



MOFs 作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料的方法及其应用

姚显芳, 李映伟*

华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640

* 联系人, E-mail: liyw@scut.edu.cn

2015-04-22 收稿, 2015-05-28 接受, 2015-06-25 网络版发表

国家自然科学基金(21322606)资助

摘要 近年来, 多孔材料因具有较高的比表面积、较低的相对密度以及较好的吸附性能等吸引了化学、物理以及材料等领域科研人员的研究兴趣, 已被广泛应用于气体储存、吸附催化和电化学等方面. 金属有机骨架(MOFs)材料作为近年来迅猛发展的新兴多孔材料, 由于具有有序、规整的结构, 较高的比表面积以及结构可调等特性, 使其较传统多孔材料具有更诱人的应用前景. 然而, 由于MOFs具有相对较差的稳定性, 其实际应用和发展受到了很大的限制. 为了进一步推进MOFs材料的应用进程, 可利用MOFs材料受热易分解的缺点, 将其高温煅烧碳化制备稳定的纳米多孔碳材料. 本文综述了MOFs作为牺牲模板煅烧制备纳米多孔碳材料的方法及其应用, 并且展望了其在能源、环境以及催化方面的应用前景.

关键词

多孔材料
金属有机骨架
煅烧
纳米碳材料

过去几十年里, 多孔材料发展成为化学、物理以及材料科学等学科领域的研究热点之一. 这些材料已被广泛应用于气体储存、吸附催化和电化学等方面^[1~5]. 然而, 由于传统多孔材料自身的不足和缺点, 所以越来越难满足当前工业迅速发展的需要. 例如, 应用最广泛的多孔材料——碳材料, 虽然具有较高的比表面积和吸附能力, 但不具备有序的结构; 沸石分子筛作为研究最多的无机多孔材料, 拥有有序的孔道结构, 但其一般是由Al, Si和氧族元素组成, 致使孔道尺寸和种类多样性受限. 因此, 研发更具有应用价值的多孔材料成为重要且迫切的研究课题.

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是一种越来越受到研究者的关注, 发展迅猛的新型多孔材料. 这种有机-无机杂化多孔材料, 是由含氧、氮的多齿有机配体与金属原子或金属原子簇以配位共价键相连接, 自组装形成的具有周期性网络

结构的类沸石材料^[6,7]. 图1所示为MOFs材料的组成和结构示意图, 其结构可看成是由中心金属通过有机配体连接组装而成. 与传统的多孔材料相比, MOFs具有较明显的优势, 例如: 种类多、功能性强、高的比表面积和孔隙率以及结构可调等特点. 目前, MOFs已被广泛应用于气体吸附、分离^[8~11], 多相催化反应^[12]和光电磁性^[13,14], 药物缓释^[15~17]和传感器^[18~21]等方面. 然而, 由于MOFs是通过配位键与无机金属中心杂化形成的立体网络结构晶体, 虽然与沸石的孔结构相近, 但骨架具有柔韧性. 因此与其他多孔材料相比, MOFs材料的稳定性普遍较差^[6,7], 故该材料的实际应用一直受到限制. 为了进一步推进MOFs材料的应用进程, 研究者主要从2个方面进行改进: (1) 以MOFs为牺牲模板制备稳定性更高的纳米材料^[22~31]; (2) 对MOFs进行官能团修饰从而有效地提高材料的化学稳定性^[32~35]. 本文将重点介绍以

引用格式: 姚显芳, 李映伟. MOFs 作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料的方法及其应用. 科学通报, 2015, 60: 1906–1914

Yao X F, Li Y W. MOFs as sacrificial templates for preparation of nanoporous carbon materials and their applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1906–1914, doi: 10.1360/N972015-00438



图1 (网络版彩色)MOFs的组成和结构^[7]

Figure 1 (Color online) Components and structures of MOFs^[7]

MOFs作为牺牲模板煅烧制备纳米多孔碳材料(MOFs基纳米多孔碳材料)的合成方法以及其在能源、环境和催化等相关领域的应用。

1 纳米多孔碳材料制备方法概述

近年来, 科学界对纳米多孔材料表现出来的独特性能有了越来越深入的研究和认识, 这也吸引和激励着科研工作者努力研究, 试图制备出能够精确控制微观结构和宏观性能的纳米材料^[36,37]。到目前为止, 在所有的多孔材料中, 纳米多孔碳材料由于其良好的耐热性和化学稳定性得到了重要、普遍的应用。目前, 纳米多孔碳材料已被广泛应用于气体吸附和储存、催化和药物传递等领域^[38-40]。

最初, 纳米多孔碳材料的制备方法分为物理法和化学法, 制备途径一般是将活化的有机前体进行高温碳化。该方法制备的多孔碳虽然比表面积较高, 但其结构多为无序、不规整的, 限制了其在分子识别上的应用。因此, 为了提升多孔碳材料的性能, 拓展其应用范围, 纳米多孔碳的制备方法迫切需要改进和完善。

