

金属有机框架材料在光催化制氢领域的应用

白雪¹, 张威¹, 韩俊萍², 郭建平², 刘博¹

(1. 北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2. 北京建筑材料科学研究总院 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041)

摘要: 太阳能光催化分解水是实现绿色、高效生产可持续能源氢气的重要途径之一, 而光催化剂的设计和开发在这一过程中起着关键作用。常用的传统半导体光催化剂目前面临的主要挑战包括阳光利用率不足、载流子易复合、活性位点暴露不足等问题, 因此, 开发新型、高效光催化剂的研究显得尤为重要。具有类半导体行为的金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料, 由于其超高的比表面积、孔隙率及高规整度, 近年来在光催化产氢领域受到越来越广泛的关注。介绍了 MOFs 材料的结构特点及在光催化制氢领域中应用的独特优势, 基于光催化机理从改善光吸收、促进电荷分离和加速表面反应几个方面, 总结了提高 MOF 基光催化剂活性的策略, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 金属有机框架材料; 催化剂; 光催化; 水解; 制氢

中图分类号: O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0206-09

引用格式: 白雪, 张威, 韩俊萍, 等. 金属有机框架材料在光催化制氢领域的应用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 206-214.

BAI X, ZHANG W, HAN J P, *et al.* Application of Metal Organic Framework Materials in the Field of Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Materials China, 2022, 41(3): 206-214.

Application of Metal Organic Framework Materials in the Field of Photocatalytic Hydrogen Production

BAI Xue¹, ZHANG Wei¹, HAN Junping², GUO Jianping², LIU Bo¹

(1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041, China)

Abstract: Solar photocatalytic decomposition of water is one of the important ways to achieve green and efficient production of sustainable energy hydrogen, while the design and development of photocatalysts play a key role in this process. Currently, the main challenges of conventional semiconductor photocatalysts include insufficient sunlight utilization, rapid carrier recombination, and insufficient exposure of active sites. Therefore, the research on new and efficient photocatalysts is particularly important. Metal-organic frameworks (MOFs) with semiconductor-like behavior have received more and more attention in the field of photocatalytic hydrogen production in recent years due to their ultra-high specific surface area, porosity and high regularity. This article introduced the structural characteristics of MOFs materials and their unique advantages in the field of photocatalytic hydrogen production. Based on the mechanism of photocatalysis, strategies for improving the photocatalytic activity of MOF-based photocatalysts were summarized in terms of improving light absorption, promoting charge separation and accelerating surface reactions. Besides, their application prospects were prospected.

Key words: metal-organic framework materials; catalyst; photocatalysis; water splitting; hydrogen production

1 前言

随着社会工业化程度的不断提高, 经济的发展对能源需求量不断增加, 化石能源紧缺、环境污染等一系列问题日益严重。开发与利用环境友好、可再生的清洁能源具有重要意义。氢气具有热值高、可再生、无污染等诸多优点, 是未来最理想的新能源之一。光催化制氢技

收稿日期: 2020-06-26 修回日期: 2020-12-09

第一作者: 白雪, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘博, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: boliu@bjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006032

术可直接利用清洁、可持续的太阳能实现太阳能-化学能的转化,是一项极具发展前景的技术^[1-4]。在过去的几十年里,研究人员已经报道了二氧化钛、氧化锌、硫化镉等多种半导体活性物质被用于光催化制氢,然而这些材料分别存在着带隙较宽、稳定性较差等问题,极大地限制了其光催化制氢的效率及应用^[5-7]。因此,开发高效稳定的新型可见光催化剂意义重大。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)又称多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs),是一种新兴的晶体多孔材料,由多齿状有机桥接配体和金属结点自组装而成,具有超高的比表面积(通常在 $10^3 \sim 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔隙率,以及结构可调性等优点^[8],在气体存储与分离、分子传感、光电材料、药物载体、催化等领域有着广泛的研究和应用^[9-12]。与传统无机半导体材料相比,MOFs在光催化领域主要有以下两方面的优势:一方面,MOFs的多孔性使其具有更多的反应活性位点和通道,有利于反应底物和电荷的传输,从而减少电子-空穴的复合;另一方面,通过与其他材料的复合可进一步拓宽MOFs的光响应范围,并且可以通过所形成的复合结构加速光生载流子的转移和分离,进一步提升其光催化活性。近年来,研究者们致力于MOFs光催化材料的研究与开发^[9, 13, 14]。

本文总结了MOFs材料在光催化领域的独特优势和应用,结合近年来的研究进展主要从增强光吸收、促进电子-空穴分离和加速表面反应这3个方面简述了MOF基光催化剂的改进策略,并对未来MOFs材料的发展进行了展望。

2 MOFs 结构特点

MOFs材料能够将无机金属和有机配体结合,自20世纪90年代Yaghi等^[15]对MOFs的初次报道以来,便引起了研究者的广泛关注。MOFs灵活的结构、超高的比表面积等独特的性质使其成为一种极具前景的光催化功能材料。

2.1 结构灵活性

MOFs具有特殊的拓扑结构和规整的内部排列,其孔道由金属中心和有机连接配体共同构成,利用各种各样的金属节点和理论上无限数量的有机连接体,可以调整MOFs的组成和结构,这为不同结构和不同功能的MOFs材料的设计与合成提供了广泛的思路及可能性。

MOFs的金属节点可以有目的地选择催化活性金属元素,例如 Ti^{4+} ^[16]、 Zr^{4+} ^[17]、 Al^{3+} ^[18]等,以构建不同类型的催化材料。除单一金属元素外,还可以选择两种不同的金属元素作为节点。Sun等^[19]通过后合成交换法制备了Ti

取代 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ 的双金属MOF($\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr}/\text{Ti})$),两种金属存在所产生的协同效应使得 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr}/\text{Ti})$ 比单一金属MOF表现出更好的光催化性能。

