

文章编号:1673-9981(2022)01-0108-10

二维金属-有机框架材料的制备、表征及其在异相催化中的应用进展

陈莲芬,陈燕珊,康健

(肇庆学院 环境与化学工程学院,广东 肇庆 526061)



摘要: 金属-有机框架纳米片(Metal-organic framework nanosheets, MONs)是近年来受到广泛关注的一类二维多孔材料,具有超薄厚度、比表面积大、结构可调节及大量可接触的不饱和配位点等优点,被应用于分离、导电、传感、催化等诸多领域中。综述了近年来国内外在MONs的制备、表征及其异相催化相关研究进展。MONs的制备包括“自上而下”和“自下而上”两种策略,自上而下策略操作简单,主要是通过物理化学手段将块状MOFs剥离成MONs;自下而上策略适用范围广,可通过控制实验条件合成MONs。另外,从结构组成、微观形貌、宏观性质等方面对MONs的表征方法和技术进行了讨论。介绍了MONs异相催化主要在有机转化中的应用,包括催化氧化反应、Knoevenagel反应、CO₂环加成反应及氢化反应等。最后指出了MONs研究所面临的机遇和挑战。

关键词: 二维材料;金属-有机框架;制备;表征;异相催化

中图分类号: O646

文献标志码: A

引文格式: 陈莲芬,陈燕珊,康健. 二维金属-有机框架材料的制备、表征及其在异相催化中的应用进展[J]. 材料研究与应用, 2022,16(1):108-117.

CHEN Lianfen, CHEN Yanshan, KANG Jian. Preparation and Characterization of Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets, and Their Application Progress in Heterogeneous Catalysis[J]. Materials Research and Application, 2022,16(1):108-117.

金属-有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)是一类由有机配体和金属/金属簇组装形成的晶态多孔材料,具有孔隙率高、比表面积大、结构多样、可调节等诸多优点,被广泛应用于多相催化、气体吸附、分离、光电器件、药物传输等多个领域中^[1-6]。随着研究的逐渐深入,制备尺寸、形状和形貌可控的纳米级MOFs材料已成为新兴的研究方向^[7-8],而传统的块状MOFs不能完全满足某些应用的特殊需求。例如,在异相催化中块状MOFs的微

观孔隙存在传质阻力,这不利于底物和产物的传输,难以最大限度地利用内部催化活性位点。

二维金属-有机框架纳米材料(MONs)是MOFs中特殊的一种,除了具备MOFs的一般特点之外,还具有厚度小、无传质阻力、活性位点充分暴露等优势,逐渐成为二维纳米材料的研究热点之一,在分离、导电、传感、催化等方面的报道层出不穷^[9-13]。将主要介绍二维金属-有机框架纳米材料的制备方法、表征手段及其在异相催化中的应用。

收稿日期: 2022-01-08

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(22002139);广东省普通高校特色创新人才项目(2019KQNCX174);广东省基础与应用基础研究基金联合基金(2019A1515110550);肇庆市科技计划项目(202004030113);肇庆学院校级科研基金(202007);大学生创新创业训练计划项目(202110580013);肇庆学院优秀青年教师科研能力提升计划项目

作者简介: 陈莲芬(1990-),女,博士,讲师,主要从事功能配合物研究

1 MONs的制备方法

合成二维金属-有机框架纳米材料有两种常用途径,分别为“自上而下”和“自下而上”策略^[14-15](图1)。自上而下策略是先合成块状MOFs,然后通过物理或者化学手段剥离得到二维层状MONs。这是一种简单且直接的合成二维金属-有机框架的方法,适用于具有层状结构的MOFs。这类结构的层内为较强的配位作用,层间为相对较弱的作用力,如范德华力、氢键、 $\pi-\pi$ 作用等^[12]。这些薄弱的层间相互作用可以通过施加外力克服,如超声、震动、机械力、

冷冻-融化等,得到单层或少层的MONs结构。根据剥离方法不同,自上而下法可分为超声剥离法、溶剂促进剥离法、冷冻-融化剥离法、化学剥离法、插层/化学剥离法等。自下而上策略是指直接通过有机配体和金属离子在特定的条件下合成二维金属-有机纳米片。这类方法的关键在于允许MOF横向生长,同时限制其纵向生长^[16]。自下而上策略能够以更高产率制备厚度均一的MONs,且适用于制备非层状结构的MOFs。自下而上策略包括溶剂热合成法、界面合成方法、表面活性剂辅助方法、超声合成法等。

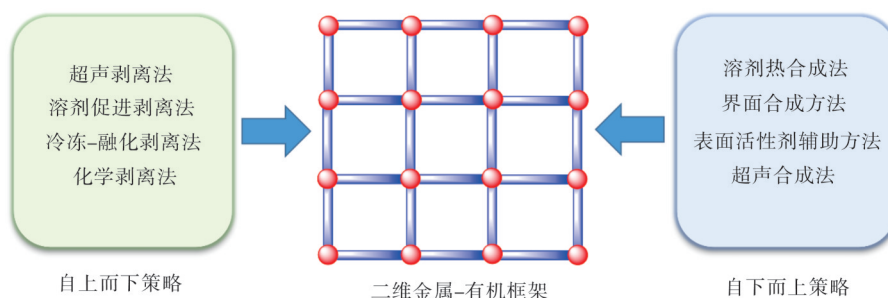


图1 通过“自上而下”或“自下而上”策略合成MONs

Fig. 1 General procedures for the synthesis of MONs by top-down or bottom-up strategies

