

一种可溶性卟啉 MOF 的微波辅助合成及其光催化性能

吴浅耶 张晨曦 孙康 江海龙*

(中国科学技术大学化学系 微尺度物质科学国家研究中心 合肥 230026)

摘要 传统水热法合成的金属有机框架(MOFs)普遍是颗粒尺寸较大的粉末材料,作为多相催化剂虽然便于回收利用,但在液相反应中会存在分散性差、传质阻力大、可接触活性位少的缺点,对催化活性有不利影响.若将 MOF 多相催化剂均相化,则可兼备均相和多相催化剂的优势.本工作采用了微波辅助合成法成功制备了一种可溶性的卟啉 MOF,记为 S-Al-PMOF.相比于传统水热法合成 Bulk-Al-PMOF 需要 180 °C 反应 16 h,微波辅助合成法只需 140 °C 反应 30 min,更加简单高效. S-Al-PMOF 经超声分散可完全溶于乙腈形成澄清的胶体溶液,并且能够一直保持澄清状态而不会聚沉,而 Bulk-Al-PMOF 分散在溶剂中只能形成悬浊液且很快便会沉降.与此同时, S-Al-PMOF 可通过抽滤法从溶液中分离出来,再次超声分散于新的溶剂中则可以重新形成澄清的胶体溶液,此过程可以重复多次,证明其具有多相催化剂便于分离回收的优势.作为卟啉类 MOF, Al-PMOF 具有优异的敏光能力,为了验证其同时具备均相和多相催化剂的优势,引入 Pd 作为共催化剂,测试了 S-Al-PMOF 在液相光催化分解水制氢反应中的催化性能,并与 Bulk-Al-PMOF 进行了对比.结果显示,由于能完全溶于液相反应体系, S-Al-PMOF 的光催化制氢活性约为 Bulk-Al-PMOF 活性的 14 倍,且 S-Al-PMOF 可以通过抽滤后再溶解分散的方式回收利用,在三轮循环反应的测试中, S-Al-PMOF 的活性可以很好地维持.本工作成功实现了可溶性 MOF 催化剂的制备,为 MOF 多相催化剂的均相化提供了一种新的思路.

关键词 金属有机框架;多相催化剂的均相化;微波辅助合成法;光催化;分解水制氢

Microwave-Assisted Synthesis and Photocatalytic Performance of a Soluble Porphyrinic MOF

Wu, Qianye Zhang, Chenxi Sun, Kang Jiang, Hai-Long*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs), a class of promising heterogeneous catalysts, though readily recyclable, usually suffer from poor dispersity and ease of sedimentation in liquid-phase reaction systems, which may lead to limited exposure of active sites and unsatisfied activity. Conventional hydrothermal synthesis often results in large MOF particles in bulk form and poor dispersity. The homogenization of MOF catalysts is an exciting but challenging task to integrate the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysts. Herein, by means of microwave-assisted synthetic approach, a soluble porphyrinic MOF, denoted as S-Al-PMOF, has been successfully fabricated. In contrast to the Bulk-Al-PMOF synthesized by the conventional hydrothermal route, which requires 180 °C and 16 h, the S-Al-PMOF obtained by the microwave-assisted method is very efficient and takes 30 min only at 140 °C. While the as-synthesized S-Al-PMOF can be completely soluble in acetonitrile by ultrasonic dispersion to give a clear and transparent colloidal solution, the Bulk-Al-PMOF can form a turbid suspension liquid by continuous stirring, which easily aggregate with sedimentation in a short time after standing. Furthermore, the S-Al-PMOF can be easily separated from the solution by suction filtration and then re-dissolved in acetonitrile. This separation and re-dissolution process can be repeated several times to prove its good recovery and recycling. Given the outstanding light harvesting ability of Al-PMOF, photocatalytic H₂ production by water splitting has been adopted to examine the activity of both S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF. As a result, the activity of S-Al-PMOF is around 14 times higher than that of Bulk-Al-PMOF, owing to excellent solubility of the former. Moreover, S-Al-PMOF also exhibits good recyclability in the consecutive three cycles of reaction. We believe that the successful synthesis of soluble Al-PMOF opens a new avenue to the homogenization of heterogeneous catalysts.

Keywords metal-organic frameworks; homogenization of heterogeneous catalysts; microwave-assisted synthesis; photocatalysis; water splitting

* E-mail: jianglab@ustc.edu.cn; Tel.: 0551-63607861; Fax: 0551-63607861

Received May 3, 2020; published June 1, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725101, 21673213, 21521001).

国家自然科学基金(Nos. 21725101, 21673213, 21521001)资助项目.