有机配体的多样性使得MOFs比传统无机半导体材料更易官能化,同时增强了其光吸收能力。例如,MIL-125是一种以对苯二甲酸为配体的光催化剂,但它只能吸收紫外光,而通过对连接体单氨化而合成的MIL-125- NH_2 可以实现可见光下的催化反应^[20]。Hendon等^[21]也通过密度泛函理论(DFT)计算表明了通过合理选择芳香对苯二甲酸连接剂的取代基,MIL-125的光学响应可能会向可见光区域的吸收方向调整。为了探索促进可见光吸收的新型MOFs,Yuan等^[22]将卟啉作为配体制备了钛基MOF,即PCN-22,其带隙为1.93 eV,低于MIL-125- NH_2 (2.6 eV),实现了200~640 nm范围的宽波段光吸收。

2.2 高的孔隙率和比表面积

高度有序的孔隙是MOFs最突出的特征之一,其长程有序的结晶度使得MOFs中的孔径可以均匀分布。MOFs独特的孔结构使其拥有超高的比表面积。理论计算表明,MOFs比表面积的理论上限值约为 $1.46 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。MOFs超高的孔隙率和比表面积可以为反应提供丰富的活性位点,使表面反应最大化^[23]。此外,多变的配位方式和丰富的有机配体种类使MOFs的组成极具多样性,因此可以通过改变有机配体的种类和数量,改变MOFs结构中的孔道大小和笼尺寸,进而改变MOFs的比表面积。例如, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (MOF-5)是一种以 Zn_4O 为金属中心的MOF,其BET比表面积为 $3.8 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔隙率为61%,通过改变其连接配体得到了 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2]$ (MOF-177)和 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bbe})_2]$ (MOF-200)两种不同的MOF,其BET比表面积分别增加为 4.746×10^3 和 $6.260 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔隙率分别增大至83%和90%^[24]。大的比表面积和孔隙率保证了反应物溶液与催化剂表面的充分接触,为催化反应提供了更多的活性位点。

3 MOFs 光催化制氢

MOFs配位中心的过渡金属离子易于得失电子,使其具有催化氧化还原反应的能力。同时,MOFs的多孔结构利于反应底物和产物的扩散,缩短了载流子从电解质到MOFs表面活性位点的传输距离。除自身具有用于光催化剂的潜力之外,MOFs的独特结构使其可以作为金属、金属氧化物/硫化物和量子点等纳米颗粒的载体,通过协同作用改善其光催化制氢的反应活性。此外,MOFs还可作为牺牲前驱体,生产具有特殊结构的半导体金属化合物,继续应用于光催化制氢。

3.1 纯 MOFs

2009年,Mori课题组^[25]报道了多孔MOF($[\text{Ru}_2\text{-}$

(p-BDC)₂]_n)作为制氢光催化剂的第一个例子,在可见光照射下其量子产率可达 4.28%,这为 MOFs 材料在光催化制氢领域的应用提供了指导。Assi 等^[16]以 2,5-二羟基对苯二甲酸(2,5-dihydroxyterephthalic acid, H₄DOBDC)为配体,通过溶剂热法合成了 MIL-167、MIL-168、MIL-169 和“类 NTU-9”这 4 种晶相的 Ti 基 MOFs 材料,由于 Ti—酚基键引起的配体到金属的电荷转移,使得这一系列 MOFs 在可见光范围具有良好的可见光吸收能力,其中 MIL-167 具有最高的析氢活性,达到了 7.7 μmol·h⁻¹。除此之外,UiO-66^[17]、UiO-66-NH₂^[17]、MIL-125-NH₂^[20]等 MOFs 也被应用于光催化产氢领域。

Liu 课题组^[26]报道了以 Bpbp(4,4-双(4-吡啶基)联苯)和硫氰根(SCN⁻)为配体的汞基 MOF([Hg(Bpbp)(SCN)₂](CQNU-1),并通过莫特肖特基(Mott Schottky)曲线分析得出该材料的导带为-0.68~-0.58 eV vs. 可逆氢电极(RHE),价带为 2.41~2.51 eV vs. RHE。在存在牺牲剂的情况下,该材料的 H₂ 平均释放速率为 7.0 μmol·h⁻¹。Gascon 课题组^[27]报道了一种新型 Ti 羧酸盐 MOF ACM-1,它以无限的 Ti—O 链和 H₄TBAPy(1,3,6,8-四(4-羧基苯)芘)作为光敏剂配体,具有合适的带隙和导带位置、较长的电荷分离寿命,实现了纯 MOFs 优异的光催化制氢活性。

3.2 MOF 基复合材料

尽管纯 MOFs 材料在光催化制氢领域的研究已经取得一定成果,但仍存在光催化效率低等问题,通常需要引入光敏剂、助催化剂等活性物质以改善其光催化反应性能。例如,Au,Ag 等贵金属的等离子体共振效应能够显著提高复合材料的光吸收能力。Tilgner 等^[28]报道了一种由 MOF 核和等离子 Au 纳米粒子修饰的锐钛矿壳构成的核壳材料 MIL-101-核-Au/锐钛矿-壳(图 1)。Au 粒子是该复合材料中捕获可见光的部分,入射光的电磁场诱导 Au 纳米粒子内部自由电子的集体振荡,促使热电子产生,载流子可以通过 TiO₂ 的导带分离,进而引发局部还原反应。除贵金属外,一些非贵金属 Co^[29],Ni^[18]及其化合物^[30]也可作为助催化剂提高 MOFs 材料的光催化活性。An 等^[18]在铝基 MOF(MIL-53-NH₂)^[31]的研究基础上,进一步将 Ni²⁺引入到该 MOF 中制备了 Al-ATA-Ni,该材料在紫外光照射下实现了对水的全分解,其中 Ni²⁺与 ATA²⁻中氨基配合作为产氢反应的活性位点。Jin 等^[32]报道了光催化剂 WO₃/NiP₂@ZIF-8,助催化剂 NiP₂与 ZIF-8 的结合为该光催化剂提供了足够的活性位点和比表面积,同时使得其光吸收能力显著增强,在以 30%三乙醇胺(TEOA)为牺牲剂,伊红 Y(EY)为敏化剂,可见光照 5 h 后 H₂ 产量达到 295.7 μmol。