1.1 自上而下策略

自上而下策略包括超声剥离法、溶剂促进剥离法、冷冻-融化剥离法、化学剥离法、插层/化学剥离法等^[17-24],其中超声剥离法是应用最广泛的自上而下合成MONs的方法之一。超声剥离法主要是在超声波的作用下,通过层间剪切力、振动效应及连续气泡破裂产生的微射流和冲击来破坏层间作用力,从而得到二维纳米结构。2010年,Amo-Ochoa等人^[20]首次报道了利用超声剥离法制备的超薄MONs结构,在块状 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ (IN:异烟酸)母体材料中,铜二聚体分别与溴和四个异烟酸配体配位,从而形成二维层状结构,层与层之间通过 $\pi-\pi$ 作用堆积。将 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 水溶液用超声处理,块状MOF被成功剥离并分散于水中,得到厚度为 $5 \pm 0.15 \text{ \AA}$ 的超薄二维金属-有机纳米片。

超声剥离法操作简单,但可能破坏材料的形貌从而影响性能。相比而言,溶剂促进剥离法更为温和。该方法主要是采用合适的溶剂破坏块状MOFs中微弱的层间作用力,使层与层之间剥离。Au等

人^[21]以四氢呋喃作为溶剂,使层状Cu(II)MOFs的层间出现明显膨胀,随后分层变为二维MONs。

冷冻-融化剥离法则是通过温度变化引发溶剂体积变化,从而促进层状MOFs剥离。Zou等人^[22]通过冷冻-融化循环过程,将Co-MOFs剥离为层状MADF-1(MADF: metal dianthracene framework)。将块状晶体分散于水中,经液氮冷冻后再用热水融化,如此循环多次,再将悬浮液静置、离心,便可得到厚度为1.4~1.7 nm的层状纳米结构。在冷冻-融化过程中,溶剂在固相和液相之间的体积变化会产生剪切力,破坏层间的氢键和范德华力,从而温和剥离得到MONs。

化学剥离法是利用化学过程实现块状MOF的剥离,以制备二维纳米材料。Kutzscherl等人^[23]报道了一种基于化学辅助的自上而下合成MONs的方法。他们以 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ (BDC:对苯二甲酸)作为本体,以胺类作为辅助试剂,利用结构中的不饱和金属配位点和胺试剂配位,打破较弱的层间相互作用力,得到剥离的层状结构。

插层/化学剥离法也被用于合成 MONs。如 Zhou 等人^[24]用 4,4'-联吡啶基二硫化物 DPDS 作为插层试剂,发展了一种高效且可控的合成方法。利用 DPDS 端基氮原子与金属卟啉配体的中心金属离子配位,将 DPDS 插入到 MOF 层间,再用三甲基膦作为化学还原剂,断裂二硫键,从而得到二维金属-有机框架结构。

总体而言,自上而下策略操作简便,但存在不适用于非分层的 MOF 结构、难以精准控制 MONs 的厚度、剥离率较低(通常低于 15%)、难以用于大规模合成等不足,若要实现自上而下策略的广泛应用,还需开展更多的探索工作。

1.2 自下而上策略

自下而上策略包括溶剂热合成法、界面合成方法、表面活性剂辅助方法、超声合成法等^[25-30]。溶剂热法是一种经典的制备 MOFs 的方法,通过控制反应条件,如溶剂组成、反应物浓度、反应物配比、反应温度、时间等,可以调控 MOF 不同晶面的生长速度,从而获得不同尺寸、形貌甚至不同结构的产物。Li 等人^[27]通过调节溶剂组成,用 N,N-二甲基乙酰胺和水作为混合溶剂,用于调节层间的相互作用力、控制产物形貌,合成了一系列超薄双金属 MOF 纳米片。

界面合成法是将配体和金属盐分别置于不同相的体系中,配体和金属只在两相界面处发生反应,可以限制 MOF 在垂直方向的过度生长,得到超薄 MONs。Makiura 等人^[28]利用界面合成法,在温和条件下制备了基于卟啉配体的 MON。他们将钴卟啉配体 CoTCPP (TCPP: 5,10,15,20-四(4'-羧基苯基)卟啉)和吡啶(py)的氯仿/甲醇溶液分散于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液上层,随着有机溶剂挥发,在液-液界面逐渐形成 CoTCPP-py-Cu 单层纳米片。然后将单层 MON 沉积在硅板或石英基板上,经过多次循环后得到厚度可控的 MONs。界面法合成的纳米片通常具有较大的比表面积和超薄的厚度,然而所合成的倾向于层状结构,且产率受界面的面积限制,难以大量合成。

表面活性剂辅助法是自下而上合成 MONs 最常见的方法之一。两亲性的表面活性剂一方面可促进 MOF 晶体各向异性生长,另一方面能够稳定所得超薄二维纳米材料以防止其聚集。Zhang 等人^[29]利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 2-氨基对苯二甲酸

($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$)通过共价结合的方式,合成得到改性的 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2\text{-PVP}$ 配体,然后在溶剂热条件下与金属镍离子配位,得到超薄 MONs。PVP 分子通过亲水末端与金属节点配位,限制了有机配体在垂直方向的连接,从而得到二维结构。