1 引言

均相催化剂在溶液体系中具有高度的溶解性(分散性),与反应物处于同一相中,具有极大的接触面积,使得反应物可以更好地与催化剂的活性位点相接触,且几乎没有传质阻力,因而展现出很高的催化活性。然而,其回收利用通常存在挑战^[1,2]。相比之下,多相催化剂虽然便于回收利用,但是其分散性往往不好,在液相体系中容易聚集和沉降,从而导致催化活性较低^[3]。为了结合均相与多相催化剂的优势,均相催化剂的多相化与多相催化剂的均相化都引起了广泛的研究兴趣^[4-6]。

金属有机框架(metal-organic frameworks, 简称 MOFs)材料,是一种以金属离子/簇与有机配体通过配位键构筑而成的晶态多孔固体材料^[7-10]。由于其结构明确且具有可裁剪性、可修饰性、发达的孔结构以及超高的比表面积,MOF材料在很多领域都展现出了很好的应用前景,比如气体分离、传感、药物输运和催化等^[11-21]。特别是,MOF材料作为一种高度可修饰、可调控的催化剂,被广泛应用于热催化、光催化和电催化^[22-26]。然而,作为多相催化剂,传统的 MOF 粉末材料在液相催化体系中有分散性差、易聚集、传质阻力大的缺点。为了改善 MOF 催化剂的分散性,将多相 MOF 催化剂均相化无疑是一项非常有效但又具有挑战性的课题。Dai 等^[27]于 2015 年报道了首例可溶性多孔配位聚合物(soluble porous coordination polymers, SPCPs)材料——SPCP-Zn 与 SPCP-Zn-*x*/*y*。此类 SPCP 材料由 Zn²⁺与刚性有机配体通过配位键连接而成,形成非线性的 1D 骨架结构。虽然 SPCP 材料不具备高度晶态有序结构,但是 1D 结构的堆积产生的分子间隙使得 SPCPs 具有了多孔性。SPCP-Zn 可溶于乙酸,但不太稳定;SPCP-Zn-*x*/*y* 可溶于 DMF 形成非常稳定的溶液。曹等^[28]以 SPCP-3/1 为载体,通过引入 Pd 的前驱物后还原的方法在 SPCP-3/1 上负载 Pd 纳米颗粒得到了 Pd@SPCP-3/1。这种催化剂继承了 SPCPs 材料的可溶性,可以溶于一些极性溶剂形成稳定的溶液。Pd@SPCP-3/1 在咪唑的芳基化和 Suzuki 反应中展现出很高的催化活性,并且可以通过向体系中加入非极性溶剂使催化剂析出分离以便回收利用。然而据我们所知,目前对于 MOF 催化剂均相化的报道还非常有限,而且几乎没有具有结晶性的可溶性 MOFs 的相关报道。这可能是因为受传统水热合成法的限制,很难得到具有高度分散性或可溶性的 MOF 材料,给 MOF 催化剂的均相化增加了很大挑战。

微波辅助合成法(microwave-assisted synthesis)是近十年来发展的一种新型合成方法,其原理是利用微波对合成反应体系进行加热。由于微波能直接深入物质内部,而不是依靠介质的热传导进行加热,所以通常只需要较短的时间就可以完成整个加热反应过程。目前微波合成法已被应用于多种 MOF 材料的合成,具有很好的普适性,且能够有效降低合成的温度和时间。另外,相

比于传统水热合成法,微波辅助合成法由于其高能量的快速加热过程,可以极大地加快 MOF 颗粒的成核与生长速度,得到尺寸更小、分散性更好的 MOF 材料^[29]。

鉴于以上,本工作提出了一种简单高效的微波辅助合成法,只需 140 °C 反应 30 min 便可成功制备出可溶性的 Al-PMOF 材料,记为 S-Al-PMOF。Al-PMOF 是由 Al³⁺与四(4-羧基苯基)卟啉(tetra(4-carboxyl-phenyl) porphyrin, 简称 TCPP)以配位键组装而成的 MOF 材料^[30]。该 MOF 的常规水热合成法需要 180 °C 反应 16 h,得到传统粉末材料,记为 Bulk-Al-PMOF,在溶剂中分散性很差。而通过微波辅助合成得到的 S-Al-PMOF 为透明凝胶状材料,通过超声分散,它可完全溶于乙腈(acetonitrile, CH₃CN)形成稳定的胶体溶液。另外,通过简单的抽滤步骤便可将 S-Al-PMOF 从溶液中分离出来,并能够再次溶于新的乙腈溶剂中实现回收利用。

由于 Al-PMOF 继承了其配体 TCPP 优异的感光性能,使得它可能适合作为光催化反应的催化剂。为了证明 S-Al-PMOF 极佳的可溶性与分散性在液相催化中的优势,通过引入 Pd 作为共催化剂,以光催化分解水制氢为模型反应进行了活性测试,并与 Bulk-Al-PMOF 的活性进行了对比。为了进一步说明问题,还进行了后续的 Mott-Schottky 曲线、光电流和电化学交流阻抗谱的测试,从多个方面验证了 S-Al-PMOF 在液相光催化中更为优异的性能。另外,为了证实 S-Al-PMOF 仍然具有多相催化剂可回收利用的优点,采用了抽滤分离后再溶解分散的方法对它的循环催化活性进行了测试。

