



液相外延层层浸渍组装金属-有机框架薄膜及其物理性能

王大为 谷志刚 张健

Liquid phase epitaxial layer by layer dipping assembly of metal-organic framework thin films and their physical property

Wang Da-Wei Gu Zhi-Gang Zhang Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 126801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200274

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200274>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于有效介质理论的物理性能计算模型的软件实现

Software realization of physical property calculation model based on effective medium theory

物理学报. 2019, 68(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182273>

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

金属有机物化学气相沉积同质外延GaN薄膜表面形貌的改善

Surface morphology improvement of homoepitaxial GaN grown on free-standing GaN substrate by metalorganic chemical vapor deposition

物理学报. 2017, 66(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106101>

电荷生成层中引入超薄金属Ag层对串联有机发光二极管性能的提升

Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer

物理学报. 2017, 66(1): 017302 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017302>

Al_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs(001)薄膜退火过程的热力学分析

Thermodynamic analysis of Al_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs (001) in annealing process

物理学报. 2018, 67(8): 080503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172718>

青年科学评述

液相外延层层浸渍组装金属-有机框架 薄膜及其物理性能*

王大为 谷志刚[†] 张健

(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)

(2020年2月24日收到; 2020年4月1日收到修改稿)

金属-有机框架 (MOF) 作为一种通过配位键将金属节点和有机配体连接而成的新型无机-有机杂化多孔有序晶体材料, 因其具有比表面积大、稳定性好、结构多样以及功能可调等优点, 受到人们的广泛关注. MOF 薄膜的制备和功能化拓展了其应用领域. 本文重点介绍了用液相外延层层浸渍法组装表面配位金属-有机框架薄膜 (SURMOF), 并总结了部分 SURMOF 在光学、电学等方面的物理性能, 以及对 SURMOF 的应用前景进行了展望.

关键词: 金属-有机框架, 薄膜, 液相外延层层组装, 物理性能

PACS: 68.55.-a, 81.15.Lm, 07.07.Df, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.69.20200274

1 引言

金属-有机框架 (MOF) 材料, 又被称为多孔配位聚合物 (PCP), 是由金属离子或者金属团簇配位连接有机桥联配体而形成的一类新一代的多孔晶态材料 (图 1)^[1], 因其具有较大的比表面积、优异的热稳定性、结构可调节性、活性位点丰富等优点受到了人们的广泛关注^[2-4]. MOF 材料可以通过调控无机金属构筑单元、选择不同的功能化有机配体以及 MOF 结构的后修饰等手段设计得到各种各样的功能 MOF, 也可以负载各种功能化的客体, 从而得到不同的物理化学性质^[5,6]. 近二十年内就有超过三万多种不同的 MOF 被报道, 其在分子存储、分离、光学、磁性、催化以及生物医学等领域具有广阔的发展前景^[7-9].

2 MOF 的合成

目前 MOF 有多种合成方法, 如扩散反应法、水热或溶剂热法、超声波合成法等, 这些方法中以水热和溶剂热法最为常用^[10,11]. 目前绝大多数

MOF 是用水热法或者溶剂热法合成的, 然而这些 MOF 的纳米粒子在形成过程中结构可能会坍塌, 晶粒排列杂乱无章, 通常只能形成粉体状材料, 难以实现对材料物理性能的精确研究以及器件化应用. 而 MOF 薄膜的研究使其应用领域得到了很大的拓展, 随着材料工业应用日益增长的需求, MOF 薄膜材料也将发挥越来越重要的作用^[12-15].

3 MOF 薄膜

MOF 薄膜因具有较大的比表面积、丰富的金属活性位点和规则密集的排布, 在薄膜分离、传感器和器件领域应用前景十分广阔^[16-21]. 目前 MOF 薄膜的合成方法有原位生长法、界面组装法、热压印法、水热沉积法、二次生长法、电化学法等, 这些方法可实现 MOF 薄膜的制备及功能化, 为其在薄膜器件中的应用奠定了基础. 然而 MOF 薄膜材料的厚度、表面形貌以及生长取向难以控制, 这限制了 MOF 薄膜在质量要求较高的器件和分离等方面的应用, 因此人们迫切希望能找到一种能够制备表面均匀平整、有特定取向 MOF 薄膜的方法.

* 国家自然科学基金 (批准号: 21872148, 21601189) 和中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2018339) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zgg@fjirsm.ac.cn



谷志刚, 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研究员、博士生导师. 2014年, 获得德国卡尔斯鲁厄理工学院 (KIT) 博士学位; 2014—2015年, 在 KIT 从事博士后研究; 2015—2018年, 在中国科学院福建物质结构研究所任副研究员, 2018年晋升研究员. 2018年入选中国科学院青年创新促进会会员. 目前担任中国科学院青年创新促进会福建物质结构研究所小组组长、《功能高分子学报》青年编委. 近年来一直从事液相外延生长表面配位聚合物薄膜 (比如 SURMOF) 在光学、负载与分离以及手性化学等方面的研究. 迄今为止已发表 SCI 论文 60 余篇, 包括以第一或通信作者在国际权威杂志 *Chem. Soc. Rev.*, *Coord. Chem. Rev.*, *Angew. Chem., Chem. Sci.*, *ACS Nano*, *Nat. Commun.*, *Small*, *J. Mater. Chem. A*, *Sci. China Chem.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (6 篇), *Chem. Commun.* 等发表 30 余篇. 已主持国家自然科学基金 (面上和青年项目)、福建省自然科学基金、结构化学国家重点实验室课题.

表面配位 MOF 薄膜 (SURMOF)^[22–26], 是一类通过液相外延法在基底表面层层组装成的高质量 MOF 薄膜. 这种方法即通过在二维或三维的基底上修饰易于配位的官能团 (羧基、羟基和吡啶基等), 然后将基底交替地浸泡在金属离子 (或金属团簇) 溶液和有机桥联配体溶液当中, 每次浸泡过后用溶剂清洗, 以除去表面未参与配位的反应物, 可通过控制浸泡循环次数来控制 MOF 薄膜的厚度,

最后在基底表面层层组装生长得到表面均匀平整的 SURMOF (图 2)^[12].

这类生长 SURMOF 的方法具有许多优点, 比如: 可以通过浸泡循环次数精确控制薄膜厚度, 拥有极低的表面粗糙度、可调控 MOF 的生长取向, 可以利用逐层生长的特点研究 MOF 的生长过程, 以及在逐层生长过程中将各种功能的客体均匀嵌入到 MOF 的孔道中获得新的物理化学性能等. 基于以上优点, SURMOF 材料可以很好地应用到传感器、气体分离、电子器件等领域, 大大拓宽了 MOF 的应用领域^[27–32].

4 层层浸渍法制备 SURMOF

液相外延层层浸渍法是一种制备 SURMOF 的有效途径, 这种方法是将修饰有配位基团的基底交替地浸泡在金属盐溶液或金属团簇溶液、有机桥联配体溶液和清洗溶剂 (通常为水、乙醇、甲醇等) 这三种溶液里, 可以通过控制每种溶液的浸泡时间和循环的次数来调控 SURMOF 的生长.

