层层喷雾法制备表面配位金属-有机框架薄膜及其应用

翟瑞^{1,2}, 谷志刚^{1,2*}, 张健¹

1. 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福州 350002

2. 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007

*通讯作者, E-mail: zggu@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2020-02-27; 接受日期: 2020-03-11; 网络版发表日期: 2020-07-20

国家自然科学基金(编号: 21872148, 21601189)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2018339)资助项目

摘要 作为新型晶体材料, 金属-有机框架(MOFs)因具有比表面积大、孔隙率高、结构多样等特点而受到人们的广泛关注. 将其组装成MOFs薄膜可以极大地拓展其在光电池、催化、二氧化碳还原、储存和分离等领域的应用. 本文介绍了液相外延喷雾法层层组装MOFs薄膜的方法, 并阐述了该方法制备的MOFs薄膜在选择性吸附与分离、催化、识别及光电器件方面的应用. 最后, 对相关领域的研究进行了展望.

关键词 金属-有机框架薄膜, 液相外延层层喷雾法, 催化, 选择性吸附与分离, 光电器件, 客体识别

1 引言

金属-有机框架(MOFs)是一类新型无机-有机杂化多孔骨架材料, 其通过有机配体和金属离子或簇配位形成一维、二维及三维的晶体网络结构^[1,2], 具有结构多样、比表面积大、孔隙率高、热稳定性好及功能可调等特点(图1)^[3,4]. 大量研究表明, 通过改变无机金属离子中心、调控有机配位基团及利用后修饰等方法可以设计合成新型MOFs材料^[5,6]. 仅近10年就有成千上万种新型MOFs材料被报道, 并在吸附分离、催化及传感器等方面表现出优异的性能^[7~11]. 近年来, 人们通过负载途径将不同功能的客体(有机分子、钙钛矿量子点、荧光客体及原子团簇等)负载到MOFs孔道中实现MOFs材料性能的提升^[12,13], 通过与石墨烯、碳纳米点及碳纳米管相结合提高导电性能^[14~18], 通过改进合

成方法获得有序大孔材料拓展其在分离、光、电、磁、电池、荧光响应及能源等方面的应用^[19,20], 但在实际应用中粉体MOFs仍有一定的局限性.

相对MOFs粉体材料, MOFs薄膜不仅可以提供活性中心和更大的比表面积^[21,22], 而且可克服传统的聚合物薄膜稳定性低、寿命短及选择性差等缺点. 近年来, MOFs薄膜的应用得到广泛研究和拓展, 如聚苯乙烯磺酸钠修饰的HKUST-1薄膜对锂离子具有优异的分选特性, 被应用于锂离子的高效分离^[23,24]; C-QDs@UIO-66-(COOH)₂薄膜被应用于温度传感器^[25,26]; 单链DNA修饰的ZIF-8薄膜对质子有较高的电导率, 同时抑制甲醇分子跨膜, 被有效地应用于甲醇燃料电池. 此外, 对薄膜生长机理的研究也取得了进展, 实现了晶格不匹配的MOFs的异质结多层薄膜的制备^[27].

MOFs薄膜作为新研究领域正在蓬勃发展. 目前已

引用格式: Zhai R, Gu ZG, Zhang J. Layer by layer spray preparation of SURMOF and their applications. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 857–866, doi: 10.1360/SSC-2020-0026

图1 MOF的结构示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of MOF structure (color online).

报道了多种MOFs薄膜的制备方法, 如原位生长法^[28]、二次生长法^[29,30]、电化学沉积^[31]、界面组装^[32]、合成后聚合及无溶剂热压^[33]等。这些方法虽然能够合成MOFs薄膜, 但是薄膜的厚度、晶体的取向以及缺陷的数目均不易控制。而液相外延法(LPE)制备的薄膜生长方向可控、厚度均匀、表面平整度好, 被广泛应用于多个领域^[34~36]。该方法是将功能化的基底依次浸入金属离子溶液及有机配体溶液, 并洗掉每一步中未反应的金属离子或者有机配体, 其原理如图2所示。该方法包括层层浸渍法、层层泵式法、层层喷雾法及层层旋涂法, 其中液相外延喷雾法层层组装金属-有机框架薄膜由于具有耗时短、所需溶液少、操作简单等特点被广泛应用。本文聚焦于采用液相外延喷雾法层层组装的金属-有机框架薄膜, 主要介绍了利用该方法合成的MOFs薄膜及其在选择性吸附与分离、催化、客体识别及光电器件方面的应用。

