。Peng 等^[13]合成了由苯二甲酸阴离子连接的方形锥体配位的菱形状网络结构 CuBDC MOF,这样的结构能使 MOF 完整,并具有高度的结晶性。扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)发现方形纳米片横向尺寸为 0.5~4 μm ,厚度为 5~25 nm;比表面积为 53 m^2/g ,透射电镜(TEM)进一步证实该方法制备的 MOF 纳米片具有高度规则的形貌和完整的内部结构。

Hu 等^[30]使用水热法制备了花状网络结构的 NUS-8 纳米片,该纳米片具有均匀的孔隙率,优异的稳定性和催化活性。与 3D NUS-16 的 XRD 图谱相比,合成的 2D NUS-8 中缺少代表互穿结构的晶面(220)的峰,表明 2D 结构的形成。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)NUS-8 MOF 呈纳米片状,厚度约为 10~20 nm,横向尺寸高达 500~1 000 nm,高宽比为 20~100 nm;用高分辨透射电镜(HR-TEM)能够发现在 NUS-8(Hf)中存在高度有序的晶畴;而 AFM 观察发现纳米片厚度大约为 4 nm。TGA 测试结果表明 2D NUS-8 能够保持高的结构完整性,孔隙率,并且分解温度高达 400 °C。

3 2D MOF 应用

2D MOF,也被称为 MOF 纳米片。由于它的二维结构、超薄的特性、超大的比表面积以及多样孔径的孔隙,使其具有独特的物理化学性质和广泛的应用前景。MOF 纳米片可以通过改变金属簇和有机链接剂来实现它们在催化^[34,36]、气体分离^[8,39]、传感^[40]的应用。

3.1 催化

与 3D MOF 相比,巨大的比表面积和超薄的结构使得 2D MOF 纳米片具有低的扩散阻力、高的传输通量以及大量的活性位点,使得其具有更高的催化性能^[31-32]。MOF 的催化性能在很大程度上取决于金属离子簇以及有机配体的性质,合理地选择金属离子和有机配体的对于改善催化性能具有非常重要的作用。

3.1.1 电催化

2D MOF 纳米薄片不仅继承了 3D MOF 的很多优势,而且由于超薄的结构使得 2D MOF 拥有更多的不饱和金属位点,在电催化^[33]过程具有非常重要的作用。Zou 等^[34]合成了一种特殊结构的 Co-MOF 纳米片,并用它来电催化析氧反应,将 Fe 引入 Co-MOF 中,通过调节中心金属原子与配体水分子之间的作用,可以使电化学催化速率得到加快。通过对其结构的研究,Fe-MOF 是非晶体纳米薄片,说明了 Fe 元素加入了不会改变 Co-MOF 的晶体结构。通过 XPS 分析发现,当加入了 Fe 之后,MOF 中的配位水越来越少,暴露的金属位点越来越多,最后提高催化活性。同时催化剂的稳定性也得到了大大的改善。

3.1.2 光催化

光催化作用主要包括 3 个过程:① 光捕获;② 电荷分离和转移;③ 由电荷引发的氧化还原反应。在这 3 个关键步骤中,光捕获和电荷分离是最重要的阶段。然而 MOF 单独作为光催化剂时,其电荷分离效率是相当低的,因此光催化效果并不是很高,因此将 MOF 与其它光催化剂负载来提高催化效率具有重大的意义,例如 TiO₂, CdS, ZnO, ZrO₂ 等。高效复合光催化剂应该具备以下几个方面的特点:① 载体需要精密的结构,具有足够大的孔隙体积和孔隙之间的通道;② 高效的光催化剂的金属位点具有氧化还原活性,且能有效的将光产电荷分离;③ 具有捕捉太阳光的光响应结构^[35]。在最开始 MOF 是由 Yaghi 团队^[36]定义为新型光催化剂的,由于它的大比表面积和良好的机械柔韧性,并且 MOF 可以通过调节有机配体或金属离子来调节它的光催化性能。另外,MOF 吸附了反应物,增大了反应浓度,可以提高光产电荷分离效率。因此,与 MOF 复合的光催化剂具有优异的光催化性能。Hwang 等^[37]首次在 MOF/络合物或 MOF/ZIF 体系中,以 Zn-MOF 纳米片或块状 Zn-MOF 作为光敏剂,用 ZIF-67 或 [CO₂(OH)L](ClO₄)₃ (L=N[(CH₂)₂NHCH₂(m-C₆H₄)CH₂NH(CH₂)₃N]) 作为 CO 催化剂用于 CO₂ 光还原。研究发现:与块状 Zn-MOF 相比,Zn-MOF 纳米片表现出了更高的光催化活性和 CO 析出选择性。光电化学阻抗和光催化效应表明该催化剂具有更好的 CO₂ 吸附能力和电荷输运能力以及更长的光生电子-空穴对寿命。当 [CO₂(OH)L](ClO₄)₃ 作为 CO 的催化剂时,当块状 Zn-MOF 为光敏剂时,6 h 内 CO 和 H₂ 的转化率为 26.2% 和 12.4%,而以 Zn-MOF 纳米片为光敏剂时 CO 和 H₂ 的转化率分别增加到 68.7% 和 15.6%;当 ZIF-67 作为 CO 的催化剂时,当块状 Zn-MOF 为光敏剂时,6 h 内 CO 和 H₂ 的转化率为 63.6% 和 7.5%,而以 Zn-MOF 纳米片为光敏剂时 CO 和 H₂ 的转化率为 117.8% 和 11.6%。因此,以 Zn-MOF 纳米片为半导体光敏剂的光催化剂具有高效性、选择性和稳定性。

