

分类号：  
学号：20222107080

密级：公开  
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



铜钴双金属 MOF 衍生材料制备及其  
催化性能研究

学位申请人	童悦
指导教师	谢建伟 教授
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	材料工程
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

分类号：  
学 号：20222107080

密 级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### 铜钴双金属 MOF 衍生材料制备及其 催化性能研究

学 位 申 请 人	童悦
指 导 教 师	谢建伟 教 授
申 请 学 位 类 别	材料与化工硕士
专 业 名 称	材料与化工
研 究 领 域	材料工程
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025 年 6 月

**Preparation and Catalytic Performance Study of Cobalt-  
Copper Bimetallic MOF-Derived Carbon Materials**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

By

**Tong Yue**

**(Material Engineering)**

Dissertation Supervisor: Prof. Xie Jian-Wei

June, 2025

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：音悦

时间：2015年5月29日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：音悦

时间：2015年5月29日

导师签名：谢建伟

时间：2015年5月29日

## 摘要

MOFs 衍生碳材料 (Carbon-based Materials, 简称 CMs) 继承了 MOFs 的多孔特性, 还具备了高比表面积、丰富的活性位点和良好的导电性以及广泛的应用普适性等特点。材料的制备策略丰富多样, 其中双金属 MOFs 衍生碳材料是通过引入两种金属活性位点, 将前驱体经过热解、化学转化等方法制备而成的材料。它不仅可以提高材料的骨架稳定性, 包括热稳定性和化学稳定性, 另外双金属之间的协同作用还可展现独特的理化性质, 提升催化性能。

基于此, 本论文设计合成了双金属  $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{-MOF-74}$  衍生碳材料  $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{@C}$ , 并将其作为固体催化剂用于 C-O 偶联、C-S 偶联以及氨基氧化等反应, 以建立温和高效的催化体系, 实现催化剂循环利用和低金属浸出等催化性能的探究。

第一部分: 通过溶剂热法, 制备得到了三种不同比例的  $\text{CuCo-MOF-74}$  前驱体; 在 Ar 氛围中, 选择  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  三种不同的热解温度, 将其直接热解并得到相应的  $\text{Cu}_1\text{Co}_1\text{@C}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_2\text{@C}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_3\text{@C}$  以及  $\text{Cu@C}$  和  $\text{Co@C}$  等碳材料。采用 FE-SEM、Mapping、XRD、XPS、IR、BET、TGA、ICP-OES 等现代仪器分析技术, 表征了所制备材料的形貌、金属组成及含量、金属价态以及孔径大小等物理性质。

第二部分: 首先, 以 4-硝基苯甲醛和苯酚的 C-O 偶联为模型反应, 对影响反应各因素进行了优化, 如催化剂  $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{@C}$  种类及用量、反应溶剂、反应温度和时间等, 建立了最优的反应条件:  $\text{Cu}_1\text{Co}_3\text{@C-800}$  为催化剂, DMSO 为溶剂,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  为碱,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 h, 无需任何气体保护, 该模型反应的产率高达 95%。在最优条件下, 共拓展了 31 个反应底物, 产率在 50%-98% 之间; 扩大量的克级反应产率大于 90%。由于金属 Co 的存在, 该催化剂具有磁性, 经外加磁铁吸附即可实现催化剂的回收, 并且循环使用 6 次后, 反应产率仍可达到 82%。循环后的催化剂 XRD 和 SEM 表征结果证明了催化剂结构在反应过程中没有变化; 催化剂 4 次循环使用后, 经热过滤处理, 并采用 ICP-OES 技术对滤液中的金属含量进行检测; 检测结果显示, 滤液中 Cu 和 Co 的含量仅为 0.0754% 和 0.0054%, 表明催化剂在多次循环使用过程中, 金属流失低, 具有良好的稳定性。在该双金属催化剂中, Co 可以有效提高 Cu 催化剂的反应活性, 并赋予催化剂的磁性, 有利于催化剂的回收和重复使用。