2015年 Gu 等^[33]首次开发了自动液相外延层层浸渍法, 是由程序控制浸泡的各项参数, 包括浸泡次序、浸泡时间、循环次数、清洗和停留时间等; 由于全过程都由机器臂自动完成 (图 3), 这就保证

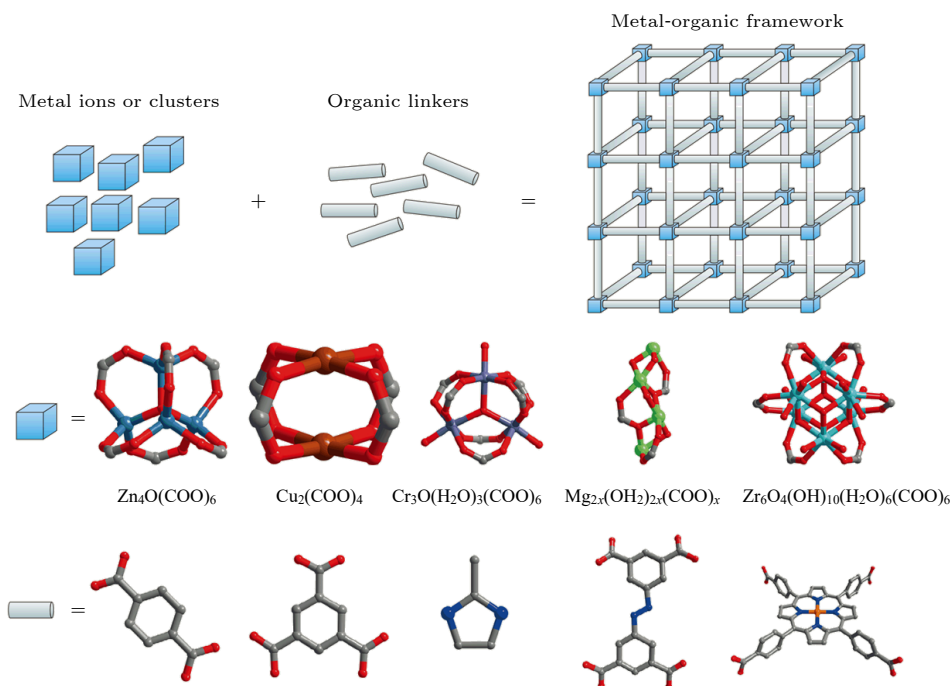


图 1 MOF (顶排) 和次级构筑单元 (中排) 以及配体 (下排) 的结构模型^[1]

Fig. 1. Structural model of MOF (top row) and the representative secondary building units (middle row), as well as ligands (down row)^[1].

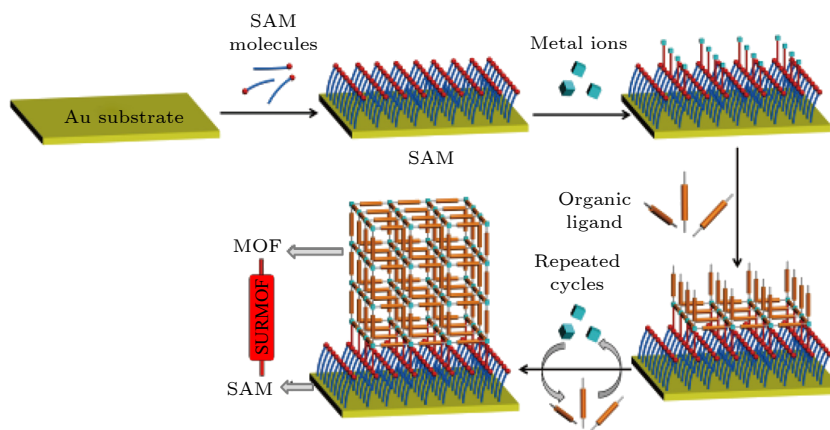

 图 2 液相外延法层层组制备 SURMOF 示意图^[12]

 Fig. 2. Schematic diagram of liquid phase epitaxial layer by layer assembly of SURMOF^[12].

了每次循环条件的一致性和重现性, 所得到的 SURMOF 表面形貌平整度高且便于大量制备, 是一种优异的 SURMOF 制备方法.

机械浸泡装置如图 3 所示, 该装置是由 3 部分组成, 分为控制系统、机械臂运动装置以及样品台. 控制系统控制机械臂的运动位置、停留时间以及循环次数等, 可以通过程序来控制浸泡的各项参数; 机械臂运动装置包括 x 轴、 y 轴、 z 轴方向上的螺旋推进装置以及机械臂下方的样品夹持装置, 三个方向上的电机可以精确控制机械臂运动的方向和距

离; 机械臂下方为放置烧杯的样品台, 用于放置生长 SURMOF 的反应溶液以及清洗液, 底部有标尺, 用于标记每个容器之间的距离, 可放置多个容器.

以经典的 MOF 材料 HKUST-1 (1, 3, 5-苯三甲酸铜 (II)) 薄膜为例来介绍机械浸泡法的具体步骤. 首先是基底的选择, 基底一般可分为平面基底和三维多孔基底, 平面基底常见的有 Au, Si, FTO, SiO₂ 和玻璃等; 三维基底主要有泡沫金属 (如镍、铜、钴等). 这里以导电玻璃 FTO (掺氟 SnO₂) 为例进行介绍, 首先要对 FTO 基底进行彻底的清洗, 通常将 FTO 基底按顺序分别放入丙酮、乙醇、水中超声 10 min, 如果 FTO 表面还是有杂质可以考虑用弱酸液或者碱液清洗, 超声结束后用氮气将 FTO 基底表面吹干, 然后准备在 FTO 基底上修饰功能化有机基团.

要长出平整致密的 MOF 薄膜, 对基底表面的功能化非常关键, 对于 Si, FTO, SiO₂ 等平面基底通常是用食人鱼溶液 (浓硫酸和 30% 的 H₂O₂ 混合溶液, 体积比 3:1) 在 80 °C 下热处理 30 min, 在基底表面修饰上一层羟基基团, 便于金属离子的配位. 对于贵金属 (比如金) 表面基底, 可用自组装单分子层 (SAMs) 来修饰. SAMs 一般是由头部的巯基^[34]、尾部的烷烃链以及末端的配位官能团组成, 常用的修饰 SAMs 试剂为 MUD (11-巯基-1-十一烷醇) 和 MHDA (16-巯基-1-十六烷酸). 通常的处理方法是将镀金基底放入乙醇分散的 MUD (修饰羟基) 或 MHDA (修饰羧基) 溶液里浸泡 3—5 天, 它们一端的巯基会和表面的 Au 发生反应 ($\text{RSH} + \text{Au} \rightarrow \text{RSAu} + 1/2 \text{H}_2 \uparrow$) 而配位, 大量的分子就

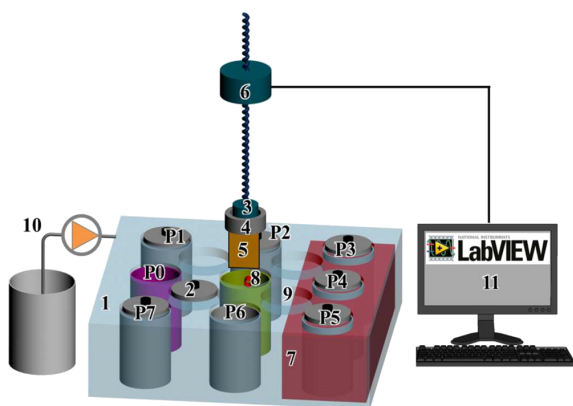


图 3 机械液相外延法制备 SURMOF 装置示意图 (P0, 样品架的起始和最终位置; P1—P7, 浸泡溶液; 1, 聚四氟乙烯工作台; 2, 容器盖; 3, 夹持器; 4, 样品夹; 5, 样品; 6, 位置控制器; 7, 超声波清洗器; 8, 清洗池; 9, 容器盖的位置; 10, 泵和清洗容器; 11, 计算机)^[33]

Fig. 3. Schematic diagram of SURMOF prepared by liquid phase epitaxy layer by layer dipping method (P0, starting and final position for the sample holder; P1—P7, containers for immersion solutions; 1, Teflon working table; 2, container lid; 3, gripper; 4, sample holder; 5, sample; 6, position controller; 7, ultrasonic bath; 8, shower; 9, parking position of container lid; 10, pump and solution bottle for showering; 11, computer)^[33].