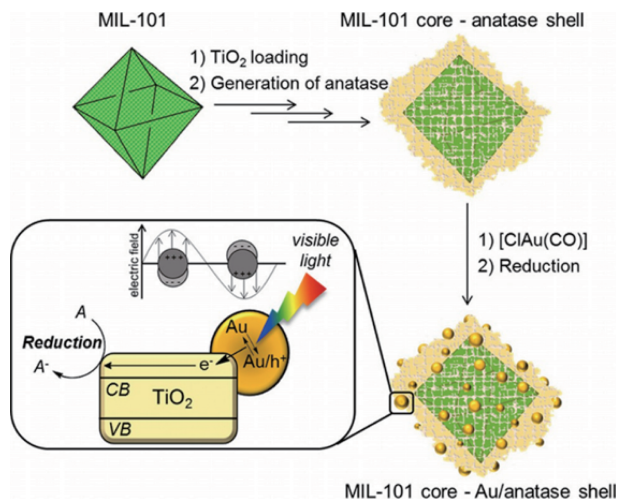


图 1 MIL-101-核-Au/锐钛矿-壳的合成过程示意图^[28]

Fig. 1 Schematic illustration for the synthesis process of the MIL-101-core-Au/anatase-shell compound^[28]

MOFs 材料还可以与半导体材料相结合,从而提高其光催化制氢的反应活性。Karthik 等^[33]将 Cu₂O 封装在 NH₂-MIL-125(Ti)中以增强其光催化活性,研究表明,Cu₂O 可以促进 NH₂-MIL-125(Ti)中 Ti³⁺的形成,以及光催化反应中电荷载体的快速分离。Zhang 等^[34]通过超声法制备了双壳型 TiO₂@ZIF-8 中空纳米球,ZIF-8 在 TiO₂ 表面高度分散,电子从 ZIF-8 注入 TiO₂ 中,促进了载流子的分离,同时使该中空纳米球保持了较高的比表面积,暴露出更多的活性位点,这种协同作用使之成为一种高效的光催化剂。Zhang 等^[35]将 UiO-66-NH₂与 g-C₃N₄ 相结合构建了 UiO-66-NH₂/g-C₃N₄ 异质结,并将碳量子点(CDs)引入到 UiO-66-NH₂ 孔隙中,构建了 CDs@UiO-66-NH₂/g-C₃N₄ 三元复合材料。CDs 的引入促进了复合体系中电子的界面电荷转移速率,延长了载流子的寿命,抑制了载流子的复合。在可见光照射下,三元复合材料 CDs@UiO-66-NH₂/g-C₃N₄ 的析氢速率可达 2.930 mmol·h⁻¹·g⁻¹,分别为 g-C₃N₄ 和 UiO-66-NH₂ 产氢速率的 32.4 倍和 38.6 倍。

一些 MOFs 材料虽然自身不具备光催化活性,但是可作为光敏剂增强半导体材料的光吸收。例如,Wang 课题组^[36]将不同量的 CdS 嵌入 MIL-101(Cr₃F(H₂O)₂O-[BDC]₃·nH₂O,BDC=对苯二甲酸)中,由于 MIL-101 具有较大的比表面积,可有效分散嵌入的 CdS 颗粒,提供了更多的活性吸附位点和光催化反应中心,有利于增强材料的光催化活性。同时,MIL-101 的杂化增强了复合材料的光敏性,使其成为具有良好可见光收集能力的光催化剂。Zhang 课题组^[37]通过逐步溶剂热策略,将一系列聚氧钛团簇(PTC)引入到 CdS/MIL-101 复合材料中,

合成了三元 PTC/CdS/MIL-101 材料。CdS 在可见光照射下产生光生电子, PTC 将产生的电子转移至 MIL-101, 多孔的 MIL-101 提供了大量的催化位点以产生 H_2 , 三元材料之间的协同效应使得复合材料表现出优异的光催化活性。

此外, MOFs 材料还可以与有机共价框架 (covalent organic frameworks, COFs) 材料相结合。Lan 课题组^[38]设计并构筑了以共价键连接的 NH_2 -UiO-66/TpPa-1-COF 光

催化剂 (图 2), TpPa-1-COF 提高了杂化材料对可见光的利用率, 同时共价键的连接可以使材料复合得更为坚固, 更有利于光生电子通过异质结界面转移, 极大地提高了复合材料的光催化制氢活性。Li 等^[39]制备了 NH_2 -MIL-125(Ti)/B-CTF-1 (15TBC) 杂化物, B-CTF-1 与 MOF 之间形成了酰胺键, 有利于杂化物电荷分离效率的提高, 同时增强了其稳定性。在可见光照射下, 其产氢速率可达 $360 \mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ 。

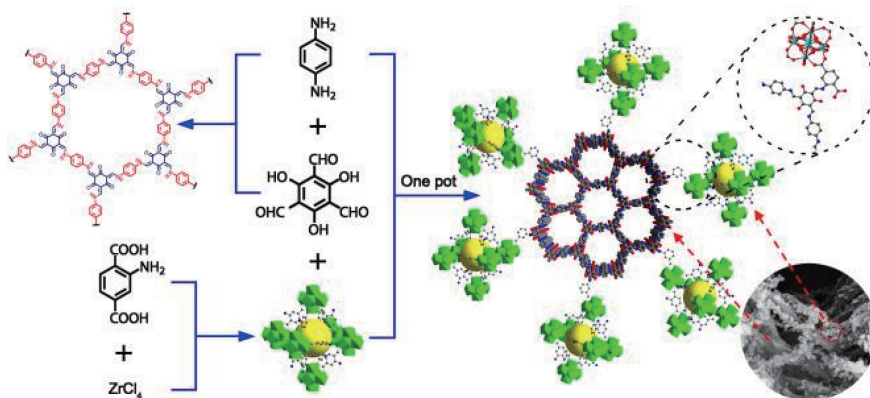


图 2 NH_2 -UiO-66/TpPa-1-COF 杂化材料的合成示意图^[38]

Fig. 2 Schematic illustration of the synthesis of NH_2 -UiO-66/TpPa-1-COF hybrid material^[38]