2 液相外延喷雾法层层组装策略

液相外延法是一种由溶液中析出固相物质, 并且在功能化基底上沉积生成膜的方法。液相外延技术制备薄膜有浸渍法、泵式法、喷雾法及旋涂法等多种方法。其中, 通过液相外延喷雾法层层组装法合成MOFs薄膜的步骤如下: 选择合适的基底, 在基底上修饰功能基团为MOFs薄膜的生长提供生长位点; 再将金属离子溶液喷涂在基底上实现功能基团与金属离子的配位, 之后洗去未反应的金属离子; 紧接着喷涂有机配体溶液与金属离子进行配位组装; 最后洗去未反应的有机配体。如此循环层层组装MOFs薄膜。

2.1 基底表面功能化

选择合适的基底并对其进行功能基团修饰是合成MOFs薄膜至关重要的步骤。迄今为止, 成功用于支撑MOFs薄膜的基底有金属薄片、硅片、氧化铟锡(ITO)、石英玻璃片、泡沫硅/镍、毛细管柱及纤维等。不同基底具有不同的特点, 选择与其相适应的功能基团对实现基底与MOFs薄膜的紧密连接具有重要意义。通常用于修饰基底的方式包括有机分子修饰(巯基衍生物、硅烷偶联剂、聚多巴胺)、无机化合物修饰(金属氧(硫)化物、层状双羟基复合金属氧化物、氢氧化物)及MOFs晶种修饰。层层喷雾法组装MOFs薄膜一般采用的是有机分子修饰的基底, 其中最简单的是在基底上自组装单层膜(SAMs)。最常用的三种类型是烷烃硫醇自组装的单层膜、有机硅及其衍生物自组装的单层膜及脂肪酸自组装的单层膜。通过这三种方法将有

图2 液相外延生长法层层组装MOFs薄膜的示意图^[36] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of the layer-by-layer assembly of the MOFs film by the liquid-phase epitaxial growth method ^[36] (color online).

机表面官能团(羧基、羟基、氨基和吡啶基)暴露在外,有利于与金属离子和有机配体接触反应,从而实现MOFs薄膜的层层组装。

此外,层层组装MOFs薄膜的生长方向与功能基团(羧基^[37]、羟基^[38]、氨基^[39]和吡啶基^[40])的位置、分布及排列方式密切相关,不同的功能基团修饰的基底层组装形成的MOFs薄膜生长取向不同。

2.2 喷雾法层层组装MOFs薄膜

喷雾法层层组装是在已修饰有配位功能团(羧基、氨基、羟基和吡啶基等官能团)的基底上交替生长金属盐和有机配体。如图3所示,因氮气具有化学惰性而作为喷雾装置中的载气,利用该装置将溶液以气溶胶的形式喷出,当气溶胶液滴到达基底时,溶质从固液界面析出发生反应。其中(1)为金属离子溶液, (2)为洗涤液, (3)为配体溶液。该装置有自动和手动两种,其中自动化是利用计算机控制喷雾装置调控喷雾时间,一般情况下, (1)和(3)的喷雾时间为10~20 s并停留数秒,有利于薄膜生长,而洗涤步骤(2)的喷雾时间为2~5 s。而手动则需要使用计时器进行操作。需要强调的是该方法要控制载气压力、喷射距离和流速及基底的大小。

3 MOFs薄膜的应用

相较于传统的薄膜, MOFs薄膜材料具有结构多样

图3 层层喷雾法制备表面配位金属-有机框架薄膜(SURMOFs)装置的示意图(网络版彩图)

Figure 3 The diagram of LPE layer-by-layer spray growth of surface-coordinated metal-organic framework thin films (SURMOFs) (color online).

