

热解法制备 MOF 衍生多孔碳材料研究进展

周奇¹, 吴宇恩^{2,3*}

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444;

2. 中国科技大学化学系, 合肥 230026;

3. 中国科技大学能源材料化学协同创新中心(iChEM), 合肥 230026

* 联系人, E-mail: yuenwu@ustc.edu.cn

2018-01-15 收稿, 2018-02-24 修回, 2018-03-02 接受, 2018-04-26 网络版发表

国家重点研发项目(2017YFA0208300)和国家自然科学基金(21522107, 21671180, 21521091, 21390393, U1463202, 91645203, 21603170)资助

摘要 纳米多孔碳材料因其丰富的空隙、大比表面积及易于设计等特点在工业上展现出巨大的应用潜力, 而通过调控其组成结构以获得更优的性能并实现制备成本的控制一直是研究的重点. 金属有机框架(MOFs)作为一种新型的晶态多孔材料, 具有组成可调、结构多样、孔径可控等特点, 在催化、能量储存和转化、气体储存、环境修复等诸多方面受到了广泛的关注. 特别地, 基于MOFs的结构与组成, MOFs被用作制备各种形式的纳米多孔碳材料以及新的多功能碳基复合材料的通用前体, 与单个组件组装的复合材料相比, 它往往表现出更优越的功能特性. 本文综述了近年来采用MOFs热解的方法制备多孔碳材料的设计原理和策略, 为获得高性能多孔碳及其复合材料提供借鉴并给出了未来的发展前景和挑战.

关键词 多孔碳, MOFs 衍生材料, 金属负载, 复合材料, 形貌设计

多孔碳材料由于具备大比表面积、均一的孔道结构、刚性的框架、优良的化学性质及良好的热稳定性等优点, 被认为是制备功能材料的理想载体, 因此在吸附、催化及电化学等领域具有广泛的应用. 其中多孔碳的孔道结构、表面特性、前驱体来源与制备方法都对材料成本和应用性能具有重要影响, 而如何方便地实现多孔碳材料的组成结构调控、降低制备成本一直是研究的重点. 对此研究者已付出诸多努力, 开发了不同前驱体来源及结构形貌的多孔碳材料, 例如采用廉价的生物质材料碳化获得介孔碳^[1-3], 显著降低了成本, 但是此类多孔碳孔道有序度较低, 孔径分布不均匀, 限制了应用范围. 为了优化多孔碳的形貌, 模板法被广泛采用. Feng等人^[4]以壳聚糖溶液为原料、三嵌段两亲共聚物F127为软模板, 采用一步法合成以介孔为主, 比表面积最高达457 cm²/g的多孔碳

材料; 以具有有序孔道的介孔分子筛(SBA-1, SBA-15, MCM-41等)^[5,6]以及纳米颗粒组装阵列^[7-9]等为硬模板通过表面覆盖有机质经碳化制备孔道高度规则有序的多孔碳, 后者因其技术成熟、产品重现性高受到了更多的青睐. 然而这种方法程序相对复杂, 涉及过程有: (1) 原始模板的形成; (2) 将碳的前体填入孔道; (3) 将前体碳化转化为固态碳; 以及(4) 移除原始模板; 而且由于成本高昂, 这些都不利于大规模生产微孔/介孔碳. 此外, 由于多孔碳材料表面缺乏活性位点, 在一些重要的应用领域还需要对其表面进行活化(如金属粒子的负载), 进一步加大了工艺难度和繁琐性.

相比而言, 最早于20世纪90年代末提出的金属有机框架(MOFs)结构为此类材料的合成提供了一个重要的突破. MOFs是由无机金属中心(金属离子或金

引用格式: 周奇, 吴宇恩. 热解法制备 MOF 衍生多孔碳材料研究进展. 科学通报, 2018, 63: 2246–2263

Zhou Q, Wu Y E. Research progress on preparation of MOF-derived porous carbon materials through pyrolysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2246–2263, doi: 10.1360/N972018-00064

属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料,其孔径通过增加刚性有机桥接分子的长度可以很容易地由几个埃米调整到几纳米(高达9.8 nm),并具备难以置信的巨大比表面积(1000~10000 cm²/g),远远超过了沸石、介孔碳等传统多孔材料。正因为MOFs材料组成、结构和孔径的灵活可控的独特特点带来了其形貌设计的多样性和可操作性,因此MOFs材料在用作制备各种形貌纳米多孔材料的理想前体方面具有极大的吸引力。通过在惰性气氛下热解的方法,MOFs可方便地转换为基于碳的纳米多孔材料^[10~14],在控制热解温度和后处理基础上,MOFs前驱体的孔结构特性可以很大程度被转移到多孔碳材料上,从而提供了定制的表面性能和微观结构。同时,MOFs衍生的多孔碳材料组分可简单地通过替换结构中的金属离子或桥接配体实现,如碳框架中掺杂不同的杂元素及不同类型金属的负载。含氮配体是一类重要的MOFs有机桥接分子,直接碳化此类型MOFs即可获得含有高氮含量的碳骨架^[15,16],另外,通过采用二次碳源,可以实现其他杂原子如磷(P)和硫(S)的掺杂,即将MOFs浸泡在包含这些元素的有机溶液中,如草甘膦和三芳膦酸(磷),二甲基砷(硫);作为连接位点的金属离子同样能实现多种形式,如MIL系列的MIL(Fe), MIL(Cr), MIL(V), MIL(Ti)^[17~19]以及ZIF系列的ZIF-8, ZIF-67^[20]等,碳化后即可一步获得均匀负载金属组分的多孔碳复合材料。特别地,MOFs经热解碳化直接获得的金属、氮共掺杂的多孔碳材料,金属-氮-碳(M-N-C)活性位点均匀分布于其框架中,在电化学催化中往往表现出优异的性能。

近年来,MOF-衍生的纳米结构多孔碳材料越来越受欢迎,为了开发和拓展其应用领域,各种针对其制备过程、微观形貌、结构组成的改进不断地被探索。本文回顾总结了MOFs衍生多孔碳基材料形态组成的控制方法以及一些前沿应用,给出了目前基于MOFs的纳米结构研究进展的前瞻性解决方案,为MOFs衍生材料在未来设计与应用发展提供参考。

1 MOFs衍生的纳米多孔碳(NPCs)形貌设计

1.1 MOFs直接转化NPCs

MOFs由于其高度可设计的结构、高的表面积和可调的高孔隙度、以及高有机组分含量的属性,允许

创建具有高度可调整的结构和属性的NPCs,以适应各种应用过程。由此MOFs已经成为制备NPCs的诱人前体/模板。早前的方法主要通过高温下直接碳化MOFs来获得衍生型的NPCs^[21],继承了前体的框架结构。如通过在氮气气氛下先600℃再900℃碳化MOF-5即可得到比表面积和空隙分别高达1812 m²/g和2.87 cm³/g的三维框架多孔碳,其中微孔和介孔共存^[22]。Su等人^[23]以1,4,5,8-萘四甲酸酐为配体,采用两种铁盐(FeSO₄与FeCl₂)与之配位得到均匀和高度分散的六角形配位聚合物纳米盘,前者(CP-FeSO₄)的平均直径和厚度分别为~450与~170 nm,均大于后者(CP-FeCl₂)的~250与~160 nm,经高温碳化和2 mol/L HCl酸性后获得了介孔的多孔碳材料,并且很好地保持了前体的六方纳米盘三维框架(图S1)。这种途径简单快捷,前驱体适用范围广。在此基础上,为了拓展MOFs衍生纳米多孔碳的应用性,研究者从维度出发合成了零维到二维形貌的NPCs。Xu课题组^[24]报道了平均尺寸为2.2 nm的MOFs衍生零维碳纳米点的合成途径(图1(a), (b)),通过在一个较低的温度(500℃)碳化ZIF-8颗粒10 h,再经5%(体积百分比)HCl溶出碳纳米点中的ZnO,得到的碳纳米点再经膜透析完成纯化。一维的多壁碳纳米管(SWCNT)通过以镍基MOF(Ni₃(BTC)₂·12H₂O)作为前驱体获得,在一端封口的管式炉中以10℃/min升温速率500℃焙烧,在MOF热解过程中,被还原的金属Ni纳米粒子随着时间的延长逐步催化SWCNT的生成(图1(d)~(f))^[25]。而二维的多孔碳纳米薄片在采用ZIF-7为前驱体,葡萄糖为二次碳源的情况下,通入Ar气950℃碳化得到,其比表面积与孔容分别达到了783 m²/g和0.56 cm³/g,其中葡萄糖的加入对形成二维碳层起主要作用(图1(c))^[26]。

此外,在采用同一MOF前驱体的基础上,经过后处理步骤能够实现NPCs从一维向二维的转变(图2)^[27]。首先采用乙酸锌和2,5-二羟基对苯二甲酸在水杨酸调节下合成了长宽分别为200~500 nm与30~60 nm的纳米棒状MOF-74作为前驱体,在Ar气下1000℃碳化获得了一维的多孔碳纳米棒。在超声波下用氢氧化钾(KOH)进一步处理这些碳纳米棒,随后在800℃热活化导致石墨烯的形成。这可能是由于K⁺先插层进入石墨烯层间,而且根据氢氧化钾与碳反应(6KOH+2C↔2K+3H₂+2K₂CO₃),碳纳米棒被活化,随后在热解过程中K⁺插层的碳纳米棒被拆开形成了2~6层的石墨烯纳米带。

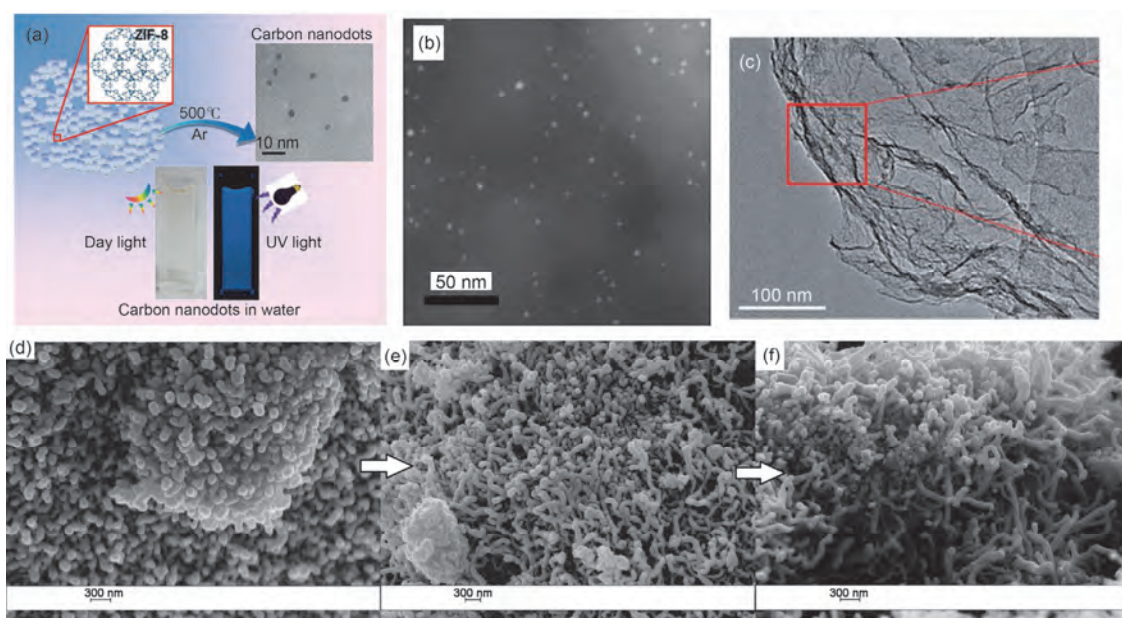


图 1 (网络版彩色)MOFs衍生零维到二维形貌的NPCs. (a) 产生于ZIF-8碳纳米点(CNDs)的示意图及其在可见与紫外光下的水溶液; (b) 碳纳米点的高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图; (c) ZIF衍生碳纳米层高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图; (d)~(f) 不同时间下热解Ni-MOF得到的多壁碳纳米管SEM图. (d) 5, (e) 10, (f) 15 h