因硫醇具有比酚更强的亲核性, 随后研究了硫醇与芳香硝基化合物的 C-S 偶联反应。以 4-硝基苯甲醛和苄硫醇的偶联作为模型反应, 使用了 C-O 偶联反应中类似的反应条件, 该模型反应的产率达到了 98%。在最优条件拓展了 13 个底物, 产率在 64%-98% 之间; 扩大量的克级反应的产率也高达 95%。催化剂至少可以循环使用 4 次, 催化剂反应前后表征表明其形貌没有明显改变, 体现了良好的稳定性。

第三部分: 以对甲基苯胺的氧化作为模型反应, 对反应中的影响因素进行优化; 如催化剂的种类、溶剂种类、反应温度和时间以及氧化剂的优化, 建立了最优的反应条件:  $\text{Cu}_1\text{Co}_3\text{@C-800}$  为催化

剂，乙腈为溶剂，叔丁基过氧化氢（TBHP）为氧化剂，80 °C反应 12 h，该模型反应的产率达到了 85%。在最优条件下进行了底物拓展，一共拓展了 13 底物，产率在 54%-85%之间，扩大量的克级反应产率为 84%。该反应进行循环试验和热过滤实验，实验证明该催化剂配合 TBHP 氧化剂适应于催化氧化反应，在多次循环后也能保持催化剂的结构稳定性以及低金属溢出率。

综上，本文制备了不同金属配比的 CuCo 双金属衍生碳材料的催化剂，将其应用于硝基芳烃参与的 C-O、C-S 偶联反应，以及苯胺类化合物的氧化反应中，均取得了良好的催化效果；该复合材料具有易于制备、容易循环回收、催化性能高等优势。

**关键词：**MOFs 衍生碳材料；双金属钴铜催化剂；Ullmann 偶联反应；氧化反应；硝基化合物

## Abstract

MOF-derived Carbon Materials (CMs) inherit the porous characteristics of MOFs, and also have the characteristics of high specific surface area, abundant active sites, good electrical conductivity and wide application applicability. The preparation strategies of bimetallic MOF-derived carbon materials are rich and varied, among which bimetallic MOF-derived carbon materials are prepared by introducing two metal active sites, and the precursor is prepared by pyrolysis, chemical transformation and other methods. Bimetal-derived carbon materials can improve the skeleton stability of the material, including thermal stability and chemical stability, in addition, the synergistic effect between bimetals can also show unique physical and chemical properties, improve the catalytic performance.

Based on this, the bimetallic  $\text{Cu}_x\text{Co}_y$ -MOF-74 derived carbon material  $\text{Cu}_x\text{Co}_y@C$  was designed and synthesized in this thesis, and it was used as a solid catalyst for C-O coupling, C-S coupling and amino oxidation reactions, so as to establish a mild and efficient catalytic system and explore catalytic properties such as catalyst recycling and low metal leaching.

The first part: Three kinds of CuCo-MOF-74 precursors were prepared by solvothermal method. In an Ar atmosphere, three pyrolysis temperatures of 400 °C, 600 °C and 800 °C were selected to directly pyrolysis and corresponding carbon materials such as  $\text{Cu}_1\text{Co}_1@C$ ,  $\text{Cu}_1\text{Co}_2@C$ ,  $\text{Cu}_1\text{Co}_3@C$ ,  $\text{Cu}@C$  and  $\text{Co}@C$  were obtained. FE-SEM, Mapping, XRD, XPS, IR, BET, TGA, ICP-OES and other modern instrumental analysis techniques were used to characterize the morphology, metal composition and content, metal valence and pore size of the prepared materials.

The second part: First, taking the C-O coupling reaction of 4-nitrobenzaldehyde and phenol as the model, various factors affecting the reaction were optimized, such as the type and dosage of catalyst  $\text{Cu}_x\text{Co}_y@C$ , reaction solvent, reaction temperature and time, etc., and the optimal reaction conditions were established:  $\text{Cu}_1\text{Co}_3@C$ -800 as catalyst, DMSO as solvent,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  as base, reaction at 80 °C for 2 h, without any gas protection, the yield of the model reaction up to 95%. Under optimal conditions, 31 reaction substrates were developed, and the yields ranged from 50% to 98%. The yield of the enlarged gram reaction is greater than 90%. Due to the presence of metal Co, the catalyst is magnetic, and the recovery of the catalyst can be realized by the adsorption of an external magnet, and the reaction yield can still reach 82% after 6 times of recycling. The results of XRD and SEM showed that the catalyst structure did not change during the reaction. After the catalyst was recycled for four times, it underwent thermal filtration treatment, and the metal content in the filtrate was detected by ICP-OES technology. The test results show that the contents of Cu and Co in the filtrate are only 0.0754% and 0.0054% respectively, indicating that the catalyst has low metal loss and good