2 结果与讨论

2.1 材料的性质与表征

相比于传统水热法,微波辅助合成法更加节能高效,具有更低的反应温度和更短的反应时间。在保证产物具有较好结晶性的前提下,尽量降低反应温度、缩短反应时间,选择了 140 °C 和 30 min 作为合适的反应条件,若继续降温或缩短反应时间则会导致产物的结晶性明显下降(图 S5)。如图 1a 所示,微波辅助合成得到的 S-Al-PMOF 在普通光学显微镜下观察会呈现为比较通透的绛红色凝胶状,而水热法合成得到的 Bulk-Al-PMOF 则是红褐色的粉末。经超声分散, S-Al-PMOF 凝胶可完全溶于适量乙腈形成澄清的类均相溶液,而且经过 1 个月的静置后该溶液仍然能保持澄清的状态,没有聚沉现象。基于单分散的颗粒尺寸(小于 100 nm, 图 S1)判断,绝大多数 S-Al-PMOF 的尺寸应该小于 100 nm,且用激光照射此溶液会出现非常明显的丁达尔现象(图 1b);参考相关可溶性固体材料的报道^[31-34],结合上述实验现象,可以判断 S-Al-PMOF 溶于乙腈形成了非常稳定的胶体溶液。而对比之下,相同质量的 Bulk-Al-PMOF 分散在等量乙腈中则无法得到澄清的溶液,只能得到浑浊的分散液,且在短时间内便会沉降。用激光照

射此分散液并未出现丁达尔现象, 只能观察到散射的光束(图 1c), 证明此分散液是 Bulk-Al-PMOF 颗粒分散在乙腈中形成的悬浊液. 另外, 如图 1d 所示, 若将 S-Al-PMOF 的乙腈溶液用微孔滤膜进行抽滤, 则可将 S-Al-PMOF 从溶液中分离出来并在滤膜上形成一层绛红色的胶状膜. 将分离出来的 S-Al-PMOF 再次超声溶于新的乙腈中, 则又得到了澄清的胶体溶液, 此过程可以被重复多次, 证明 S-Al-PMOF 具有多相催化剂的优点, 非常便于分离回收和再利用.

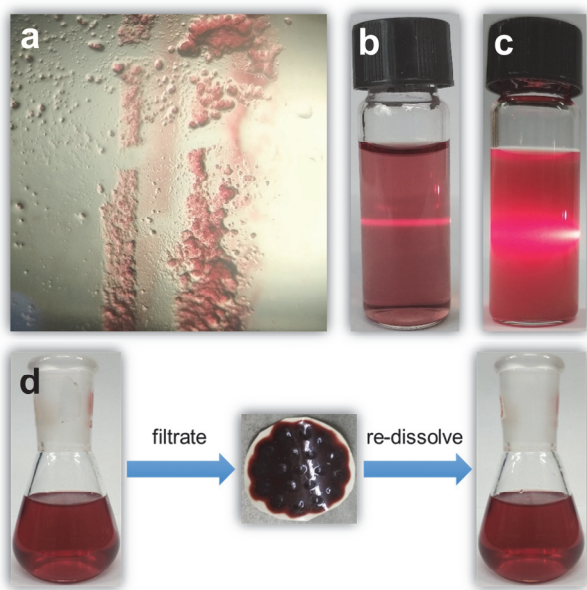


图 1 (a) 光学显微镜下的 S-Al-PMOF 凝胶; (b) S-Al-PMOF 溶于乙腈中以及丁达尔现象; (c) Bulk-Al-PMOF 分散在乙腈中以及激光散射现象; (d) S-Al-PMOF 从溶液中分离后再溶解分散的过程

Figure 1 (a) S-Al-PMOF gel under observation by optical microscope; (b) S-Al-PMOF dissolved in CH_3CN with Tyndall effect; (c) Bulk-Al-PMOF dispersed in CH_3CN with scattered laser beam; (d) The separation and re-dissolution of S-Al-PMOF in CH_3CN solvent

进一步用扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)以及 X 射线衍射(XRD)对 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 进行表征. SEM 和 TEM 照片显示, S-Al-PMOF 的形貌为连续的表面粗糙的膜(图 2a, 图 2c). 这是因为制样时 S-Al-PMOF 溶液被滴加到基底上, 随着溶剂的挥发, S-Al-PMOF 会逐渐变为凝胶状, 当溶剂完全挥发, 凝胶干燥后便会自组装成膜. 另外, 从自组装膜的边缘还可以观察到单分散的 S-Al-PMOF(图 S1), 其尺寸小于 100 nm. 而从 Bulk-Al-PMOF 的 SEM 和 TEM 照片上则可以清晰地观察到大尺寸的 MOF 颗粒(图 2b, 图 2d), 与 S-Al-PMOF 的形貌形成鲜明对比. 图 3a 为 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 的 XRD 谱图, (201), (401), (110), (402), (602), (603)等晶面的信号峰均能与模拟的信号峰一一对应, 证明微波辅助合成的 S-Al-PMOF 与水热合成的 Bulk-Al-PMOF 都具有 Al-PMOF 的骨架结构. 此外, 我们还进行了 N_2 吸附测试(图 S7). 结果显示,

Bulk-Al-PMOF 比 S-Al-PMOF 具有更高的 N_2 吸附量和 BET 比表面积(Bulk-Al-PMOF 和 S-Al-PMOF 的 BET 比表面积分别为 $1131 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $308 \text{ m}^2/\text{g}$), 这可能是由于两种不同合成方法所造成的不同形貌和结晶性导致的. 孔径分布图则显示二者具有基本相同的孔径分布(图 S7b).