Figure 1 (Color online) MOFs derived NPCs with morphology from zero-dimension to two-dimension. (a) The formation schematic diagram of CNDs generated by the ZIF-8 and its aqueous solution at the visible and ultraviolet light; (b) the HAADF-STEM of carbon nanodots; (c) HRTEM of ZIF derived carbon nanosheet; (d)~(f) SEM of multiwalled carbon nanotube obtained under different time by Ni-MOF pyrolysis. (d) 5, (e) 10, (f) 15 h

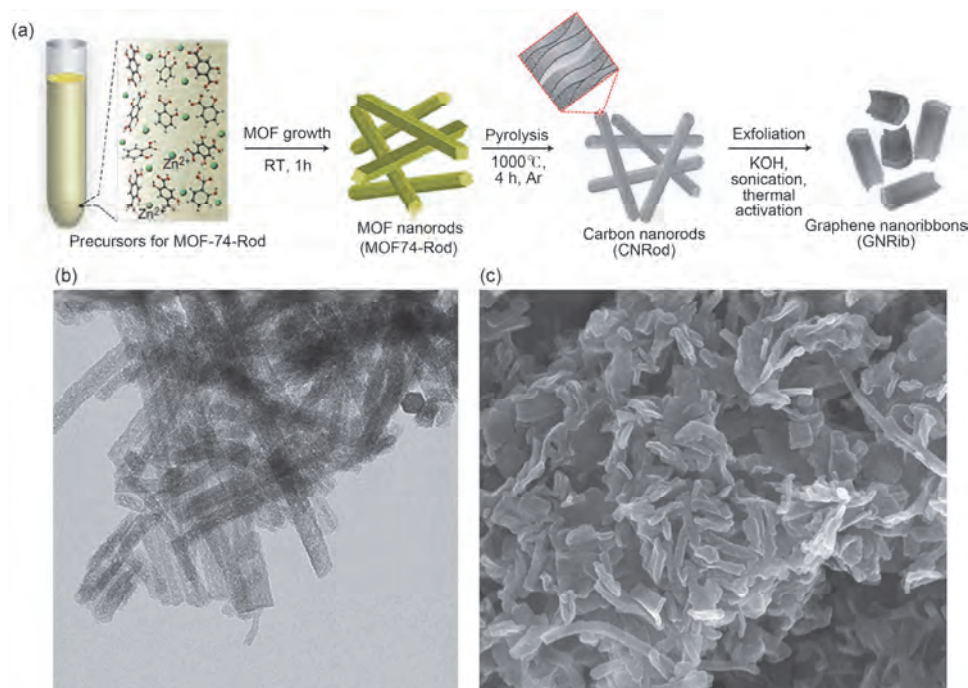


图 2 (网络版彩色)同种MOF前驱体转化为一维碳纳米棒和二维石墨烯带. (a) MOF-74 纳米棒、碳纳米棒、石墨烯纳米带合成示意图; (b) 基于Ar气氛在 1000 °C 直接碳化MOF-74 获得的一维碳纳米棒; (c) 通过超声化学处理和化学活化碳纳米棒得到的二维石墨烯带

Figure 2 (Color online) One-dimensional carbon nanorods and two-dimensional graphene nanobelt converted from the same MOF precursor. (a) Synthesis schematics of MOF-74 nanorods, carbon nanorods and graphene nanobelt; (b) the one-dimensional carbon nanorod obtained by the direct carbonation of MOF-74 under Ar atmosphere at 1000 °C; (c) two-dimensional graphene nanobelt obtained by ultrasonic chemical treatment and chemical activation for carbon nanorods

为了提升材料性能,多级复杂超结构的NPCs也是重点开发的方向. 由于类似的单元格参数,通过外延生长的方法在ZIF-8表面包覆了一层ZIF-67,以此作为前驱体直接碳化得到了一种氮化碳(NC)为核心、高度石墨碳(GC)为壳的核壳结构多孔碳. 其壳层的厚度受 $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 的比例(x)影响,当 $x=0.05$ 时,获得比 $x=0.35$ 更薄的壳层,且前者的比表面积达到 $1276 \text{ m}^2/\text{g}$,远高于后者的 $813 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[28](图3). 近几年来,中空结构MOFs(hollow MOFs, H-MOFs)材料的制备及应用引起了广泛关注. 已经有许多用于合成MOF胶囊/纳米泡的方法被报道(图4(a)~(f)),较为常见的是基于软/硬模板的自组装,该方法合成的H-MOFs多是聚晶形式,颗粒较大,稳定性较差^[29,30]. Zhang等人^[31]首次报道了一种控制腐蚀合成单晶中空MOFs的方法,在控制浓度与浸渍时间的条件下,用单宁酸对ZIF-8进行刻蚀,干燥后得到了中空的ZIF-8,再经高温热解处理,获得的衍生碳很好地保持了前体的中空结构. Lou课题组^[32]在 H_2/Ar 的气氛下直接热解

ZIF-67得到中空结构的N掺杂碳纳米管壳层,利用 H_2 的还原作用先快速形成Co颗粒催化诱导碳纳米管的生长,后续酸洗去掉不稳定的Co颗粒. 由于热解过程中碳的消耗与碳纳米管的形成是同时的,导致了内层中空结构,该材料表现出比商用Pt/C更高的起始电位、半波电位和强化的稳定性.

Liu等人^[33]报道了一种碳基双壳层中空纳米结构双效氧-氧活化反应电催化剂,基于金属有机骨架化合物核壳结构中壳、核层在物理/化学稳定性上的差异与合理匹配,提出高温条件下通过稳定金属有机骨架化合物晶体表面,从而诱发晶体结构反向收缩并演化为中空纳米结构的新机制. 以ZIF-8@ZIF-67核壳结构纳米颗粒为前驱体,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 N_2 下 800°C 退火处理,并经 0.5 mol/L H_2SO_4 酸洗获得外壳层为钴氮共掺杂介孔碳,内壳层为氮掺杂微孔碳的钴氮共掺杂碳基双壳层中空纳米笼,并且由于Co纳米颗粒的催化作用,使碳颗粒表面形成了大量短的纳米管(图S2). 其中,钴氮掺杂碳外壳层作为

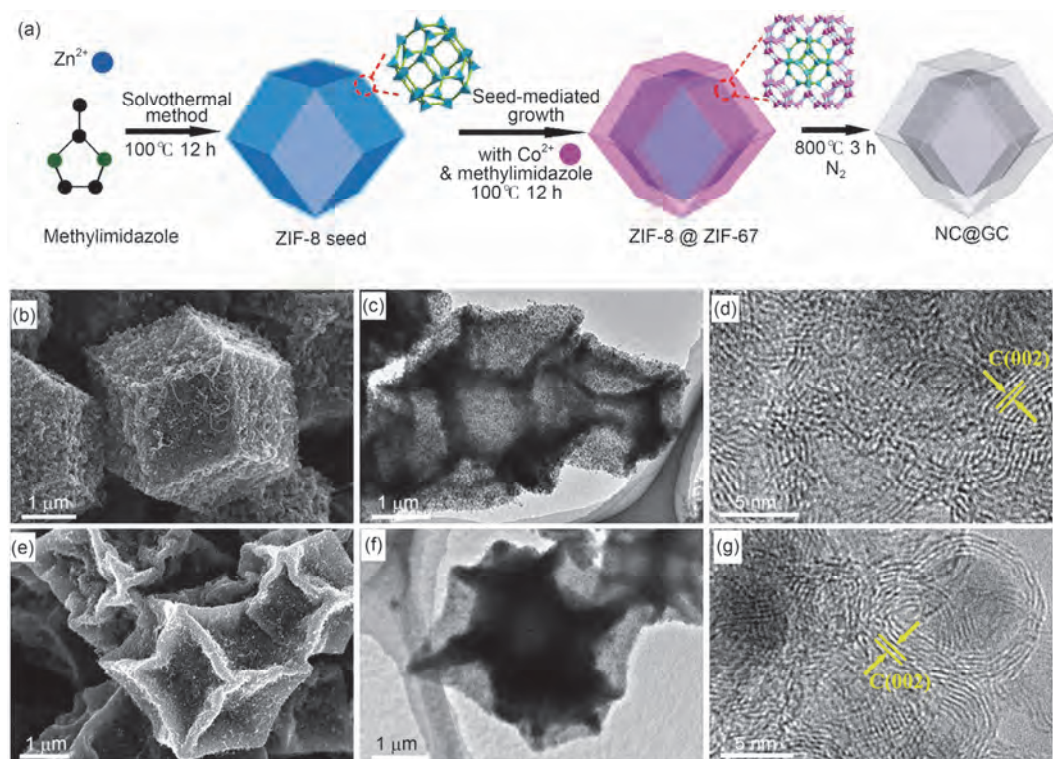


图3 (网络版彩色)双层MOFs衍生核壳结构多孔碳. (a) ZIF-8@ZIF-67 核壳结构晶体制备示意图. NC@GC ($\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=0.05$)的SEM(b), TEM(c)和HRTEM(d)图. NC@GC ($\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=0.35$)的SEM(e), TEM(f)和HRTEM(g)图

Figure 3 (Color online) Double layer MOFs derived porous carbon with core-shell structure. (a) The preparation schematic diagram of the ZIF-8@ZIF-67 crystal with core-shell structure. SEM (b), TEM (c) and HRTEM (d) of NC@GC ($\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=0.05$). SEM (e), TEM (f) and HRTEM (g) of NC@GC ($\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=0.35$)