3.2 气体分离

高效分离混合气体对于保护环境和维持可持续发展具有非常重要的意义。例如,天然气公司为了提高热值,防止管道腐蚀,就需要去除大量的酸性气体,如 CO₂, H₂S 等^[38]。MOF 的选择性吸附、大的表面积和均匀的孔径表明它有很大的分离潜力。与沸石和聚合物相比,MOF 可调节的孔隙大小在气体分离方面表现了非常优异的性能。2D MOF 除了保留了 3D MOF 的特性外,还具有超薄厚度和更多的活性位点,因此,在气体分离方面比 3D MOF 更具优势。

Liu 等^[8]使用 Zn₂(bim)₄ 2D MOF 纳米薄片在 H₂/CO₂ 中分离出 CO₂。将 Zn₂(bim)₄ 纳米片滴在多孔陶瓷 (α-Al₂O₃) 衬底上,制备出厚度为几个纳米的膜,由于 Zn₂(bim)₄ 纳米薄片的小孔 (0.21 nm) 和超薄特性,该膜

对 H_2/CO_2 选择性大于 200 以及高达 3 760 个气体渗透单元(GPUs)的氢气渗透。而 MOF 晶体通常与聚合物结合形成混合基质膜(MMMs),可以使 MOF 膜的分离性能更好,但直接使用 MOF 晶体可能会限制 MOF 填料和聚合物基体在最终复合材料中的整合,例如,容易产生相分离。相比之下,使用替代的 2D MOF 纳米片将提供一种很好的解决方案,以改善混合膜中这两种成分之间的集成,从而为基于膜的 CO_2 分离提供新的潜力。Sun 等^[39]报道了一种基于 $UiO-66-NH_2$ 纳米片和聚砜膜(PSF)的混合膜。 $UiO-66-NH_2$ 分散在 PSF 溶液中,之后将溶液滴到基板表面,溶剂蒸发后便形成混合膜。在 35 °C,3 bar 下,不同质量分数的 $UiO-66-NH_2$ 混合膜对 N_2, CH_4, CO_2 气体渗透率和选择性也不同,但所有的混合膜的透气性都比纯聚砜膜的透气性要高,至少 200%,其中质量分数为 30 wt%~40 wt%的 $UiO-66-NH_2$ 混合膜的渗透率明显增加,不过混合膜的选择性与 $UiO-66-NH_2$ 的质量分数关系不大。

3.3 传感

由于 2D MOF 纳米片大的比表面积和结构多样性,因此,在传感器领域具有广阔的应用前景,如光学传感器、电化学传感器和荧光传感器。Wang 等^[40]考虑到 2D MOF 纳米片的结构可调性和灵活性以及它的超薄结构和优异的吸附能力,他们开发了基于 2D MOF 纳米片的电化学传感器,即利用 2D M-TCPP 纳米片($M = Co, Cu$ 和 Zn)来检测 H_2O_2 。2D M-TCPP(Fe)纳米片在水上自发形成薄膜后,通过 Langmuir-Schaefer 法将薄膜转移到玻碳(GC)电极上。研究发现,2D Co-TCPP(Fe)纳米片对 H_2O_2 的还原具有良好的电催化活性,可以实现对 H_2O_2 的定量检测,线性范围为 0.4~50 μM ,检测限为 0.15 μM 。与裸 GC 电极相比,GC/(Co-TCPP(Fe))_n ($n=1\sim6$)电极表现出良好的 H_2O_2 还原峰,说明 2D Co-TCPP(Fe)纳米片对血红素蛋白具有很好的活性;2D MOF 纳米片电化学传感器不仅仅可以用来检测 H_2O_2 ,还可以用来检测粘蛋白、葡萄糖和亚硝酸盐。