超声法也可用于超薄 MONs 的自下而上合成。不同于超声剥离过程,在超声直接合成中将有机配体和金属盐溶液置于超声波环境中,通过空化效应产生大量高温高压的气泡,可以简单快速制备超薄二维纳米材料。Hai 等人^[30]将对苯二甲酸分散于溶剂中,然后加入 NiCl_2 和 FeCl_2 ,再加入三乙胺促进化学平衡正向移动。将所得胶体悬浮液超声处理 8 h,便可得到超薄双金属二维材料。

总体而言,自下而上策略具有可以将含有三维结构的 MOFs 制备为二维纳米形貌、能够合成横向尺寸较大和纵向厚度可控的材料、大多数方法的产率较高等优势。但不同的方法也存在其局限性,如界面合成法的产率不高,表面活性剂辅助法容易残留表面活性剂等。

2 MONs 的表征

MOFs 的结构通常可以借助单晶 X-射线衍射技术(SC-XRD)或粉末 X-射线衍射(PXRD)模拟得到,而二维纳米材料的尺寸较小,一般难以直接通过 SC-XRD 表征。若母体 MOFs 的结构已知,便可通过对比 PXRD 谱图来确定纳米片的结构。MONs 的尺寸减小且存在各向异性,因此 PXRD 谱图可能出现峰型宽化,且某些峰会消失。例如,Liu 等人^[31]发现 MONs 基本保留了母体材料的主要峰型(图 2),但峰强减弱,原因可能是二维纳米材料在纵向堆积方向缺乏长程有序性。

除 PXRD 之外,MOFs 研究中常用的技术手段也适用于二维 MONs 表征^[32]。Hu 等人^[33]通过热重分析和核磁共振波谱确定了二维材料 Zr-TCBPE-MOL 的组成。通过热重分析可以得知配体分解所占的重量比及残留的金属重量比,由此得出配体和金属簇的比例为 1:1.09,与结构式中的 1:1 相符。通过核磁共振波谱可以得知封端甲酸盐和配体的比例,从而获得完整的化学式。在 Wang 等人^[34]的研究中,块状 MOF 和超薄 MONs 的红外光谱几乎一致,说明虽然厚度减少到纳米级别,但 MONs 的化

学组成和键合方式保持不变. Stolz 及其合作者^[35]利用 X-射线光电子能谱技术,研究了二维导电金属-有机框架材料中的金属价态组成,以及材料与碱性气体之间的主客体作用.

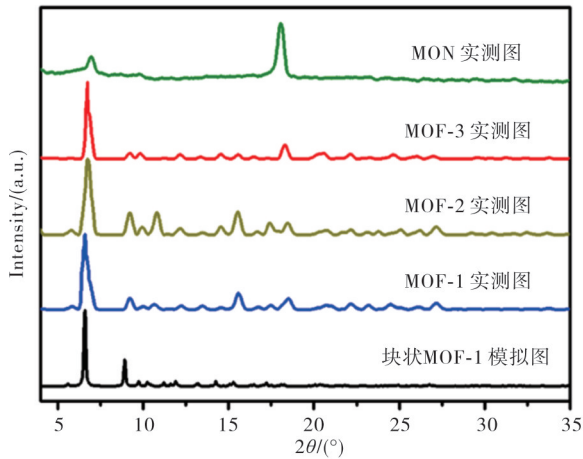


图 2 MONs 的 PXRD 谱图

Fig. 2 PXRD pattern of MONs

Li 等人^[36]用原子力显微镜 (AFM) 对所合成的纳米片材料进行了表征 (图 3), 结果表明其厚度约为 3 nm, 接近两层或三层堆积. 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 是常用的材料表征手段, 可提供 MONs 的尺寸和形貌信息. 高分辨透射电镜

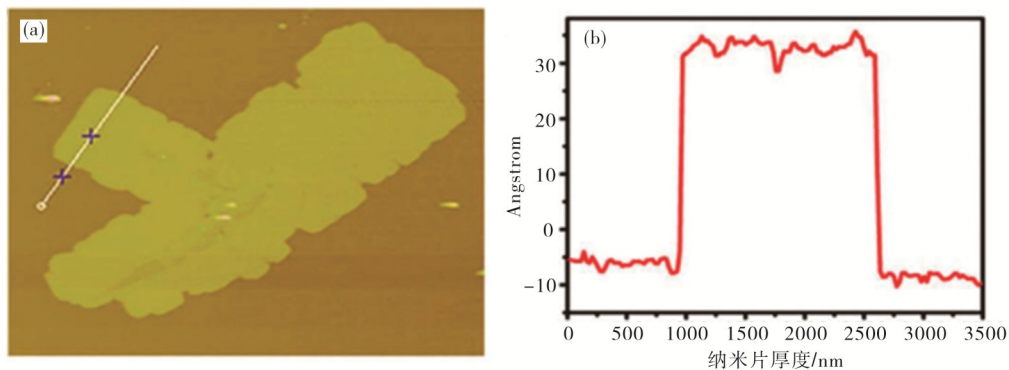


图 3 MONs 的 AFM 谱图 (a) 及相应的纳米片厚度数据 (b)

Fig. 3 AFM image (a), and the corresponding height profiles (b) of MONs

3 MONs 在异相催化中的应用

金属-有机框架材料具有结构多样、可调节、比表面积大、孔隙率高等优点, 被广泛应用于异相催化中^[1,39-41]. 然而, 块状 MOFs 中的孔隙会限制底物分子接触内部催化位点, 影响催化活性. 与传统的三

(HRTEM) 也被广泛应用于确定纳米材料的尺寸、晶体大小、平面指数等, 并且可以用于计算晶体结构中的面间距离. 将这些显微镜技术与能量分散 X-射线分析技术 (EDX) 或能量色散光谱 (EDS) 结合, 可以定量或定性确定 MONs 的组成成分.