会被固定到金的表面形成有序的单分子层, 其末端的配位官能团 (羟基或羧基) 可以和 MOF 上的金属节点配位, 从而确保 MOF 牢固地配位在基底表面. 通常 SURMOF 的生长取向主要取决于表面功能化有机基团的种类和方向, 用这种功能化基底生长的 SURMOF 具有厚度均一、表面平整以及高取向性等优点. 配制浓度为 1.5 mmol/L 的乙酸铜溶液和 1.0 mmol/L 的均三甲苯甲酸溶液各 500 mL, 溶剂为乙醇, 各取 100 mL 放入两个烧杯中, 分别标记为 M 和 L, 再取两个烧杯倒入 100 mL 的无水乙醇, 记为清洗液 X, 然后按照 M, X, L, X 的顺序放在机械臂下方样品台对应的位置.

将修饰好的 FTO 基底用夹子固定到机械臂的下方并竖直夹住, 这样可以防止反应溶液残留在基底表面, 使薄膜更加均匀. 然后调整好烧杯和样品夹的位置, 让机械臂每次沿 z 轴下降恰好可以完全让基底浸没在指定的溶液里, 使 FTO 基底表面的有机官能团充分配位. 然后设定程序的各项参数, 包括机械臂的下降距离、浸泡时间、上停时间以及循环次数等, 基底将会按照 M, X, L, X, M... 的顺序在各个溶液中循环浸泡, 经过数个循环后就可以在 FTO 基底上得到 SURMOF 材料. 底部的溶液随着时间的推移也会被污染, 所以每隔几个循环后就要将浸泡溶液全部更换一次. 为了使薄膜表面沉积尽可能少, 可以在 MOF 层层生长的全过程中超声处理, 这样得到的 MOF 薄膜更加平整均匀.

层层浸渍方法中也可以在组装过程中引入客体分子比如 C_{60} 等, 记为 K, 然后可以按照 M, X,

L, X, K, X, M... 的顺序层层生长负载有客体分子的 SURMOF, 负载过程非常方便, 而且负载过程是在 MOF 逐层生长的过程中进行, 从而保证了客体分子负载的均匀性和有效性.

5 SURMOF 的表征

SURMOF 的结构与形貌的表征是研究其物理化学性能的关键一步. SURMOF 是否制备成功可以通过面内和面外 X 射线粉末衍射 (XRD) 确定其晶态和生长取向, 如果面外 XRD 有部分峰没有显示, 则有可能为 MOF 薄膜的取向生长所致, 因此需要通过面内 XRD 表征来辅助确定其结构. 如图 4 所示, 基底表面修饰的官能团的种类不同, 与金属离子的连接方式不同, 晶体的生长方向不同, 从而呈现特定取向择优生长. 此外, 通过红外光谱、拉曼光谱、紫外吸收光谱可以确定 SURMOF 中的有机官能团; 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 可以确定 SURMOF 表面的分子结构、原子价态以及元素组成等信息.

SURMOF 的形貌表征可以采用表面和截面的扫描电子显微镜 (SEM) 以及原子力显微镜 (AFM) 等手段, 得到 SURMOF 表面和截面的形貌、厚度、粗糙度以及致密性等信息. 客体负载以及缺陷等可以通过透射电子显微镜 (TEM) 来表征, 还可以用光电子能谱来分析元素分布情况, SURMOF 的电学性能可以通过半导体分析仪测试其导电性能, 光学性能可以通过荧光光谱仪测试分析.

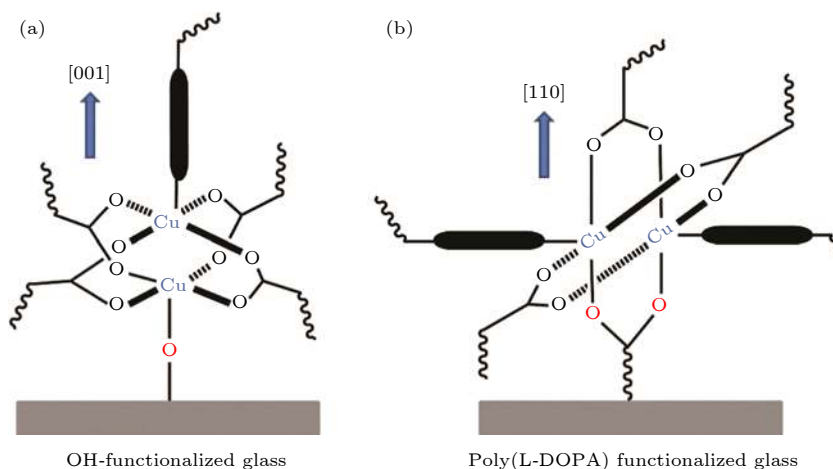


图 4 在羟基和羧基修饰的基底上通过液相外延法逐层生长不同取向 MOF 膜的示意图^[35]

Fig. 4. Schematic diagram of MOF grown on the hydroxyl and carboxyl-terminated substrate via liquid phase epitaxy layer by layer method^[35].

对于 SURMOF 最重要的形貌表征是 SEM 表征 (图 5), 液相外延法制备的 SURMOF 表面平整, 致密均一, 具有择优取向的薄膜还会呈现阵列状, 薄膜表面平整度高是 SURMOF 方法的优点之一.

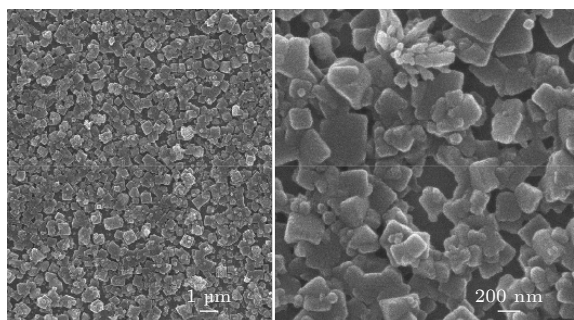


图 5 HKUST-1 薄膜的 SEM 图像 [36]
Fig. 5. SEM image of HKUST-1 thin film [36].

此外, SURMOF 其它性能的表征决定于其物理化学性质、客体的性质以及具体的应用方向等. 如果要测试其电催化性能, 就用电化学工作站测电催化曲线; 如果要测试 SURMOF 负载的光学性能, 就测试其红外紫外吸收光谱等; 如果要测试其电学性能, 就测试其光响应曲线、光电流等.

相比于传统方法制备的 MOF 材料, SURMOF 方法最大的优点就是取向生长、客体精确负载以及厚度可调. MOF 不同晶面的物理性质有着很大差别, 通过研究单一取向的 MOF 薄膜可以更好地研究 MOF 物理性能和生长取向之间的联系; 通过层

层组装生长的 SURMOF, 可以实现分子级别负载, 客体负载的均匀性和负载程度都非常高; 精确控制 SURMOF 的厚度, 可以实现对物理性质的精确调控, 对于薄膜的器件化应用具有非常重要的意义.