可调、孔隙均匀可控、取向性高及缺陷密度低等特点,同时层层喷雾法获得的MOFs薄膜材料还具有表面平整度高、厚度均匀等特点。因此,利用液相外延喷雾法层层组装金属-有机框架薄膜被广泛应用于选择性吸附、催化、手性识别、光、电池及能源等各个领域^[41,42]。

3.1 选择性吸附与分离

液相外延层层喷雾组装法获得的MOFs薄膜具有孔隙率高、比表面积大及结构可调等特点,被广泛应用于识别、选择性吸附与分离及传感器。研究表明,通过合理的设计组装可得到能够特定识别吸附某种物质的薄膜,该类薄膜通常与石英晶体微天平(QCM)相结合来实现信号检测,其制备以金片为基底,在基底上修饰功能基团为MOFs薄膜的制备提供生长位点。其中,石英晶体微天平是一种灵敏度极高的质量传感器,其对MOFs薄膜吸附特定分子而产生的质量变化及骨架振动十分敏感。

2015年,本课题组合成了一种新型的C₂-对称结构单元来合成Zn(PcTPDC)薄膜。该薄膜以16-巯基十六烷基酸功能化的镀金硅片为基底,在此基底上依次用0.5 mM乙酸锌的乙醇溶液和0.1 mM PcTPDC乙醇溶液喷涂,循环25次制备而成,其中每一步都用乙醇洗涤。利用QCM检测该膜的对映体吸附性能发现,其对*R*-柠檬烯的摄取量约为*S*-柠檬烯的二倍,并重复3次实验,说明该薄膜对柠檬烯具有稳定高效的选择性吸附^[43]。Guo等^[44]的研究表明,在羟基修饰的金基底上乙酸铜和均苯三甲酸喷雾法层层组装制备的HKUST-1薄膜在亚甲基蓝(MB)和核固红(NFR)的混合溶液中可实现对MB的选择性识别和分离。图4为HKUST-1吸附不同染料前后的紫外-可见光谱图,从图中比较可发现,该薄膜对MB有较好的吸附作用,且NFR的浓度不影响MB的分离效果。此外,采用液相外延喷雾法克服常规合成路线的缺点可成功制备出多层MOFs薄膜,该薄膜不仅结晶度高、具有取向、较高的晶格不匹配度,也因其纳米孔道具有明显差异可应用于过滤系统中分离^[27]。

本课题组利用乙酸钴的乙醇溶液、5,10,15,20-四-(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)的乙醇溶液成功制备了PIZA-1薄膜(图5(a~d))。其中,乙酸钴和TCPP溶液的喷涂时间分别为15和25 s,每次喷涂之后停留30 s,然后

图4 HKUST-1吸附不同染料前后的紫外可见光谱: 吸附MB (a); 吸附NFR (b); 吸附MB/NFR (1:1) (c) [44] (网络版彩图)
Figure 4 UV-visible spectra of HKUST-1 before and after adsorption of different dyes: adsorption of MB (a); adsorption of NFR (b); adsorption of MB/NFR (1:1) (c) [44] (color online).

用乙醇溶液淋洗3 s去除残余的反应物。30个生长周期后得到具有高度取向、孔道均匀的薄膜, 并对其选择

性吸附性能进行测试^[45]。如图5(e~h)所示, 在氮气流中70℃条件下样品活化12 h后, 用气相QCM设备在30℃条件下, 分别测试了[110]取向的PIZA-1薄膜和粉末对苯、甲苯及对二甲苯三者的吸附效果。从图中可以得到[110]取向的PIZA-1薄膜对苯、甲苯及对二甲苯的吸附量依次为5.24、0.23及0.18 μg , 说明[110]取向的PIZA-1薄膜对苯具有选择性吸附作用。进一步研究发现, [110]取向的PIZA-1薄膜对苯的选择吸附达到92.47%, 远大于粉末对苯的吸附(56.79%), 说明[110]取向PIZA-1薄膜对苯具有良好的选择吸附性。

3.2 催化

MOFs薄膜是由无机金属离子与有机配体组装形成的多孔晶体材料。因金属离子可提供活性位点、提高电子转移速率及增加接触面积而在催化领域表现出巨大的潜力, 受到许多研究者的关注, 其在催化领域的各种应用也被相继报道。