不同于块状 MOFs, 由于超薄 MONs 在溶液中能够分散为悬浮液, 因此最常见的表征方式为检测是否存在丁达尔效应. Tan 等人^[37]利用超声剥离法制备二维纳米片, 所得乳状胶体悬浮液表现出丁达尔效应.

氮气的吸附-脱附等温曲线常用于分析 MONs 的比表面积、平均孔径、孔体积和孔径分布. Gong 等人^[38]合成了两个双金属 MONs, 分别为 JMOF-1 和 JMOF-2. 氮气吸附测试表明: JMOF-2 的 BET 比表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有永久性微孔结构; 而 JMOF-1 对氮气的吸附量极少, 可能是因为结构中相对较弱的卤素键断裂.

MONs 的稳定性也是一项重要的宏观性质, 包括热稳定性、溶剂稳定性等. 热稳定性可以通过热重分析和变温 X-射线粉末衍射技术研究. 溶剂中的稳定性, 则可以将 MONs 样品浸泡于溶剂中一定时间, 然后进行 PXRD 和气体吸附测试, 对比浸泡前后的是否发生变化.

维 MOFs 相比, MONs 具有更大的比表面积和更多的可接触活性位点, 因此通常表现出更高的催化活性, 有望成为优良的异相催化剂. 围绕 MONs 作为异相催化剂在有机转化中的应用开展讨论, 主要包含氧化反应、Knoevenagel 反应、 CO_2 成环反应、还原反应等 (图 4).

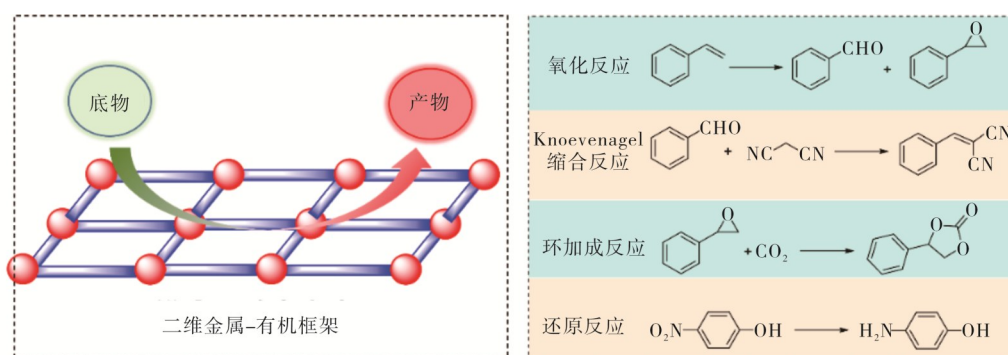


图4 MONs在异相催化中的应用

Fig. 4 Application of MONs in heterogeneous catalysis

3.1 氧化反应

Bagherzadeh 等人^[42]通过 Co^{2+} 和对苯二甲酸的溶剂热反应, 合成了二维纳米材料 $[\text{Co}_3(\text{BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, 在过氧化叔丁醇作为氧化剂时 $[\text{Co}_3(\text{BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 可催化苯乙烯的氧化反应, 并且以 45% 选择性和 96% 转化率得到氧化苯乙烯, 而催化剂可以循环使用三次, 且其催化前后的 PXRD 谱图一致. 由于未对比研究三维 MOFs 的催化性质, 因此无法判断二维 MONs 是否具有更高的活性.

Zhang 等人^[43]以 CO_2 作为封端试剂控制 MOF 的定向生长, 合成得到二维材料 $\text{Cu}(\text{BDC})$, 其厚度约为 10 nm, 且表面上分布着大量不饱和金属配位点. 在芳香醇类的选择性氧化中, $\text{Cu}(\text{BDC})$ 展示出接近 100% 的转化率, 催化活性远远超过相应的块状晶体. Xiao 等人^[44]以卟啉 TCPP 作为配体, 与二价铜反应, 制备了二维 Cu-TCPP . 结果表明, 相比于块状晶体而言, 二维 Cu-TCPP 在苯乙烯的氧化反应中表现出更高的催化活性, 底物转化率达到 94%. Huang 等人^[45]将金纳米粒子引入至二维卟啉 MON 中, 所得材料能够分别催化 3,3',5,5'-四甲基苯胺和葡萄糖的氧化反应.

Hu 等人^[46]用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或 HfCl_4 和 4,4',4''-苯-1,3,5-三-苯甲酸 (H_3BTB) 在溶剂热条件下分别合成了稳定的 NUS-8(Zr) 和 NUS-8(Hf), 这两种材料具有均匀的孔洞和路易斯酸性催化位点. 随后, 以 H_2O_2 为氧化剂, 探究了 NUS-8(Zr) 和 NUS-8(Hf) 在茴香硫醚氧化反应中的活性, 结果表明二者均表现出比相应三维对照物更高的活性和选择性. NUS-8(Zr) 在室温条件下能将底物 100% 转化为砜类产物, 选择性达 100%, 并且能循环使用三轮. 根

据气体吸附实验中显示出的强 CO_2 亲和力及 NH_3 程序升温脱附实验结果, 认为 NUS-8(Zr) 超高的催化活性来源于金属组分的强路易斯酸性.