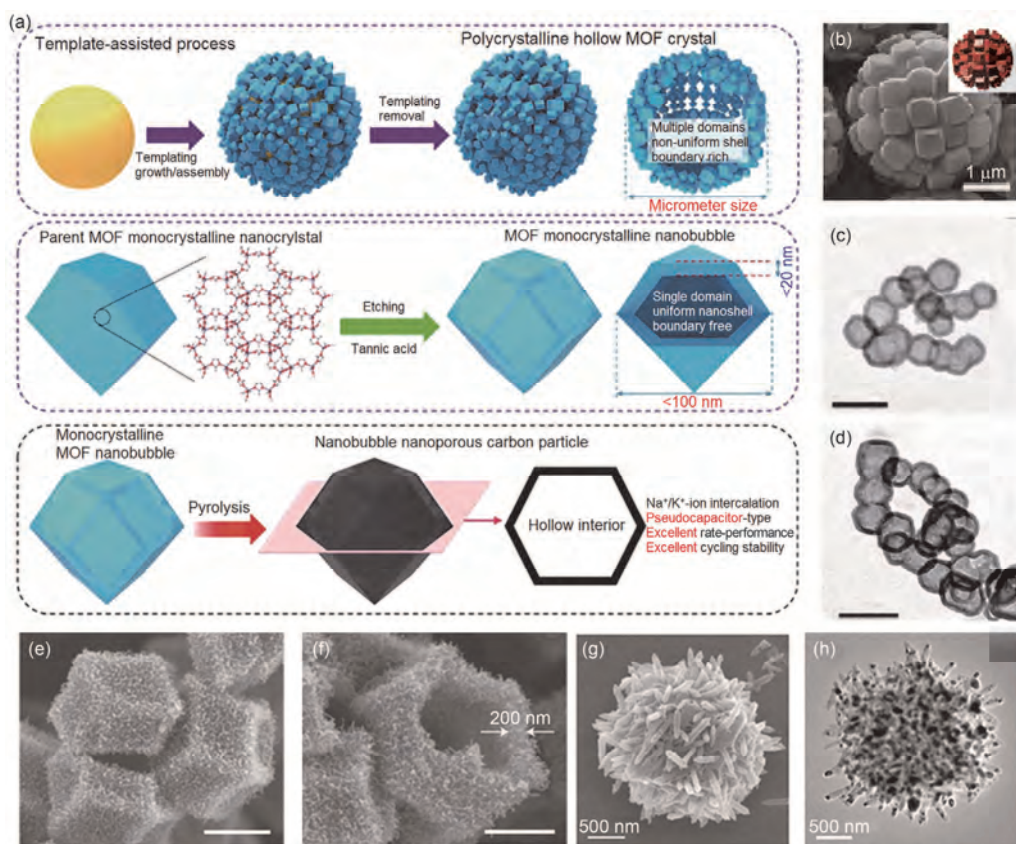


图4 (网络版彩色)MOF衍生中空碳和多级组装体碳。(a) 通过传统的模板方法合成空心MOF晶体、控制蚀刻法制备单晶的MOF纳米气泡及MOF纳米气泡热解碳示意图。(b) MOFs中空组装球SEM图。MOF纳米气泡(c)及MOF衍生纳米碳气泡(d)TEM图, 比例尺为100 nm。(e),(f) ZIF-67衍生NCNTFs的FESEM图, 比例尺为1 μm。 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{N-CNTs}$ 组装体的SEM(g)和TEM(h)图

Figure 4 (Color online) MOF derived hollow carbon and multi-stage assembly carbon. (a) The synthesis schematic diagram of hollow MOF crystal via the traditional template methods, monocrystalline MOF nanobubble by the controlled etching and MOF nanobubble derived carbon by pyrolysis. (b) SEM of hollow MOFs assembly ball. TEM of MOF nanobubble (c) and MOF nanobubble derived carbon (d), scale bar=100 nm. (e), (f) FESEM of the ZIF-67 derived NCNTFs, scale bar=1 μm. SEM (g) and TEM (h) of the $\text{Fe}_3\text{C}@\text{N-CNTs}$ assembly

双效催化氧还原-氧析出反应的活性中心, 结构致密的氮掺杂碳内壳层确保了中空结构在电化学反应过程中的结构稳定性。此类电化学催化剂在酸性及碱性溶液中表现出优于商用铂碳催化剂的氧还原反应活性及更佳稳定性, 同时对氧析出反应也具有很好的催化活性。

通过不同形态MOFs的组合也能获得一些特殊结构的衍生多孔碳。Guan等人^[34]在ZIF-8合成过程中加入棒状的MIL-88B, 得到了一种封装MIL-88B纳米棒的ZIF-8双MOFs结构, 经碳化后得到海胆状的 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{N-CNTs}$ 组装体(图4(g), (h)), 表现出比Pt/C电极更优的半波电位。

1.2 基体原位生长MOFs衍生复合多孔碳

为了减少颗粒团聚, 增加比表面积, 达到顺畅的

传质或连续的位点利于电子传导, 研究者通过原位生长将MOFs颗粒覆盖到不同基体材料上形成复合碳材料。如图5(a), 在经典的二维碳基材料石墨烯上, 通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)功能化石墨烯, 克服了初始石墨烯上氧化基团位点不足的问题, 使氧化石墨烯(GO)表面均匀修饰了氨基基团, 再以吸附 Zn^{2+} 后加入配体的方式实现了ZIF-8原位生长, 均匀分散在石墨烯薄片上, 经高温碳化得到了比表面为 $911 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氮掺杂片状多孔碳, 几乎是直接碳化ZIF-8得到多孔碳的2倍^[15]。在类似的碳纳米管上也能实现MOFs的均匀覆盖, 通过强酸氧化使其表面带有羧基, 作为ZIF-8的成核位点, 经碳化后形成了一种串状的多孔碳, 其中含有微孔和中孔(图5(d)~(f))^[35]。除了在碳基上生长, MOFs颗粒也可以在金属基体上原位生成(图5(g)), Li等人^[36]报道了CoAl-LDH, 将其浸入含有

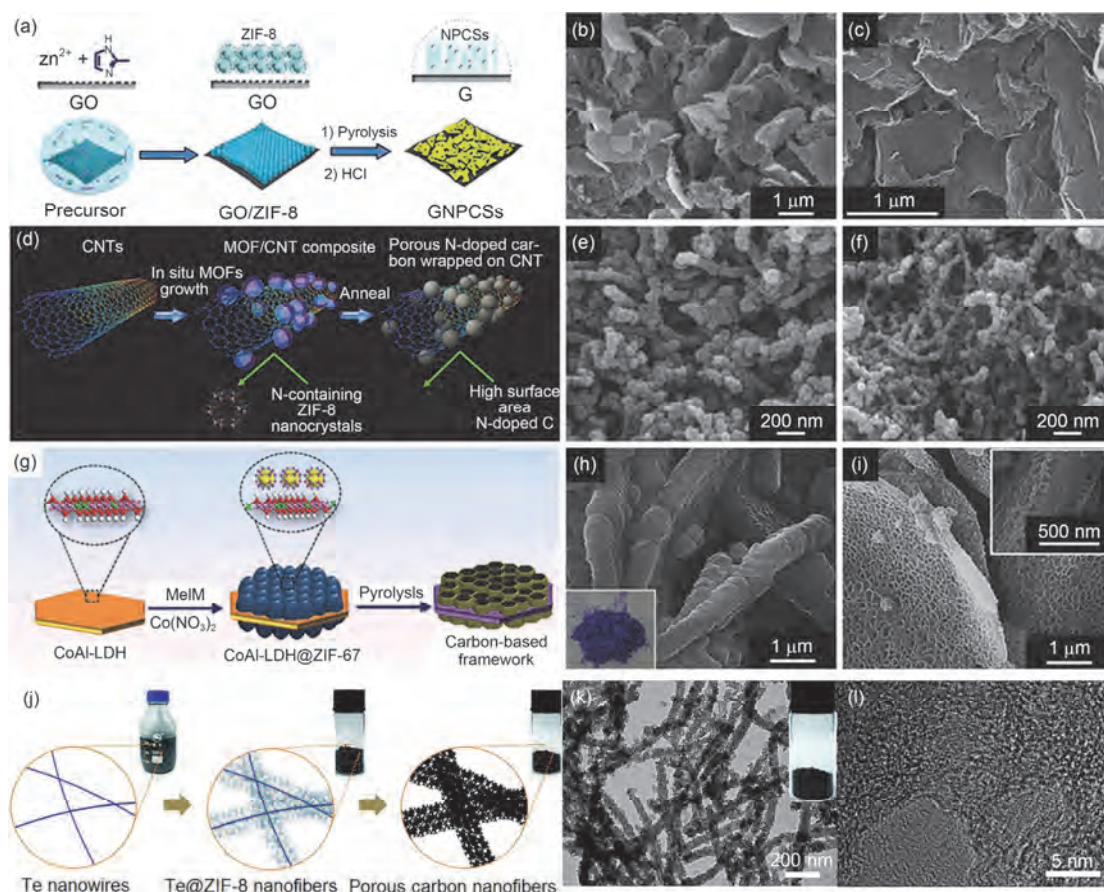


图5 (网络版彩色)基底原位生长MOFs转化NPCs。(a) 石墨烯基氮掺杂多孔碳片(GNPCs)的制备示意图。GO/ZIF-8(b)与GNPCs(c)的SEM图。(d) MOF/CNT复合材料衍生氮掺杂多孔碳制备路线图。CNT/ZIF-8(e)和CNT/ZIF-8衍生多孔碳(f)的SEM图。(g) 由CoAl-LDH合成多孔蜂窝状碳结构示意图。CoAl-LDH@ZIF-67(h)与LDH@ZIF-67800℃热解多孔碳(i)的SEM图。(j) Te纳米线基体制备多孔碳纳米线的路线图。Z8-Te-1000的TEM(k)和HRTEM(l)图

Figure 5 (Color online) *In situ* growth MOFs derived NPCs. (a) The synthesis schematic diagram of graphene-based nitrogen doped porous carbon sheet. SEM of GO/ZIF-8 (b) and GNPCs (c). (d) The synthesis schematic diagram of MOF/CNT composite derived nitrogen doped porous carbon. SEM of CNT/ZIF-8 (e) and CNT/ZIF-8 derived porous carbon (f). (g) Structure diagram of cellular porous carbon synthesized from CoAl-LDH. SEM of CoAl-LDH@ZIF-67 (h) and LDH@ZIF-67 derived porous carbon by pyrolysis at 800°C (i). (j) The preparation route diagram of porous carbon nanowires on Te nanowire substrate. TEM (k) and HRTEM (l) of Z8-Te-1000

硝酸钴和2-甲基咪唑的混合溶液中,得到了覆盖有ZIF-67的混合材料CoAl-LDH@ZIF-67,在800℃碳化后得到了表面显示蜂巢状的多孔碳,具有220 m²/g的大比表面和分级的微/介孔结构。以超薄碲纳米线(Te NWs)作为ZIF-8纳米晶定向增长和装配的模板,从而得到ZIF-8纳米纤维,经高温热解可制备出高孔隙度的碳纳米纤维(图5(j)~(l))^[37]。以二维铜箔作为MOFs生长的基体, Ma等人^[38]将原位生长在铜箔上的Co-MOFs纳米线阵列煅烧得到Co₃O₄C-NA多孔碳纳米线阵列,所得材料具有251 m²/g的高表面积和52.1%的大碳含量,在不需要额外使用载体和黏结剂的情况下可以直接用作氧还原反应(ORR)的工作电极。

然而,粉末态的多孔碳材料在应用中仍然存在许多局限,将其进行体型化设计是面对工业应用的有效途径。Xia等人^[39]用硝酸铝与均苯三甲酸(BTC)的混合物在超临界CO₂下干燥合成了整块的MOFs气凝胶,然后在800℃的惰性气氛下直接碳化气凝胶前体并酸洗,成功地获得了具有大表面积(1820 m²/g)和高孔隙(3.22 cm³/g)的三维多孔碳块体(图6(a)~(d))。另外,如图6(e)~(i)所示,采用静电纺丝的方法,先将配体溶液与聚丙烯腈(PAN)前驱体混合,纺丝成布,浸入Zn²⁺, Co²⁺金属离子溶液中,在其表面均匀生长一层MOFs,通过碳化得到了体型化的负载金属的碳布,并用于电催化ORR^[40]。Gu等人^[41]报道了一种直