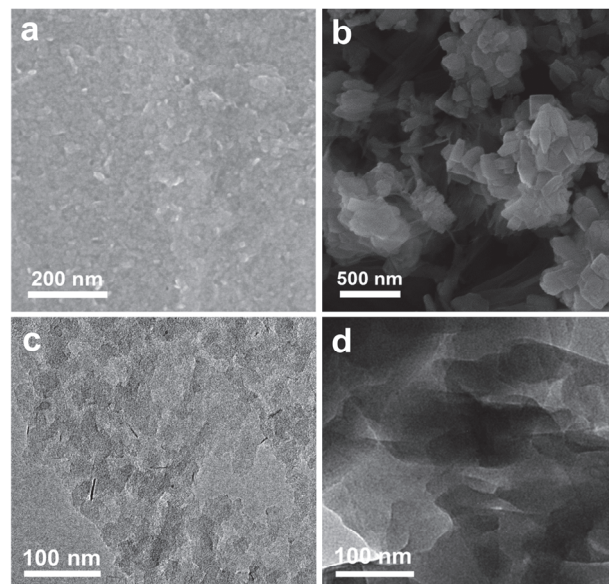


图 2 (a) S-Al-PMOF 和(b) Bulk-Al-PMOF 的扫描电镜图像; (c) S-Al-PMOF 和(d) Bulk-Al-PMOF 的透射电镜图像

Figure 2 SEM images of (a) S-Al-PMOF and (b) Bulk-Al-PMOF; TEM images of (c) S-Al-PMOF and (d) Bulk-Al-PMOF

2.2 光催化分解水制氢性能

前文提到 Al-PMOF 继承了其卟啉配体优秀的敏光能力, 所以首先我们对 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 进行了紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析. 如图 3b 所示, S-Al-PMOF 与 Bulk-Al-PMOF 在紫外-可见光区的吸收位置基本一致, 都是在约 415 nm 处有最大吸收(对应卟啉的 B 带吸收), 在 500 至 650 nm 范围内有 4 个弱吸收峰(对应卟啉的 Q 带吸收). 值得注意的是, Bulk-Al-PMOF 在 415 nm 处的吸收峰远不及 S-Al-PMOF 那么明显. 这是由于 UV-Vis 测试是在液相中进行的, S-Al-PMOF 可以形成澄清的胶体溶液, 所以测出的吸收峰较强; 而 Bulk-Al-PMOF 在液相中分散性太差, 用于测试的分散液很浑浊且会快速沉降, 导致测出的吸收峰较弱. 这也从侧面说明了 S-Al-PMOF 在液相中的可溶性可能更有利于对光的吸收.

为了确定 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 的能级结构, 测试了二者的 Mott-Schottky 曲线. 如图 S2a 所示, S-Al-PMOF 在 500, 1000, 1500 Hz 的不同频率下测得的 Mott-Schottky 曲线的斜率均大于零, 这是典型的 n 型半导体的特征, 而且不同频率下测得曲线的线性部分的延长线与 X 轴相交于同一点, 交点所对应的电势即为 S-Al-PMOF 的平带电势^[35,36]. 对于 n 型半导体而言, 平

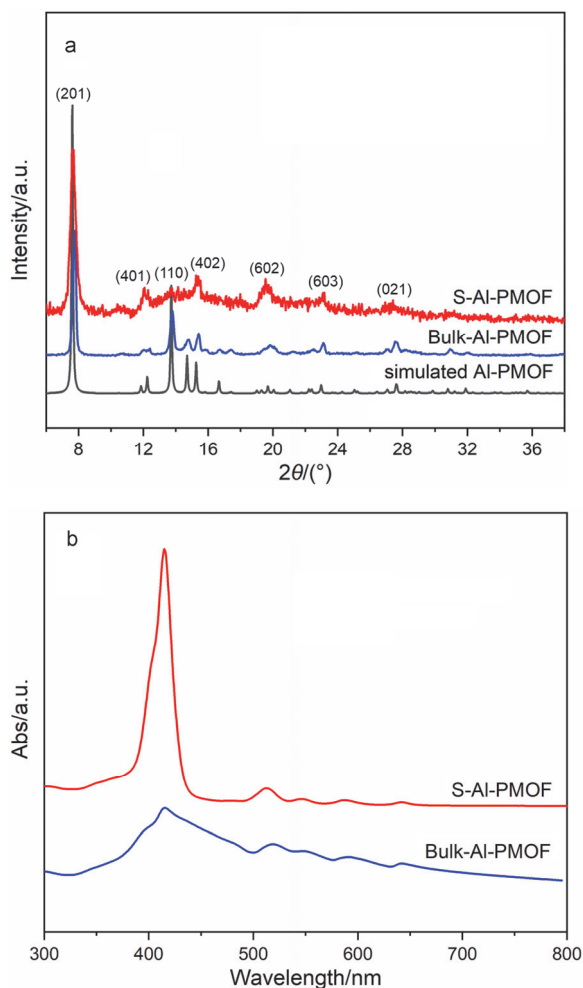


图3 (a) S-Al-PMOF和Bulk-Al-PMOF的XRD谱图; (b) S-Al-PMOF和Bulk-Al-PMOF的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 (a) Powder XRD patterns of S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF; (b) UV-Vis spectra of S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF

带电势可近似看作导带(CB)的位置^[37,38], 结合参比电极的电势便可计算出CB的位置为 -0.93 V (vs. NHE pH=6.8, 下同). 此外还通过Tauc曲线(图S2b)确定了S-Al-PMOF的带隙为 1.89 eV, 这样便能计算出价带(VB)的位置为 $+0.96$ V, 从而确定了S-Al-PMOF的能级结构. 同理, Bulk-Al-PMOF的Mott-Schottky曲线(图S2c)证明其同样为n型半导体, 再结合其Tauc曲线(图S2d)计算出CB的位置为 -0.88 V, VB的位置为 $+0.71$ V. 可见S-Al-PMOF与Bulk-Al-PMOF的CB位置都高于相同条件下的质子还原电势, 证明二者在热力学上都具有光催化分解水制氢的能力. 另外, S-Al-PMOF的CB位置比Bulk-Al-PMOF略高, 证明S-Al-PMOF具有更强的还原能力, 在热力学上更有利于将质子还原生成氢气.

由于Al-PMOF本身不具备分解水制氢的活性位, 所以引入了双乙腈氯化钯($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$)作为Pd的前驱物. 通过光沉积的方式使Pd纳米颗粒沉积到Al-PMOF上, 这样就可以引入Pd纳米颗粒作为共催化剂进行光催化分解水制氢实验. 其具体过程是, 在光催

化反应体系中预先加入少量 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$. 接受光照后Al-PMOF会产生光生电子, 光生电子可将 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 还原为Pd纳米颗粒, 一旦Pd纳米颗粒生成, 便可利用其作为分解水制氢的活性位.

首先在 $\lambda \geq 400$ nm的可见光照射下进行了时长6 h的光催化制氢对比实验, 图4为S-Al-PMOF和Bulk-Al-PMOF在6 h光催化制氢过程中的动力学曲线. 从产氢的动力学曲线上可以看出, S-Al-PMOF在0~1 h内的产氢的速率较慢($0 \sim 1$ h的产氢活性为 $63.31 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 而1~6 h内的产氢速率明显更快且保持基本稳定($1 \sim 6$ h的平均产氢活性为 $224.15 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 这可能是由于第一个小时中发生了Pd前驱物通过光还原沉积到S-Al-PMOF上的过程. 由于光沉积过程需要消耗光生电子, 导致用于还原水为氢气的电子相对减少. 同时, 由于Pd前驱物没有充分被还原为Pd纳米颗粒, 导致产氢活性位不足, 所以活性相对较低. 1 h后由于光沉积过程基本结束, 绝大部分Pd前驱物被还原为纳米颗粒沉积到S-Al-PMOF上成为产氢活性位, 且几乎所有光生电子都被用于还原水产氢, 所以活性升高并保持稳定. 通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定(表S4), 光沉积后S-Al-PMOF上Pd纳米颗粒的实际载量为 4.66 wt%(理论载量为 5 wt%), 证明绝大部分Pd前驱物成功通过光沉积转化为纳米颗粒负载到了S-Al-PMOF上. 此外, 反应后S-Al-PMOF的TEM照片(图S3a)显示, 光沉积的Pd纳米颗粒的平均尺寸为 (2.1 ± 0.5) nm. 对比之下, Bulk-Al-PMOF负载的Pd颗粒的平均尺寸偏大一些, 约为 (5.3 ± 2.1) nm(图S3b). 相应的, Bulk-Al-PMOF体系在0~1 h内几乎检测不到氢气的产生, 1 h后才开始检测到少量氢气. Bulk-Al-PMOF在1~6 h内的平均产氢速率仅为 $15.67 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 其活性只有S-Al-PMOF活性的约1/14.

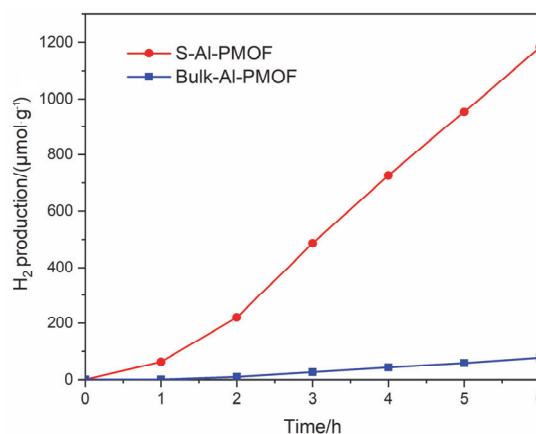


图4 S-Al-PMOF和Bulk-Al-PMOF的光催化制氢动力学曲线
Figure 4 Kinetics of H_2 evolution over S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF

在上述光催化分解水制氢过程中, 通过光沉积引入的Pd纳米颗粒作为产氢的活性位. Pd与MOF的相互作用

用以及光催化产氢的机理推测为: MOF 敏光产生光生电子, 光生电子迁移到 MOF 负载的 Pd 纳米颗粒上, 将 Pd 上吸附的 H_2O 中的质子还原为氢气. 对比实验显示, 若不引入 Pd 作为共催化剂, 则检测不到任何氢气的生成(表 S3), 这证明了共催化剂 Pd 作为产氢活性位的重要作用. 对于 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 而言, 由于 Pd 的引入方式、引入条件都完全相同, 且经 ICP-AES 测定的二者光沉积后 Pd 的实际载量也基本一致(表 S4). 所以可认为, Pd 只是起到了产氢活性位的作用, 二者约 14 倍的活性差距主要是由于 MOF 本身的尺寸和可溶性的差距造成的, 以及由此引发的 Pd 纳米颗粒尺寸不同对最终活性的影响. 为了进一步研究二者活性差距的原因, 进行了后续的光电化学表征测试.