本课题组也做了许多催化方面的工作。通过金属-有机骨架薄膜的碳化和负载金属团簇的方法, 制备了

图5 (a) PIZA-1薄膜的结构示意图; (b) 沿[001]方向的PIZA-1通道; (c) 沿[110]取向的PIZA-1薄膜的三维结构; (d) 三核共氧簇PIZA-1的[100]取向概述; [110]取向的PIZA-1薄膜(e)和粉末PIZA-1(f)对苯、甲苯和对二甲苯的质量吸收; [110]取向的PIZA-1薄膜与粉末PIZA-1的质量吸收比较(g)和对苯、甲苯和对二甲苯的选择性比较(h) [46] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Structural diagram of PIZA-1 thin film; (b) the channel in PIZA-1 along [001] direction; (c) the 3D structure of PIZA-1 thin film along [110] orientation; (d) the [100] orientation overview of PIZA-1 with trinuclear Co-oxo clusters. The mass uptake of benzene, toluene, and *p*-xylene in [110]-oriented PIZA-1 thin film (e) and powder PIZA-1 (f); (g) the mass uptakes comparison and (h) selectivity of the benzene, toluene, and *p*-xylene between [110]-oriented PIZA-1 thin film and powder PIZA-1 [46] (color online).

尺寸分布均匀的纳米金属碳薄膜催化剂. 该薄膜以带有羟基功能基团的硅片为基底, 使用下列乙醇溶液制备 $\text{Ti}_n\text{OC}_s\text{@HKUST-1}$ 薄膜: 醋酸铜(1 mM)、均苯三酸(0.4 mM)和 Ti_nOC_s (0.1 mM). 醋酸铜、均苯三酸和 Ti_nOC_s 溶液喷涂时间分别为15、25和10 s, 在每个步骤之间等待30 s, 然后用乙醇淋洗3 s除去残留的反应物. 如此重复30个生长周期得到 $\text{Ti}_n\text{OC}_s\text{@HKUST-1}$ 薄膜, 再进行碳化得到最终的催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Cu@C}$ 薄膜. 该薄膜有效提高了电子传递速率, 在对亚甲基蓝的降解和硝基苯的还原反应中表现出良好的催化性能^[14].

$\text{TiO}_2/\text{Cu@C}$ 薄膜的光催化活性的研究如图6所示: (a)是亚甲基蓝(MB)光解过程中浓度与时间的关系图. 在可见光照射前, 将 $\text{TiO}_2/\text{Cu@C}$ 薄膜与MB混合置于黑暗中, 保证MB达到吸附-解吸平衡. 然后分别在反应0、5、10、20和30 min后, 检测 Cu@C 、 $\text{Ti}_4\text{@C}$ 和 $\text{Ti}_{42}\text{@C}$ 薄膜对MB的降解效果. 通过对检测的亚甲基蓝降解数据进行分析整理, 发现 $\text{Ti}_{42}\text{@C}$ 薄膜对MB的降解呈明显的线性关系, 说明 $\text{Ti}_{42}\text{@C}$ 薄膜对MB的降解有良好的催化作用. (b)是4-硝基苯酚还原过程中浓度与时间的线性图. 在水溶液中加入过量 NaBH_4 的4-硝基苯酚. 从图中可以看出, 所有样品的4-硝基苯酚还原均符合拟一级动力学模型, 其斜率大小为: $\text{Ti}_{42}\text{@C}$ 薄膜 $>$ $\text{Ti}_4\text{@C}$ 薄膜 $>$ Cu@C 薄膜 $>$ 空白, 即 $\text{Ti}_{42}\text{@C}$ 薄膜的催化效果最好.