研究人员通过对碳源进行碳化或化学气相沉积的方法制备有序多孔结构和粒径分布集中的纳米多孔碳材料, 其中包括有序的硬模板法^[41-43]和软模板法^[44,45]。软模板法制备得到的纳米多孔碳具有可调变的微观结构和形态, 但它们必须精确的设计、选择合适的碳源以及碳化过程完成前热分解的有机模板。硬模板法能制备出类似硬模板(沸石、胶体、晶体等)的有序孔结构的纳米多孔碳, 但通常其制备过程较为复杂, 不适合工业化生产应用。

最近, MOFs作为一类新型多孔材料受到特别的关注。MOFs是以过渡金属簇为节点, 有机配体为连接体通过自组装形成的具有周期性网络结构的一种类沸石材料。在MOFs应用的早期研究中, 大部分研究者是利用MOFs作为多孔材料来负载金属纳米颗粒, 进而将这种负载型的纳米多孔材料应用到催化

等领域^[46]。但是随着研究的不断深入和发展, 其在一些领域的应用出现了“瓶颈”。由于MOFs骨架本身具有相对较差的稳定性(包括热稳定性、化学稳定性等), 所以其工业应用受到了极大的限制, 使材料的实际应用面临了极大的挑战。为了实现MOFs材料的实际应用, 研究者越来越多地关注MOFs材料的稳定性, 并把高稳定MOFs的设计合成作为研究的重点; 而另一方面, 一些研究人员开始考虑如何利用MOFs稳定性差、容易分解的缺点, 将MOFs进行高温碳化制备功能多样的纳米多孔碳材料。研究发现, 通过热解MOF-5^[22]、Al基多孔配位聚合物(Al-based porous coordination polymer, Al-PCP)^[23]和ZIF-8^[24]等合成的纳米多孔碳材料在气体吸附、电化学、传感器和催化方面都表现出良好的性能。

2 MOFs基纳米多孔碳材料制备方法

近年来, 由MOFs衍生的纳米多孔碳材料吸引了许多研究者的兴趣。目前MOFs作为牺牲模板煅烧制备多孔碳材料的方法主要可分为2种(图2)。

第1种方法是MOFs和有机物共同作为碳源, 在一定的氛围下(空气或者氮气、氩气等)进行煅烧。很明显这种方法制备的纳米多孔碳材料中, 碳元素除了来自MOFs本身的有机配体外, 还来源于添加的另一种有机物。通常掺入有机物的具体操作是利用气相、液相或固相法将MOFs和有机物混合, 使有机物进入MOFs孔道内, 随后使有机物在MOFs内聚合, 最后将这种混合物进行煅烧得到纳米多孔碳材料。

Xu课题组^[25]选取糠醇(FA)为外加碳源, 采用气相沉积法使FA蒸汽进入MOF-5孔道内(图3), 有机物在MOF的孔道中聚合之后, 在惰性气氛下煅烧碳化制备多孔碳材料。研究表明, 高温(1000℃)碳化制备的

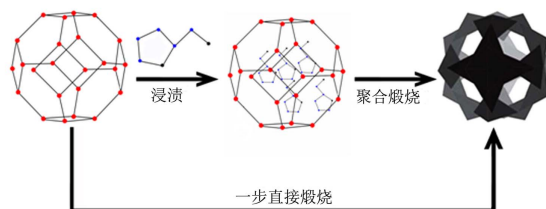


图2 (网络版彩色)MOFs 两步煅烧法和一步直接煅烧法制备纳米多孔材料示意图^[32]

Figure 2 (Color online) Schematic representation of construction of nanoporous materials from MOFs with two-step method (upper) and direct carbonization of MOFs (lower)^[32]

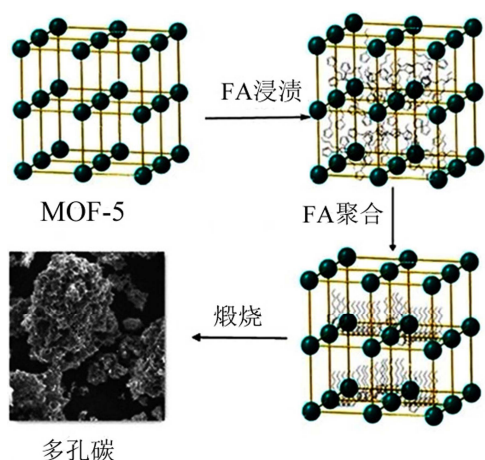


图3 MOF-5与FA碳化制备多孔碳^[25]

Figure 3 Preparation of porous carbon materials from carbonization of MOF-5 and FA^[25]