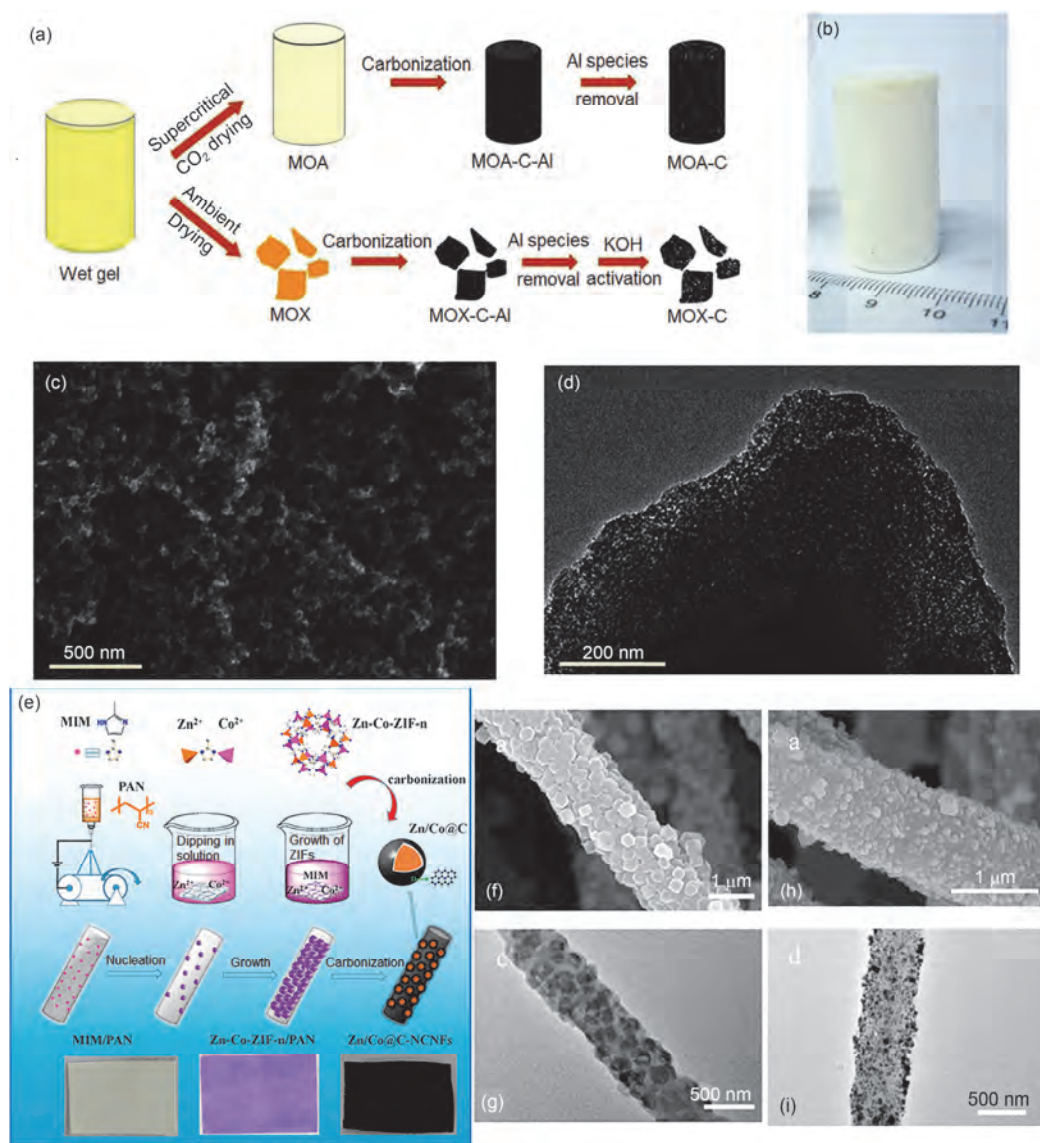


图6 (网络版彩色) 体相MOFs材料衍生NPCs. (a) 块状气凝胶转化多孔碳典型的合成过程; (b) MOA数码照片; MOA-C的SEM(c)和TEM(d)图. (e) 原位的电纺丝和Zn-Co-ZIF-*n*生长过程及实际纳米纤维布的数码照片; Zn-Co-ZIF-0.50/PAN纳米纤维SEM(f)和TEM(g)图; Zn/Co@C-NCNFs(0.50)纳米纤维的SEM(h)和TEM(i)图

Figure 6 (Color online) Shaped MOFs derived NPCs. (a) A typical synthesis process of porous carbon transformed from aerogel bulk. (b) Digital photograph of MOA; SEM (c) and TEM (d) of MOA-C. (e) *In situ* electric spinning and the growth process schematic diagram of Zn-Co-ZIF-*n* and digital photograph for actual nanofiber cloth; SEM (f) and TEM (g) of Zn-Co-ZIF-0.50/PAN nanofiber; SEM (h) and TEM (i) of Zn-Co-ZIF-0.50/PAN nanofiber

接通过煅烧制备多孔碳薄膜的方法, 在Si衬底上通过液相外延法制备不同厚度的MOF薄膜(SURMOF)(HKUST-1薄膜), 然后碳化SURMOF来制备均匀的Cu掺杂多孔碳(Cu@C)薄膜(图S3). 煅烧之前, 通过液相外延法制备的钛氧簇负载型HKUST-1薄膜可碳化形成均匀的TiO₂/Cu@C薄膜. 不同的光降解实验表明, 这些载有TiO₂颗粒的负载碳薄膜具有高效的

催化性能. 因此, 由SURMOF模板合成金属掺杂多孔碳薄膜的简便方法提供了一种适用于各种催化应用的新型功能性碳涂层.

2 MOFs衍生的NPCs组成调控

除了形貌和石墨化程度外, 材料的结构组成及杂原子掺杂度往往也是影响性能的重要因素. 因此,

通过这些途径对材料进行调控也是优化性能的有效手段。

2.1 杂原子掺杂

碳结构中掺杂氮(N)、硫(S)、硼(B)或磷(P)等杂原子能够有效地调整其内在属性,包括电子特性、表面和局部化学特征及机械性质。其中N原子的掺杂被认为是一个理想的选择^[42-44],因为它有与碳接近的原子大小和5个价电子,有利于与碳原子形成强价键,从而在超级电容、电极、储氢和电催化等方面都有广泛应用。N掺杂的NPCs可以通过含N配体的MOFs前驱体(如ZIFs)直接碳化得到,工艺过程简易,金属-氮-碳(M-N-C)活性位点均匀分布于其框架中,在电催化中表现出优异的性能。有报道表明,碳化的温度对N掺杂的量有不利影响,当碳化温度从700℃上升到1000℃时,由ZIF-8衍生的N掺杂多孔碳的总N量由23.9%(原子数百分比,下同)显著下降到5.82%,这是由于高于850℃时C-N键发生了断裂,但是其中的石墨型氮含量上升而吡咯型氮下降,说明吡咯型氮向石墨型氮发生了转化。然而,为了提高MOFs的氮含量,可以通过进一步添加含氮的二次碳源分子作为前驱体实现。

同样,其他杂原子如P或S也可以采用二次碳源的方法达到掺杂的目的,即将MOFs浸泡在包含这些元素的有机溶液中来实现。引人注目的是,P或S异原子掺杂能诱导碳原子电荷再分配,弱化O-O键,从而进一步增强M-N-C纳米催化剂的电催化ORR性能。Jiang课题组^[45]合成了一种结合ZIF-8与ZIF-67优点的双金属ZIFs前驱体,当Zn/Co摩尔比达到20时,热解得到的电催化剂(CNCo-20)在碱性介质中对ORR的催化活性最好,可以比拟20%Pt/C(质量百分比)。再经过P的掺杂,得到的P-CNCo-20的ORR催化性能进一步提高。此外,P-CNCo-20还具有优异的长期稳定性和甲醇耐受性。

研究者也得到了更复杂的多种杂原子共掺杂的NPCs^[46]。如利用MOF-5作为模板,将其浸泡在含有双氰胺(DCDA)、三芳基膦(TPP)和二甲基亚砜(DMSO)的甲醇溶液中,分别作为N、P和S前体,在N₂气氛下900℃碳化得到了N、P、S 3种元素掺杂的多孔碳材料。日本产业技术综合研究所(AIST)徐强课题组和北京大学工学院邹如强课题组^[47]合作,以铝基MOF, MIL-101-NH₂为主体材料,基于憎溶剂效应的两相封

装方法将硫脲(TU)与CoCl₂封装于孔道内部,并且硫脲与CoCl₂进一步形成了[Co(TU)₄]Cl₂配合物,再经过碳化,孔道内部的配合物转变为Co₉S₈颗粒同时产生了含N、S的气体(如NH₃, HCN, HNCO, H₂S, CS₂和HSCN),实现了MOF衍生碳的N、S双掺杂。有趣的是,由于客体分子的诱导,形成了蜂窝状的多孔石墨,并固化了由MOF衍生的Co₉S₈化合物(图S4)。由于特殊的纳米结构和这些活性组分的协同作用,使得到的复合物成为氧电还原的优良催化剂。

2.2 金属复合多孔碳

金属纳米颗粒因其小尺寸、大比表面积、晶格特点在吸附、催化等领域都展现出独特的活性,但是同样由于其高表面能而易于团聚。目前普遍采用表面活性剂在其表面包覆来稳定纳米颗粒,或将纳米颗粒负载到大比表面的多孔材料(如石墨烯, CNTs等)上,阻止其团聚,增加有效的表面积和/或改善催化活性和分散性。然而,前者造成纳米颗粒的活性位点被掩盖,影响了纳米晶催化反应活性的发挥;后者基体构架和负载过程通常都很繁复,而且难于获得理想的分散性。而MOFs是由金属节点有机基团强配位组成,可以在惰性气氛中通过热解直接转化为金属修饰的碳纳米材料(即M/C复合材料),在制备金属复合多孔碳方面具有极大的优势。

Beller课题组^[48]尝试将过渡金属硝酸盐与配体1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、对苯二甲酸(TPA)混合,以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂在150℃下加热回流原位形成M-DABCO-TPA MOF(M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu)。随后,他们将MOF与商品化的Vulcan XC72R型碳粉混合继续加热回流,溶剂缓慢蒸发后样品进一步干燥,得到的碳基模板前体M-DABCO-TPA@C在800℃的氩气氛围下热解形成石墨壳包覆的过渡金属纳米颗粒M-DABCO-TPA@C-800。其中Co主要以直径<5~30 nm的金属Co颗粒存在,金属Co颗粒存在于碳基质中,大多数的Co被石墨层和短程有序的石墨壳包覆,少部分形成具有Co₃O₄壳层的核-壳颗粒,并且可以检测到碳基中Co单原子的存在。该催化剂可用于活化伯胺、仲胺、叔胺和N-二甲胺的合成等多种用途,该反应很容易实现羰基化合物(醛、酮)与氨、胺或硝基化合物和分子氢的配对合成,从而获得胺类、氨基酸衍生物和更复杂的药物靶点。该方法经济效益明显,制备简便,为

下一代有机合成催化剂开辟了新途径.