4 结论

着重介绍了自上而下和自底向上两大类合成 MOF 纳米片的制备方法。自上而下这一类方法是利用外力作用将层状 MOF 晶体剥离成离散的纳米片,其中超声剥离是最常用的方法。物理剥离法最大的缺点是纳米片产率低,而且合成出来的纳米片容易再一次堆积在一起。而化学剥离法可以克服这些障碍,通过化学反应实现均匀稳定剥落,而且在一定情况下可以对 MOF 纳米片表面改性。与自上而下的方法相比,自底向上的方法更容易制备出所需要的厚度和横向尺寸的 MOF 纳米片,但在目前所采用的这些方法中,都还存在一些不足,因此,探索一种简捷、高产率、稳定的方法来制备 2D MOF 纳米片仍然是一种挑战。另外,随着越来越多新的表征技术不断发展,尤其是能够通过原位观察 MOF 纳米片的反应特点,对 2D MOF 结构的认识不断深入,2D MOF 除了在气体分离、催化、传感等方面应用外,在其它许多具有应用前景的领域将会进一步开拓。MOF 纳米片这种多功能性的二维多孔材料一定能展现出巨大的应用前景和 market 价值。

参考文献:

- [1] YU H, XUE Y, LI Y. Graphdiyne and its assembly architectures: synthesis, functionalization, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1-21.
- [2] TAJIK S, DOURANDISH Z, ZHANG K, et al. Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15406-15429.
- [3] ZHU H, LIU D. The synthetic strategies of metal-organic framework membranes, films and 2D MOFs and their applications in devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(37): 21004-21035.
- [4] PENG Y, YANG W. Metal-organic framework nanosheets: a class of glamorous low-dimensional materials with distinct structural and chemical natures[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(12): 1561-1575.
- [5] WANG T, NIE C, AO Z, et al. Recent progress in g-C₃N₄ quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(2): 485-502.
- [6] CHEN Z, ZHANG S, LIU Y, et al. Synthesis and fabrication of g-C₃N₄-based materials and their application in elimination of pollutants[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 731: 1-17.

- [7] ZHAO M, HUANG Y, PENG Y, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: synthesis and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(16): 6267-6295.
- [8] LIU W, YIN R, XU X, et al. Structural engineering of low-dimensional metal-organic frameworks: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(12): 1-32.
- [9] ZHAO M, LU Q, MA Q, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets[J]. *Small Methods*, 2017, 1(1-2): 1-8.
- [10] NICOLOSI V, ALERIA M, KANATZIQIS M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1420-1440.
- [11] AMO-OCHOA P, WELTE L, GONZALEZ-PRIETO R, et al. Single layers of a multifunctional laminar Cu(I, II) coordination polymer[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(19): 3262-3264.
- [12] LI P Z, MAEDA Y, XU Q. Top-down fabrication of crystalline metal-organic framework nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(29): 8436-8438.
- [13] PENG Y, LI Y, BAN Y, et al. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [14] WANG X, CHI C, ZHANG K, et al. Reversed thermo-switchable molecular sieving membranes composed of two-dimensional metal-organic nanosheets for gas separation[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [15] DUAN J, LI Y, PAN Y, et al. Metal-organic framework nanosheets: an emerging family of multifunctional 2D materials[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2019, 395: 25-45.
- [16] DING Y, CHEN Y P, ZHANG X, et al. Controlled intercalation and chemical exfoliation of layered metal-organic frameworks using a chemically labile intercalating agent[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9136-9139.
- [17] YU Y, WU X J, ZHAO M, et al. Anodized aluminum oxide templated synthesis of metal-organic frameworks used as membrane reactors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(2): 578-581.
- [18] SAKATA Y, FURUKAWA S, KONDO M, et al. Shape-memory nanopores induced in coordination frameworks by crystal down-sizing[J]. *Science*, 2013, 339(6116): 193-196.
- [19] YIFAN, LIN, GEN, et al. 2D free-standing nitrogen-doped Ni-Ni₃S₂@carbon nanoplates derived from metal-organic frameworks for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2019, 15(18): 1-11.
- [20] PUSTOVARENKO A, SACHDEVA S, DIKHTIARENKO A, et al. Nanosheets of nonlayered aluminum metal-organic frameworks through a surfactant-assisted method[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1-8.
- [21] SAKAMOTO R, HOSHIKO K, LIU Q, et al. A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc (II) complex nanosheet[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-9.
- [22] RODENAS T, LUZ I, PRIETO G, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(1): 48-55.
- [23] KAMBE T, SAKAMOTO R, HOSHIKO K, et al. π -conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(7): 2462-2465.
- [24] ZHU X, ZHANG J, FENG X L, et al. Large-area, free-standing, two-dimensional supramolecular polymer single-layer sheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(41): 12226-12231.
- [25] DMITRIEV A, SPILLMANN H, LIN N, et al. Modular assembly of two-dimensional metal-organic coordination networks at a metal surface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(23): 2670-2673.
- [26] SAKAIDA S, OTSUBO K, SAKATA O, et al. Crystalline coordination framework endowed with dynamic gate-opening behaviour by being downsized to a thin film[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(4): 377-383.
- [27] PENG Y, YANG W. 2D metal-organic framework materials for membrane-based separation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(1): 1-30.
- [28] Zheng Y S, Sun F Z, Han X, et al. Recent Progress in 2D metal-organic frameworks for optical applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 10: 1-17.
- [29] DOU J H, SUN L, GE Y, et al. Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks M₃(hexaiminobenzene)₂(M=Ni, Cu) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13608-13611.
- [30] HU Z, MAHDI E M, PENG Y, et al. Kinetically controlled synthesis of two-dimensional Zr/Hf metal-organic framework nanosheets via a modulated hydrothermal approach[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(19): 8954-8963.
- [31] LEE J Y, FARHA O K, ROBERTS J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1450-1460.