stability during multiple recycling processes. In this bimetallic catalyst, Co can effectively enhance the reactivity of the Cu catalyst and endow the catalyst with magnetism, which is conducive to the recovery and reuse of the catalyst.

Since mercaptan is more nucleophilic than phenol, the coupling of mercaptan with aromatic nitro compounds was studied to construct C-S bond. The coupling of 4-nitrobenzaldehyde and benzyl mercaptan was selected as the model reaction, and similar reaction conditions were used in the C-O coupling reaction, and the yield of the model reaction reached 98%. Under optimal conditions, 13 substrates were expanded, and the yield ranged from 64% to 98%. The yield of the enlarged gram reaction is as high as 95%. The catalyst can be recycled for at least 4 times, and the morphology of the catalyst before and after reaction shows no obvious change, which reflects good stability.

The third part: taking the oxidation of methylaniline as the model reaction, optimizing the influencing factors in the reaction; Considering the type of catalyst, solvent, reaction temperature and time as well as the optimization of oxidant, the optimal reaction conditions were established:  $\text{Cu}_1\text{Co}_3@\text{C-800}$  as catalyst, acetonitrile as solvent, TBHP as oxidant, reaction at 80 °C for 12 h, and the yield of the model reaction reached 85%. Under the optimal conditions, 12 substrates were expanded, the yield was between 54% and 85%, and the yield of the gram reaction was 84%. The cyclic test and thermal filtration test of the reaction proved that the catalyst combined with TBHP oxidizer was suitable for catalytic oxidation reaction, and the structural stability and low metal spillover rate of the catalyst could be maintained after multiple cycles.

In summary, catalysts of CuCo bimetallic derived carbon materials with different metal ratios were prepared and applied to the C-O and C-S coupling reactions involving nitroaromatic hydrocarbons, as well as the oxidation reactions of aniline compounds, both of which achieved good catalytic effect. The composite material has the advantages of easy preparation, easy recycling and high catalytic performance.

**Key words:** MOFs-derived carbon materials; Bimetallic cobalt copper catalyst; Ullmann coupling reaction; Oxidation reaction; Nitro compound

# 目 录

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	III
目 录.....	V
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 MOFs 材料及其衍生物简介.....	2
1.2.1 MOFs 材料特点及合成过程以及方法.....	2
1.2.2 简述 MOFs 衍生材料的发展.....	3
1.2.3 MOFs 衍生材料分类.....	4
1.3 MOFs 衍生材料应用概述.....	6
1.3.1 电池电极材料方面的应用.....	6
1.3.2 气体储存运输方面的应用.....	7
1.3.3 药物负载应用.....	7
1.3.4 环境保护应用.....	8
1.3.5 催化应用.....	9
1.4 双金属 MOFs 材料及衍生物催化剂概述.....	9
1.5 实验涉及的有机反应类型介绍.....	19
1.5.1 偶联反应.....	19
1.5.2 氧化反应.....	22
1.6 设计思路.....	24
第 2 章 CuCo 双金属 MOFs 衍生碳材料的制备以及表征.....	25
2.1 催化剂制备.....	25
2.1.1 催化剂类型的选择.....	25
2.1.2 前驱体 $Cu_xCo_y$ -MOF-74 的合成.....	25
2.1.3 不同温度下 $Cu_xCo_y@C-z$ 的合成(z 代表不同的温度).....	25
2.2 催化剂表征介绍.....	26
2.2.1 扫描电子显微镜分析.....	26
2.2.2 X 射线衍射.....	26
2.2.3 全自动比表面及孔隙度分析仪.....	26
2.2.4 热重分析.....	27