Shi 等人^[47]用铈盐和 4'-(4-羧基苯基)-(2,2'-2''-三吡啶)-5,5''-二羧酸配体 (TPY) 合成得到二维金属-有机框架 $[\text{Hf}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{HCO}_2)_6(\text{TPY})_2]$, 通过改变活性位点周围的环境, 实现了四氢吡喃的选择性氧化. 配体 TPY 的吡啶位点可以进行合成后修饰, 引入 Fe^{2+} 作为催化活性位点; 利用铈氧簇作为配位点, 引入单羧酸化合物, 调节活性位点周围的亲水/疏水环境. 当引入葡萄糖酸时, 催化剂能够在光照条件下, 将四氢吡喃选择性氧化为丁内酯.

3.2 Knoevenagel 反应

Knoevenagel 缩合反应是合成化学中最常用的 C—C 键转化之一. 近几年, 有不少将 MONs 材料应用于该类反应研究的报道^[29,48-52]. Zhang 等人^[29]以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 和 PVP 为原料合成得到二维 Ni-MOF 纳米片. 相比于块状催化剂而言, 二维 Ni-MOF 在丙二腈和不同醛类的 Knoevenagel 反应中表现出显著增强的催化活性, 主要是由于亚胺活性位点充分暴露, 且底物和产物的传输不受限制.

在 2-甲基咪唑的辅助作用下, 块状 MOF-5 能够形成厚度为 4 nm 的二维纳米片, 由于有更多暴露的催化活性位点, 包括呈路易斯酸性的 Zn^{2+} 和 2-甲基咪唑中的碱性 NH 基团, 因此 MON 在醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出比块状晶体更好的催化性能^[50].

Hu 等人^[51]以 5-(4-吡啶-3-苯甲酰氨基)间苯二甲酸 (PBA) 为配体, 与 Cd^{2+} 在溶剂热条件下自组装得到双功能化的二维材料 Cd-PBA , 该结构同时含

有金属不饱和配位点和酰胺碱性位点. 在室温条件下, Cd-PBA 可以有效催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应, 达到 91% 产率. 作为对比, 配体 PBA 和金属盐 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别得到 39% 和 3% 产率, PBA 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物则得到 31% 产率, 说明二维 Cd-PBA 具有更高活性.

3.3 环加成反应

CO_2 与环氧化物的环加成过程是一类常用的检

验路易斯酸性位点催化活性的反应. Babu 等人^[53]合成了几类 In(III)-MOF, 并通过 CO_2 与环氧丙烷的环加成反应, 探究了维度(一维, 二维, 三维)对催化活性的影响. 结果表明: 降低催化剂维度有利于提高活性, 一维 MOF 具有最高的催化活性, 底物的转化率达到 91%; 金属的配位数也会影响活性, 含有八配位节点的 MOF 活性明显降低, 因其适用于催化的配位点减少(表 1).

表 1 不同 In(III)-MOFs 在 CO_2 与环氧丙烷的环加成反应中的催化活性对比^[53]

Table 1 Comparison of the catalytic activity of different In(III)-MOFs for the cycloaddition reaction of propylene oxide and CO_2

序号	催化剂	In 配位数	维数	转化率/%	选择性/%
1	$\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{BDC})_{1.5}$	6	3D	50	>99
2	$\text{In}(\text{BDC})_{1.5}(\text{bipy})$	8	2D	30	>99
3	$\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})_2(\text{phen})_2$	6	2D	80	>99
4	$\text{In}_2(\text{dpa})_3(1, 10\text{-phen})_2\text{H}_2\text{O}$	8, 7	1D	91	>99
5	$\text{In}_2(\text{dpa})(2, 2'\text{-bipy})0.5\text{H}_2\text{O}$	8	1D	48	>99

Li 等人^[54]在溶剂热条件下合成了四个二维 In MOFs, 并研究了它们在 CO_2 和环氧丙烷成环反应中的催化活性. 结果表明, 含有氨基配体的 MON 表现出优越的催化活性, 可能是由于氨基的碱性和 In^{3+} 的酸性协同作用, 形成了双官能化的催化剂. 此外, 含有七配位 In^{3+} 节点的材料也表现比八配位结构更高的活性.

Li 等人^[55]研究了含有不饱和 Co^{2+} 位点的 CoBDC 二维材料在 CO_2 和氧化苯乙烯的环加成反应中的催化活性, 相比块状 MOF 而言, CoBDC 表现出更高的催化活性和选择性. Liu 等人^[56]合成了二维材料 MTTB MOL (TTB: 4, 4', 4''-s-三嗪-2, 4, 6-三苯甲酸三酯), 再将其与 PCN-222(Co) 组合, 得到以 PCN-222(Co) 为内芯、MTTB MOL 为外层的复合结构 PCN-222(Co)@MTTB. 该材料在 CO_2 和环氧化物的成环反应中具有很好的催化活性, 活性可能来源于酸性金属位点 (Zr^{4+} , Co^{2+}) 和碱性含氮位点的协同作用.

Zhao 等人^[57]用 Ag_{27} 金属簇和卟啉配体合成了二维金属-有机纳米片 Ag_{27} -MOF, 该结构存在鞍形簇节点和大量暴露的催化位点, 使其在炔丙胺与 CO_2 的羧化环化反应中表现出很高的活性, 并且具有良好的底物适用性, 末端炔丙胺和具有不同位阻取代基的内炔丙胺均能有效转化, 这也显示了二维材料在催化上的优势.