6 SURMOF 的物理性能

采用液相外延层层浸渍法可以在不同的基底上制备各种功能和取向的 SURMOF, 也可以在薄膜生长的过程中负载具有不同物理性能的客体, 从而使 MOF 薄膜展现出独特的性能. SURMOF 因其较高平整度、均匀性和高度的取向性以及高效的客体负载能力等, 可以精确控制薄膜的厚度, 调整薄膜的取向. 高的平整度和取向性伴随着物理性质的均一性和稳定性, 在实际应用方面显示出了巨大的潜力. 下面将介绍 SURMOF 在电学、光学和催化等物理性能方面的研究.

6.1 电学性能

均一致密的 SURMOF 在电学性能方面具有独特的性质, 负载的客体以及客体与框架之间的相互作用会在很大程度上改变 SURMOF 的电学性能, 近几年很多研究者对其光电导率 [37]、电输运性质 [38] 和光致发光量子产率 [39] 等性质进行了深入的研究, 并且取得了丰硕的成果.

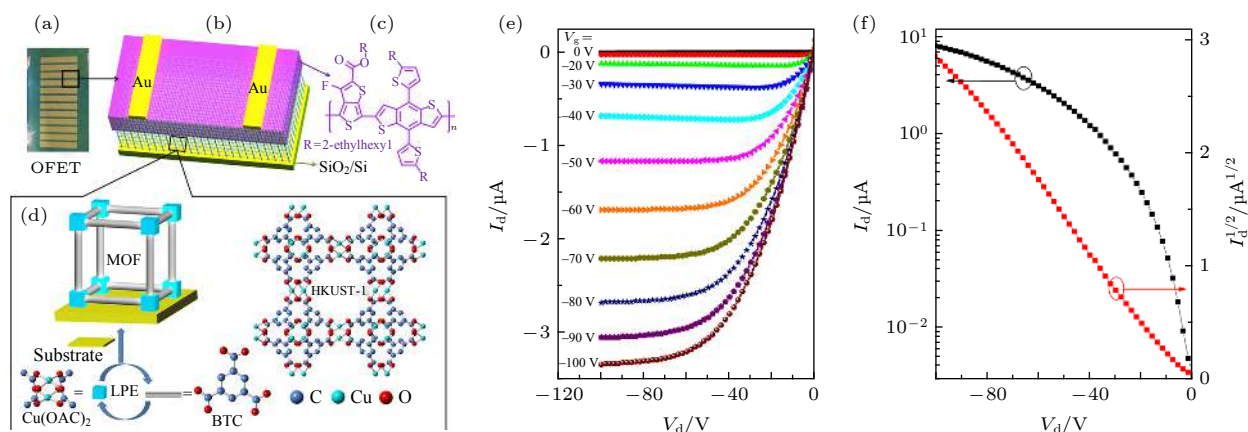


图 6 (a) 制备的 OFET 实物图; (b) HKUST-1 薄膜修饰 SiO_2 介电层界面的 OFET 结构示意图; (c) 半导体聚合物 PTB7-Th 的化学结构; (d) SURMOF HKUST-1 的制备示意图及 HKUST-1 结构图; (e) HKUST-1/ SiO_2 / Si 结构 OFET 器件的输出特性; (f) HKUST-1/ SiO_2 / Si 结构 OFET 器件的传输特性 [40]

Fig. 6. (a) Sample diagram of field effect transistor (OFET); (b) sketch diagram of HKUST-1 film modified SiO_2 dielectric layer in the OFETs; (c) structure of semiconductor polymer PTB7-Th; (d) schematic diagram of liquid phase epitaxy layer by layer preparation of HKUST-1 and the structure; (e) the output characteristics of HKUST-1/ SiO_2 / Si based OFETs; (f) the transmission characteristics of HKUST-1/ SiO_2 / Si based OFETs [40].

比如, 2017年我们课题组报道了利用机械浸泡层层组装制备了 HKUST-1 薄膜修饰的 SiO₂ 介电层^[40], 通过修饰一层 PTB7-Th 半导体聚合物, 再沉积两个金电极, 成功制备了基于 MOF 的有机场效应晶体管 (OFET), 如图 6 所示, 通过控制 SURMOF (HKUST-1) 的机械浸渍循环次数来控制薄膜厚度, 进而调节电荷迁移率、阈值电压和电流开关比等. 这种基于 HKUST-1 薄膜修饰的 OFET 表现出很高的电荷迁移率和较低的阈值电压.

器件性能的提高主要归因于薄膜的高结晶性、均匀性、较低的 k 值以及 OFET 中较小的界面缺陷密度等, 这表明 SURMOF (HKUST-1) 修饰介电层有助于设计性能可调的新型 OFET 结构. 这

是第一篇关于 SURMOF 在 OFET 中作为修饰介电层应用的报道, 也为新型 OFET 结构的设计与调控提供了一种新的途径.

6.2 光学性能

高质量的 SURMOF 具有较小的光散射效应, 在光学器件领域有着广阔的应用前景. 层层组装的生长方式可以使 SURMOF 表现出与众不同的光学特性, 包括非线性吸收性能^[41]和荧光性能^[42]等.

2015年 Gu 等^[43]利用液相外延法将发光客体负载在 SURMOF 中, 通过调节客体浓度和比例得到了优异的白光发射性能. 采用了改进的液相外延法将镧系金属配合物 Ln(pdc)₃ (Ln = Eu, Tb, Gd) 负载到 HKUST-1 薄膜的孔道中, 形成具有很