2.2.5 红外光谱 .....	27
2.2.6 拉曼光谱 .....	27
2.2.7 X 射线光电子能谱 .....	27
2.2.8 电感耦合等离子发射光谱分析 .....	27
2.2.9 电感耦合等离子体质谱分析 .....	28
2.3 催化剂表征结果 .....	28
2.3.1 双金属 MOF 前驱体材料的 FE-SEM 表征结果 .....	28
2.3.2 双金属碳材料的 FE-SEM 图 .....	29
2.3.3 碳材料的元素映射和 EDS 能谱图 .....	30
2.3.4 双金属 MOF 及其碳材料的 X 射线衍射图 .....	35
2.3.5 双金属 MOF 材料碳材料的 BET 表征 .....	37
2.3.6 双金属 MOF 材料热重表征 .....	39
2.3.7 双金属 MOF 材料及其碳材料普通红外表征 .....	40
2.3.8 双金属 MOF 碳材料拉曼光谱的表征 .....	40
2.3.9 双金属 MOF 碳材料的 XPS 表征 .....	41
2.3.10 双金属 MOF 碳材料的 ICP 表征 .....	45
2.4 本章小结 .....	45
第 3 章 CuCo 双金属催化以硝基芳烃为芳基源的 C-O/C-S 偶联反应 .....	46
引言 .....	46
3.1 实验试剂与仪器 .....	47
3.2 Cu <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> @C-800 催化的 C-O 偶联反应 .....	48
3.2.1 条件优化 .....	48
3.2.2 底物扩展 .....	50
3.2.3 扩大量反应 .....	51
3.2.4 催化剂循环反应研究 .....	52
3.2.5 催化剂浸出 .....	52
3.2.6 药物中金属含量的检测 .....	53
3.2.7 Cu <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> @C-800 催化剂与其他催化剂性能对比 .....	54
3.2.8 反应前后催化剂 XRD 表征 .....	54
3.3 Cu <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> @C-800 催化 C-S 键偶联反应 .....	55
3.3.1 条件优化 .....	55
3.3.2 底物拓展 .....	56
3.3.3 扩大量反应 .....	57
3.3.4 催化剂循环反应研究 .....	57

3.3.5 反应后催化剂 SEM 表征.....	57
3.4 实验方法.....	58
3.4.1 通用方法.....	58
3.4.2 产物表征.....	60
3.5 本章小结.....	71
第 4 章 CuCo 双金属 MOF 衍生碳材料催化苯胺的氧化.....	73
引言.....	73
4.1 实验试剂与仪器.....	74
4.2 结果与讨论.....	75
4.2.1 反应条件优化.....	75
4.2.2 Cu <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> @C-800 催化氧化反应的底物拓展.....	77
4.2.3 扩大量反应.....	78
4.2.4 催化剂循环反应研究.....	78
4.2.5 催化剂浸出.....	79
4.2.6 催化剂热过滤实验.....	79
4.3 催化剂稳定性研究.....	80
4.3.1 反应后催化剂 XRD 表征.....	80
4.3.2 反应前后催化剂 SEM 表征.....	80
4.3.3 反应前后催化剂 XPS 表征.....	81
4.4 实验方法.....	82
4.4.1 Cu <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> @C-800 催化苯胺氧化反应的方法.....	82
4.4.2 循环实验的方法.....	83
4.4.3 浸出实验的方法.....	83
4.4.4 催化剂热过滤实验的方法.....	83
4.5 产物数据.....	83
4.6 本章小结.....	86
第 5 章 结论与展望.....	87
5.1 结论.....	87
5.2 展望.....	87
参考文献.....	88
致 谢.....	100
作者简介.....	101
附录.....	102

## 第 1 章 文献综述

### 1.1 引言

1995 年, 美国加州大学伯克利分校的 Omar M. Yaghi 团队成功合成了一种全新的配位化合物, 它是由刚性结构的有机配体均苯三甲酸 (BTC) 与过渡金属钴 (Co) 相互结合而成的, 展现出了二维的结构形态, 并将其命名为金属-有机框架材料 (MOFs) [1]。