3.3 MOFs 衍生物

从 MOFs 中得到的金属氧化物和多孔碳材料可以在一定程度上继承 MOFs 高孔隙率和原子长程有序性的优点, 从而产生高集光性和有效的电荷转换^[40]。Su 课题组^[41]采用 Ti-MOF (MIL-125- NH_2) 牺牲模板固相热解, 结合光还原法制备了一系列 Pd 修饰的分级 TiO_2 光催化剂 (图 3)。制备的 Pd/ TiO_2 复合光催化剂继承了 MIL-125- NH_2 前驱体的圆角矩形亚微米片形貌, 其结构由均匀的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒组成, 表现出优异的光催化活性。得益于 MOFs 作为前驱体的原位合成方法, 杂化过程中活性组分之间的强连接使得材料的稳定性增强、电导率提高^[42]。Fischer 课题组^[43]以铜基 MOF HKUST-1 和尿素 ($(H_2N)_2CO$) 为前驱体制备了 p-n 异质结 $Cu_2O@C_3N_4$ 复合材料。由于电荷分离的改善、可见光吸收的增强和比表面积的增加, 复合材料 $Cu_2O@C_3N_4$ 在 9 h 内放出 5.9 mmol 的 H_2 , 比单一组分 Cu_2O 和 C_3N_4 的析氢量高 2 倍以上。Yao 等^[44]从还原氧化石墨烯 (rGO)/Fe-MIL-88 复合物中得到了磁赤铁矿碳质复合物, rGO 和磁赤铁矿 $\gamma-Fe_2O_3$ 之间形成了良好的异质结接触, 并提高了导带的能级, 从而改善了光生电荷的分离和迁移。Liu 等^[45]设计了一种 MOF 模板化策略, 用于合成 $(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_x CdS$ 的固溶体, 并通过调整模板 MOF 中掺杂金属的浓度以微调光催化剂的组成, 实现了具有高效的光捕获和光生电荷分

离能力的光催化剂的构建。该固溶体具有优异的光催化产氢反应活性, 在可见光下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), 其光催化析氢速率为 $4.15 \text{ mmol} \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$, 且在 10 次循环后依然保持稳定。Feng 课题组^[46]以 MOF-5 为基质、硫代乙酰胺为硫源, 通过高温处理和煅烧合成了纳米尺度的 ZnO/ZnS 材料 (图 4), 其异质结构特征缩短了载流子的平均自由路径, 提高了电荷分离效率, 从而使其在可见光照射下的活性显著增强。

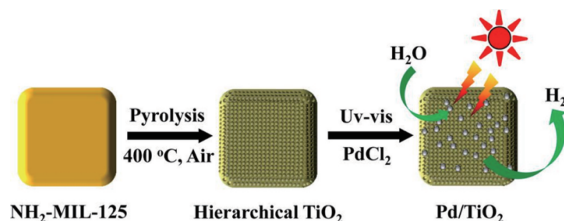


图 3 分级 Pd/ TiO_2 合成路线示意图^[41]

Fig. 3 Schematic illustration of the synthesis of the hierarchical Pd/ TiO_2 ^[41]

4 MOF 基光催化剂改进策略

光催化主要涉及 3 个过程, 即光捕获、电子-空穴分离和表面氧化还原反应。如图 5 所示, 半导体光解水通常是指在光辐照下半导体内电子和空穴发生分离, 然后分别在半导体的不同位置将水还原成氢气或将水氧化成

氧气的过程。研究表明,部分 MOFs 能够表现出类半导体行为,通常能够利用能量等于或大于其带隙的太阳光。在光辐射作用下,MOFs 能够吸收能量大于或等于其禁带宽度的光子,位于最高已占据分子轨道(HOMO)能级上的电子被激发到最低未占据分子轨道(LUMO)能级上,并在

HOMO 能级上留下空穴,产生 e-h 对。产生的电子迁移到 MOFs 表面将 H_2O 还原成氢气,而空穴通常被牺牲剂所消耗。在过去的十几年里研究人员采取了多种策略以提高 MOFs 的光催化活性,主要包括以下 3 个方面:拓宽光吸收范围,促进电荷分离,加速表面反应。

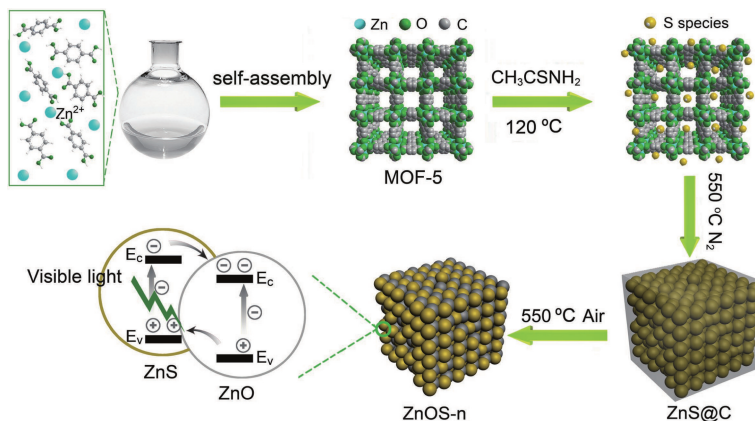


图 4 ZnO/ZnS 异质结构的合成过程示意图^[46]

Fig. 4 Schematic illustration of the synthetic procedure of ZnO/ZnS heterostructures^[46]

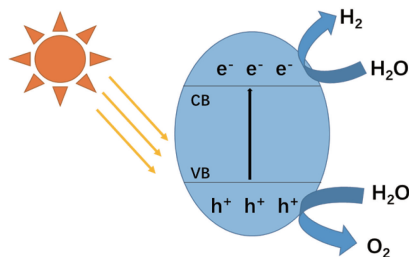


图 5 光催化产氢原理示意图

Fig. 5 Schematic of photocatalytic hydrogen production

4.1 拓宽光吸收范围

太阳能光谱由 5% 的紫外线、42%~45% 的可见光和 50% 的近红外光组成,人们期望通过拓宽光催化剂的光谱吸收范围来提高太阳光的利用率。通过选取合适的配体,可以设计出在长波范围内具有光响应的 MOFs 材料。将