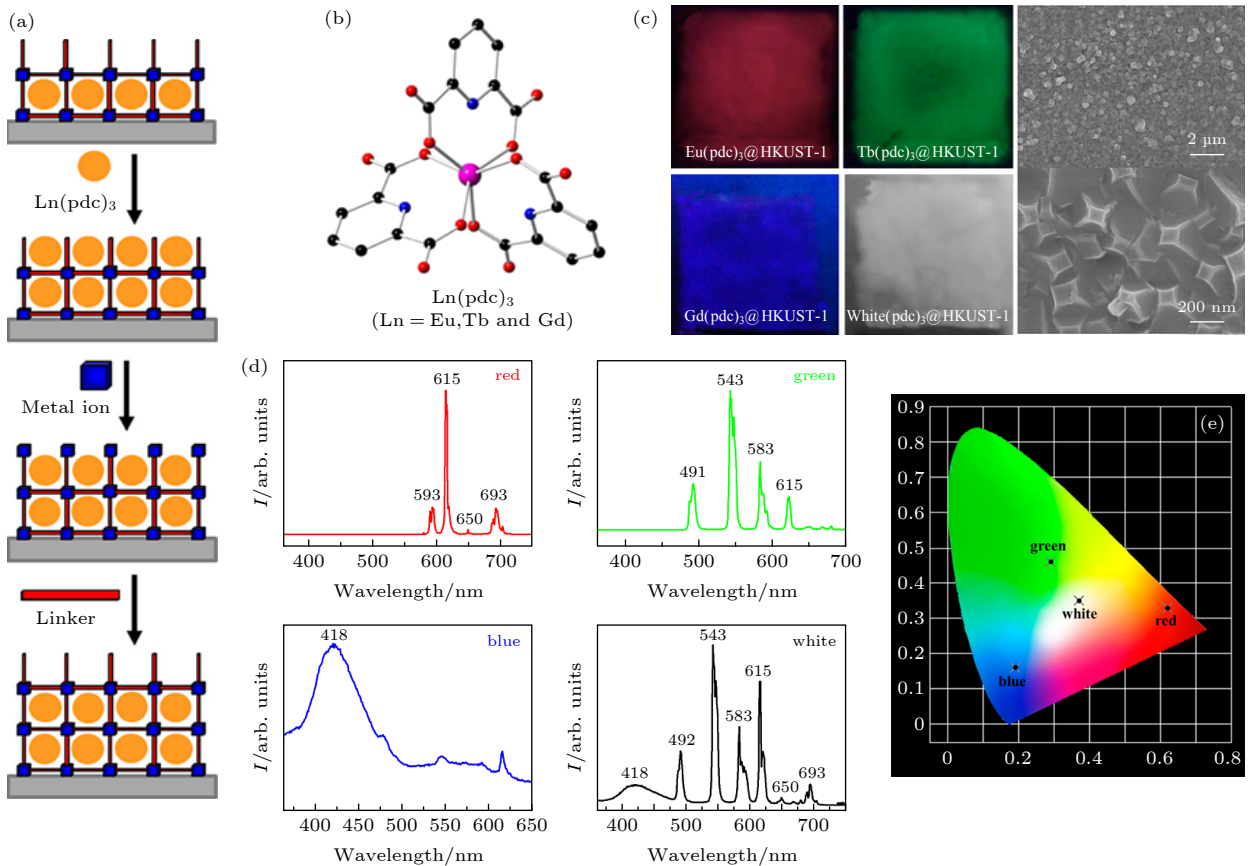


图 7 (a) 采用液相外延法将 Ln(pdc)₃ 逐层负载到 SURMOF 孔道的示意图; (b) Ln(pdc)₃ 结构示意图; (c) 紫外光 (365 nm) 照射石英玻璃生长的 Ln(pdc)₃@HKUST-1 薄膜和混合型 Ln(pdc)₃@HKUST-1 薄膜的照片; (d) Eu(pdc)₃@HKUST-1, Tb(pdc)₃@HKUST-1 和 Gd(pdc)₃@HKUST-1 薄膜的发射光谱; (e) 红色、绿色、蓝色发光的 Ln(pdc)₃@HKUST-1 薄膜以及混合白光发射薄膜的 CIE 色度坐标图^[43]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of Ln(pdc)₃ encapsulated into SURMOF and grown *in situ* layer by layer using the liquid phase epitaxy method; (b) schematic diagram of Ln(pdc)₃ structure; (c) photographs of Ln(pdc)₃@HKUST-1 film on quartz glass under ultraviolet (365 nm) irradiation; (d) solid-phase photoluminescence emission spectra of Eu(pdc)₃@HKUST-1, Tb(pdc)₃@HKUST-1, Gd(pdc)₃@HKUST-1 films; (e) CIE chromaticity coordinate chart of red, green, blue and white emitting Ln(pdc)₃@HKUST-1 film^[43].

高的负载率的红绿蓝 (RGB) 原色薄膜, 所得到的复合膜平整均匀, 通过调节红、蓝、绿三种镧系金属配合物的浓度和比例可以得到优异的白光发射性能 (图 7)^[44]. 这种原位液相外延负载技术为开发高负载率、取向均一、厚度可控的固态高性能白光发射器和传感器复合薄膜开辟了全新的道路, 为光学传感器和发光器件等领域带来了新的发展前景.

2016 年, Wöll 课题组^[44] 报道了利用 SURMOF 实现光子上转换效应. 光子上转换是指薄膜吸收波长较长的两个或多个光子, 激发出波长较短光的过程. 他们通过在基底表面构建 A-B-A 型 SURMOF (图 8), 转换过程如下: 首先 B 层吸收两个或多个光子并产生三重激发态分子, 然后 A 层则在 A-B 的连接处接受这些三重激发态分子再发射出能

量更高的光子, 从而实现光子的上转换效应.

可以通过调节 A 和 B 层的厚度来调整性能, 薄的吸光层 B 和厚的发射层 A 层可以使光的上转换阈值电流低至 $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 这种方法克服了粉体团聚引起的单线态发射效率低的问题, 得到了具有优异光子上转换性能的 SURMOF 异质结薄膜, 从 XRD 图可以看出 A-B-A 异质结的衍射图是 A 和 B 两个异质结 XRD 的简单叠加, 表明异质结的晶体结构没有受到 SURMOF 复合过程的影响, 这为异质结薄膜的制备与设计提供了很好的参考和借鉴, 引起了人们对液相外延法制备 SURMOF 异质结薄膜的广泛关注.

2017 年我们报道了利用液相外延法制备碳纳米点 (CDs) 负载型 MOF 薄膜的方法^[45]. 首先用

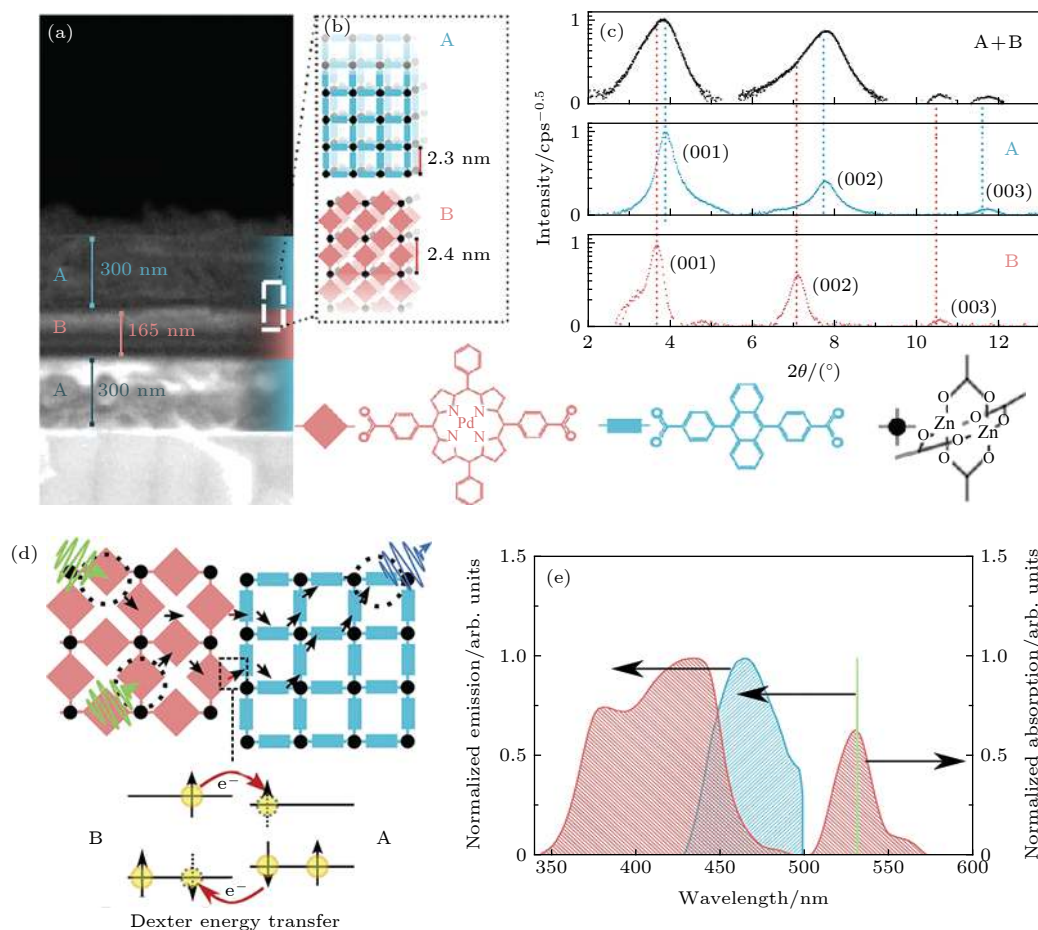


图 8 (a) 硅衬底上发射-敏化-发射 (A-B-A) 异质结构的截面 SEM 图; (b) 不同有机连接体组成的 A 型、B 型 SURMOF 异质结连接示意图; (c) Zn-ADB (A) 和 Zn-(Pd-DCP) (B) 制备的 SURMOF 以及由它们构成异质结的 XRD 衍射图; (d) 三重激发态分子传递光子上转换的示意图; (e) 发射光谱示意图^[44]

Fig. 8. (a) SEM image of emission sensitization emission (A-B-A) heterostructure cross section on silicon substrate; (b) schematic diagram of A and B SURMOF heterojunction connection composed of different organic connectors; (c) the diffraction patterns of SURMOF prepared by Zn-ADB (A) and Zn-(Pd-DCP) (B); (d) the schematic diagram of photon upconversion of triplex excited state molecular transfer; (e) the schematic diagram of emission spectrum^[44].