1999 年, 该课题小组再度合成了由刚性有机配体对苯二甲酸 (BDC) 与过渡金属 Zn 构筑而成的、具有简单立方结构的三维金属有机骨架材料—MOF-5[2]。

2004-2005 年, 该课题组相继报道了 MOF-177 和 MOF-74 等新型 MOF 材料[3-5], 进一步推动了 MOF 材料的多样化和功能化。因 MOFs 是利用含氧、氮等多齿有机配体与金属离子/簇通过自组装形成的具有周期性网络结构的一类沸石材料, 其结构多样性来源于两大核心组分的灵活搭配, 通过调节不同种类的金属以及有机配体的多种组合, 迄今为止已经合成了 90000 多种不同的 MOFs 结构 (图 1-1)。

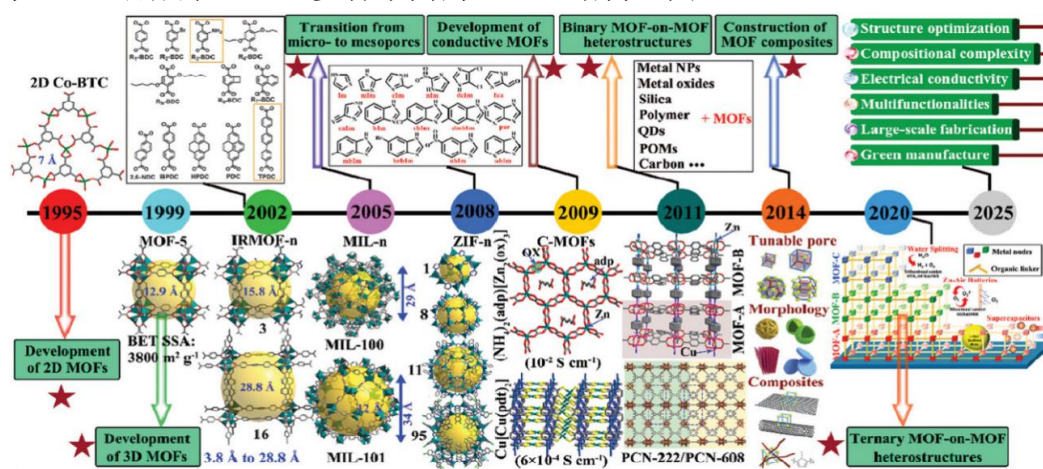


图 1-1 MOFs 材料发展历程<sup>[6]</sup>

Figure 1-1 The development course of MOFs materials<sup>[6]</sup>

例如, 2006 年出现的 ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) 系列材料, 它是一类具有四面体型三维网状结构的材料, 其结构类似于沸石, 其中金属离子使用 Zn 或 Co 来代替沸石中的硅; 有机配体部分则用咪唑配体替代了沸石中的氧桥<sup>[5]</sup>。ZIFs 系列材料也是由 Yaghi 研究小组首次报道的, 包括 ZIF-1 到 ZIF-12 的系列结构。后续又衍生出拉瓦希尔骨架材料 (MILs—Materials of Institute Lavoisier frameworks) <sup>[7]</sup>、多孔配位网络结构材料 (PCNs—Porous Coordination Network) <sup>[8]</sup>、奥斯陆大学骨架材料 (UiOs—University of Oslo) <sup>[9]</sup>和柱撑型金属有机骨架材料 (CPLs—coordination pillared-layer) <sup>[10]</sup>等 MOFs

材料。这些材料广泛用于电极材料<sup>[30-35]</sup>、气体分离<sup>[36-37]</sup>、催化、药物递送<sup>[38-41]</sup>等多个重要领域。

## 1.2 MOFs 材料及其衍生物简介

### 1.2.1 MOFs 材料特点及合成过程以及方法

MOFs 材料的优势可以简单划分为以下四个方面：多孔性（极高的比表面积和丰富的孔结构，可用于气体吸附与分离）、可调控的框架结构（通过改变金属离子和有机配体，可实现孔径和功能的调控）、多功能性应用（广泛应用于气体存储、催化、传感、药物传输等领域）以及优良的稳定性。