3.4 其他反应

含有贵金属纳米粒子的 MONs 可用于催化氢化或还原反应^[58]. Zhan 等人^[59]以 Cu_2O 纳米粒子替代传统方法中的硝酸铜作为铜源, 在表面活性剂 PVP 辅助下, 制备了形状可控的 $\text{Cu}(\text{HBTC})-1$ (H_3BTC , 均苯三甲酸). 其中二维层状 $\text{Cu}(\text{HBTC})-1$ 结构中存在未配位的羧基, 可用于负载各类贵金属纳米粒子, 如 Au, Ag, Pt, Pd 等. 所得复合材料在 4-硝基苯酚的还原反应中表现出很高的催化活性, 尤其是含有 Au-Pt-Pd 合金纳米粒子的材料, 推测其高活性来源于不同金属之间的协同作用. 含有非贵金属纳米粒子的材料也有应用于氢化反应的潜力, 例如 Guo 及其合作者^[60]发展了一种原位还原二维纳米材料的方法, 用 NaBH_4 将 Ni-NMOF 中的部分 Ni(II) 离子还原为零价, 所得 Ni/NMOF-Ni-0.4 在 4-硝基苯酚的还原反应中具有很高的活性和选择性, 并且可回收使用.

Li 等人^[61]研究了二维 Cu-MOF 在咪唑的 N-芳基化反应中的催化活性, 能够以良好的产率得到多种 N-芳基咪唑产物. 该 Cu-MOF 可以循环使用多次, 且催化活性无损失. Tan 等人^[62]合成了基于手性联萘酚羧酸配体的 MON, 并将其应用于催化 2-氨基苯甲酰胺和醛的不对称缩合/环化串联反应. 结果表明, MONs 在产率和对映选择性上均优于相应的块状 MOF 材料. 此外, MONs 在 Suzuki 偶联、

Heck芳基化、醇类的氧硅化、醛的氰基硅烷化、甲基芳烃的C-H硼化等反应均有应用^[63-66]。

4 结 语

二维金属-有机框架纳米材料具有厚度小、无传质阻力、活性位点充分暴露、孔隙率高、可调节、可修饰等优点,吸引了越来越多学者的关注,被广泛应用于分离、导电、传感、催化等领域中。主要介绍了MONs材料的制备方法,包括自上而下策略(超声剥离法、溶剂促进剥离法、冷冻-融化剥离法、化学剥离法、插层/化学剥离法等)和自下而上策略(溶剂热合成法、界面合成方法、表面活性剂辅助方法、超声合成法等)。MONs的表征对其性质研究具有重要意义。对MONs的常用表征手段进行了综述,包括粉末X-射线衍射、热重分析、原子力显微镜、透射电镜、扫描电镜等。讨论了MONs作为异相催化剂,在氧化反应、还原反应、Knoevenagel反应、CO₂环加成反应等有机转化过程中的催化应用。

近年来,尽管MONs相关领域发展迅速,但由于研究时间较为短暂,仍面临着诸多挑战,同时也存在很多机遇。目前报道的二维纳米片类型有限,且形成机制尚不清楚,需要发展能够制备高质量、高稳定性MONs的普适性方法。此外,MONs在催化条件下的长期稳定性也是值得考量的问题,将二维材料与其他材料复合,充分发挥MONs的优势,是未来的发展方向之一。

参考文献:

- [1] LIU J, CHEN L, CUI H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16): 6011-6061.
- [2] ZHU B, WEN D, LIANG Z, et al. Conductive metal-organic frameworks for electrochemical energy conversion and storage [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446: 214119.
- [3] ZHAO X, WANG Y, LI D S, et al. Metal-organic frameworks for separation [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (37): 1705189.
- [4] ZHAO R, LIANG Z, ZOU R, et al. Metal-organic frameworks for batteries [J]. *Joule*, 2018, 11(2): 2235-2259.
- [5] WANG J, LI D, YE Y, et al. A fluorescent metal-organic framework for food real-time visual monitoring [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33 (15): 2008020.
- [6] LI C, WANG K, LI J, et al. Nanostructured potassium-organic framework as an effective anode for potassium-ion batteries with a long cycle life [J]. *Nanoscale*, 2020, 12 (14): 7870-7874.
- [7] FURUKAWA S, REBOUL J, DIRING S, et al. Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macroscale [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16): 5700-5734.
- [8] SINDORO M, YANAI N, JEE A Y, et al. Colloidal-sized metal-organic frameworks: Synthesis and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47 (2): 459-469.
- [9] ZHAO M, LU Q, MA Q, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets [J]. *Small Methods*, 2017, 1 (1-2): 1600030.
- [10] CHAKRABORTY G, PARK I H, MEDISHETTY R, et al. Two-dimensional metal-organic framework materials: Synthesis, structures, properties and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121 (7): 3751-3891.
- [11] NICKS J, SASITHARAN K, PRASAD R R R, et al. Metal-organic framework nanosheets: Programmable 2D materials for catalysis, sensing, electronics, and separation applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (42): 2103723.
- [12] 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.
- [13] MUKHOPADHYAY A, MAKA V K, SAVITHA G, et al. Photochromic 2D metal-organic framework nanosheets (MONs): Design, synthesis, and functional MON-ormosil composite [J]. *Chem*, 2018, 4 (5): 1059-1079.
- [14] 张素珍,杨蓉,龚乐,等.二维金属有机框架材料的制备及其应用[J].*化工进展*, 2021, 40 (11): 6195-6210.
- [15] 陈立忠,龚巧彬,陈哲.超薄二维MOF纳米材料的制备和应用[J].*化学进展*, 2021, 33 (8): 1280-1292.
- [16] 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.
- [17] NIELSEN R B, KONGSHAUG K O, FJELLVAG H. Delamination, synthesis, crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound Zn (C₁₂H₁₄O₄) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(9): 1002-1007.