纳米多孔碳材料比表面积高达 $2872\text{ m}^2/\text{g}$ ，但是在相对较低的温度(800°C)下碳化得到的产物比表面积为 $417\text{ m}^2/\text{g}$ 。此外，在MOF-5的坍塌温度(530°C)下碳化获得的材料比表面积只有 $217\text{ m}^2/\text{g}$ 。由此可见，碳化温度的选择直接影响甚至决定了多孔碳材料的比表面积。在上述研究基础上，Xu课题组^[26]进一步改善了实验方案，通过液相浸渍法使FA渗入MOF-5材料中，制得表面性质改良的纳米多孔碳材料，在较低温度下碳化得到的材料表面积为 $1141\sim 3040\text{ m}^2/\text{g}$ 。采用类似的研究思路，2011年，Xu课题组^[27]用一种典型的类沸石咪唑类金属有机骨架材料ZIF-8，以FA为碳源经过 1000°C 高温碳化后制备出比表面积高达 $3405\text{ m}^2/\text{g}$ 且总孔体积为 $2.58\text{ cm}^3/\text{g}$ 的纳米多孔碳材料，研究发现该材料具有较好的储氢性能。除了上述研究中提到的FA作为碳源以外，丙三醇、乙二胺、四氯化碳、酚醛树脂等都可以作为良好的碳源用于制备多功能化的碳材料^[28,29]。

上述方法的优点是有机碳源的加入对MOFs的金属中心能起到更好的分散隔离作用，得到金属更加均匀分散的纳米多孔碳材料；而且，加入功能化的有机碳源后形成的多孔材料功能更多样化。但是这种方法需要额外掺入有机碳源并且要进行混合、聚合、碳化等步骤，操作繁杂、成本相对较高。

第2种方法是MOFs作为唯一碳源直接煅烧制备，即直接将MOFs材料在一定的气氛下(空气、氮气或氩气)高温煅烧制备纳米多孔碳材料。该方法与第1种额外添加有机物的方法相比，具有简单、快捷等优点。2012年，Yamauchi课题组^[30]将Al-PCP在 800°C 下直接

碳化，制得的纳米多孔碳具有非常高的比表面积($5000\text{ m}^2/\text{g}$)。同时，Lim等人^[31]系统研究了一系列具有代表性的含锌MOFs的直接碳化。有意思的是，本来无孔的MOFs也能碳化成纳米多孔碳。他们还提出，在MOFs中Zn/C原子比与制备的纳米多孔碳比表面积间存在着线性关系。这个发现意味着能够通过选择具有合适的Zn/C比的MOFs来控制最终生成的纳米多孔碳的比表面积。这一研究结果为MOFs材料的煅烧制备提供了更加广阔的研究思路和依据。

3 MOFs功能化修饰后制备纳米多孔碳材料

随着研究的不断深入，研究者发现采用上述2类方法热处理制备纳米多孔碳材料时也存在一定的缺点和局限性。由于MOFs自身较差的热稳定性，即使在较低温度进行热处理，MOFs也有一定程度的坍塌。因此，为了得到保持MOFs形貌的碳材料，可通过使用表面涂料来加强MOFs骨架的稳定性。研究者利用某些MOFs的中心金属配位不饱和的特点，试图通过额外引入配体来稳定MOFs的骨架结构。比如，将Cr-MIL-101晶体表面和孔道内部配位不饱和的Cr位都接上氨基硅烷，这种MOFs的功能化使其自身在碳化过程中能保持形貌，从而制得与母体MIL-101具有相似形貌和结构的有序微孔碳^[33]。

研究者在上述研究基础上进一步改进MOFs基纳米多孔碳材料的合成方法。例如，MOFs用碱性物质如KOH活化后，在相对较低的温度下就能得到孔隙率显著增大(提升240%)的纳米多孔碳^[34]，这种活化过程可以提升材料的孔隙率。特别值得注意的是，MOFs基纳米多孔碳材料的研制过程中，杂原子如硼、氮以及硫掺入到碳骨架会极大地影响其物理性能。文献[35,47]提到氮原子的掺杂能很好地增大材料的电荷密度，从而改变材料的电子传递性能和热稳定性，因此，掺杂材料特别是氮掺杂的纳米多孔碳材料，被广泛应用于碱催化反应、吸附、储氢和电化学等领域。基于上述研究中提到的氮掺杂材料的特殊性能，如果用含氮配体构成的MOFs作为模板直接煅烧就可以制备富氮的纳米多孔碳材料，那么这种材料很可能具有更为广泛的应用，尤其在碱催化方面具有显著的优势。沸石咪唑类金属有机骨架材料(ZIFs)是典型的含氮配体构成的MOFs，这类材料大多是由配位能力较强的富氮少氧配体构成，如1,3,5-

三嗪、4,4'-联吡啶、咪唑及其衍生物等(图4),这类富氮少氧MOFs材料在惰性气氛中热解时能最大程度地保留N和C原子,得到富氮的多孔碳材料。

4 MOFs为牺牲模板煅烧生成的衍生材料

MOFs作为牺牲模板通过煅烧制备的衍生材料主要有以下3类。

(i) 纳米多孔碳材料. MOFs多孔材料本身具有纳米腔和小分子的开放通路,所以一些MOFs为模板经过煅烧之后形成了具有特定性能的纳米多孔碳材料. 2008年, Xu课题组^[25]以MOF-5为模板、FA为外加碳源,通过气相沉积和相关的物理、化学方法得到一种FA聚合的PFA/MOF-5混合物,该混合物在氩气氛围下,1000℃高温碳化之后得到一种多孔碳材料,研究表明这种碳材料具有很好的氢吸收以及电化学性质。