虽然，MOFs 的结构主要依赖于不同种类的金属以及有机配体，但在具体合成中，MOFs 材料的配位链接或多或少会出现不确定性。因此，MOFs 结构中的金属和配体如何配合生成网状结构，取决于制备时所采用的合成方法以及化学环境。一般来讲，MOFs 的形成过程包括底物分子反应、成核、长大三个阶段。晶核的形成速度由溶液中反应物的浓度决定，可以通过 LaMer 成晶理论来阐述<sup>[11]</sup>。图 1-2 简单描述了晶核的成长机制。起初，MOFs 在低浓度溶液中先趋于形成稳定的溶液；当浓度到达成核的饱和浓度时，晶体成核快速生长；而在波峰左右的一定区域内就是晶体成核的关键时期。

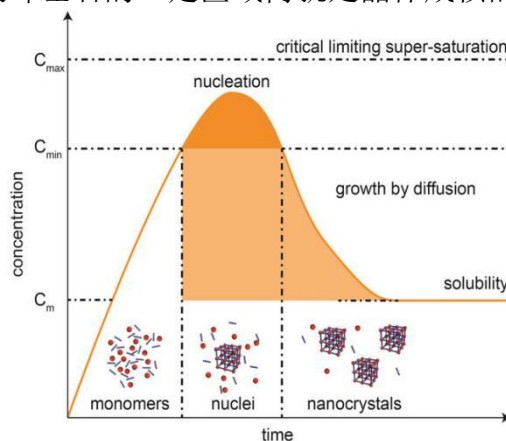


图 1-2 LaMer 的晶核成长示意图<sup>[11, 12]</sup>

Figure 1-2 LaMer's crystal nucleus growth diagram<sup>[11, 12]</sup>

MOF 合成的常规方法主要分为以下几种：普通溶剂法、扩散法<sup>[12]</sup>、水/溶剂热法<sup>[13]</sup>、固相反应法<sup>[14]</sup>以及电化学合成法<sup>[15]</sup>。五种合成方法的优缺点概述如表 1-1 所示。

五种合成 MOFs 的方法各有优缺点，但水/溶剂热法是使用最普遍的方法，其优势主要有：该法可以在密闭体系中利用有机溶剂的自生压力和温度，促进反应物的溶解和结晶过程，从而有效控制产物的粒径、形貌和孔隙结构；多种有机溶剂的使用，大大扩展了 MOFs 合成的原料范围；另外该方法操作简单，易于控制，适合 MOFs 的规模化制备，

且产物分散性好，纯度高。因此，本论文中，采用溶剂热法制备相应的 MOFs 材料。

表 1-1 MOF 合成方法汇总表

Table 1-1 Summary of MOF synthesis methods

合成方法	优点	缺点
普通溶剂法	①操作简单，条件温和； ②可选择不同溶剂调控晶体的生长结构； ③适合简单的分子或离子晶体	①反应周期较长； ②有有机配体或盐的晶体析出； ③对溶剂的选择要求较高
扩散法	①生成更好晶形的金属有机骨架化合物； ②控制扩散速率，可以实现较为均匀的反应	①需密度不同的溶剂形成界面； ②反应时间较长； ③对实验条件要求较高
水/溶剂热法	①反应时间短； ②结构新颖、晶形完美、框架稳定、多孔结构的晶体配合物； ③利于反应的发生与结晶过程的进行	①需高温高压密闭体系中进行； ②有机溶剂消耗大，易造成环境污染； ③后处理较为繁琐
固相反应法	①不需要使用溶剂，避免了溶剂的挥发和污染； ②可以通过机械能输入来加速反应； ③适合大规模合成	①反应时间较长； ②对反应物的研磨和混合要求较高； ③可能需要后处理来去除杂质
电化学合成法	①可以在温和的反应条件下连续合成； ②能够快速合成，孔隙率好； ③控制电极电位和电流密度来调控 MOF	①产量较低； ②容易出现副产物； ③需要特殊的电化学设