机械浸泡法制备高质量的 SURMOF, 接着将葡萄糖客体负载到 MOF 薄膜的孔道里, 然后在较低的 200 °C 下热处理, 葡萄糖转化为 CDs, 从而可以在不破坏 MOF 结构的基础上得到均匀分散的 CDs (如图 9 所示). 通过选择不同类型的 MOF 可以调整 CDs 的尺寸, 用 HKUST-1, ZIF-8, MIL-101 得到的 CDs 尺寸分别约 1.5, 2.0, 3.2 nm, 所得 CDs 的尺寸与 MOF 的孔径非常接近, 这说明 MOF 为 CDs 的可控合成提供了很好的模板作用. 在石英玻璃上用机械层层浸渍法制备了负载葡萄糖的 SURMOF, 具有良好的可调谐发光特性, 经过碳化处理后得到的 CDs 表现出了优异的光致发光性能和三阶非线性光学特性, 在 532 nm 激发光下表现出良好的光限幅性能.

2018 年 Wöll 课题组^[42]证明可以将 SURMOF 作为载体材料实现聚集诱导发光 (AIE), 且能抑制 AIE 生色团的分子构象, 即使在较低的负载密度下也有很高的光致发光量子产率. 此外, 2019 年 Wöll 课题组^[46]又报道了在石英衬底上制备 Eu/Tb 异质结 Ln-SURMOF, 证明 Eu-SURMOF 可以沉积在 Tb-SURMOF 上并保持结晶度和取向, 且具有优异的 Ln-MOF 薄膜发光性能.

6.3 催化性能

SURMOF 具有巨大的比表面积以及与衬底紧密连接的特性, 因而具有丰富的催化活性位点和高效的电荷传输速率, 在催化领域有着广阔的应用前景, 近几年 SURMOF 电催化还原二氧化碳、产氢、产氧等已成为研究的热点. 2019 年, Fischer 课题组^[47]报道了由直接在电极基底上逐层生长 SURMOF 制备镍钴氢氧化物混合电催化剂, 在碱性条件下表现出很高电催化产氧 (OER) 活性和优异的循环稳定性.

2019 年, 我们课题组报道了利用机械层层浸渍法制备取向普鲁士蓝类似物 (PBA) 薄膜, 然后高温煅烧制备高度取向的 CoFe_2O_4 薄膜, 表现出了优异的 OER 性能^[48]. 该工作不需要任何支撑剂和表面活性剂, 采用液相外延法在 Si 基底和泡沫镍表面逐层生长, 得到了 [100] 取向的 CoFe-PBA 薄膜, 高温煅烧 CoFe-PBA 薄膜得到形貌平整均匀的介孔 CoFe_2O_4 薄膜 (图 10). 这种 CoFe_2O_4 薄膜表现出稳定、高效的电催化 OER 性能. 自支撑 CoFe_2O_4 薄膜电极的负载量仅为 $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位仅为 266 mV, 且在 1 mol/L KOH 溶液中也表现出优异的稳定性.

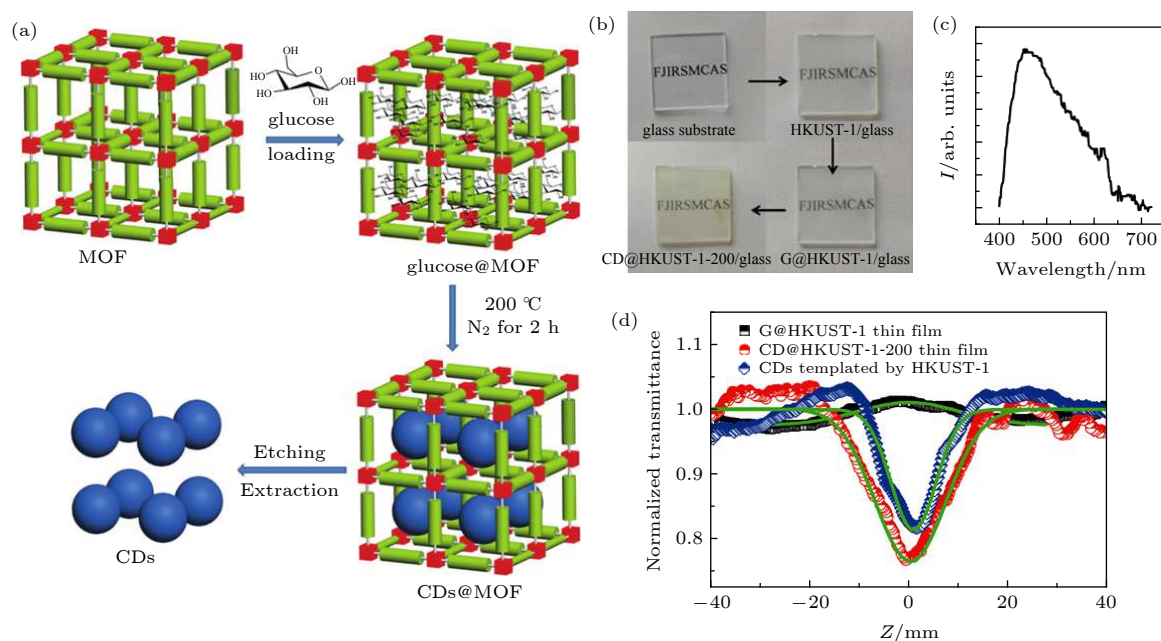


图 9 (a) MOF 模板法制备 CDs 示意图; (b) 石英玻璃、G@HKUST-1-200 薄膜以及合成过程中的中间体材料照片; (c) CD@HKUST-1-200 薄膜在 350 nm 激发波长的荧光发射谱图; (d) G@HKUST-1 薄膜、CD@HKUST-1-200 薄膜和 HKUST-1 模板制备的 CDs 水溶液的开孔 Z-扫描数据 (点) 以及 532 nm 激发波长下的理论拟合数据 (实线)^[45]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of CDs prepared by MOF template method; (b) photos of the sample in the synthesis process; (c) photoluminescence of CD@HKUST-1-200 film; (d) open hole Z-scan data of CD@HKUST-1-200 film and HKUST-1 grown on quartz glass (point) and CDs aqueous solution made from G@HKUST-1 film with theoretical fitting data at 532 nm excitation wavelength^[45].