随后对 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 进行了光电流和电化学交流阻抗的测试. 从光电流谱图上可以看出, S-Al-PMOF 明显具有更好的光电流响应, 其光电流强度约为 Bulk-Al-PMOF 的 2 倍, 证明 S-Al-PMOF 具有更高的电荷分离效率(图 5a). 从电化学阻抗谱上可以看出, S-Al-PMOF 的交流阻抗曲线半径显然更小(图 5b), 证明其具有更小的电荷移动电阻. 在波长为 415 nm 的激发光下测试了 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 的荧光光谱(图 S4), Bulk-Al-PMOF 在 550~700 nm 处有较强的荧光响应; 而 S-Al-PMOF 的荧光响应则弱很多, 证明其光生电子和空穴的复合程度更低, 也就是说 S-Al-PMOF 能更有效地抑制电子与空穴的复合. 这很好地解释了这两种催化剂在性能上的上述显著差异.

最后对 S-Al-PMOF 进行了循环反应测试, 一轮反应结束后通过抽滤将 S-Al-PMOF 分离出来, 接着溶于新的反应液中进行下一轮循环反应. 如图 6a 所示, 在 3 轮循环反应中, S-Al-PMOF 的产氢活性都保持在 $228 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右, 且反应后的 XRD 显示其骨架结构依然可以维持(图 6b), 证明 S-Al-PMOF 具有很好的稳定性与可循环使用性能.

3 结论

通过微波辅助合成法只需 140 °C 下反应 30 min 便可成功制备可溶性的 S-Al-PMOF, 其合成效率远高于传统水热法. S-Al-PMOF 可完全溶于乙腈形成澄清的胶体溶液, 而且可以通过抽滤法分离出来并再次溶于乙腈实现回收利用. 电镜表征显示 S-Al-PMOF 与传统水热法合成的 Bulk-Al-PMOF 具有完全不同的形貌. N_2 吸附测试显示二者具有基本相同的孔径分布. 引入 Pd 作为共催化剂, 在可见光照射下对 S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 进行光催化分解水制氢性能测试显示, S-Al-PMOF 稳定后的活性达到了 $224.15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约为 Bulk-Al-PMOF 活性的 14 倍. 从能级结构上看, S-Al-PMOF 的 CB 位置高于 Bulk-Al-PMOF, 证明其还原能力更强, 在热力学上更有利于产氢. 后续的光电流、电化

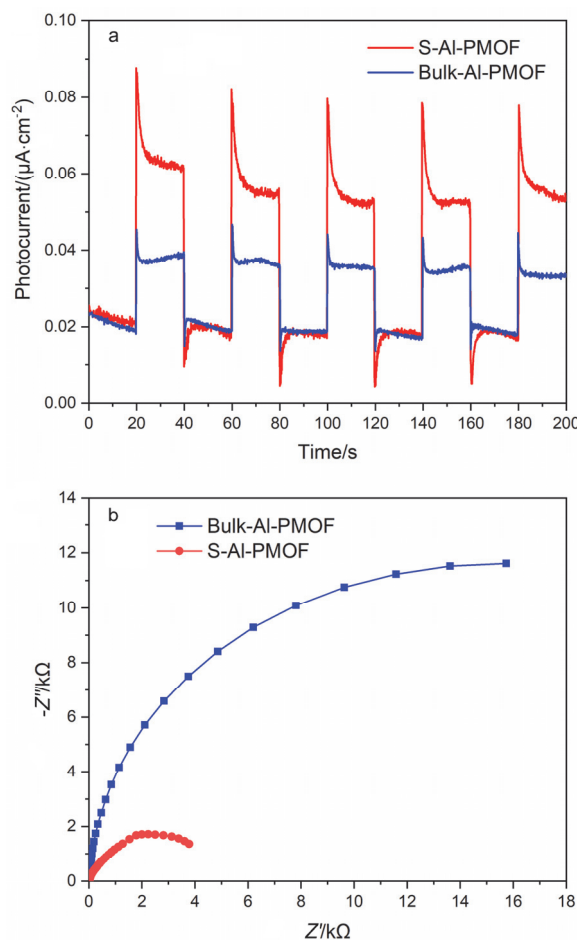


图 5 (a) S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 的光电流响应曲线; (b) S-Al-PMOF 和 Bulk-Al-PMOF 的电化学交流阻抗谱

Figure 5 (a) Photocurrent responses of S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF; (b) EIS Nyquist plots of S-Al-PMOF and Bulk-Al-PMOF