(ii) 金属或金属氧化物与碳形成的纳米多孔复合材料. 在惰性气体氛围下,MOFs煅烧后有机框架通常分解生成CO₂, NO_x等气体,在氧不足的情况下还会生成碳,因此形成金属或金属氧化物与碳的纳米多孔复合材料. 同时,研究人员发现MOFs在氮气气氛下煅烧时,当金属离子的还原电势大于-0.27 V时会生成金属纳米颗粒,而当金属离子的还原电势小于-0.27 V时则生成金属氧化物纳米颗粒(图5)^[49]. 在惰性气氛下MOFs煅烧会形成金属或金属氧化物与碳的纳米复合材料. 例如,在Ar气氛下煅烧Fe-MOFs生成Fe₃O₄与碳的复合材料,该材料能够作为汽油、燃料等污染物的降解和回收的循环吸附剂^[50].

(iii) 金属/金属氧化物纳米颗粒. 在氧气或者空气氛围下煅烧MOFs材料可以生成金属/金属氧化物纳米颗粒. 这类材料的电子结构、键能、表面能以及化学活性等性能与其表面形态密切相关,因此合成尺寸统一以及结构可调的金属/金属氧化物纳米材料非常重要. 研究表明,以MOFs为牺牲模板煅烧制

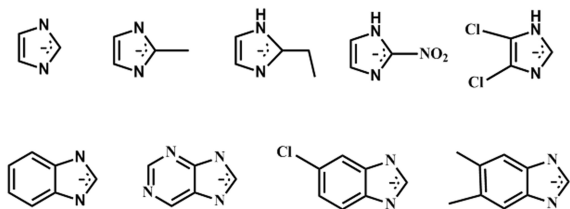


图4 ZIFs系列中常用的有机配体^[48]

Figure 4 Commonly used organic ligands for ZIFs^[48]

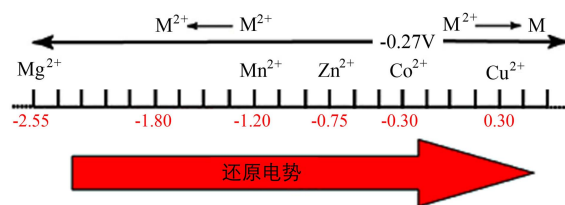


图5 (网络版彩色)MOFs中金属离子还原电势对金属/金属氧化物纳米材料形成的影响示意图^[49]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration for the effect of the reduction potentials of metal atoms present in MOFs on the formation of metal/metal oxide nanoparticles^[49]

备的方法可以得到这种理想的材料,并且该方法有效地避免了金属团聚以及繁杂的化学过程中杂质引入所导致材料不纯. 例如,按一定的Fe/Co摩尔比(1:1或1:2),将分散在乙醇中的Co(NO₂)₂·6H₂O溶液滴加到已制备的MIL-100-Fe中;然后将混合溶液在80℃加热、蒸发4 h之后,在不同温度(400, 500, 600, 700℃)下煅烧所得固体4 h,Co(NO₂)₂·6H₂O作为第2个前驱体通过浸渍法进入MOFs孔道,得到的CoFe₂O₄复合纳米粒子可以保持MOFs模板的原貌. 研究表明其在催化苯酚降解的过程中具有很好的催化性能^[51]. MOFs直接热分解法是制备高性能金属/金属氧化物纳米材料的一种有效方法. MOFs模板的种类、煅烧温度和时间以及煅烧气氛等因素都直接影响制备的衍生材料的类型和应用。

5 MOFs基纳米多孔碳材料的相关应用

MOFs煅烧分解后制备的纳米多孔碳材料因其独特的性能而被广泛应用于吸附材料、电化学材料、超级电容器、氧还原反应以及多相液相催化等领域。

(i) 吸附材料. 众所周知,活性炭作为多孔碳材料的一种目前被广泛用作各种吸附剂. 由于MOF衍生碳材料具有高的比表面以及微孔结构,具有很好的吸附性能^[25,27,52,53]. 研究表明,MOF-5直接碳化制得的超微孔碳材料在77 K和1 atm(1 atm=101325 Pa)条件下,储氢量可高达3.25%(质量百分比,下同). 一些MOFs基材料在高压下也表现了很好的储氢性能,例如,ZIF-8作为牺牲模板制备的纳米多孔碳在77 K和20 bar(1 bar=10⁵ Pa)的条件下可以吸收6.2%的氢气;与其母体ZIF-8相比,显示出优异的氢气储存能力^[39]. 同时,前面提到Al-PCP^[30]直接碳化得到的碳材料比表面积显著增大,并且因为石墨中存在sp²杂化的C,所以理论上这些含有不饱和和杂化的碳材料对苯和甲苯等芳

香族化合物应该具有高响应和高吸附作用. 研究结果表明与市场上的活性炭相比, 这类材料的吸附能力增加了4倍. 因此利用其高吸收和响应的特性, 这些材料可用于芳香族化合物传感材料方面.