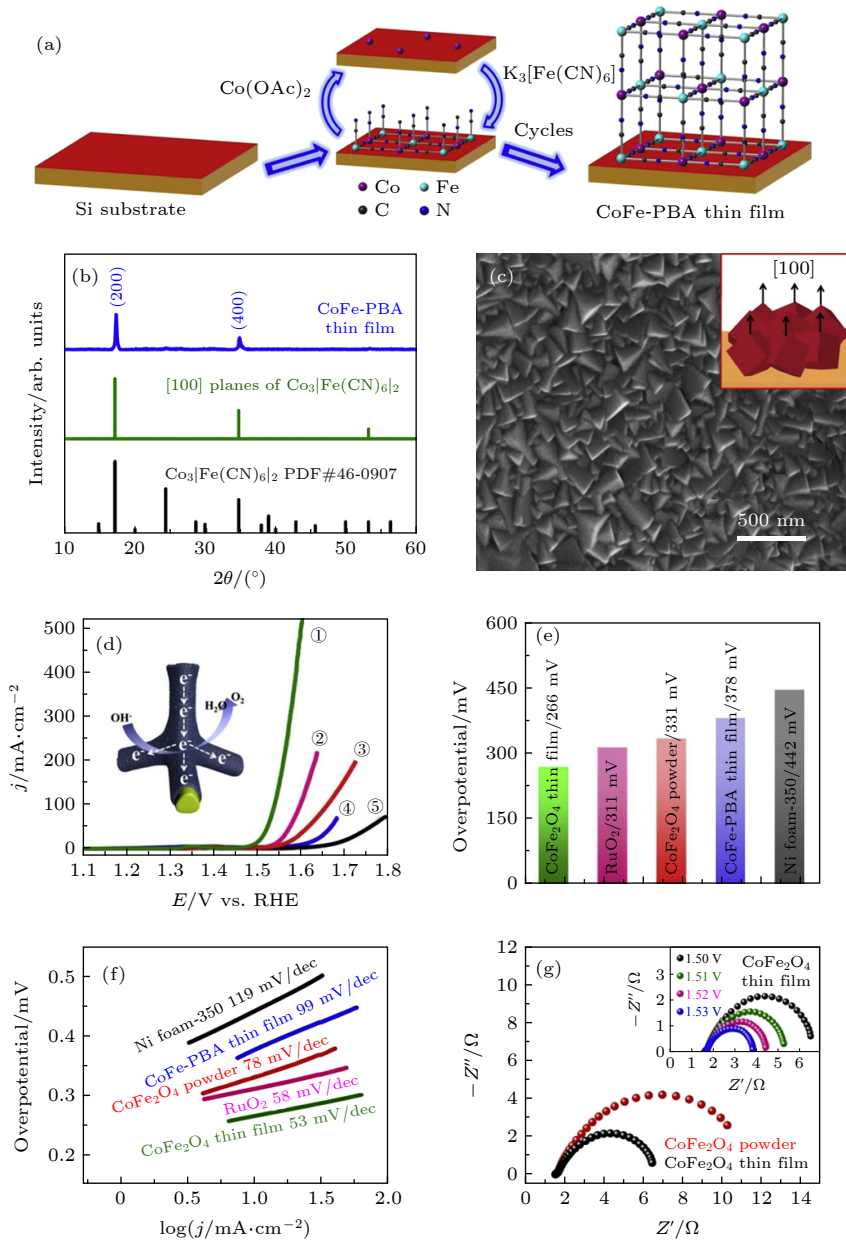


图 10 (a) 采用液相外延层层组合法在硅基底上逐层生长取向 CoFe-PBA 薄膜的示意图; (b) 薄膜 XRD 对比和 (c) [100] 取向 CoFe-PBA 薄膜的 SEM 图 (插图是 CoFe-PBA 薄膜在 Si 衬底上的模型图); (d) 扫描速率为 $2 \text{ mV}/\text{s}$ 的线性扫描伏安曲线 (已经过内阻校正); ① CoFe_2O_4 薄膜、② RuO_2 、③ CoFe_2O_4 粉末、④ Fe-PBA 薄膜、⑤ 泡沫镍-350; (e) 为不同的电催化剂电流密度达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 所需的过电位对比图; (f) 塔费尔斜率对比图; (g) 在 1.5 V 下的 CoFe_2O_4 薄膜和 CoFe_2O_4 粉末的电化学阻抗谱对比^[48]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of layer by layer growth of oriented CoFe-PBA thin film on silicon substrate by LPE LBL method; (b) XRD comparison and (c) SEM image of oriented CoFe-PBA thin film in [100] plane (illustration shows the microstructure of CoFe PBA film on Si substrate); (d) linear sweep voltammetry curve with $2 \text{ mV}/\text{s}$ scanning rate (IR corrected) of the sample; (e) the over potential required of different electrocatalyst to reach $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$; (f) the comparison of Tafel slope; (g) the comparison of electrochemical impedance spectra of CoFe_2O_4 film and CoFe_2O_4 powder at 1.5 V ^[48].

实验表明 CoFe_2O_4 薄膜优异的稳定性和高效的 OER 催化性能主要归功于 CoFe_2O_4 薄膜规则的介孔结构、高效的电荷转移、丰富的活性位点和良好的电子结构等. 这项工作为制备高质量、自支撑、低成本的 SURMOF 电催化材料提供了一个经典的案例.

7 最新进展

由于 SURMOF 具有逐层生长可调控等优点, 非常适合用于制备异质结薄膜材料, 对于研究异质结对材料物理性能的影响具有重要意义, 近几

年 SURMOF 异质结薄膜也成为了研究的热点。SURMOF 因其强大的负载能力被认为是新型的载体材料, 可以实现分子级别的精准负载, 所以最近几年 SURMOF 的研究重点集中在客体功能分子的负载, 比如发光粒子、钙钛矿量子点、晶体团簇等, 纳米级别的客体负载会产生各种特殊的物理性质, 这逐渐成为 SURMOF 材料的研究热点。

此外, 高取向、高平整度的晶态 SURMOF 可以通过改变金属节点和功能化有机配体实现在光电传感器方面的应用, 也引起了人们的广泛关注。

8 总结

液相外延层层浸渍组装方法因其精确可控的生长方式, 适合制备高质量的, 有取向的 MOF 薄膜, 还可以在薄膜的生长过程中在孔道中负载各种各样的功能客体, 从而使 MOF 展现出不同的物理化学性能, 这大大拓展了 MOF 材料的应用领域, 还可以通过层层浸渍法制备异质结薄膜或者层状复合材料, 被认为是新一代的载体材料, 在光学、电学、催化、气体分离等领域有着巨大的应用潜力。不过目前这种方法还处于初级阶段, 相关的研究还比较少, 理论方面也有很多不足, 相信不久以后 SURMOF 材料一定会得到更广泛的应用, 在未来的新材料领域占据一席之地。