## 1.2.2 简述 MOFs 衍生材料的发展

MOFs 材料是以配位键成键，键能较弱，在潮湿的空气、水体环境以及强酸碱环境中不稳定；通过高温热解制备衍生多孔碳材料可以作为解决该问题的一种重要的策略。

MOFs 衍生材料是针对已有的 MOFs 材料进行衍生研究，可以大致分为三个阶段：早期阶段、快速发展阶段和深入研究阶段。早期阶段起始于 2000 年，MOFs 衍生碳材料的研究仅仅是变换热解条件来达到对其的研究。Liu 课题组<sup>[16]</sup>以 MOF-5 作为前驱体模板，真空干燥后选取了糠醇作为碳源，并在 150 °C 的温度下进行碳聚合；最后在 Ar 氛围下 1000 °C 进行 Zn 的气化制备得到相应的碳材料，并作为电容器材料进行氢气储备。

2008 年起，研究人员开始探索通过改变不同的后处理手段来调控 MOFs 衍生碳材料的合成以及性能。所采用的后处理方法主要包括化学蚀刻、化学活化、热处理、杂原子掺杂、物理处理以及后合成修饰等。从 2015 年到 2020 年，该时期的研究重点是 MOFs 衍生物的开发和功能性应用，使其在电化学储能、电催化、气体存储、传感器和催化等方面有了长足的发展。

2020 年起，MOFs 基碳材料的研究进入一个全新的发展阶段，以发展高性能和多功

能为核心。通过原位热解、空间限域等手段，实现单原子/纳米粒子在碳基载体表面的均匀分布，大幅提高其催化活性及稳定性。同时该时期也探索了 MOFs 基碳材料在能量储存（钠离子电池、钾离子电池）、环境处理（如有机污染物去除）等方面的应用。MOFs 基碳材料已从简单的热解合成到现在的高性能多功能材料，展现了广袤的应用前景。

### 1.2.3 MOFs 衍生材料分类

MOFs 材料可以通过热解、化学转化等方法衍生出多种材料，主要包括：MOF 衍生多孔碳材料、金属氧化物、金属氢氧化物、其他金属化合物（如硫化物和磷化物）、金属/金属化合物与碳的复合物、单原子分散金属负载碳等（图 1-3）。

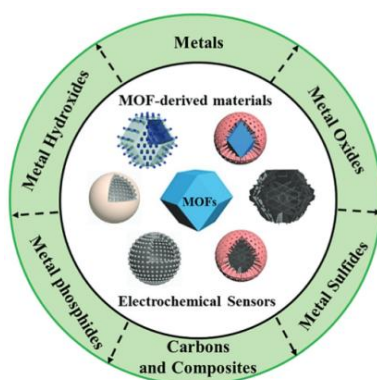


图 1-3 MOF 衍生材料的种类<sup>[17]</sup>

Figure 1-3 Types of MOF-derived materials<sup>[17]</sup>

(1) 多孔碳材料：以 MOFs 作为前驱体，很容易通过热解得到相应的多孔碳材料。热解方法主要分为直接热解法、客体包覆热解法、湿化学法结合热解法以及基底辅助热解法等<sup>[18]</sup>。其中，直接热解法是最常用、最简单以及最直接的方法，一般是将 MOFs 前驱体在惰性氛围（如 Ar、N<sub>2</sub>）下进行高温碳化，使 MOFs 中的有机部分分解成多孔碳基底衍生物。在制备时，要选择合适的 MOFs 前驱体。同时，热解结束后，还可以对多孔碳材料进行后处理，以根据需求调控形貌。常用的后处理方式有化学蚀刻、化学活化、杂原子掺杂等。

化学蚀刻：通过化学药剂蚀刻进行化学活化，达到增加材料的比表面积的效果。如酸蚀刻，主要是利用酸性溶液（如盐酸、硝酸等）溶解 MOFs 衍生物中的金属氧化物或金属颗粒，从而获得无金属的多孔碳材料。这种方法常用于处理高沸点金属基 MOFs（如 Al、Mg、Fe、Co 等），以形成丰富的孔隙结构<sup>[19]</sup>；Zhang 课题组<sup>[20]</sup>采用单宁酸（TA）蚀刻策略来抑制金属聚集。其中，TA 可以与金属离子螯合从而实现中空结构，并实现其它金属掺杂。碱蚀刻，利用碱性溶液（如 KOH）进一步活化石材料，增加比表面积和孔隙率。Zhou 课题组<sup>[21]</sup>通过碱蚀刻引入的缺陷，加之 K<sup>+</sup>阳离子配合 Ni 增强周围碱性，显著提高了 D-Ni-MOF NSA 的电催化活性和稳定性，使其成为一种有前途的双功能电