Li等人^[49]以Fe-MIL-88A作为前驱体在N₂下500℃一步碳化1 h, 得到磁性的 γ -Fe₂O₃/C复合材料, 其实验结果揭示了煅烧温度和煅烧时间对最终产物的组成起到至关重要的作用. 当Fe-MIL-88A在N₂气氛下退火处理1 h, 焙烧温度600℃时, 产物中主要有 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃和Fe₃C, 而700℃时则为 α -Fe₂O₃和Fe₃C; 当采用较低的温度(500℃)时, 通过延长焙烧时间(超过1 h)同样也能得到 α -Fe₂O₃和Fe₃C. 一种粒径在600~800 nm的三元多孔Cu/CuO_x/C八面体通过热解Cu-BTC合成并用于CO氧化(图7). 首先, 通过硝酸铜、PVP与BTC的混合溶液在室温下老化得到均匀八面体结构的Cu-BTC前体, 再在N₂气氛下500℃退火, 接着溶解于浓盐酸溶液中, 得到负载Cu的多孔碳骨架. 碳骨架在退火过程中很好地保留了前驱体的形态, 从而有效地避免Cu/CuO_x纳米晶体的聚集, 而且在退火过程中表面形成了大量的纳米孔, 这些孔道为碳骨架内部的Cu/CuO_x纳米晶参与催化提供了机会. TEM图表明, 纳米粒子是以Cu/CuO/Cu₂O为核心, 覆盖着一层薄薄的碳层的核壳结构^[50].

除了得到多孔碳负载金属氧化物纳米颗粒外, 还能制备其他元素与金属的化合物, 如金属硫化物^[51]、金属硒化物^[52]、金属碳化物^[53]和金属磷化物^[54]等, 而且利用MOFs孔道的限域效应, 还可以在其孔道中实现二次金属纳米颗粒均匀负载. 最近, 本课题

组和清华大学化学系李亚栋课题组^[55]合作研究了一种基于化学气相沉积(CVD)的方法(图8(a)~(c)). 在管式炉两端分别放置三氧化钼粉末和UIO-66粉末, 在约600℃高温和氩气流下使三氧化钼挥发进UIO-66的孔道内, 并且被周围的碳骨架原位还原为二氧化钼, 去除反应惰性的氧化钼后, 通过进一步高温退火处理, 在不同的气氛下, 得到了一系列钼的化合物. 通过电解水析氢的测试, 对比其他钼化合物, 结果发现磷化钼具有很低的反应过电位和塔菲尔斜率, 具有很高的催化产氢活性. 该发现可以进一步扩展到其他类MOFs和金属前驱体上, 以期制备出一系列无表面活性剂高稳定的纳米颗粒. 图8(d)~(h)显示了以ZIF-67为模板, 成功合成的一种新颖的中空Co₉S₈镶嵌多孔石墨碳纳米笼材料(HCSP/GCC)^[56]. 预先将ZIF-67前体在Ar/H₂的气体中500℃碳化得到负载Co纳米颗粒的石墨碳纳米碳笼(CP/GCP). 接下来的步骤中, 将Co纳米颗粒镶嵌的多孔石墨碳纳米笼(CP/GCP)复合材料与硫乙酰胺在120℃下乙醇溶剂中热反应, 由于柯肯特效应使嵌入的Co固体纳米粒子转化成中空的Co₉S₈纳米粒子. 这种策略能很好地保持ZIF-67菱形十二面体的形态, 相比于直接将ZIF-67与S共热解获得的CoS/C材料, 将获得更大的比表面积. Zhang等人^[57]将ZIF-67和硒粉混合后高温下煅烧, 利用ZIF-67中的Co²⁺与Se反应得到中空核壳结构CoSe纳米颗粒嵌入的N掺杂多孔碳材料, 并用

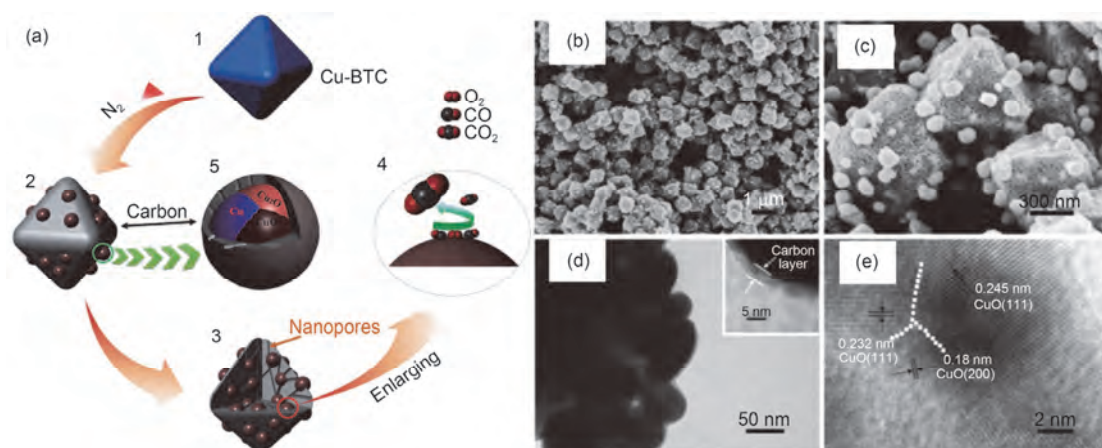


图7 (网络版彩色)MOFs衍生负载金属氧化物多孔碳. (a) MOF-衍生多孔Cu/CuO_x/C纳米正八面体. 1: Cu-BTC纳米八面体; 2, 3: 嵌在多孔碳骨架中的Cu/CuO_x纳米颗粒; 4: Cu/CuO_x/C颗粒上CO氧化; 5: 放大的Cu/CuO_x/C粒子. Cu/CuO_x/C纳米正八面体低倍(b)与高倍(c)的SEM图; (d), (e) Cu/CuO_x/C纳米正八面体的HRTEM图

Figure 7 (Color online) MOFs derived metal oxide loaded porous carbon. (a) MOFs derived porous Cu/CuO_x/C nano-octahedron. 1: Cu-BTC nano-octahedron; 2, 3: Cu/CuO_x embed in the porous carbon skeleton; 4: Co oxidation on Cu/CuO_x/C particle; 5: amplified Cu/CuO_x/C particle. Low (b) and high magnification (c) SEM of Cu/CuO_x/C nano-octahedron; (d), (e) HRTEM of Cu/CuO_x/C nano-octahedron

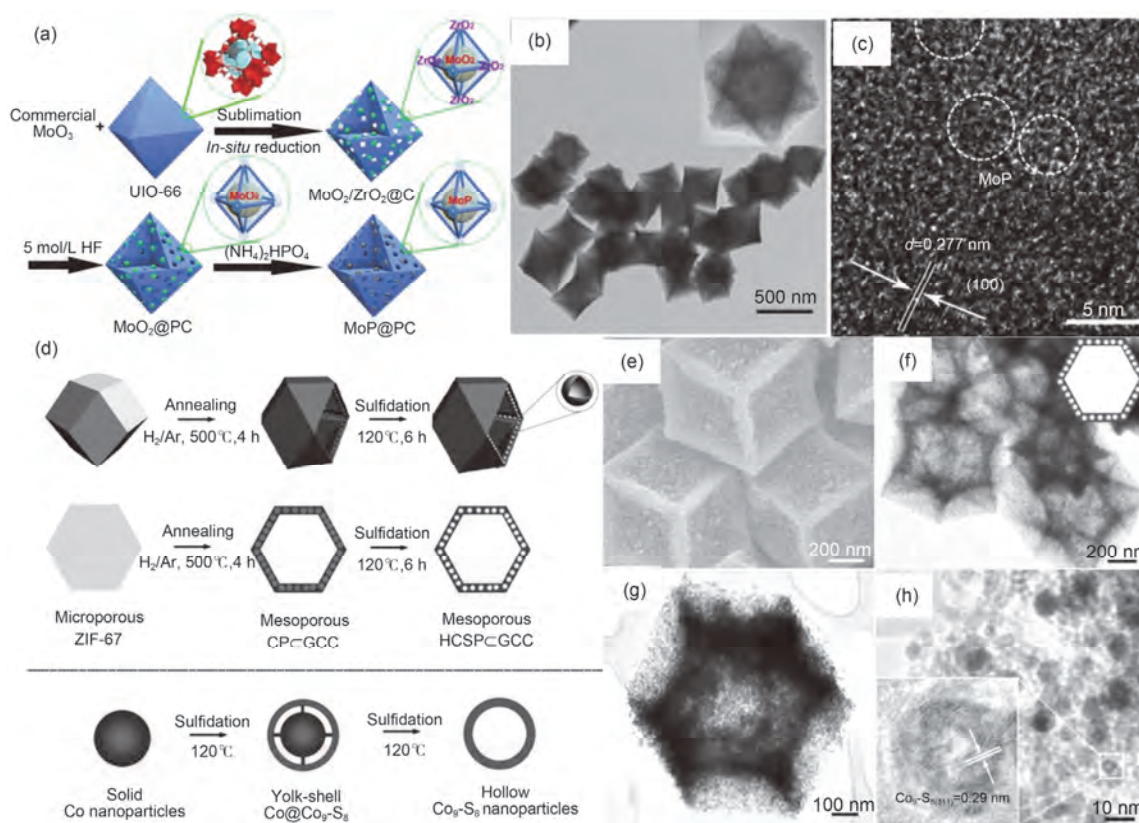


图 8 (网络版彩色)MOFs衍生负载金属磷化物和硫化物多孔碳。(a) 合成MoP@PC复合催化剂的示意图; MoP@PC的TEM(b)和HRTEM(c)图。(d) 均一的HCSP@GCC材料制备示意图及基于在水热硫化过程中典型的柯尔氏效应形成空心粒子的详细演化机理。HCSP@GCC材料的SEM图(e)和TEM((f)~(h))图

Figure 8 (Color online) MOFs derived metal phosphides and sulfides loaded porous carbon. (a) The synthesis schematic diagram of MoP@PC composite catalyst; TEM (b) and HRTEM (c) of MoP@PC. (d) Schematic illustration of the fabrication of uniform HCSP@GCC material and detailed formation mechanism of hollow particle subunits' evolution based on the typical Kirkendall effect during hydrothermal sulfidation process. SEM (e) and TEM (f)~(h) of HCSP@GCC material

作高效的钠离子电池阳极材料。

与单金属的MOFs相比,引入第二种金属制备双金属MOFs为材料的组成和结构以及应用性能提供了更多的选择性,并逐渐引起了大家的关注。比较经典的是由You等人^[58]制备的Zn/Co双金属有机框架(bi-MOF),经高温热解得到多孔Co-N-C纳米催化剂(图S5)。研究表明在碳化过程中,Zn可以很容易地在高温过程被除去,产生多孔纳米结构;他们发现高含量的Zn可以有效抑制Co在热解过程中烧结,这是由于Co被Zn在空间上分离开。此外,得到的Co-N-C催化剂表面积随着Zn前体的含量增加而增大,表明Zn含量能在无任何后期处理的情况下有效调节最终产品的表面积。除了选用Zn-MOF,以其他金属节点MOFs加入第二种金属则能够获得两种金属负载的多孔碳产品。如采用ZIF-67与MCl₂溶液混合产生M/Co-

MOF前体,再通过进一步的碳化获得最后的产品(M/Co双金属多孔碳)。另外,有研究者报道了通过在MOF表面生长一层金属氧化物再煅烧得到双金属多孔碳的新策略。例如,Yu等人^[59]以对苯二甲酸与FeCl₃·6H₂O为原料,采用溶剂热法制备了均匀的棒状Fe-MOF(MIL-88-Fe);再以钛酸四丁酯为钛源,利用溶胶凝胶法在其表面覆盖一层TiO₂,煅烧后获得了双金属氧化物钛铁矿(FeTiO₃)纳米颗粒镶嵌的碳纳米管(FTO@CNTs)。

2.3 金属单原子锚定

继纳米催化剂后,研究者致力于进一步缩小颗粒尺寸来提高活性位点,强化催化活性,从而出现了催化剂从纳米级到团簇再到原子级的发展。单原子催化活性中心位点催化剂(简称单原子)具有以下

优点: 原子分散性, 催化活性原子利用率100%, 活性中心结构均一和节约成本. 原子级催化剂理论上具有接近均相催化的活性, 能够实现只能在均相下才能实现的反应过程, 是连接均相与非均相催化的桥梁, 而且其常常表现出一些独特的催化结果, 具有特殊的应用潜力. 自从1995年Thomas课题组^[60]首次发现以来, 单原子催化剂持续受到国际上的广泛关注, 而研究的重点集中在单原子催化材料的制备上. 虽然研究者付出了许多努力, 但是目前所报道的单原子(活性中心位点)催化剂中, 活性中心金属浓度极低, 难以实现工业化应用, 因此高负载量、分散稳定的单原子活性中心位点催化剂的合成与制备方法, 并最终实现均相催化异相化及其工业化, 是决定该方向能否发展起来的关键.