— NH_2 整合到配体上是一个最典型的优化 MOFs 催化剂光学性能的实例,该策略能够使 MOFs 在保持基本骨架结构不变的前提下拓宽光吸收范围。García 课题组^[17]在保持 UiO-66 其他制备条件不变的情况下,将配体 H_2BDC 替换为 H_2ATA ,制备了 UiO-66-NH_2 。XRD 图谱(图 6a)表明,氨基的存在对该 MOF 的结构没有影响;紫外-可见光谱(图 6b)表明, UiO-66-NH_2 在 300~440 nm 处出现一个强烈的吸收带,光吸收范围显著增加。在 370 nm 的单色光辐射下, UiO-66-NH_2 和 UiO-66 的表观量子产率分别为 3.5% 和不足 0.1%,二者的差异很好地说明了可以通过修饰连接体进一步提高催化剂的光催化活性。通过相似的策略,Horiuchi 等^[20]制备并研究了氨基功能化的 Ti-MOF (MIL-125-NH_2),在波长大于 420 nm 的可见光照射下, MIL-125-NH_2 在 3 h 内放出约 5.0 μmol 的 H_2 ,而 MIL-125 在相同条件下几乎不显示光催化活性。除— NH_2

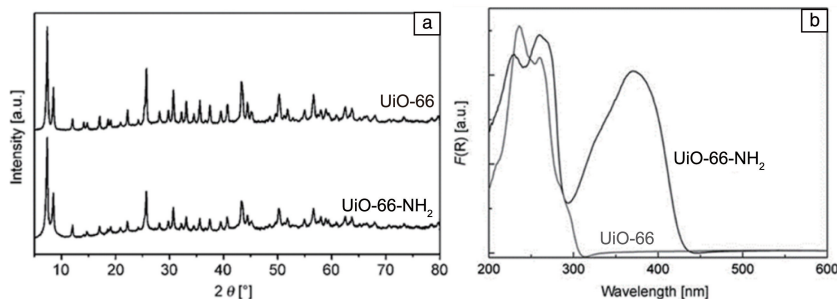


图 6 UiO-66 和 UiO-66-NH_2 的 XRD 图谱(a)和紫外-可见光谱(b)^[17]

Fig. 6 XRD patterns (a) and UV-Vis spectra (b) of UiO-66 and UiO-66-NH_2 ^[17]

之外, —OH 官能团的引入也可以改善 MOFs 的光吸收能力。Alshareef 课题组^[47]通过一种简便的搅拌水热法设计了一维(1D)磷酸钛 MOF 光催化剂, —OH 官能团具有很强的供电子能力, 可以有效地改变光催化剂的价带位置, 将光吸收范围拓展到可见光部分。

此外, 染料敏化也是一种拓宽光吸收范围的有效途径。Dong 等^[48]设计并合成了以罗丹明衍生物为配体的铜基 MOF Cu-RSH, 其光吸收范围甚至达到了近红外区。同时他们在光催化系统中引入醇溶性 EY 作为光敏剂, EY 和 Cu-RSH 中都包含高度共轭的蒽基团, 因此 EY 分子可能通过非共价 π - π 相互作用粘附在催化剂表面。在以三乙醇胺为牺牲剂、pH = 13、EY 存在的条件下, Cu-RSH 获得了良好的光催化产氢效果, 平均产氢速率约为 $7.88 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; 即使在纯水体系中, Cu-RSH 也具有光催化活性, 5 h 产氢量为 29.6 mmol。Chen 等^[49]用含有 4 个 D- π -A 单元的杯[4]芳烃染料敏化嵌有 Pt 颗粒的 Zr 基 MOF (UiO-66-NH₂), 将染料敏化的 Pt@UiO-66-NH₂ 的光响应范围拓宽至可见光范围(图 7), 这可能是 UiO-66-NH₂ 中的一NH₂ 和染料中的一COOH 相互作用的结果。

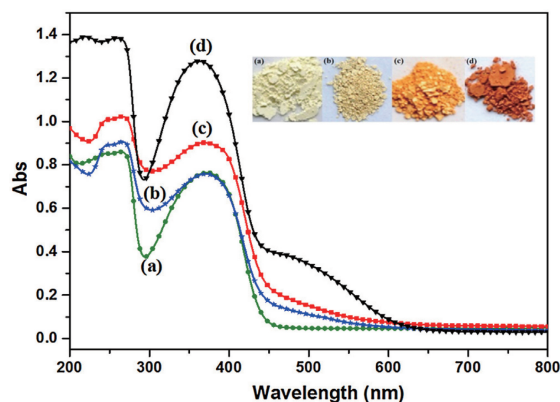


图 7 UiO-66-NH₂(a), Pt@UiO-66-NH₂(b), M-3/Pt@UiO-66-NH₂(c) 和 Calix-3/Pt@UiO-66-NH₂(d) 的紫外-可见光谱(插图为其照片)^[49]

Fig. 7 UV-vis spectra of UiO-66-NH₂(a), Pt@UiO-66-NH₂(b), M-3/Pt@UiO-66-NH₂(c) and Calix-3/Pt@UiO-66-NH₂(d) (inset shows the photographs)^[49]

4.2 促进电荷分离

构建异质结, 是提高传统半导体材料光催化性能最常用的方法之一。异质结通常由两种满足晶格匹配和热匹配条件的半导体材料构成, 两种材料的费米能级进行匹配时在它们接触的界面处形成内建电场。光生电子从原费米能级较高的光催化剂向原费米能级较低的光催化剂迁移, 而空穴则往相反的方向迁移, 从而实现了光生电子空穴的有效分离, 使更多的活性载流子参与到光催