- [32] CORMA A, GARCIA H, LLABRES I, XAMENA F X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(8):4606–4655.
- [33] JIN X, GU T H, LEE K G, et al. Unique advantages of 2D inorganic nanosheets in exploring high-performance electrocatalysts: Synthesis, application, and perspective[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 415:1–27.
- [34] ZOU Z, WANG T, ZHAO X, et al. Expediting in-situ electrochemical activation of two-dimensional metal-organic frameworks for enhanced OER intrinsic activity by iron incorporation[J]. *Acs Catalysis*, 2019, 9(8):7356–7364.
- [35] ZHU H, LIU P, ZOU D, et al. The photo-, electro- and photoelectro-catalytic properties and application prospects of porous coordinate polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15):6130–6154.
- [36] YAGHI O M, LI H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(41):10401–10402.
- [37] HWANG C L, CHIEN G L, WU Y T. Resistance training increases 6-minute walk distance in people with chronic heart failure: a systematic review[J]. *Journal of Physiotherapy*, 2010, 56(2):87–96.
- [38] CHAEMCHUEN S, KABIR N A, ZHOU K, et al. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(24):9304–9332.
- [39] SUN C, SUN D T, BEAVERS C M, et al. Enhanced permeation arising from dual transport pathways in hybrid polymer-MOF membranes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3):922–931.
- [40] WANG Y, ZHAO M, PING J, et al. Bioinspired design of ultrathin 2D bimetallic metal-organic-framework nanosheets used as biomimetic enzymes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21):4149–4155.

Synthesis, Structure and Application of Two-Dimensional Metal Organic Framework

Zhang Jiali, Ou Keru, Zhang Caisong, Xiang Haifei, Li Xiuping

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The two-dimensional metal organic framework (2D MOF) with the ultra-thin thickness and the large transverse size and the surface area presents the low resistance and high throughput in the process of material transport in comparison with 3D MOF. The catalytic activity of catalyst with 2D MOF can be significantly improved due to its exposure to more active sites. In recent years, the two-dimensional metal organic framework has received considerable attentions because of its potential applications. In this review, two kinds of synthesis methods of 2D MOF including top-down and bottom-up, are introduced. The 2D MOF is fabricated by the role of external forces to exfoliate the block MOF in top-down method, while 2D MOF nanosheets directly synthesize through metal clusters and ligands in the bottom-up. It is found that the excellent performance of 2D MOF is related to topology network structure, and different structures exhibit different porosity and stability. Then, the application of MOF nanoplates in catalysis, sensing and gas separation are described according to its properties. Finally, the prospect of 2D MOF is given.

Key words: metal organic framework; two-dimensional performance; application