MOFs框架中高密度均匀分布的金属离子使得该材料在制备单原子催化剂中展现出巨大的潜力. 本课题组和清华大学化学系李亚栋课题组^[61]基于MOFs高温热解的方法, 为获得不同金属单原子分散催化剂提出了几种新的策略和思路, 可总结为“挥发法”、“交换法”、“锚定法”. 其中“挥发法”是利用Zn和Co与二甲基咪唑可形成相似的类沸石结构的性质, 在合成过程中加入两种金属(Zn和Co)的金属盐制备了一类特殊的含有两种金属节点的MOF材料. 如之前所提到的Zn基的双金属MOFs, 在高温热解过程中Zn挥发出来, 从而使Co原子节点在空间上具有一定的距离. 而Zn的加入量至关重要, 一般Zn/Co>1时, 能够使有机配体在高温下还原为氮掺杂的多孔碳载体固定Co原子, Co不团聚, 形成Co单原子/氮掺杂的多孔碳(Co SAs/N-C). 制备出的该单原子分散催化剂单原子负载量高(>4%, 重量百分比), 配位结构单一, 高于900℃的高温下依然保持稳定. 扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)分析结果表明, 2.16 Å处的Co-Co键没有出现, Co SAs/N-C (900)中的Co-N配位数为2. 0.1 mol/L KOH溶液中, 这种Co单原子分散催化剂与商用Pt/C相比, 展现出更高的ORR活性(半波电位0.881 V)(图9).

“交换法”则以Zn为节点的ZIF-8为框架, 在正己烷溶液中加入少量的镍盐溶液, 由于憎溶剂效应, 镍离子被挤压进ZIF-8的孔道中. 将负载有镍离子的ZIF-8在氩气下高温煅烧, Zn在高温下挥发留下N 不饱和空位, 而镍发生迁移被空位捕获并还原成镍单原子, 从而得到了Ni单原子/氮掺杂的多孔碳(Ni SAs/N-C). 与Ni NPs/N-C催化剂相比, Ni SAs/N-C相比于

Ni NPs/N-C表现出更正的起始电位(-0.57 V). 在-0.9 V电位下, Ni SAs/N-C表现出最大的法拉第效率71.9%, 为Ni NPs/N-C效率的3倍多. 施加电位在-0.95~-1.2 V下, Ni SAs/N-C表现出的部分CO电流密度为Ni NPs/N-C的30多倍. 在-1.0 V下, Ni SAs/N-C表现出最大部分CO电流密度(7.37 mA/cm²)和TOF (5273 h⁻¹), 优于目前报道的大多数催化剂^[62].

而“锚定法”利用官能团锚定离子的方法, 选用2-氨基对苯二甲酸作为有机配体合成了均匀分布有氨基的UiO-66-NH₂, 在合成的过程中同步加入微量的RuCl₃, 借助UiO-66-NH₂的八面体结构, 利用不饱和和配位的-NH₂与Ru之间的相互作用(抑制热解过程中Ru的团聚)得到了吸附有钌离子的RuCl₃/UiO-66-NH₂. 再经过惰性气氛下700℃退火处理, 有机配体还原为氮掺杂的多孔碳固定Ru单原子, 获得了ZrO₂-Ru SAs/N-C, 经酸洗去除ZrO₂, 得到最终的负载Ru单原子的氮掺杂的多孔碳Ru SAs/N-C催化剂. 在有机催化中, 该催化剂对喹啉的选择性加氢反应表现出高选择性的特点, 目标产物的选择性高达99%, 且具有很好的稳定性^[63].

此外, 李亚栋课题组和王定胜课题组^[64]通过分子笼封装前驱体而后热解的策略, 合成了一种对ORR反应性良好的高稳定的孤立Fe单原子催化剂(图S6). 类沸石咪唑骨架化合物(ZIF-8)孔径为3.4 Å且具有直径为11.6 Å的空腔, 而金属前驱体Fe(acac)₃的分子直径为9.7 Å, 两者混合之后, ZIF-8的空腔作为分子笼与金属前驱体大小匹配, 同时分子笼中2-甲基咪唑和Fe(acac)₃发生作用, 使得每个分子笼都能且只能捕获1个Fe(acac)₃, 形成Fe(acac)₃@ZIF-8结构. 在900℃ Ar气氛下热解, ZIF-8转化成N掺杂的多孔碳, 而Fe(acac)₃在骨架有机物碳化的过程中被还原, 导致孤立的Fe单原子被固定在碳材料中的氰基上, 形成Fe-ISAs/CN. TEM和SEM图像表明, Fe-ISAs/CN在热解过程中一直保持着最初的十二面体构型, 但是表面变得更加粗糙. 通过高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM), 可以看出Fe, C, N 3种元素均匀分布在催化剂上, 并且Fe确实是以孤立的单原子形态分布在催化剂上. 通过小波变换和傅里叶变换EXAFS分析可以得知(图S6(g)), 催化剂的谱图中只有Fe-O和Fe-N作用的峰而没有Fe-Fe作用的峰, 说明催化剂中的Fe确实为孤立的单原子状态. 通过上述分析, 研究团队得到了催化剂的结构模型: 每4

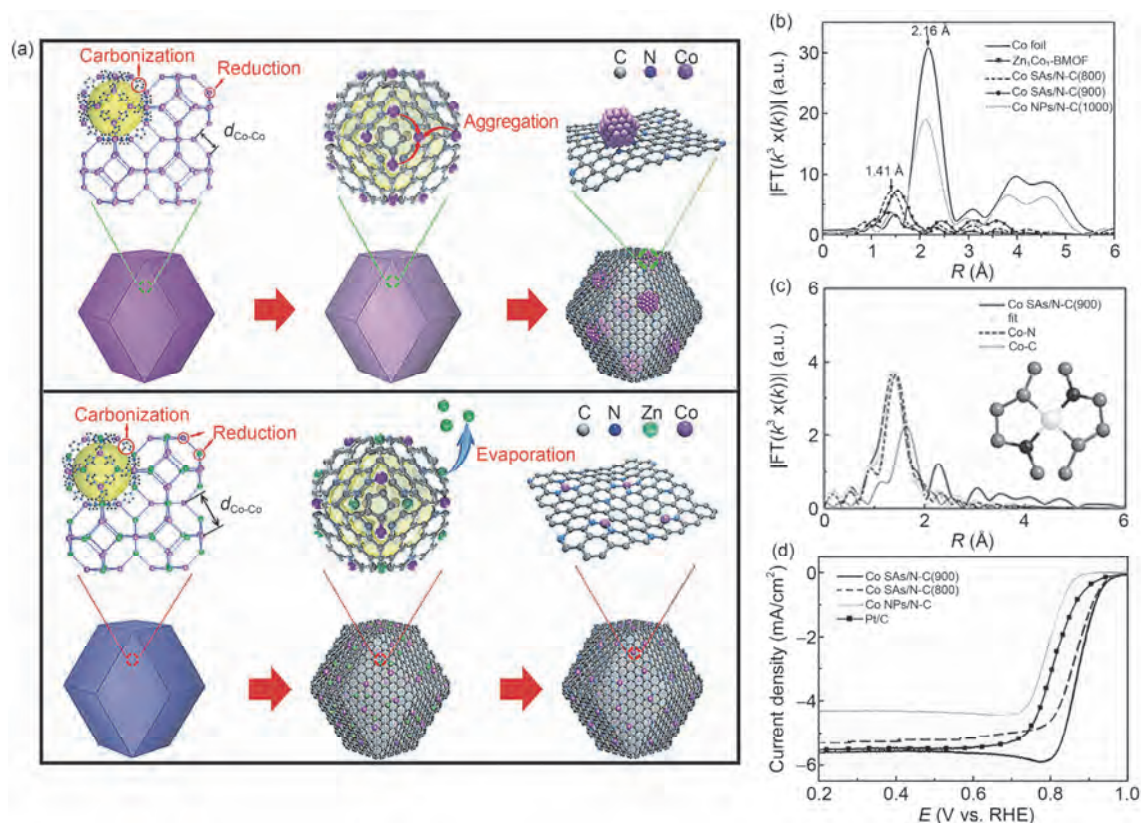


图9 (网络版彩色) Zn, Co-ZIF热解获得Co单原子负载多孔碳. (a) Co NPs-N/C(上), Co SAs-N-C(下)形成示意图; (b) 样品EXAFS光谱; (c) Co SAs-N-C(900)的EXAFS拟合曲线, 插图为提出的Co-N_x构造; (d) Co SAs-N-C, Co NPs-N/C和Pt/C在O₂饱和的0.1 mol/L KOH的RDE极化曲线(扫描速率为10 mV/s, 1600 r/min)

Figure 9 (Color online) Single cobalt atoms loaded porous carbon obtained by Zn, Co-ZIF pyrolysis. (a) The formation of Co NPs-N/C (top) and Co SAs-N-C (bottom); (b) the EXAFS spectra of different samples; (c) the corresponding EXAFS fitting curves for the Co SAs-N-C(900), insets are the proposed Co-N_x architectures; (d) rotating disk electrode (RDE); polarization curves of Co SAs-N-C, Co NPs-N/C, and Pt/C in O₂-saturated 0.1 mol/L KOH with a sweep rate of 10 mV/s and 1600 r/min

个N原子与1个Fe原子配位, 形成1个Fe-N₄结构, 同时氧分子也垂直于卟啉环吸附在Fe原子上.

太平洋西北国家实验室Shao课题组和纽约州立大学布法罗分校Wu课题组^[65]合作报道了一种Fe单原子催化剂(图S7), 研究发现在合成ZIF时加入一定量Fe(NO₃)₃, 得到铁掺杂的MOF(Fe-ZIF), 值得注意的是, 通过金属盐的浓度能够调节其尺寸大小. Fe-ZIF在超过907℃条件下煅烧后, Zn会蒸发, 留下Fe, N掺杂的多孔碳. 通过对50 nm的样品进行足够大倍数的暗场像观察, 可以看到Fe是以原子态分布的, 低倍下也没有观测到Fe或FeC等大颗粒甚至团簇, 衍射图结果也证明了这一点, 同时也通过电子能量损失谱和X射线衍射获得了证实. 单分散的Fe活性位点能大大增加催化活性位点并增强稳定性, 在酸性介质中的催化活性可以与商业Pt/C性能媲美. 线性扫描伏安法

(LSV)测得其半波电位达到0.85 V (vs. RHE(可逆氢电极)), 与Pt/C仅相差了30 mV, 并且展现出较强的稳定性(10000圈后半波电位负移20 mV).