化反应中。该方法也被广泛应用于提高 MOFs 材料的光催化性能, 将 MOFs 材料与适当的半导体结合, 往往能够得到电荷复合率降低、光吸收能力更好的异质结构。Wu 课题组^[50]采用光辅助方法, 在 UiO-66/CdS 上进一步沉积了 MoS₂, 制备了具有异质结构的 MoS₂/UiO-66/CdS 三元复合材料。UiO-66 作为 CdS 分散生长的基体, 使复合材料具有较大的活性表面积。MoS₂ 作为助催化剂, 通过光辅助法被沉积在 UiO-66/CdS 上。UiO-66 和 CdS 之间的异质结促进了光电子空穴对的分离。CdS、UiO-66 和 MoS₂ 之间界面的相互作用, 为光生电子在复合材料各组元间的快速转移奠定了基础。在没有贵金属助催化剂的情况下制备的 MoS₂/UiO-66/CdS 复合材料在可见光辐照下具有高效的光催化作用, 当 UiO-66 含量为 50% (质量分数, 下同)、MoS₂ 含量为 1.5% 时, 该复合材料的析氢速率为 $650 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯 CdS 析氢速率的近 60 倍。Devarayapalli 等^[51]将 Co 基 MOF ZIF-67 与 g-C₃N₄ 纳米片相结合, 通过微波辐射法制备了 g-C₃N₄/Co-MOF 纳米复合材料, 将这两种半导体紧密结合在一起形成异质结。在可见光照射下, 该异质结界面处产生的内电场促使光生电子在 g-C₃N₄ 的导带聚集, 光生空穴向 ZIF-67 迁移, 有效抑制了光生载流子的重组。Alfonso-Herrera 等^[52]报道了一种杂化异质结构 SZO (SrZrO₃)-MOF (LEEL-037), 从 SZO 到 LEEL-037 高效的电荷转移减少了电子空穴对的复合, 提高了光电电荷的利用, 使得 SZO-MOF 的光催化产氢活性显著提高。

研究表明, 将氧化石墨烯(GO)引入 MOF 复合材料体系有利于进一步促进电子空穴对的分离。GO 是一种由大量含氧官能团(例如环氧基、羟基和羧基)修饰的 π 系统, 可以与其他 π 系统产生 π - π , H- π 和离子- π 相互作用, 这些组合的 π 相互作用效应可以提高电荷传输性能。Tang 课题组^[53]将 Cu-BTC MOF 通过静电相互作用加入到 ZnO/GO 光催化体系中, 得到的 ZnO/(Cu-BTC)/GO 三元复合材料表现出更好的析氢活性。在该三元复合材料中, ZnO 作为光电子给体, GO 作为从 ZnO 到 Cu-BTC 的光电子传递通道以及 ZnO 和 Cu-BTC 的支撑基体, 而 Cu-BTC MOF 可以稳定并延长自由基的寿命, 增加了 H·自由基重新结合形成 H₂ 的几率。Liu 课题组^[54]采用原位生长水热法制备了新型三元 TiO₂/UiO-66-NH₂/GO 光催化剂, 当引入 GO 时, 光生电子可以被 GO 捕获, 光电子的转移位点进一步增强, 从而能够有效抑制电子空穴对复合, 使得该新型三元光催化剂取得了良好的光催化效果。

4.3 加速表面反应

光生电子和空穴迁移到光催化剂表面后, 需要特定的催化反应来还原或氧化反应物。表面催化反应作为一

种速率决定过程,极大地制约着光催化的整体效率。为了加速表面反应,研究人员将助催化剂引入 MOF 基材料中,增加活性位点并激活反应物。贵金属 Pt 是一种常见的助催化剂,其位置和大小均发挥着重要作用。Xiao 等^[55]选用具有代表性的 MOF 材料 UiO-66-NH₂ 分别制备了 Pt@UiO-66-NH₂ 和 Pt/UiO-66-NH₂(图 8),并研究了 Pt 纳米粒子在 MOF 材料中的相对位置对光催化活性的影响。在 Pt 纳米粒子含量和尺寸相同的条件下, Pt@UiO-66-NH₂ 复合材料的产氢效率明显优于 Pt/UiO-66-NH₂ 和原始 UiO-66-NH₂,这说明催化剂的光催化活性与 Pt 相对于 MOF 的位置有很强的相关性。通过超快瞬态吸收和光致发光光谱分析进一步表明, Pt@UiO-66-NH₂ 大大缩短了电子输运距离,有利于电子空穴的分离,加速了表面反应,因此相比 Pt/UiO-66-NH₂ 具有更高的效率。该课题组又进一步研究了 Pt 类助催化剂的尺寸对光催化效率的影响^[56],他们合成了 Pt 原子分散的 Al-TCPP-Pt,在可见光的照射下,电子从金属有机框架内的光敏剂转移到 Pt 受体上,通过水的分裂来产生氢气。单个 Pt 原子(0.1~1.2 nm)分散的 Al-TCPP-0.1Pt 较 Pt NPs(3 nm)相应的 Al-TCPP-Pt NPs 表现出极好的活性。

除了贵金属外,许多研究者已着手探索低成本、相对高效率、地球上含量丰富的助催化剂。Lu 课题组^[57]采用双溶剂法(DSM)将 Ni-Mo 金属簇固定在 MIL-101 上得到 NiMo@MIL-101。与原始 MIL-101 相比, NiMo@MIL-101 具有更大的孔隙体积和孔径, Ni 和 Mo 颗粒在 NiMo@MIL-101 上具有更好的分散性。由于 MIL-101 与 NiMo 催化活性位点之间的强界面接触, NiMo@MIL-101 表现出优异的光催化性能。Nguyen 等^[58]报道了 Mo₃S₁₃²⁻ 团簇和 1T-MoS₂ 纳米颗粒两种以硫化钼为基础的助催化剂,