(ii) 电化学材料. 在电能储存方面, 锂离子电池是一个快速发展的技术领域, 可作为便携式电子器件的理想电源. 一些材料已经广泛地应用于锂离子电池中, 比如石墨和金属氧化物. 但是由于大孔结构的存在, 导致金属氧化物在循环过程中的容量急剧衰减. 近年来, 研究者一直试图克服这些缺点. MOFs作为近些年新兴的材料, 其特殊的性质吸引了研究者极大的兴趣. 但是, 大多数MOFs材料的导电性较差, 限制了其在电化学领域的应用. 因此, 研究者采用了一些方法, 如同晶置换^[54]、直接引入MOFs作为抗衡离子^[55]、在MOFs上负载导电材料^[56], 都可以提高MOFs材料的导电性能. 这些方法中, 最实用并有效的方法是使用MOFs材料作为牺牲模板煅烧制备得到过渡金属氧化物纳米颗粒, 将其用作电化学材料特别是锂离子电池材料, 获得很好的导电性能^[57-62]. 2010年, Yan等人^[61]通过煅烧Co-MOF制备了Co₃O₄纳米颗粒, 并将该纳米材料应用到锂离子电池中, 获得了超过50次的循环可逆电量.

(iii) 超级电容器. 超级电容器是具有良好应用前景的储能装置, 近些年的应用愈加广泛. 当前, 碳材料^[63,64]、导电聚合物^[65,66]以及过渡金属氧化物^[67]都可以作为电化学电容器的基础电极材料. 纳米多孔碳材料在充电时, 表面离子的可逆吸附可以储存电能. MOFs基纳米多孔碳材料具有高比表面积和理想的微孔结构, 被认为是双层电容器(EDLCs)电极材料的有效替代品^[25-29,39]. 随着设备的小型化趋势, 特别是当今社会便携式电子设备的盛行, 电极材料的质量电容、界面电容以及体积电容显得尤为重要和关键. 令人感兴趣的是, ZIF-8在900℃直接碳化得到的纳米多孔碳Z-900, 其界面电容和体积电容都相对较高^[32]. 研究发现将Co-MOF煅烧之后可以制备Co₃O₄纳米颗粒^[68], 这种材料自身具有特殊的表面结构和形态, 可以被用作超级电容器电极材料. 该材料在KOH中的存储性能实验结果表明, 其在电流密度为1 A/g时具有较高的电容; 同时由于其具有高的比表面以及物质可自由进出孔道的结构特性, Co₃O₄纳米材料循环使用3400次之后其电容量仍能保持甚至稍有提高. 尽管MOFs材料在形貌和结构可控方面存在优

势, 但是寻找可作为电极材料的前体MOFs材料仍然比较困难. 为了取得这一应用的突破, 还需要设计与优化MOFs材料的离子和电子导电性能.

(iv) 氧还原反应. 氧还原反应(ORR)是燃料电池中最重要的反应. 通常情况下, 燃料电池阴极的氧还原反应仅为阳极氢氧化反应速率的1/6甚至更低^[69], 这极大地限制了燃料电池的整体性能. 目前的阴极催化剂材料通常选择铂系贵金属, 除了成本昂贵以外, 该材料的耐甲醇能力以及稳定性都存在很大的局限性, 因此非贵金属催化剂的研发对实现低成本、高性能的燃料电池非常关键. Liu课题组^[70,71]通过高温煅烧由钴离子和含氮配体构成的ZIFs制备了多孔材料并用于ORR反应. ZIFs经过高温处理生成了Co-N₄位点相连的多孔骨架产物, 实验结果表明Co-N₄位点是ORR反应的活性中心. Dodelet课题组^[72]已经开发了一系列包含Fe-N₄活性位点的ORR反应材料. 近些年出现的比较新的ORR反应催化剂是通过热解乙酸亚铁、邻菲罗啉与ZIF-8的机械混合物制得的, 该催化剂在纯氧条件下相对于其他非贵金属催化剂有着优良的催化活性.