最近, 研究者结合“挥发法”和“交换法”成功制备了一种同时固载Co, Fe两种单原子的氮掺杂中空碳((Fe, Co)/N-C)^[66](图10), 以锌钴双金属MOF为前驱体, 通过双溶剂法吸附铁盐, 在高温环境下Fe³⁺被周围石墨化的C逐渐还原并与邻近的Co成键, 从而形成Fe, Co双金属活性位点. 研究者注意到MOF内产生了空隙, 这是由于Fe催化载体生成氮掺杂的石墨化碳, 并分解释放C和N的碎片, 加速了金属-咪唑-金属键的断裂, 最终在Kirkedall的作用下形成了空洞结构. 通过同步辐射、穆斯堡尔谱、球差电子显微镜等多种手段表征了该双原子材料是Fe, Co成键并与周围N配位的结构. 通过理论计算表明Fe-Co键的存

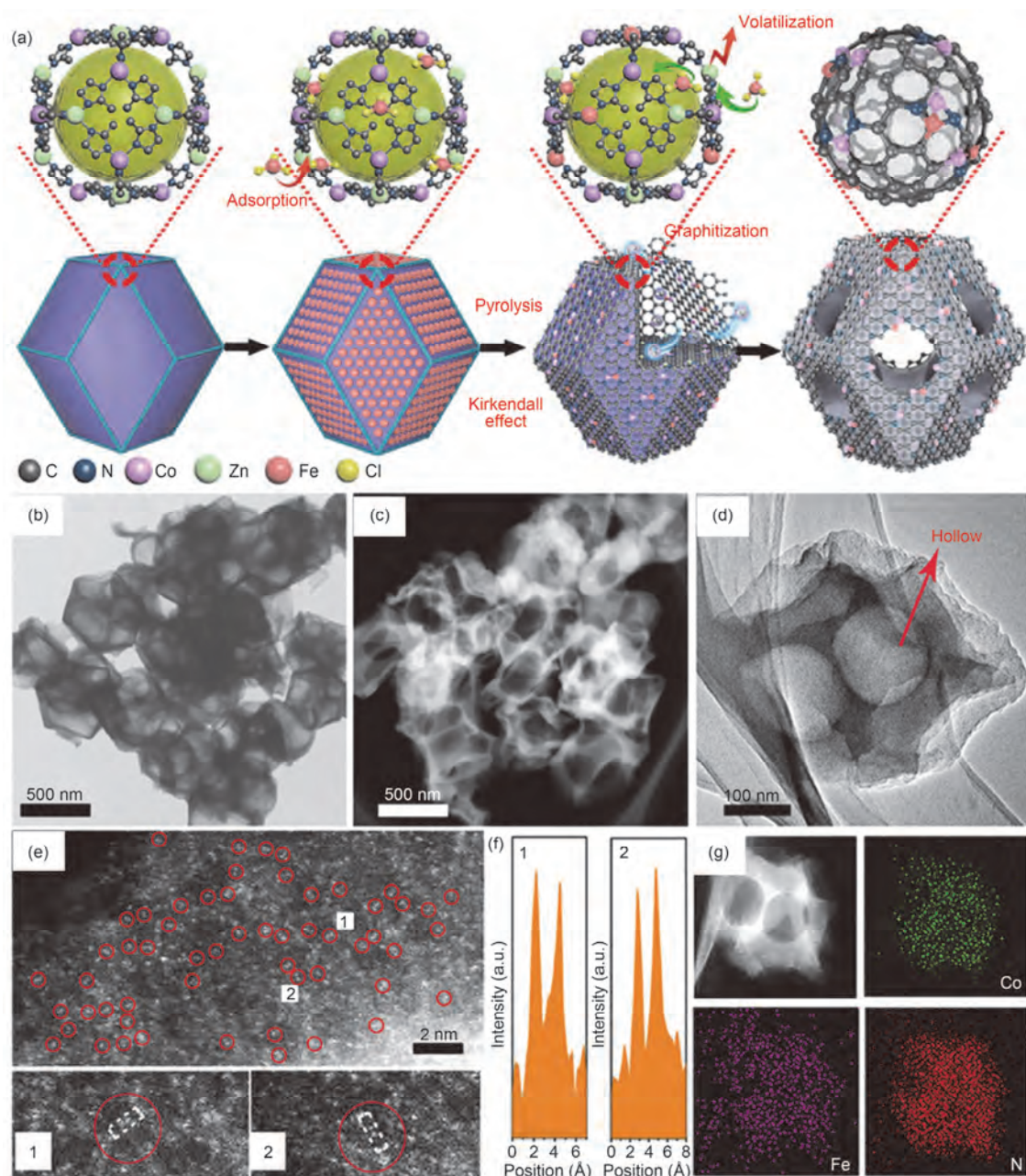


图 10 (网络版彩色)MOFs衍生双单原子固载多孔碳. (a) (Fe, Co)/N-C催化剂的制备过程; (Fe, Co)/N-C催化剂的TEM(b), HAADF-STEM(c), 和 HRTEM(d)图; (e) 放大的(Fe, Co)/NC的HAADF-STEM图, 表明Fe-Co双位点占主导地位; (f) 在(e)的放大区域获得的相应的强度分布图; (g) Co, Fe和N的相应EELS映射

Figure 10 (Color online) MOFs derived dual single atoms-loaded porous carbon. (a) Schematic illustration for the preparation of (Fe,Co)/N-C; TEM (b), HAADF-STEM (c) and HRTEM (d) image of (Fe,Co)/N-C. (e) Magnified HAADF-STEM images of (Fe,Co)/N-C, showing Fe-Co dual sites are dominant in (Fe,Co)/N-C. (f) Corresponding intensity profiles obtained on the two zoomed areas in (e). (g) Corresponding EELS mapping images of Co, Fe and N

在更有利于O-O键的断裂, 该催化剂在酸性氧还原反应中有很高的活性, 半波电位达到0.863 V, 起始电位为1.06 V, 且0.9 V下的电流密度为2.842 mA/cm², 并能稳定循环5万圈; 在氢空燃料电池中最高输出功率

0.51 W/cm²并稳定运行100 h以上, 在氢氧燃料电池中最高输出功率高达0.98 W/cm². 该双原子材料的氢空燃料电池的性能是目前已报道非Pt催化剂中最高的, 将已有的最高活性提高了20%.

3 结论

虽然MOFs材料已经在催化、能量储存和转换、传感器等领域表现出潜在用途,但是仍然受限于其较差的导电性,而MOFs衍生多孔碳及金属/碳复合材料为解决该问题开辟了很好的途径. MOFs衍生的多孔碳倾向于保持MOFs前体的优点,包括大比表面积和窄的孔径分布,特别是石墨化的碳层对提高其性能及应用范围非常有益. 此外,得益于MOFs材料结构高度可调性、大比表面积和有序的孔道等独特性质,其衍生的多孔碳材料具备了极强的可设计性,包括孔径、形貌调节,杂原子掺杂,金属元素与粒径控制以及复合结构与体型化等,特别是其在制备单原子锚定的多孔碳催化剂上的优势,使其成为未来研究的热点. 然而目前虽然已有诸多形貌的MOFs衍生多孔碳材料被成功制备,但是对特殊形态的生长与转化机制了解仍不够深入,难以做到对材料粒径和形状的精确控制. 不同的形态会导致不同暴露的

晶体面从而影响材料的功能表现,因此加强对MOFs前体转化为衍生材料过程的表征是一个重要的研究内容. 另外,在组成上,N, S, P等杂原子掺杂已被证明是提高电子性能的有效方法,然而做到有效地控制这些杂原子的比例仍然是困难的. 目前,制备单原子多孔碳材料的研究大多仅限于Zn-MOFs,如ZIF-8, Zn, Co-ZIF,在双单原子的应用中,Co原子的组分难以变化,这些都大大限制了材料结构和金属原子种类设计的灵活性,开发新的形式与种类的MOFs前驱体制备单原子材料仍然是未来的挑战.

为了进一步缩短MOFs衍生材料与实际应用的距离,采用更廉价的配体及简易的合成方法是未来努力的方向. 同时应强化材料的特殊形态、组成与应用性能的内在关系方面的研究,注重深入了解MOFs衍生多孔碳中活动位点的性质和特点对相关应用性能的作用机制,将理论研究与实验分析相结合,指导未来的MOFs衍生多孔材料的设计,从而获得价格低廉、性能优异的应用型材料.

参考文献

- 1 Gao Y, Yue Q, Xu S, et al. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. *Chem Eng J*, 2015, 274: 76–83
- 2 Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan M P. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chem Eng J*, 2015, 273: 622–629
- 3 Zubrik A, Matik M, Hredzák S, et al. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *J Clean Prod*, 2017, 143: 643–653
- 4 Feng M N, Gai J N, Zhao G Y, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon material with chitosan by soft template method (in Chinese). *Chin J Proc Eng*, 2015, 15: 536–540 [冯妙娜, 盖健楠, 赵国英, 等. 软模板法用壳聚糖制备富氮多孔碳材料. *过程工程学报*, 2015, 15: 536–540]
- 5 RodriguezMirasol J, Cordero T, Radovic L R, et al. Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template. *Chem Mater*, 2012, 10: 550–558
- 6 Zhang B, Yu Z X, Wu Y H, et al. Synthesis and structural morphology of ordered nanoporous carbon via SBA-15 hard template. *Adv Mater Res*, 2011, 233–235: 2239–2242
- 7 Chen T, Lei Y, Yang Q, et al. Stable and accessible metal catalysts confined by mesoporous carbon structures derived from multicomponent colloidal spheres. *J Mater Chem A*, 2016, 5: 3136–3139
- 8 Jiao Y, Han D, Liu L, et al. Highly ordered mesoporous few-layer graphene frameworks enabled by Fe₃O₄ nanocrystal superlattices. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5727–5731
- 9 Yu H, Guo G, Ji L, et al. Designed synthesis of ordered mesoporous graphene spheres from colloidal nanocrystals and their application as a platform for high-performance lithium-ion battery composite electrodes. *Nano Res*, 2016, 9: 3757–3771
- 10 Chaikittisilp W, Hu M, Wang H, et al. Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes. *Chem Commun*, 2012, 48: 7259–7261
- 11 Young C, Salunkhe R R, Tang J, et al. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) derived nanoporous carbon: The effect of carbonization temperature on the supercapacitor performance in an aqueous electrolyte. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 29308
- 12 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
- 13 Wu H B, Xia B Y, Yu L, et al. Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic

- frameworks for efficient hydrogen production. *Nat Commun*, 2015, 6: 6512
- 14 Yu X Y, Yu L, Wu H B, et al. Formation of nickel sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5331–5335
 - 15 Zhong H X, Wang J, Zhang Y W, et al. ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14235–14239
 - 16 Jeon J W, Sharma R, Meduri P, et al. *In situ* one-step synthesis of hierarchical nitrogen-doped porous carbon for high-performance supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 7214–7222
 - 17 Hamon L, Serre C, Devic T, et al. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature. *J Am Chem Soc*, 2016, 131: 8775–8777
 - 18 Zhang B, Hao S, Xiao D, et al. Templated formation of porous Mn_2O_3 octahedra from Mn-MIL-100 for lithium-ion battery anode materials. *Mater Design*, 2016, 98: 319–323
 - 19 Ma J, Liu W, Liang X, et al. Nanoporous TiO_2/C composites synthesized from directly pyrolysis of a Ti-based MOFs MIL-125(Ti) for efficient microwave absorption. *J Alloy Compd*, 2017, 728: 138–144
 - 20 Sun W, Zhai X, Zhao L. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions. *Chem Eng J*, 2016, 289: 59–64
 - 21 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
 - 22 Hu J, Wang H, Gao Q, et al. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors. *Carbon*, 2010, 48: 3599–3606
 - 23 Su P, Jiang L, Zhao J, et al. Mesoporous graphitic carbon nanodisks fabricated via catalytic carbonization of coordination polymers. *Chem Commun*, 2012, 48: 8769–8771
 - 24 Amali A J, Hoshino H, Wu C, et al. From metal-organic framework to intrinsically fluorescent carbon nanodots. *Chemistry*, 2014, 20: 8279–8282
 - 25 Chen L, Bai J, Wang C, et al. One-step solid-state thermolysis of a metal-organic framework: A simple and facile route to large-scale of multiwalled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2008, 13: 1581–1583
 - 26 Zhang P, Sun F, Xiang Z, et al. ZIF-derived *in situ* nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 442–450
 - 27 Pachfule P, Shinde D, Majumder M, et al. Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework. *Nat Chem*, 2016, 8: 718–724
 - 28 Tang J, Salunkhe R R, Liu J, et al. Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: A new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1572–1580
 - 29 Zhang Z, Chen Y, He S, et al. Hierarchical Zn/Ni-MOF-2 nanosheet-assembled hollow nanocubes for multicomponent catalytic reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12517–12521
 - 30 Pang M, Cairns A J, Liu Y, et al. Synthesis and integration of Fe-MOF cubes into colloidosomes via a single-step emulsion-based approach. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10234–10237
 - 31 Zhang W, Jiang X, Zhao Y, et al. Hollow carbon nanobubbles: Monocrystalline MOF nanobubbles and their pyrolysis. *Chem Sci*, 2017, 8: 3538–3546
 - 32 Xia B Y, Yan Y, Li N, et al. A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst. *Nat Energy*, 2016, 1: 15006
 - 33 Liu S, Wang Z, Zhou S, et al. Metal-organic-framework-derived hybrid carbon nanocages as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700874
 - 34 Guan B, Le Y U, Lou X W D. A dual-metal-organic-frameworks derived electrocatalyst for oxygen reduction. *Energ Environ Sci*, 2016, 9: 3092–3096
 - 35 Ge L, Yang Y, Wang L, et al. High activity electrocatalysts from metal-organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction. *Carbon*, 2015, 82: 417–424
 - 36 Li Z, Shao M, Zhou L, et al. Directed growth of metal-organic frameworks and their derived carbon-based network for efficient electrocatalytic oxygen reduction. *Adv Mater*, 2016, 28: 2337–2344
 - 37 Zhang W, Wu Z Y, Jiang H L, et al. Nanowire-directed templating synthesis of metal-organic framework nanofibers and their derived porous doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14385–14388
 - 38 Ma T Y, Dai S, Jaroniec M, et al. Metal-organic framework derived hybrid Co_3O_4 -carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13925–13931
 - 39 Xia W, Qiu B, Xia D, et al. Facile preparation of hierarchically porous carbons from metal-organic gels and their application in energy storage. *Sci Rep*, 2013, 3: 1935

- 40 Niu Q, Guo J, Chen B, et al. Bimetal-organic frameworks/polymer core-shell nanofibers derived heteroatom-doped carbon materials as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Carbon*, 2016, 114: 250–260
- 41 Gu Z G, Zhang D X, Fu W Q, et al. Facile synthesis of metal-loaded porous carbon thin films via carbonization of surface-mounted metal-organic frameworks. *Inorg Chem*, 2017, 56: 3526–3531
- 42 Zheng F, Yang Y, Chen Q. High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nat Commun*, 2014, 5: 5261
- 43 Zhang L, Su Z, Jiang F, et al. Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 2014, 6: 6590–6602
- 44 Wang Z, Yan T, Fang J, et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from bimetallic metal-organic framework as highly efficient electrodes for flow-through deionization capacitors. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10858–10868
- 45 Chen Y Z, Wang C, Wu Z Y, et al. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: high surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis. *Adv Mater*, 2015, 27: 5010–5016
- 46 Li J, Chen Y, Tang Y, et al. Metal-organic framework templated nitrogen and sulfur co-doped porous carbons as highly efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6316–6319
- 47 Zhu Q L, Xia W, Akita T, et al. Metal-organic framework-derived honeycomb-like open porous nanostructures as precious-metal-free catalysts for highly efficient oxygen electroreduction. *Adv Mater*, 2016, 28: 6391
- 48 Chen L F, Xu Q. Converting MOFs into amination catalysts. *Science*, 2017, 358: 304–305
- 49 Li Y, Zhou Y X, Ma X, et al. A metal-organic framework-templated synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated in porous carbon for efficient and chemoselective hydrogenation of nitro compounds. *Chem Commun*, 2016, 52: 4199
- 50 Zhang R, Hu L, Bao S, et al. Surface polarization enhancement: High catalytic performance of Cu/CuO_x/C nanocomposites derived from Cu-BTC for CO oxidation. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8412–8420
- 51 Wu R, Wang D P, Rui X, et al. *In-situ* formation of hollow hybrids composed of cobalt sulfides embedded within porous carbon polyhedra/carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2015, 27: 3038–3044
- 52 Hu H, Zhang J, Guan B, et al. Unusual formation of CoSe@carbon nanoboxes, which have an inhomogeneous shell, for efficient lithium storage. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9514–9518
- 53 Tan Y, Zhu K, Li D, et al. N-doped graphene/Fe-Fe₃C nano-composite synthesized by a Fe-based metal organic framework and its anode performance in lithium ion batteries. *Chem Eng J*, 2014, 258: 93–100
- 54 Yu X, Feng Y, Guan B, et al. Carbon coated nickel phosphides porous nanoplates for highly efficient oxygen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1246–1250
- 55 Yang J, Zhang F, Wang X, et al. Porous molybdenum phosphide nano-octahedrons derived from confined phosphorization in UIO-66 for efficient hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12854–12858
- 56 Liu J, Wu C, Xiao D, et al. MOF-derived hollow Co₉S₈ nanoparticles embedded in graphitic carbon nanocages with superior Li-ion storage. *Small*, 2016, 12: 2354–2364
- 57 Zhang Y, Pan A, Ding L, et al. Nitrogen-Doped yolk-shell structured CoSe/C dodecahedra for high-performance sodium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 3624–3633
- 58 You B, Jiang N, Sheng M, et al. Bimetal-organic framework self-adjusted synthesis of support-free nonprecious electrocatalysts for efficient oxygen reduction. *ACS Catal*, 2015, 5: 7068–7076
- 59 Yu L, Liu J, Xu X, et al. Ilmenite nanotubes for high stability and high rate sodium-ion battery anodes. *ACS Nano*, 2017, 11: 5120–5129
- 60 Maschmeyer T, Sankar G, Thomas J M, et al. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature*, 1995, 378: 159–162
- 61 Yin P, Yao T, Wu Y, et al. Single cobalt atoms with precise N-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10800–10805
- 62 Zhao C, Dai X, Yao T, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO₂. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8078–8081
- 63 Wang X, Chen W, Zhang L, et al. Uncoordinated amine groups of MOFs to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts towards the hydrogenation of quinoline. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9419
- 64 Chen Y, Ji S, Wang Y, et al. Isolated single iron atoms anchored on n-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6937–6941
- 65 Zhang H, Hwang S, Wang M, et al. Single atomic iron catalysts for oxygen reduction in acidic media: Particle size control and thermal activation. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14143–14149
- 66 Wang J, Huang Z, Liu W, et al. Design of N-coordinated dual-metal sites: A stable and active Pt-free catalyst for acidic oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17281–17284

补充材料

- 图 S1 MOFs 衍生三维纳米盘状多孔碳
- 图 S2 双层核壳结构 MOFs 衍生中空多孔碳
- 图 S3 Si 衬底上制备一体化 MOFs 衍生多孔碳薄膜
- 图 S4 双杂原子掺杂 MOFs 衍生多孔碳
- 图 S5 双金属 MOFs 热解过程中 Zn 金属挥发抑制 Co 颗粒团聚
- 图 S6 MOFs 作为分子笼封装前驱体热解得到高稳定的 Fe 单原子多孔碳
- 图 S7 Fe 盐掺杂 ZIF 制备可控粒径的 Fe 单原子锚定多孔碳

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “热解法制备 MOF 衍生多孔碳材料研究进展”

Research progress on preparation of MOF-derived porous carbon materials through pyrolysis

Qi Zhou¹ & Yuen Wu^{2,3*}

¹ School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

³ Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: yuenwu@ustc.edu.cn

Nano-porous carbon (NPCs) materials exhibit great application potential in industry because of its abundant pore structures, large specific surface area and easy to design. The key points of the research usually focus on the achievement of better performance and lower preparation cost through adjusting its composition and structure. Metal organic frameworks (MOFs) as a new kind of porous crystal material, have the outstanding features of adjustable composition, multiple structure, adjustable controllable pore size, which has received the widespread attention in catalysis, energy storage and conversion, gas storage, environmental restoration, and so on. In particular, based on the structure and composition of MOFs, it can be used for the preparation of various forms of porous carbon materials or a novel multifunctional carbon composite material as the common precursor. Compared with the composite material assembled with single component, the MOFs derived porous carbon materials often shows superior features. In this paper, the design principles and strategies for the preparation of porous carbon materials through MOFs pyrolysis are reviewed in this paper and the future development prospects and challenges are presented for obtain high performance porous carbon and its composite materials.

MOFs derived porous carbon can be obtain via a pyrolysis process, which inherit the structure features of MOF precursor to a large extent. Researchers can design the MOFs derived porous carbon from the particle and pore size, heteroatom doping, metal species anchoring, microtopography and composite structure, etc., for expanding the application scope and improving performance. For the morphology, not only the zero dimensional quantum dot, two dimensional nanosheet and three dimensional framework can be prepared, but also NPCs can grow on different substrate surface to form a composite structure. Moreover, block or cloth integral NPCs materials also be reported to enrich the application form. For the composition, heteroatom doping such as N, S, P is proved to be effective approach to enhance the NPCs electro-catalytic property and the addition of secondary carbon source containing these atoms is a facile method to prepare such materials. More importantly, the metal species are evenly distributed in the MOFs as crosslinking sites, so the metal-loading NPCs can be easily obtained by direct carbonation, and the form of metal nanoparticle can be adjusted by controlling the precursor composition, pyrolysis conditions and post treatment. Especially, it is an inspiring and effective method to prepare uniform and high-loading single atom-immobilized NPCs based on MOFs structure.

In order to promote the industrial application process of MOFs derived porous carbon materials, adopting cheaper ligands and developing simple synthesis and control methods are still the direction of efforts. Furthermore, it should strengthen the research of the inner relationship between special morphology, composition and application performance, and pay more attention to understand the action mechanism for the characteristics and formation of activity sites in the MOFs derived NPCs affecting its related application performance. Only by combining theoretical research and experimental analysis to guide the design of MOFs derived porous carbon materials in the future can we fabricate applicable NPCs material with both merits of low cost and excellent performance.

porous carbon, MOF-derived materials, metal loading, composite, morphology design

doi: 10.1360/N972018-00064