- [18] PENG Y, LI Y S, BAN Y J, et al. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [19] CHI C L, WANG X R, PENG Y W, et al. Facile preparation of graphene oxide membranes for gas separation [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(9): 2921-2927.
- [20] AMO-OCHOA P, WELTE L, GONZ LEZ-PRIETO R, et al. Single layers of a multifunctional laminar Cu(i, ii) coordination polymer [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(19): 3262-3264.
- [21] AU V K M, NAKAYASHIKI K, HUANG H, et al. Stepwise expansion of layered metal-organic frameworks for nonstochastic exfoliation into porous nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(1): 53-57.
- [22] ZOU Q, BAO S S, HUANG X D, et al. Cobalt(ii)-dianthracene frameworks: Assembly, exfoliation and properties [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2021, 16(11): 1456-1465.
- [23] KUTZSCHER C, GELBERT A, EHRLING S, et al. Amine assisted top-down delamination of the two-dimensional metal-organic framework $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2$ [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46: 16480-16484.
- [24] 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.
- [25] ZHENG Z, OPILIK L, SCHIFFMANN F, et al. Synthesis of two-dimensional analogues of copolymers by Site-to-Site transmetalation of organometallic monolayer sheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(16): 6103-6110.
- [26] CAO F F, ZHAO M T, YU Y F, et al. Metal-organic framework nanosheets: An emerging family of multifunctional 2D materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(22): 6924-6927.
- [27] LI F L, WANG P, HUANG X, et al. Large-scale, bottom-up synthesis of binary metal-organic framework nanosheets for efficient water oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7051-7056.
- [28] MAKIURA R, MOTOYAMA S, UMEMURA Y, et al. Surface nano-architecture of a metal-organic framework [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 565-571.
- [29] ZHANG X, CHANG L, YANG Z, et al. Facile synthesis of ultrathin metal-organic framework nanosheets for lewis acid catalysis [J]. *Nano Research*, 2019, 12(2): 437-440.
- [30] HAI G, JIA X, ZHANG K, et al. High-performance oxygen evolution catalyst using two-dimensional ultrathin metal-organic frameworks nanosheets [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 345-352.
- [31] LIU Y, LIU L, CHEN X, et al. Single-crystalline ultrathin 2D porous nanosheets of chiral metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(9): 3509-3518.
- [32] 陈莲芬,林怡涵,冯嘉俊,等,金属-有机骨架材料作为异相催化剂的表征方法概述 [J]. *化学通报*, 2021, 84(12): 1323-1327.
- [33] HU X, WANG Z, LIN B, et al. Two-dimensional metal-organic layers as a bright and processable phosphor for fast white-light communication [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(35): 8390-8394.
- [34] WANG Y, LI L, YAN L, et al. Bottom-up fabrication of ultrathin 2D Zr metal-organic framework nanosheets through a facile continuous microdroplet flow reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(9): 3048-3059.
- [35] STOLZ R M, MAHDAVI-SHAKIB A, FREDERICK B G, et al. Host-guest interactions and redox activity in layered conductive metal-organic frameworks [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(18): 7639-7652.
- [36] LI H, GAO K, MO B, et al. Construction of porous 2D MOF nanosheets for rapid and selective adsorption of cationic dyes [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(9): 3348-3355.
- [37] TAN J C, SAINES P J, BITHELL E G, et al. Hybrid nanosheets of an inorganic-organic framework material: Facile synthesis, structure, and elastic properties [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 615-621.
- [38] GONG W, ARMAN H, CHEN Z, et al. Highly specific coordination-driven self-assembly of 2D heterometallic metal-organic frameworks with unprecedented johnson-type (j51) nonanuclear Zr-oxocarboxylate clusters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(2): 657-663.
- [39] XIAO J D, JIANG H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(2): 356-366.
- [40] HUANG Y B, LIANG J, WANG X S, et al.

- Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46 (1): 126-157.
- [41] DYBTSEV D N, BRYLIAKOV K P. Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 437: 213845.
- [42] BAGHERZADEH M, ASHOURI F, ĐAKOVIĆ M. Synthesis, characterizations and catalytic studies of a new two-dimensional metal-organic framework based on co-carboxylate secondary building units [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 223: 32-37.
- [43] ZHANG F, ZHANG J, ZHANG B, et al. CO₂ controls the oriented growth of metal-organic framework with highly accessible active sites [J]. *Nature Communications*, 2020, 11 (1): 1431.
- [44] XIAO Y, GUO W, CHEN H, et al. Ultrathin 2D copper-porphyrin MOF nanosheets as a heterogeneous catalyst for styrene oxidation [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3 (8): 1580-1585.
- [45] HUANG Y, ZHAO M, HAN S, et al. Growth of nanoparticles on 2D metalloporphyrinic metal-organic framework nanosheets used as biomimetic catalysts for cascade reactions [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (32): 1700102.
- [46] 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, 19 (5): 8954-8963.
- [47] SHI W, CAO L, ZHANG H, et al. Surface modification of two-dimensional metal-organic layers creates biomimetic catalytic microenvironments for selective oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (33): 9704-9709.
- [48] AHMAD N, YOUNUS H A, CHUGHTAI A H, et al. Synthesis of 2D MOF having potential for efficient dye adsorption and catalytic applications [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8 (16): 4010-4017.
- [49] YAO C, ZHOU S, KANG X, et al. A cationic zinc-organic framework with lewis acidic and basic bifunctional sites as an efficient solvent-free catalyst: CO₂ fixation and knoevenagel condensation reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57 (17): 11157-11164.
- [50] GUO C, ZHANG Y, ZHANG L, et al. 2-methylimidazole-assisted synthesis of a two-dimensional MOF-5 catalyst with enhanced catalytic activity for the knoevenagel condensation reaction [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 36: 5327-5331.
- [51] HU L, HAO G X, LUO H D, et al. Bifunctional 2D Cd (ii) -based metal-organic framework as efficient heterogeneous catalyst for the formation of C—C bond [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18 (5): 2883-2889.
- [52] NICKS J, ZHANG J, FOSTER J A. Tandem catalysis by ultrathin metal-organic nanosheets formed through post-synthetic functionalisation of a layered framework [J]. *Chemical Communications*, 2019, 60: 8788-8791.
- [53] BABU R, ROSHAN R, GIM Y, et al. Inverse relationship of dimensionality and catalytic activity in CO₂ transformation: A systematic investigation by comparing multidimensional metal-organic frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (30): 15961-15969.
- [54] LI Y H, WANG S L, SU Y C, et al. Microporous 2D indium metal - organic frameworks for selective CO₂ capture and their application in the catalytic CO₂-cycloaddition of epoxides [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47 (28): 9474-9481.
- [55] LI Y N, WANG S, ZHOU Y, et al. Fabrication of metal-organic framework and infinite coordination polymer nanosheets by the spray technique [J]. *Langmuir*, 2017, 33 (4): 1060-1065.
- [56] LIU E, ZHU J, YANG W, et al. PCN-222 (co) metal-organic framework nanorods coated with 2D metal-organic layers for the catalytic fixation of CO₂ to cyclic carbonates [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3 (4): 3578-3584.
- [57] ZHAO M, HUANG S, FU Q, et al. Ambient chemical fixation of CO₂ using a robust Ag₂₇ cluster-based two-dimensional metal-organic framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (45): 20031-20036.
- [58] YAN R, ZHAO Y, YANG H, et al. Ultrasmall Au nanoparticles embedded in 2D mixed-ligand metal-organic framework nanosheets exhibiting highly efficient and size-selective catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (34): 1802021.
- [59] ZHAN G, ZENG H C Synthesis and functionalization of oriented metal-organic-framework nanosheets: Toward a series of 2D catalysts [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (19): 3268-3281.
- [60] GUO T, WANG C, ZHANG N, et al. Fabrication of homogeneous non-noble metal nanoparticles within metal - organic framework nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20 (9): 6217-6225.

- [61] LI Z H, XUE L P, WANG L, et al. Two-dimensional copper-based metal-organic framework as a robust heterogeneous catalyst for the N-arylation of imidazole with arylboronic acids [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 27: 119-121.
- [62] TAN C, YANG K, DONG J, et al. Boosting enantioselectivity of chiral organocatalysts with ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (44): 17685-17695.
- [63] TITOV K, EREMIN D B, KASHIN A S, et al. Ox-1 metal-organic framework nanosheets as robust hosts for highly active catalytic palladium species [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (6): 5875-5885.
- [64] WANG X, LI P, LI Z, et al. 2D MOF induced accessible and exclusive co single sites for an efficient osilylation of alcohols with silanes [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55 (46): 6563-6566.
- [65] LIN Z, THACKER N C, SAWANO T, et al. Metal-organic layers stabilize earth-abundant metal-terpyridine diradical complexes for catalytic c-h activation [J]. *Chemical Science*, 2018, 9 (1): 143-151.
- [66] CAO Y, ZHU Z, XU J, et al. $\text{Sc}_2(\text{pydc})_2$ unit based 1D, 2D and 3D metal-organic frameworks as heterogeneous lewis acid catalysts for cyanosilylation [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44 (4): 1942-1947.

Preparation and Characterization of Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets, and Their Application Progress in Heterogeneous Catalysis

CHEN Lianfen, CHEN Yanshan, KANG Jian

(School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: Two-dimensional metal-organic framework nanosheets (MONs) are a type of 2D porous materials that have received extensive attention in recent years. With ultra-thin thickness, abundant accessible unsaturated coordination sites, large specific surface area, advantages of adjustable structure, etc., MONs are widely applied in many fields such as separation, conduction, sensing, and catalysis. This article mainly reviews the preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis of MONs in recent years. The preparation of MONs includes two strategies, namely top-down and bottom-up. The top-down strategy is simple to operate, mainly involves exfoliation of layered bulk MOFs through physical or chemical means to into MONs. The bottom-up strategy involves direct assembly of 2D MONs from metal ions and organic linkers under controlled experimental conditions. The characterization methods and techniques of MONs are discussed from the aspects of structure composition, microscopic morphology, and macroscopic properties. In addition, the application of MONs in heterogeneous catalysis, mainly organic conversion, is introduced, including catalytic oxidation reaction, Knoevenagel reaction, CO_2 cycloaddition reaction, hydrogenation reaction, etc. Finally, the opportunities and challenges in the field of MONs are pointed out.

Key words: two-dimensional materials; metal-organic framework nanosheets; preparation; characterization; heterogeneous catalysis