(v) 液相多相催化. 目前, MOFs作为牺牲模板煅烧制备的纳米多孔碳材料在催化液相反应方面的应用研究相对较少. 2015年, Li课题组^[73]选择具有较高N和C百分含量的MOF ZIF-67作为模板直接煅烧, 制备了氮掺杂的石墨包裹的金属纳米多孔复合材料(M@C-N), 并将制得的材料应用到催化醇氧化酯化这类多相液相反应中, 结果表明其具有非常理想的催化氧化酯化性能. 图6为上述材料制备过程示意图. MOFs热分解制备包裹金属或金属氧化物纳米颗粒的纳米多孔碳是最近几年发现的多孔杂化功能材料制备的新方法. MOFs结构中的金属离子由有机配体联接且高度分散隔离, 同时这些有机配体在热分解过程中的高度碳化可阻隔金属的团聚, 从而有望制得高分散的、粒径小而且均匀的金属/金属氧化物纳米粒子, 这些纳米粒子可以作为活性催化中心. 此外, MOFs热分解制备金属/金属氧化物还具有一个优点, 即配体或者填充的有机物热解生成的多孔碳, 会部分包裹住金属颗粒, 从而提高催化剂的稳定性. 这一研究方法和结果为MOFs作为液相反应中非均相催化剂提供了新的制备方案. 后续研究^[74,75]也相继证实廉价金属Co系列的MOFs材料煅烧可制备高比表面且分布均匀的金属纳米颗粒复合碳材料, 并探讨

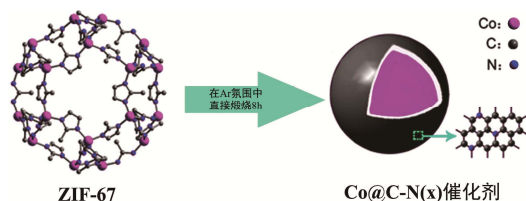


图6 ZIF-67一步直接焙烧制备氮掺杂的石墨包裹金属Co纳米催化剂^[73]

Figure 6 Schematic illustration of formation of a nitrogen doped graphite embedded Co catalyst from direct pyrolysis of ZIF-67^[73]

了其在催化氧化或还原非均相液相反应中的重要应用。MOFs焙烧制备的纳米多孔碳材料因其独特的性能和优势，在液相多相催化方面将有着巨大的应用发展空间。

6 结论和展望

综上所述，目前MOFs作为牺牲模板制备纳米多

孔碳材料主要有2种方法。第1种是有机碳源与MOFs共同作为牺牲模板焙烧制备，第2种是直接将MOFs焙烧制备。此外，在MOFs焙烧制备方法不断发展的过程中，也可以将其功能化改性、修饰之后再进一步焙烧。这些MOFs材料经过焙烧之后，除了可以合成具有高比表面积的新型多孔碳材料、金属或金属氧化物与碳形成的复合材料以外，还可以焙烧制备金属/金属氧化物的纳米颗粒。以上修饰、焙烧之后形成的材料因其自身的优越特性而被广泛应用于吸附、电化学、传感器和多相催化等方面。纳米多孔碳材料因其独特的结构和性能，近些年来迅速成为研究的热点课题，设计研究微观结构和宏观性能更加完善的纳米多孔碳材料对研究者来说是一个更严峻的挑战。放眼当前的研究成果和趋势，我们相信MOFs作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料在能源、环境以及催化等相关方面将具有更加诱人的应用前景。

参考文献

- Corbet J P, Mignani G. Selected patented cross-coupling reaction technologies. *Chem Rev*, 2006, 106: 2651–2710
- Wu C Y, Tang Z, Fan W W, et al. *In vivo* positron emission tomography (PET) imaging of mesenchymal-epithelial transition (MET) receptor. *J Med Chem*, 2010, 53: 139–146
- Pettit G R, Thornhill A, Melody N, et al. Antineoplastic agents. 578. Synthesis of stilstatins 1 and 2 and their water-soluble prodrugs. *J Nat Prod*, 2009, 72: 380–388
- Kwak G, Kim S Y, Fujiki M, et al. Versatile and facile preparation of chiral polyacetylene-based gel film and organic anorganic composites. *Chem Mater*, 2004, 16: 1864–1868
- Martin R, Buchwald S L. Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands. *Accounts Chem Res*, 2008, 41: 1461–1473
- Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev*, 2012, 112: 673–674
- Sherry B D, Furstner A. The promise and challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Accounts Chem Res*, 2008, 41: 1500–1511
- O’Keeffe M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: A personal view. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1215–1217
- Tranchemontagne D J, Mendoza-Cortes J L, O’Keeffe M, et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1257–1283
- Perry J J, Perman J A, Zaworotko M J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1400–1417
- Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 2010, 329: 424–428
- Farha O K, Wilmer C E, Eryazici I, et al. Designing higher surface area metal-organic frameworks: Are triple bonds better than phenyls? *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9860–9863
- Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15016–15021
- Chang C L, Qi X Y, Zhang J W, et al. Facile synthesis of magnetic homochiral metal-organic frameworks for “enantioselective fishing”. *Chem Commun*, 2015, 51: 3566–3569
- Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chem Rev*, 2012, 112: 1232–1268
- Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat Mater*, 2010, 9: 172–178