学交流阻抗和荧光光谱测试证明 S-Al-PMOF 具有更高的电荷分离效率、更小的电荷移动电阻以及更强的抑制电子与空穴复合的能力. 上述结果充分说明了 S-Al-PMOF 的小尺寸、优异的可溶性与分散性在光催化中的优势. 在 3 轮循环测试中, S-Al-PMOF 的活性能够很好地维持. 可见 S-Al-PMOF 同时具有均相催化剂的高活性与多相催化剂可复用性. 该工作将不仅为可溶性 MOFs 的合成与 MOF 催化剂的均相化提供了一种可行的新思路, 同时也将对其他多相催化剂的均相化及其性能改善提供有益的借鉴和启发.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器(Supporting information)

4.2 TCPP 的合成

首先须合成四(4-甲氧基羰基苯基)卟啉(TPP-COOMe)^[39]: 取一只圆底烧瓶加入 6.9 g 对醛基苯甲酸甲酯、3.0 g 吡咯和 100 mL 丙酸, 搅拌回流 12 h 后冷却至室温, 再放入冰箱进一步冷却使产物析出. 用砂芯漏

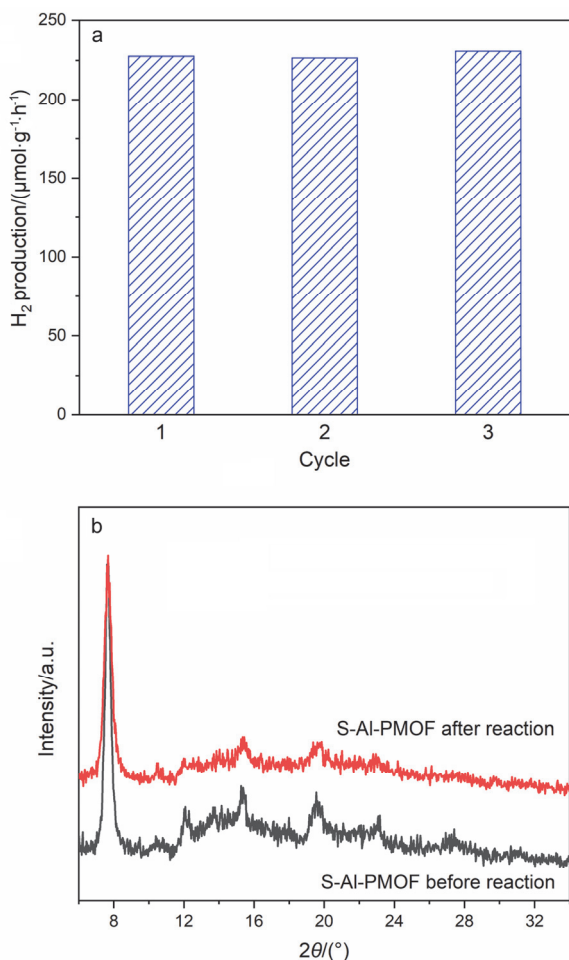


图6 (a) S-Al-PMOF 在 3 轮循环反应中的活性; (b) S-Al-PMOF 反应前后的 XRD 谱图

Figure 6 (a) Photocatalytic activity of S-Al-PMOF in the consecutive three runs of reaction; (b) Powder XRD patterns of S-Al-PMOF before and after reaction

斗将产物过滤出来,并用大量乙酸乙酯和乙醇洗涤,最后真空干燥即可得到 TPPCOOMe。

TPPCOOMe 的水解: 将 1.95 g 的 TPPCOOMe 溶于 60 mL 四氢呋喃和 60 mL 甲醇的混合溶剂中,随后再加入 60 mL 溶有 6.82 g 氢氧化钾的水溶液,搅拌回流 12 h 后冷却至室温,用旋蒸将四氢呋喃和甲醇除净。接着加入大量水,并用 1 mol/L 的盐酸对该溶液进行酸化,直到产物析出(注意不要过度酸化)。将析出的产物过滤出来,水洗后真空干燥即可得到最终产物 TCPP。

4.3 S-Al-PMOF 的合成

取一只微波反应管,加入 20 mg 九水合硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、20 mg TCPP 与 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),超声溶解后放入微波反应器中,设置反应参数为温度 140 °C,时间 30 min。待反应结束后静置一段时间,将透明的上清液用滴管尽量吸除后离心,即可得绛红色的凝胶状 S-Al-PMOF。用 DMF 洗涤两遍,乙腈洗涤四遍后待用。

4.4 Bulk-Al-PMOF 的合成

取一只容量为 20 mL 具有特氟龙内衬的高压反应釜,加入 30 mg 六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、50 mg TCPP 和 5 mL 去离子水,充分搅拌超声使其分散均匀。将反应釜密封好后放入烘箱,设置加热程序为 180 °C 保温 16 h 后以 1.5 °C/min 的速率降至室温。所得固体产物离心后用 DMF 清洗多次,直至离心后的上清液无色。用丙酮洗两遍,然后在丙酮中浸泡 1 d,离心后真空干燥即可得红褐色粉末状的 Bulk-Al-PMOF。