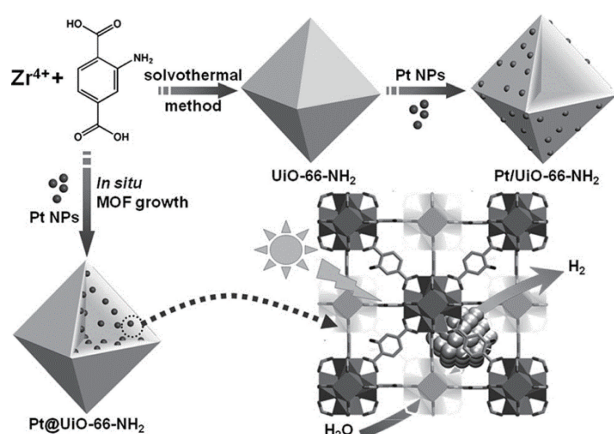


图 8 Pt@UiO-66-NH₂ 和 Pt/UiO-66-NH₂ 合成示意图^[55]

Fig. 8 Schematic illustration for the synthesis of Pt@UiO-66-NH₂ and Pt/UiO-66-NH₂^[55]

并结合 MIL125-NH₂ 用于光催化分解水制氢。Mo₃S₁₃²⁻/MIL125-NH₂ 和 1T-MoS₂/MIL125-NH₂ 均表现出优异的产氢速率和表观量子产率,这与助催化剂和 MOF 之间的良好接触以及其产生的大量的活性位点密切相关。

而 Guo 等^[59]在表面工程层面研究了 Ti 基 MOF MIL-125-NH₂ 表面的催化活性,采用 DFT 计算方法,计算了 MIL-125-NH₂ 不同晶面的表面能。DFT 理论计算预测表明, {110} 面表面能量高达 1.18 J·m⁻², 高于 {001}、{100} 和 {111} 面,这是由于在该表面上暴露的团簇更多。通常状态下 MIL-125-NH₂ 为保持结构稳定倾向于增加活性较小的平面。他们通过在 DMF(N,N-2-甲基酰胺)-乙醇溶液中改变封端剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浓度的方法合成了不同平面的 MIL-125-NH₂ 晶体(图 9)。其中 {110} 面为主要暴露面的截角矩形盘状形貌

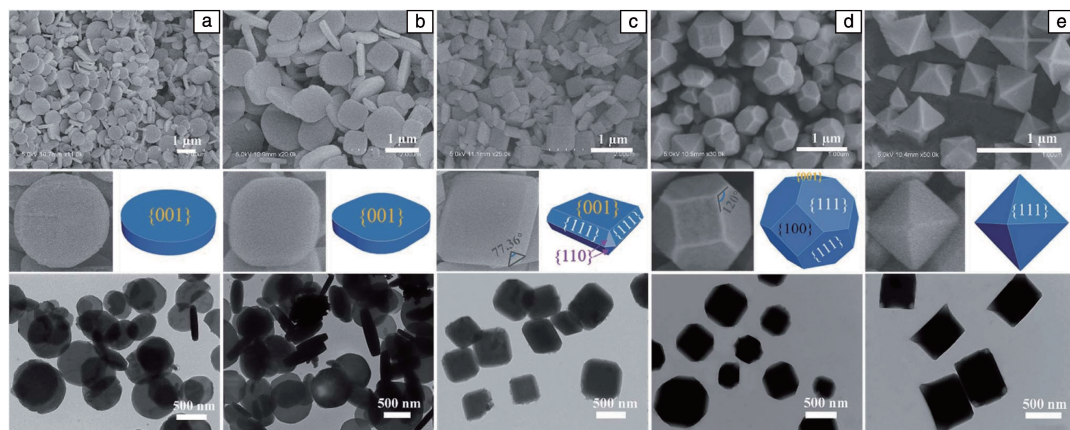


图 9 不同 CTAB 浓度下 MIL-125-NH₂ 的 SEM 和 TEM 照片以及对应的三维几何模型^[59]: (a) 0 mmol·L⁻¹, (b) 1 mmol·L⁻¹, (c) 2 mmol·L⁻¹, (d) 3 mmol·L⁻¹, (e) 4 mmol·L⁻¹

Fig. 9 SEM, TEM images and the corresponding 3D geometry models of as-synthesized NH₂-MIL-125 obtained under different concentrations of CTAB^[59]: (a) 0 mmol·L⁻¹, (b) 1 mmol·L⁻¹, (c) 2 mmol·L⁻¹, (d) 3 mmol·L⁻¹ and (e) 4 mmol·L⁻¹

表现出最高的光催化产氢活性, 在可见光照射下, 其产氢速率达到 $60.8 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 $\{111\}$ 面为主要暴露面的八面体形貌产氢速率的 3 倍。

5 结 语

金属有机框架(MOFs)是一类较为新颖的光催化材料, 由于其具有结构可调、开放的活性位点等优点受到越来越广泛的关注。近年来, 尽管各类新型 MOFs 的合成取得了一定的成果, 但对提升光催化活性的研究仍集中在对已有 MOFs 的改性上。虽然 MOFs 自身的光催化活性有限, 但由于其结构的独特性, 通过调整有机连接剂, 可以很容易地在 MOFs 中实现光催化性能和可见光吸收性能的提升。同时, 其超高的孔隙率和比表面积也为构建 MOF 基复合材料提供了可能。目前提高 MOF 基光催化剂活性的有效途径主要集中在以下两个方面: ① 通过调整 MOFs 结构优化光吸收或促进表面催化反应的进行; ② 结合其他光催化材料优化光吸收或促进电荷分离。目前 MOFs 材料在光催化制氢领域的研究已经取得了一定的成果, 但在不同类型 MOFs 材料的光催化机理、光催化性能与结构关系等方面仍然缺乏系统的研究, MOF 基光催化剂在光催化领域的研究仍具有很大空间。无论如何, MOF 基光催化剂已经为清洁能源的发展描绘了光明的前景, 并将继续展示它们对氢动力未来的重大贡献。