- 17 Yang C X, Yan X P. Application of metal-organic frameworks in sample pretreatment. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41: 1297–1301
- 18 Yanai N, Kitayama K, Hijikata Y, et al. Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer. *Nat Mater*, 2011, 10: 787–793
- 19 Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem Rev*, 2012, 112: 1105–1125
- 20 Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules. *Adv Mater*, 2007, 19: 1693–1696
- 21 Achmann S, Hagen G, Kita J, et al. Metal-organic frameworks for sensing applications in the gas phase. *Sensors*, 2009, 9: 1574–1589
- 22 Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- 23 Comotti A, Bracco S, Sozzani P, et al. Nanochannels of two distinct cross-sections in a porous Al-based coordination polymer. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13664–13672
- 24 Banerjee R, Furukawa H, Britt D, et al. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3875–3877
- 25 Liu B, Shioyama H, Akita T, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5390–5391
- 26 Liu B, Shioyama H, Jiang H L, et al. Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor. *Carbon*, 2010, 48: 456–463
- 27 Jiang H L, Liu B, Lan Y Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: Toward a very high surface area and hydrogen uptake. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11854–11857
- 28 Yuan D S, Chen J X, Tan S X, et al. Worm-like mesoporous carbon synthesized from metal-organic coordination polymers for supercapacitors. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1191–1194
- 29 Hu J A, Wang H L, Gao Q M, et al. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors. *Carbon*, 2010, 48: 3599–3606
- 30 Hu M, Reboul J, Furukawa S, et al. Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2864–2867
- 31 Lim S, Suh K, Kim Y, et al. Porous carbon materials with a controllable surface area synthesized from metal-organic frameworks. *Chem Commun*, 2012, 48: 7447–7449
- 32 Chaikittisilp W, Ariga K, Yamauchi Y. A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14–19
- 33 Meng Y, Wang G H, Bernt S, et al. Crystal-like microporous hybrid solid nanocast from Cr-MIL-101. *Chem Commun*, 2011, 47: 10479–10481
- 34 Almasoudi A, Mokaya R. Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework. *J Mater Chem*, 2012, 22: 146–152
- 35 Burch H J, Brown E, Contera S A, et al. Effect of acid treatment on the structure and electrical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1908–1912
- 36 Ramanathan M, Kilbey S M, Ji Q M, et al. Materials self-assembly and fabrication in confined spaces. *J Mater Chem*, 2012, 22: 10389–10405
- 37 Ariga K, Mori T, Hill J P. Mechanical control of nanomaterials and nanosystems. *Adv Mater*, 2012, 24: 158–176
- 38 Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, 417: 813–821
- 39 Chaikittisilp W, Hu M, Wang H J, et al. Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes. *Chem Commun*, 2012, 48: 7259–7261
- 40 Yamauchi Y, Suzuki N, Radhakrishnan L, et al. Breakthrough and future: Nanoscale controls of compositions, morphologies, and meso-channel orientations toward advanced mesoporous materials. *Chem Rec*, 2009, 9: 321–339
- 41 Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 7743–7746
- 42 Kyotani T, Nagai T, Inoue S, et al. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. *Chem Mater*, 1997, 9: 609–615
- 43 Yang H F, Zhao D Y. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1217–1231
- 44 Feng D, Lv Y Y, Wu Z X, et al. Free-standing mesoporous carbon thin films with highly ordered pore architectures for nanodevices. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15148–15156

- 45 Wu Z X, Webley P A, Zhao D Y. Post-enrichment of nitrogen in soft-templated ordered mesoporous carbon materials for highly efficient phenol removal and CO₂ capture. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11379–11389
- 46 Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5262–5284
- 47 Luo Y S, Luo J S, Zhou W W, et al. Controlled synthesis of hierarchical graphene-wrapped TiO₂@Co₃O₄ coaxial nanobelt arrays for high-performance lithium storage. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 273–281
- 48 Morris W, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12626–12627
- 49 Das R, Pachfule P, Banerjee R, et al. Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides. *Nanoscale*, 2012, 4: 591–599
- 50 Banerjee A, Gokhale R, Bhatnagar S, et al. MOF derived porous carbon-Fe₃O₄ nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent. *J Mater Chem*, 2012, 22: 19694–19699
- 51 Qin F X, Jia S Y, Liu Y, et al. Metal-organic framework as a template for synthesis of magnetic CoFe₂O₄ nanocomposites for phenol degradation. *Mater Lett*, 2013, 101: 93–95
- 52 Almasoudi A, Mokaya R. Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework. *J Mater Chem*, 2012, 22: 146–152
- 53 Yang S J, Kim T, Im J H, et al. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity. *Chem Mater*, 2012, 24: 464–470
- 54 Kim S, Dawson K W, Gelfand B S, et al. Enhancing proton conduction in a metal-organic framework by isomorphous ligand replacement. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 963–966
- 55 Sadakiyo M, Yamada T, Kitagawa H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9906–9907
- 56 Lu W B, Qin X Y, Asiri A M, et al. Facile synthesis of novel Ni(II)-based metal-organic coordination polymer nanoparticle/reduced graphene oxide nanocomposites and their application for highly sensitive and selective nonenzymatic glucose sensing. *Analyst*, 2013, 138: 429–433
- 57 Wu R B, Qian X K, Yu F, et al. MOF-templated formation of porous CuO hollow octahedra for lithium-ion battery anode materials. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11126–11129
- 58 Hu L, Huang Y M, Zhang F P, et al. CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life. *Nanoscale*, 2013, 5: 4186–4190
- 59 Yang S J, Nam S, Kim T, et al. Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7394–7397
- 60 Zhang L, Wu H B, Madhavi S, et al. Formation of Fe₂O₃ microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17388–17391
- 61 Yan N, Hu L, Li Y, et al. Co₃O₄ nanocages for high-performance anode material in lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7227–7235
- 62 Liu B, Zhang X B, Shioyama H, et al. Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co₃O₄ nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 857–861
- 63 Li Q, Jiang R R, Dou Y Q, et al. Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor. *Carbon*, 2011, 49: 1248–1257
- 64 Lee S I, Mitani S, Park C W, et al. Electric double-layer capacitance of microporous carbon nano spheres prepared through precipitation of aromatic resin pitch. *J Power Sources*, 2005, 139: 379–383
- 65 Lian K, Tian Q F. Solid asymmetric electrochemical capacitors using proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 517–519
- 66 Gao H, Lian K. High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes. *J Power Sources*, 2011, 196: 8855–8857
- 67 Deng W T, Ji X B, Chen Q Y, et al. Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: An update of recent developments. *RSC Adv*, 2011, 1: 1171–1178
- 68 Meng F L, Fang Z G, Li Z X, et al. Porous Co₃O₄ materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7235–7241
- 69 Liang Y Y, Wang H L, Zhou J G, et al. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3517–3523