催化剂。

化学活化：该法的目的也是达到增加材料的比表面积和活性位点（如 KOH、ZnCl<sub>2</sub> 等）处理使得化学药剂跟 MOFs 衍生碳材料发生氧化还原反应，以增加其比表面积和活性位点。Chai 等人<sup>[6]</sup>通过精准控制微孔/中孔的比例来开发一种具有超高比电容和优异倍率性能的分级多孔碳材料。通过调整 Zn/Al 比例，调控双金属 MOF 的晶体尺寸和孔隙结构，然后将前驱体热解，热解后的材料（MDPC）具有丰富的微孔结构，经过 KOH-KCl 活化后，材料（MDAPC）进一步形成了大量的中孔，且在碳材料表面形成了类似石墨烯的片层结构。

杂原子掺杂：以含有杂原子的配体或金属盐的原位热解掺杂，或者通过化学反应/物理混合的方式，在已制备的碳材料中引入杂原子的后处理掺杂等两种掺杂方式，将 N、P、S 等杂原子引入碳材料中，从而提高性能<sup>[22]</sup>。

(2) 金属氧化物：近些年来，为了满足工业化需求，研究者将目光放在经高温热解直接合成，具有可控结构的金属氧化物纳米结构，如 Co、Fe、Ni、Zn、Cu 等的氧化物。Cho 等人<sup>[23]</sup>将 Fe-MIL-88B 作为制备 Fe 氧化物的前驱体，通过氮气和空气热解获得介孔纺锤状的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；Wen 等人<sup>[24]</sup>在室温条件中，利用水作溶剂合成了具有菱形十二面体特征的 ZIF-67 材料，随后将其在空气中煅烧获得了具有同样形貌的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料；Li 等人<sup>[25]</sup>利用 Ni-MO[Ni<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>]作为多孔 NiO 材料的前驱体，直接在空气中 400 °C 煅烧 3 h 获得；Yin 等人<sup>[26]</sup>以合成的 MIL-125 材料作为前驱体，将其在空气中 400 °C 煅烧 6 h 后，得到了由大量细小的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒堆积组成的金属氧化物衍生材料，该材料具有较高的比表面积以及较大的孔体积。Chen 等人<sup>[27]</sup>利用 In-MOF（CPP-3）作为前驱体进行热解后得到了由大量细小的纳米 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 堆积而成的空心 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒材料，用于乙醇气体传感的领域。

(3) 金属硫化物和磷化物：MOFs 衍生的金属硫化物，如 ZnS、CoS<sub>2</sub> 等在电催化和光催化中展现出良好的性能。Xiao 等人<sup>[28]</sup>首先利用 ZIF-67 在空气氛围下 450 °C 煅烧 30 min，获得了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的空心纳米笼材料；将获得的空心笼利用超声分散在 Na<sub>2</sub>S 的水溶液当中，充分混合后将混合溶液转移到聚四氟乙烯的反应釜中 120 °C 加热 6 h，最后离心洗涤就得到了空心的硫化钴纳米笼。对于 MOFs 衍生的金属磷化物，Zhao 等人<sup>[29]</sup>报道了一种从 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转化为 CoP 的方式。首先是合成 DUT-58 的钴基材料，然后在空气氛围下煅烧形成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，最后利用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 进行磷化，成功的将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转化为 CoP。

(4) 复合材料：MOFs 可以与其他材料（如石墨烯、碳纳米管等）复合，如金属/金属化合物与碳的复合物、金属/碳的复合物、金属氧化物/碳的复合物等，衍生的复合物被广泛应用于异相催化以及储能转换中。

(5) 单原子催化剂（SACs）/双原子催化剂：MOFs 衍生的单原子或双原子催化剂，具有高活性和选择性，广泛应用于催化领域。