2017年, 本课题组利用乙酸钴、5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)和 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (Pd-Cs)溶液依次喷涂在功能化金基片上, 由于 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 中的Pd(0)很容易氧化成Pd(II), 最终得到Pd-Cs@PIZA-1薄膜. 该

薄膜对于串联催化反应表现出优异的性能^[46], 如氧化苯甲醇并随后催化苯甲醛与乙二醇的缩醛化反应. 在室温下利用LPE方法通过控制最后一层组装组分获得表面成分不同的Pd-Cs@PIZA-1薄膜: Pd-Cs@PIZA-1_(Co)、Pd-Cs@PIZA-1_(Pd)和Pd-Cs@PIZA-1_(TCPP)薄膜. 这些薄膜在相同条件下重复测定3次催化性能, 如表1所示. 通过对比发现PIZA-1薄膜没有将苯甲醇转化为醛与乙二醇进行缩醛反应, 这说明只有Pd-Cs才能催化苯甲醇氧化成苯甲醛. 而在苯甲醛和乙二醇作为反应物的缩醛化反应中, PIZA-1薄膜表现出较高的催化活性(93.0%), 说明没有负载Pd-Cs的PIZA-1薄膜是一种高活性的缩醛化反应催化剂. 在相同的反应条件下, 考察Pd-Cs粉末与Pd-Cs和PIZA-1的混合粉末催化效果, 发现Pd-Cs催化剂只能氧化苯甲醇生成苯甲醛, 也证实了Pd-Cs不能催化缩醛化反应. 而Pd-Cs和PIZA-1的混合粉末虽然可以催化缩醛化反应但反应转化率很低(55.3%), 只有负载Pd-Cs的PIZA-1薄膜催化效果最好. 此外, 其催化效果还与表面组分有关. 总之, 结合Pd-Cs的氧化活性和PIZA-1薄膜中Lewis酸位的缩醛化活性, 该双功能Pd-Cs@PIZA-1薄膜催化剂在一锅串联氧化-缩醛化反应中具有良好的催化活性及稳定性, 对开发新型催化薄膜材料具有一定的指导作用. 近年来, 为满足资源可重复利用和绿色环保清洁能源的要求, 在 CO_2 还原、裂解水制氢、还原甲醇及处理工业废水等方面的研究日趋增加.

3.3 客体识别

利用金属离子与配体分子组装而成的多孔可剪裁晶体薄膜在客体分子分离方面存在着巨大的潜力. 人

图6 (a) 亚甲基蓝(MB)降解的时间依赖性 C/C_0 ; (b) 4-硝基苯酚还原的随时间变化的 $\ln(C/C_0)$ ^[14] (网络版彩图)

Figure 6 (a) The summarized time-dependent C/C_0 of methylene blue (MB) degradation; (b) time-dependent $\ln(C/C_0)$ of the 4-nitrophenol reduction^[14] (color online).

表 1 催化反应总结^[46]

Table 1 A summary of catalytic reactions [46]

序号	催化剂	基底	产物	产率 (%)
1	Pd-Cs@PIZA-1 _(Co)			85.0
2	Pd-Cs@PIZA-1 _(Pd)			71.9
3	Pd-Cs@PIZA-1 _(TCPP)			70.0
4	PIZA-1 thin film			—
5	PIZA-1 thin film			93.0
6	Pd-Cs			100
7	Pd-Cs/PIZA-1 powder			55.3

们通过采用不同的配体分子或掺杂客体分子, 可设计制备具有不同特点的MOFs多孔材料, 实现对客体分子的识别分离^[47,48].

本课题组用11-巯基-1-十一醇修饰的镀金硅片为基底, 首先喷涂乙酸铜溶液15 s并停留30 s, 然后用乙醇淋洗3 s, 接着喷涂均苯三酸25 s并停留30 s, 再用乙醇淋洗3 s, 最后喷涂钛氧簇10 s停留30 s, 用乙醇淋洗底物. 如此重复60个生长循环(图7(a))^[13]. 相较于传统的直接合成法或者先合成MOFs再浸泡负载钛氧簇, 原位液相外延层层喷雾组装实现了一个HKUST-1孔

一个钛氧簇的负载^[10]. 如图7(b, c)所示, 由SEM和TEM图可以看出负载在HKUST-1中的Ti-MOC分布均匀. UV-vis光谱(图7(d))说明, HKUST-1(Ti-MOC)薄膜是一种均匀的光学薄膜, 其光学质量可以与原始的HKUST-1光学薄膜相媲美. 此外, 还研究了HKUST-1(Ti-MOC)薄膜对乳酸甲酯对映体的识别与分离性能, 在乳酸甲酯的圆二色光谱中, 270 nm处有吸收峰, 且乳酸甲酯被吸附聚集后使吸收峰的峰值下降, 所以可以直接利用峰值的强度来确定分离效果. 经测试分析表明该薄膜可对乳酸甲酯表现出优异的吸附分离性能.