- 70 Goenaga G, Ma S Q, Yuan S W, et al. New approaches to non-PGM electrocatalysts using porous framework materials. *ECS Trans*, 2010, 33: 579–586
- 71 Ma S Q, Goenaga G A, Call A V, et al. Cobalt imidazolate framework as precursor for oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Chem Eur J*, 2011, 17: 2063–2067
- 72 Lefevre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, 324: 71–74
- 73 Zhong W, Liu H, Bai C, et al. Base-free oxidation of alcohols to esters at room temperature and atmospheric conditions using nanoscale Co-based catalysts. *ACS Catal*, 2015, 5: 1850–1856
- 74 Bai C, Yao X, Li Y. Easy access to amides through aldehydic C–H bond functionalization catalyzed by heterogeneous Co-based catalysts. *ACS Catal*, 2015, 5: 884–891
- 75 Long J L, Zhou Y, Li Y W. Transfer hydrogenation of unsaturated bonds in the absence of base additives catalyzed by a cobalt-based heterogeneous catalyst. *Chem Commun*, 2015, 51: 2331–2334

MOFs as sacrificial templates for preparation of nanoporous carbon materials and their applications

YAO XianFang & LI YingWei

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

In recent years, nanoporous materials have attracted much attention owing to their high specific surface areas and narrow pore-size distribution. These materials have been widely used in gas storage, gas separation, catalysis and electrochemistry. Nanoporous carbon materials (NPCs), a sub-family of nanoporous materials, have been one type of the most popular functional materials. Enormous efforts have been made in the preparation of NPCs with various pore structures. Although many new NPCs have been prepared, most of them have mesoporous/macroporous/disordered structures, which limit their performance as functional materials. Therefore, the development of convenient synthetic methods to NPCs with narrower pore size at a microporous level is still a significant challenge. More recently, a novel, efficient synthetic method, thermal decomposition of metal-organic frameworks (MOFs), has been developed to obtain well-defined ordered NPCs with narrow pore sizes. MOFs have emerged as a new class of porous materials that are assembled with metal ions and organic ligands. Owing to their ordered structures, high surface areas, and large pore volumes, MOFs have been widely utilized in a variety of fields such as heterogeneous catalysis, electrochemistry, gas adsorption, and sensors. Considering the low coordination bond energy between the ligands and metal ions of MOFs, the stability of MOFs is normally lower than the traditional porous materials. MOFs have been considered as alternative precursors for the preparation of new metal oxides or carbon nanomaterials by pyrolysis. This article briefly reviews the recent progress in the preparation of these novel MOF-derived nanoporous carbons. We describe two methods to synthesize MOF-derived nanoporous carbons. One is one-step direct pyrolysis of MOFs for synthesis of nanoporous carbons. The other is introduced carbon sources into the micropores of MOFs before calcination. Furfuryl alcohol (FA), glycerol, carbon tetrachloride and ethylenediamine, and phenolic resin have been successfully employed as the carbon sources. In this review, MOFs-derived materials are classified to three species based on calcination atmosphere and metal ions, i.e., nanoporous carbons, metal/metal oxide nanoparticles embedded in a carbon matrix, and metal/metal oxide nanoparticles. At the same time, we also elaborate the applications of the porous carbon materials that are derived from MOFs as the sacrifice templates systematically. Some promising applications in, such as energy and environment-related areas, and the outlook of such types of materials are also discussed.

porous materials, metal-organic frameworks, calcination, carbon nanomaterials

doi: 10.1360/N972015-00438