参考文献 References

- [1] BAKURU V R, DMELLO M E, KALIDINDI S B. *ChemPhysChem* [J], 2019, 20(10): 1177–1215.
- [2] TSUYOSHI T, DOMEN K. *ACS Energy Letters* [J], 2019, 4(2): 542–549.
- [3] MA Y J, WANG Z M, XU X F, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis* [J], 2017, 38(12): 1956–1969.
- [4] SHEN R C, XIE J, XIANG Q J, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis* [J], 2019, 40(3): 240–288.
- [5] DING Z X, HU H H, XU J, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2018, 43(29): 13190–13199.
- [6] BOMILA R, SURESH S, SRINIVASAN S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [J], 2019, 30(1): 582–592.
- [7] HU T P, LI P F, ZHANG J F, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2018, 442(1): 20–29.
- [8] LI B, WEN H M, CUI Y J, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2016, 28(40): 8819–8860.
- [9] ZHANG T, LIN W B. *Chemical Society Reviews* [J], 2014, 43(16): 5982–5993.
- [10] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, *et al.* *Chemical Reviews* [J], 2012, 112(2): 1105–1125.
- [11] PENG Y, KRUNGLEVICIUTE V, ERYAZICI I, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013, 135(32): 11887–11894.
- [12] JIAO L, SEOW J Y R, SKINNER W S, *et al.* *Materials Today* [J], 2019, 27: 43–68.
- [13] DHAKSHINAMOORTHY A, ASIRI A, GARCÍA H. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55(18): 5414–5445.
- [14] ALVARO M, CARBONELL E, FERRER B, *et al.* *Chemistry-A European Journal* [J], 2007, 13(18): 5106–5112.
- [15] YAGHI O M, LI G M, LI H L. *Nature* [J], 1995, 378(6558): 703–706.
- [16] ASSI H, PÉREZ L C P, GEORGES M, *et al.* *Inorganic Chemistry* [J], 2016, 55(15): 7192–7199.
- [17] SILVA C G, LUZ I, XAMENA F X L I, *et al.* *Chemistry-A European Journal* [J], 2010, 16(36): 11133–11138.
- [18] AN Y, LIU Y Y, AN P F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2017, 129(11): 3036–3040.
- [19] SUN D, LIU W, QIU M, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2015, 51(11): 2056–2059.
- [20] HORIUCHI Y, TOYAO T, SAITO M, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(39): 20848–20853.
- [21] HENDON C H, TIANA D, FONTECAVE M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013, 135(30): 10942–10945.
- [22] YUAN S, LIU T F, FENG D W, *et al.* *Chemical Science* [J], 2015, 6(7): 3926–3930.
- [23] JIAO L, WANG Y, JIANG H L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2018, 30(37): 1703663.
- [24] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, *et al.* *Science* [J], 2010, 329(5990): 424–428.
- [25] KATAOKA Y, KONOMI S, MIYAZAKI Y, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2009, 2(4): 397.
- [26] GUO W L, SHU S, ZHANG T, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* [J], 2020, 3(3): 2983–2988.
- [27] CADIAU A, KOLOBOV N, SRINIVASAN S, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2020, 59(32): 13468–13472.
- [28] TILGNER D, KEMPE R. *Chemistry-A European Journal* [J], 2017, 23(13): 3184–3190.
- [29] NASALEVICH M A, BECKER R, RAMOS-FERNANDEZ E V, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2015, 8(1): 364–375.
- [30] SUN K, LIU M, PEI J Z, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2020, 59(50): 22749–22755.
- [31] AN Y, LI H L, LIU Y Y, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2016, 233: 194–198.
- [32] JIN Z L, ZHANG Y P. *Catalysis Surveys from Asia* [J], 2020, 24(1): 59–69.
- [33] KARTHIK P, BALARAMAN E, NEPPOLIAN B. *Catalysis Science & Technology* [J], 2018, 8(13): 3286–3294.
- [34] ZHANG M, SHANG Q G, WAN Y Q, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2019, 241: 149–158.
- [35] ZHANG X, DONG H, SUN X J, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2018, 6(9): 11563–11569.
- [36] HE J, YAN Z Y, WANG J Q, *et al.* *Chemical Communications* [J],

- 2013, 49(60): 6761.
- [37] JIANG Z Q, LIU J X, GAO M Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(5): 1603369.
- [38] ZHANG F M, SHENG J L, YANG Z D, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(37): 12106–12110.
- [39] LI F, WANG D K, XING Q J, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 243: 621–628.
- [40] CAO X H, ZHENG B, RUI X H, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(5): 1404–1409.
- [41] YAN B L, ZHANG L J, TANG Z Y, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 218(5): 743–750.
- [42] XIA W, MAHMOOD A, ZOU R, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(7): 1837–1866.
- [43] JAYARAMULU K, TOYAO T, RANC V, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(46): 18037–18042.
- [44] YAO J, CHEN J Y, SHEN K, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2018, 6(8): 3571–3582.
- [45] LIU J, FENG J R, LU L L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(9): 10261–10267.
- [46] ZHAO X X, FENG J R, LIU J W, *et al.* *Advanced Science*[J], 2018, 5(4): 1700590.
- [47] ZHU Y P, YIN J, ABOU-HAMAD E, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(16): 1906368.
- [48] DONG X Y, ZHANG M, PEI R B, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(6): 2073–2077.
- [49] CHEN Y F, TAN L L, LIU J M, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 206: 426–433.
- [50] SHEN L J, LUO M B, LIU Y H, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 166/167: 445–453.
- [51] DEVARAYAPALLI K C, VATTIKUTI S V P, SREEKANTH T V M, *et al.* *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2020, 34(3): e5376.
- [52] ALFONSO-HERRERA L A, HUERTA-FLORES A M, TORRES-MARTÍNEZ L M, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 29(12): 10395–10410.
- [53] SHI X F, ZHANG J H, CUI G W, *et al.* *Nano Research*[J], 2018, 11(2): 979–987.
- [54] LING L J, WANG Y, ZHANG W, *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2018, 148(7): 1978–1984.
- [55] XIAO J D, SHANG Q C, XIONG Y J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 128(32): 9535–9539.
- [56] FANG X Z, SHANG Q C, WANG Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(7): 1705112.
- [57] ZHEN W L, GAO H B, TIAN B, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(17): 10808–10819.
- [58] NGUYEN T N, KAMPOURI S, VALIZADEH B, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(36): 30035.
- [59] GUO F, GUO J H, WANG P, *et al.* *Chemical Science*[J], 2019, 10(18): 4834–4838.

(编辑 吴 锐)