图 7 (a) 液相外延(LPE)法制备对映体负载的HKUST-1薄膜的逐层生长示意图; HKUST-1(Ti-MOC)薄膜的SEM和横截面图像(b)和原始的HKUST-1膜(c); (d) 采用LPE Ti-MOC封装方式和原始的HKUST-1薄膜的紫外-可见吸收光谱(上)和透射光谱(下); (e) HKUST-1(上)和HKUST-1(Ti-MOC) (下)薄膜样品表面的光学图像^[13] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic presentation of layer-by-layer growth of enantiopure Ti-MOC-loaded HKUST-1 thin film using the liquid phase epitaxy (LPE) approach; SEM and crosssection images of HKUST-1 (Ti-MOC) thin film prepared by using LPE Ti-MOC encapsulation in a lbl fashion (b) and pristine HKUST-1 thin film (c); (d) UV-vis absorbance (top) and transmission (bottom) spectra of the (HKUST-1)(Ti-MOC) thin film prepared by using LPE Ti-MOC encapsulation in a lbl fashion and the pristine HKUST-1 thin film; (e) optical images of the sample SURMOF HKUST-1 (top) and HKUST-1 (Ti-MOC) thin film (bottom) ^[13] (color online).

3.4 光电器件

随着对MOFs研究的深入, 人们不再仅仅研究纯MOFs薄膜, 而是将其与纳米材料、碳材料、团簇及有机聚合物相结合, 极大地拓展了其应用范围. 研究发现, MOFs薄膜与钙钛矿、铜系金属的复合物、卟啉基团、碳纳米管及发光染料等材料相结合表现出优异的光学特性, 被广泛应用于光伏器件、超级电容器、热电材料及电子器件等^[49].

我们以羟基修饰的硅片为基底, 依次进行如下操作: 乙酸铜的乙醇溶液(1 mM)喷涂15 s, 均苯三酸的乙醇溶液(0.4 mM)喷涂20 s. 每一步停留30 s然后用乙醇

冲洗5 s, 去除残留反应物, 共循环40个生长周期, 可在功能化衬底上合成HKUST-1薄膜. 然后先浸渍在 PbI_2 溶液中, 得到 PbI_2 @HKUST-1薄膜^[12], 用乙醇洗涤后再浸入到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 和 I)的乙醇溶液中(图8(a)). 这种方法负载 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ 钙钛矿量子点可有效控制反应速率及纳米粒子颗粒大小, 得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ 钙钛矿量子点大小均匀. 如图8(b, c)所示, 从TEM和HRTEM图中可以看出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ 量子点的晶格大小与粉体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ 的晶格大小相似, 约为0.32 nm. 从图8(d)可以得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ 量子点的粒径大小在1.5~2.0 nm. 此外, 对该薄膜的性能进一步研究发现, 即使在湿度为70%的空气中暴露4 d, 经X射线

图 8 (a) 取向MOF薄膜内孔中MAPbI₂X (X=Cl, Br, I)的有限合成示意图; MAPbI₂Br@HKUST-1薄膜的TEM图像(b)和HRTEM晶格间距(c); (d) MAPbI₂Br量子点的粒径分布^[12] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic illustration of a confined synthesis of MAPbI₂X (X=Cl, Br and I) in the interior pores of oriented MOF thin film; TEM image (b) and HRTEM with lattice spacing (c) of MAPbI₂Br@HKUST-1 thin film; (d) the particle size distribution of MAPbI₂Br QDs prepared by the template of HKUST-1 thin film [12] (color online).

衍射(XRD)测量其晶型仍没有明显变化, 说明其具有良好的稳定性. 在均匀地负载发光材料及发光材料应用方面对人们有较大启示.