参考文献

- [1] Howarth A J, Liu Y Y, Li P, Li Z Y, Wang T C, Hupp J, Farha O K 2016 *Nat. Rev. Mat.* **1** 15018
- [2] Zhang C, Wu B H, Ma M Q, Wang Z K, Xu Z K 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3811
- [3] Wang X N, Zhang P, Kirchon A, Li J L, Chen W M, Zhao Y M, Li B, Zhou H C 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13654
- [4] Wang L Y, Xu H, Gao J K, Yao J M, Zhang Q C 2019 *Coord. Chem. Rev.* **398** 27
- [5] Bag P P, Liao P Q, Zhang J P, Chen X M 2017 *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **73** C1267
- [6] Wang Y, Huang N Y, Zhang X W, He H, Huang R K, Ye Z M, Li Y, Zhou D D, Liao P Q, Chen X M, Zhang J P 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 7692
- [7] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M 2012 *Chem. Rev.* **112** 673
- [8] Shen J Q, Liao P Q, Zhou D D, He C T, Wu J X, Zhang W X, Zhang J P, Chen X M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1778
- [9] Xu Z L, Xiao G W, Li H F, Shen Y, Zhang J, Pan T, Chen X Y, Zheng B, Wu J S, Li S, Zhang W N, Huang W, Huo F W 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1870242
- [10] Du D Y, Qin J S, Li S L, Su Z M, Lan Y Q 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 4615
- [11] Zou L L, Kitta M, Hong J H, Suenaga K, Tsumori N, Liu Z, Xu Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900440
- [12] Gu Z G, Zhang J 2019 *Coord. Chem. Rev.* **378** 513
- [13] Song X Y, Wang X Y, Li Y S, Zheng C Z, Zhang B W, Di C A, Li F, Jin C, Mi W B, Chen L, Hu W P 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 1118
- [14] Hou J W, Sutrisna P D, Zhang Y T, Chen V 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 3947
- [15] Pan L, Ji Z H, Yi X H, Zhu X J, Chen X X, Shang J, Liu G, Li R W 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2677
- [16] Ma X J, Chai Y T, Li P, Wang B 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 1461
- [17] Du M, Song D, Huang A M, Chen R X, Jin D, Rui K, Zhang C, Zhu J X, Huang W 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 5307
- [18] Zhang Y Y, Feng X, Li H W, Chen Y F, Zhao J S, Wang S, Wang L, Wang B 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 4259
- [19] Li W J, Feng J F, Lin Z J, Yang Y L, Yang Y, Wang X S, Gao S Y, Cao R 2016 *Chem. Commun.* **52** 3951
- [20] Zhao W W, Peng J L, Wang W K, Liu S J, Zhao Q, Huang W 2018 *Coord. Chem. Rev.* **377** 44
- [21] Zhuang J L, Terfort A, Wöll C 2015 *Coord. Chem. Rev.* **307** 391
- [22] Shekhah O, Wang H, Kowarik S, Schreiber F, Paulus M, Tolan M, Sternemann C, Evers F, Zacher D, Fischer R A, Wöll C 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15118
- [23] Zacher D, Shekhah O, Wöll C, Fischer R A 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 1418
- [24] Arslan H K, Shekhah O, Wieland D C F, Paulus M, Sternemann C, Schroer M A, Tiemeyer S, Tolan M, Fischer R A, Wöll C 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8158
- [25] Liu B, Ma M Y, Zacher D, Betard A, Yusenko K, Metzler-Nolte N, Wöll C, Fischer R A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 1734
- [26] Shekhah O, Liu J, Fischer R A, Wöll C 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 1081
- [27] Drost M, Tu F, Berger L, Preischl C, Zhou W C, Gliemann H, Wöll C, Marbach H 2018 *ACS Nano* **12** 3825
- [28] Liu B, Tu M, Zacher D, Fischer R A 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3790
- [29] Best J P, Michler J, Liu J X, Wang Z B, Tsotsalas M, Maeder X, Rose S, Oberst V, Liu J X, Walheim S, Gliemann H, Weidler P G, Redel E, Wöll C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 101902
- [30] Redel E, Wang Z B, Walheim S, Liu J X, Gliemann H, Wöll C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 091903
- [31] Baroni N, Turshatov A, Oldenburg M, Busko D, Adams M, Haldar R, Welle A, Redel E, Wöll C, Richards B S, Howard I A 2017 *Mater. Chem. Front.* **1** 1888
- [32] Frederick E, Shaw T W, Frith M G, Bernasek S L 2019 *Mater. Chem. Front.* **3** 636
- [33] Gu Z G, Pfriem A, Hamsch S, Breitwieser H, Wohlgenuth J, Heinke L, Gliemann H, Wöll C 2015 *Microporous Mesoporous Mater.* **211** 82
- [34] Tour J M, Jones L, Pearson D L, Lamba J J S, Burgin T P, Whitesides G M, Allara D L, Parikh A N, Atre S V 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9529
- [35] Gu Z G, Fu W Q, Wu X, Zhang J 2016 *Chem. Commun.* **52** 772
- [36] Fu W Q, Liu M, Gu Z G, Chen S M, Zhang J 2016 *Cryst. Growth Des.* **16** 5487
- [37] Müller K, Helfferich J, Zhao F, Verma R, Kanj A B, Meded V, Bléger D, Wenzel W, Heinke L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706551
- [38] Liu J, Wächter T, Irmeler A, Weidler P G, Gliemann H, Pauly

- F, Mugnaini V, Zharnikov M, Wöll C 2015 *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. **7** 9824
- [39] Oldenburg M, Turshatov A, Busko D, Jakoby M, Haldar R, Chen K, Emandi G, Senge M O, Wöll C, Hodgkiss J M, Richards B S, Howard I A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 11564
- [40] Gu Z G, Chen S C, Fu W Q, Zheng Q D, Zhang J 2017 *ACS Appl. Mater. & Interface* **9** 7259
- [41] Li D J, Gu Z G, Zhang J 2020 *Chem. Sci.* **11** 1935
- [42] Baroni N, Turshatov A, Adams M, Dolgoplova E A, Schliske S, Sosa G H, Wöll C, Shustova N B, Richards B S, Howard I A 2018 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **10** 25754
- [43] Gu Z G, Chen Z, Fu W Q, Wang F, Zhang J 2015 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **7** 28585
- [44] Oldenburg M, Turshatov A, Busko D, Wollgarten S, Adams M, Baroni N, Welle A, Redel E, Wöll C, Richards B S, Howard I A 2016 *Adv. Mater.* **28** 8477
- [45] Gu Z G, Li D J, Zheng C, Kang Y, Wöll C, Zhang J 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 6853
- [46] Chen D H, Haldar R, Neumeier B L, Fu Z H, Feldmann C, Wöll C, Redel E 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903086
- [47] Li W J, Watzele S, El-Sayed H A, Liang Y C, Kieslich G, Bandarenka A S, Rodewald K, Rieger B, Fischer R A 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5926
- [48] Lei S, Li Q H, Kang Y, Gu Z G, Zhang J 2019 *Appl. Catal. B-Environ.* **245** 1

YOUNG SCIENTISTS' FORUM

Liquid phase epitaxial layer by layer dipping assembly of metal-organic framework thin films and their physical property*

Wang Da-Wei Gu Zhi-Gang[†] Zhang Jian

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

(Received 24 February 2020; revised manuscript received 1 April 2020)

Abstract

Metal-organic framework (MOF) is a new kind of inorganic-organic hybrid porous ordered crystal material, which is connected by metal nodes and organic ligands through coordination bond. Because of its large specific surface area, high stability, diverse structure and adjustable function, MOF has received wide attention. The improvements in preparation and functionalization of MOF thin films expand their application fields. In this paper, the method for assembly of surface coordinated metal-organic framework thin films (SURMOF) by liquid phase epitaxial layer-by-layer dipping method is introduced, and the physical properties of some SURMOFs in optics, electricity and other aspects are summarized, and the application prospect of SURMOF is prospected as well.

Keywords: metal-organic framework, thin film, liquid phase epitaxial layer by layer, physical properties

PACS: 68.55.-a, 81.15.Lm, 07.07.Df, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.69.20200274

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21872148, 21601189) and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2018339).

[†] Corresponding author. E-mail: zgg@fjirsm.ac.cn