4 总结与展望

综上所述, MOFs薄膜有多种合成方法, 本文详细介绍了液相外延喷雾层层组装法, 该方法节约时间、所需溶液少并且长出的薄膜具有厚度均匀可控、具有较好的生长取向等特点. 同时, MOFs薄膜因具有结构多样、比表面积大、孔隙率高、热稳定性好及功能可

调等特点被广泛应用于客体分子识别/分离、能源、催化及光电器件等方面. 但在实际应用中该方法制备的MOFs薄膜还需克服薄膜质量不高、缺陷不易控制、界面稳定性差和电荷载流子迁移率低等问题. 此外, 该薄膜制备方法针对MOFs的种类较有限, 目前只有大约10种MOFs被该方法成功制备. 在这些MOFs中, 大部分具有Paddle-Wheel金属结构单元, 因此在接下来的研究中还需要用该方法挖掘更有价值的MOFs薄膜. 我们相信通过进一步深入研究, 有望克服这些局限, 将其应用拓展到其他尚未开发的领域.

参考文献

- 1 Wang S, McGuirk CM, d'Aquino A, Mason JA, Mirkin CA. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800202
- 2 Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, Sun Y, Qin J, Yang X, Zhang P, Wang Q, Zou L, Zhang Y, Zhang L, Fang Y, Li J, Zhou HC. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704303
- 3 Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705189
- 4 Shekhah O, Liu J, Fischer RA, Wöll C. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1081–1106
- 5 Gu ZG, Zhan C, Zhang J, Bu X. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3122–3144
- 6 Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT. *Chem Rev*, 2011, 112: 1105–1125
- 7 Wang F, Liu ZS, Yang H, Tan YX, Zhang J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 450–453

- 8 Zhang T, Lin W. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5982–5993
- 9 Liang L, Liu C, Jiang F, Chen Q, Zhang L, Xue H, Jiang HL, Qian J, Yuan D, Hong M. *Nat Commun*, 2017, 8: 1233
- 10 Wu Q, Liang J, Yi JD, Shi PC, Huang YB, Cao R. *Sci China Mater*, 2019, 62: 671–680
- 11 Stavila V, Talin AA, Allendorf MD. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5994–6010
- 12 Chen Z, Gu ZG, Fu WQ, Wang F, Zhang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28737–28742
- 13 Gu ZG, Fu H, Neumann T, Xu ZX, Fu WQ, Wenzel W, Zhang L, Zhang J, Wöll C. *ACS Nano*, 2016, 10: 977–983
- 14 Gu ZG, Zhang DX, Fu WQ, Fu ZH, Vohra MI, Zhang L, Wöll C, Zhang J. *Inorg Chem*, 2017, 56: 3526–3531
- 15 Pi Y, Li X, Xia Q, Wu J, Li Z, Li Y, Xiao J. *Nano Res*, 2017, 10: 3543–3556
- 16 Anbia M, Hoseini V. *Chem Eng J*, 2012, 191: 326–330
- 17 Li D, Han F, Wang S, Cheng F, Sun Q, Li WC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 2208–2213
- 18 Zhao YQ, Lu M, Tao PY, Zhang YJ, Gong XT, Yang Z, Zhang GQ, Li HL. *J Power Sources*, 2016, 307: 391–400
- 19 Nagarkar SS, Desai AV, Ghosh SK. *Chem Commun*, 2014, 50: 8915–8918
- 20 Zheng M, Tan H, Xie Z, Zhang L, Jing X, Sun Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1078–1083
- 21 Otsubo K, Kitagawa H. *APL Mater*, 2014, 2: 124105
- 22 Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15507–15509
- 23 Guo Y. Functional Construction and Controllable Ion Transport of Metal Organic Frameworks Thin Films. *Dissertation for Doctoral Degree*. Hangzhou: Zhejiang University, 2019 (in Chinese) [郭羿. 金属有机框架物薄膜的功能构筑及可控离子传输. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2019]
- 24 Song J, Li XM, Zhang Y, Yin Y, Zhao B, Li C, Kong D, He T. *J Membrane Sci*, 2014, 471: 372–380
- 25 He L, Wang T, An J, Li X, Zhang L, Li L, Li G, Wu X, Su Z, Wang C. *CrystEngComm*, 2014, 16: 3259–3263
- 26 Xu L, Fang G, Liu J, Pan M, Wang R, Wang S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15880–15887
- 27 Wang Z, Liu J, Lukose B, Gu Z, Weidler PG, Gliemann H, Heine T, Wöll C. *Nano Lett*, 2014, 14: 1526–1529
- 28 Horcajada P, Serre C, Grosso D, Boissière C, Perruchas S, Sanchez C, Férey G. *Adv Mater*, 2009, 21: 1931–1935
- 29 Hermes S, Schröder F, Chelmoski R, Wöll C, Fischer RA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13744–13745
- 30 Chen S, Kong H, Lu X, Li Y, Yin P, Zeng Z, Xu G. *Anal Chem*, 2013, 85: 8326–8333
- 31 Hauser JL, Tso M, Fitchmun K, Oliver SRJ. *Cryst Growth Des*, 2019, 19: 2358–2365
- 32 Ameloot R, Vermoortele F, Vanhove W, Roeffaers MJB, Sels BF, De Vos DE. *Nat Chem*, 2011, 3: 382–387
- 33 Chen Y, Li S, Pei X, Zhou J, Feng X, Zhang S, Cheng Y, Li H, Han R, Wang B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3419–3423
- 34 Bétard A, Fischer RA. *Chem Rev*, 2011, 112: 1055–1083
- 35 Shekhah O, Wang H, Kowarik S, Schreiber F, Paulus M, Tolan M, Sternemann C, Evers F, Zacher D, Fischer RA, Wöll C. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15118–15119
- 36 Gu ZG, Zhang J. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 513–532
- 37 Arnold R, Azzam W, Terfort A, Wöll C. *Langmuir*, 2002, 18: 3980–3992
- 38 Liu YF, Lee YL. *Nanoscale*, 2012, 4: 2093–2100
- 39 Wang H, Chen S, Li L, Jiang S. *Langmuir*, 2005, 21: 2633–2636
- 40 Liu J, Schüpbach B, Bashir A, Shekhah O, Nefedov A, Kind M, Terfort A, Wöll C. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 4459–4472
- 41 Qiu S, Xue M, Zhu G. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6116–6140
- 42 Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 43 Cakici M, Gu ZG, Nieger M, Bürck J, Heinke L, Bräse S. *Chem Commun*, 2015, 51: 4796–4798
- 44 Xing YJ, Li S, Zhu CY, Guo W. *Prog Chem Ind*, 2019, 37: 1010–1017
- 45 Li DJ, Gu ZG, Vohra I, Kang Y, Zhu YS, Zhang J. *Small*, 2017, 13: 1604035
- 46 Vohra MI, Li DJ, Gu ZG, Zhang J. *Nanoscale*, 2017, 9: 7734–7738
- 47 Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, Kapteijn F, Llabrés i Xamena FX, Gascon J. *Nat Mater*, 2015, 14: 48–55
- 48 Wang Z, Knebel A, Grosjean S, Wagner D, Bräse S, Wöll C, Caro J, Heinke L. *Nat Commun*, 2016, 7: 13872
- 49 Salunkhe RR, Kaneti YV, Yamauchi Y. *ACS Nano*, 2017, 11: 5293–5308

Layer-by-layer spray preparation of SURMOF and their applications

Rui Zhai^{1,2}, Zhi-Gang Gu^{1,2*}, Jian Zhang¹

¹ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

² College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

*Corresponding author (email: zggu@fjirsm.ac.cn)

Abstract: As a new type of crystal materials, metal-organic frameworks (MOF) have attracted extensive attention because of their large specific surface area, high porosity and diverse morphology. In this review, the liquid phase epitaxial layer-by-layer spray method for the assembly of MOF thin films is introduced. Such method has some advantages, such as saving time, requiring a small amount of reagent and resulting in uniform film with controllable thickness and growth orientation. Afterwards, their applications in selective adsorption, catalysis, recognition and optoelectronic devices are described respectively. The future development of this new preparation approach of inorganic organic hybrid thin film materials is prospected.

Keywords: metal-organic frameworks, liquid phase epitaxial, layer by layer spray method, thin film

doi: [10.1360/SSC-2020-0026](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0026)