4.5 光催化分解水制氢实验

配制 28.425 mL 含有 3 mg S-Al-PMOF 的乙腈溶液(或取 3 mg Bulk-Al-PMOF 分散在 28.425 mL 乙腈中),再加入 0.375 mL 浓度为 1 mg/mL 的 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 的乙腈溶液、1 mL 三乙醇胺(TEOA)和 0.2 mL 去离子水,超声混合均匀。将上述混和液加入容量为 160 mL 的光化学反应器中,通氮气鼓泡 15 min 后密封。使用 300 W 的氙灯(配有 $\lambda \geq 400$ nm 的滤光片)对反应器进行光照,氙灯的电流强度为 15 A,氙灯与反应器光窗的距离保持一致,并用光强计进行测量,保持光强一致。光照过程中须通冷凝水冷却反应器系统并保持搅拌反应物。反应中的氢气产量可通过气相色谱(GC)进行检测。

4.6 S-Al-PMOF 的循环活性测试

一轮光催化反应结束后,通过抽滤的方式将 S-Al-PMOF 从反应体系中分离出来,用乙腈冲洗三遍后溶于新取的 28.8 mL 乙腈中,再加入 1 mL 三乙醇胺和 0.2 mL 去离子水,超声混合均匀,倒入光反应器中,通氮气鼓泡 15 min 后密封,进行下一轮反应。共进行三轮反应,记录每一轮反应的活性。

References

- [1] Cui, X.; Li, W.; Ryabchuk, P.; Junge, K.; Beller, M. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 385.
- [2] Copéret, C.; Chabanas, M.; Saint-Arroman, R. P.; Basset, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
- [3] Li, Z.; Ji, S.; Liu, Y.; Cao, X.; Tian, S.; Chen, Y.; Niu, Z.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 623.
- [4] Ye, R.; Zhukhovitskiy, A. V.; Deraedt, C. V.; Toste, F. D.; Somorjai, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1894.
- [5] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [6] Li, H.; Chen, G.; Duchesne, P. N.; Zhang, P.; Dai, Y.; Yang, H.; Wu, B.; Liu, S.; Xu, C.; Zheng, N. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1560. (李欢, 陈光雷, Duchesne, Paul N.; 张鹏, 代燕, 杨华艳, 吴炳辉, 刘圣洁, 许潮发, 郑南峰, 催化学报, **2015**, *36*, 1560.)
- [7] Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H.-L. *Mater. Today* **2019**, *27*, 43.
- [8] Zhang, J.-P.; Zhang, Y.-B.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001.
- [9] Zhou, H.-C.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415.
- [10] Qian, B.; Li, N.; Chang, Z.; Bu, X.-H. *Sci. Sin. Chim.* **2019**, *49*, 1361. (钱彬彬, 李娜, 常泽, 卜显和, 中国科学: 化学, **2019**, *49*, 1361.)
- [11] Li, B.; Wen, H.-M.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819.
- [12] Zhou, Z.; Xue, C.; Yang, Q.; Zhong, C. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 477. (周子娥, 薛春瑜, 阳庆元, 仲崇立, 化学学报, **2009**, *67*, 477.)

- [13] Yao, M.-S.; Tang, W.-X.; Wang, G.-E.; Nath, B.; Xu, G. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5229.
- [14] He, Y.; Tan, Y.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1228. (何燕萍, 谭衍曦, 张健, 化学学报, **2014**, *72*, 1228.)
- [15] Huang, R.-W.; Wei, Y.-S.; Dong, X.-Y.; Wu, X.-H.; Du, C.-X.; Zang, S.-Q.; Mak, T. C. W. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 689.
- [16] Zeng, L.; Guo, X.; He, C.; Duan, C. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7935.
- [17] Wang, Y.-R.; Huang, Q.; He, C.-T.; Chen, Y.; Liu, J.; Shen, F.-C.; Lan, Y.-Q. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4466.
- [18] Chen, X.; Peng, Y.; Han, X.; Liu, Y.; Lin, X.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2171.
- [19] Xiao, J.-D.; Li, D.; Jiang, H.-L. *Sci. Sin. Chim.* **2018**, *48*, 1058. (肖娟定, 李丹丹, 江海龙, 中国科学: 化学, **2018**, *48*, 1058.)
- [20] Zeng, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Zhuo, R. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1156. (曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, 化学学报, **2019**, *77*, 1156.)
- [21] Yang, W.; Liang, H.; Qiao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 785. (杨文远, 梁红, 乔智威, 化学学报, **2018**, *76*, 785.)
- [22] Li, D.; Xu, H.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. *EnergyChem* **2019**, *1*, 100005.
- [23] Huang, G.; Chen, Y.; Jiang, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113. (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [24] Cai, G.; Ding, M.; Wu, Q.; Jiang, H.-L. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 37.
- [25] Qiao, W.; Song, T.; Zhao, B. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 474.
- [26] Gao, B.; Zhou, J.; Wang, H.; Zhang, G.; He, J.; Xu, Q.; Li, N.; Chen, D.; Li, H.; Lu, J. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 148.
- [27] Zhang, P.; Li, H.; Veith, G. M.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 234.
- [28] Huang, Y.; Wang, Q.; Liang, J.; Wang, X.; Cao, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10104.
- [29] Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321.
- [30] Fateeva, A.; Chater, P. A.; Ireland, C. P.; Tahir, A. A.; Khimyak, Y. Z.; Wiper, P. V.; Darwent, J. R.; Rosseinsky, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7440.
- [31] Sun, J.-K.; Zhan, W.-W.; Akita, T.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7063.
- [32] Zhang, S.; Liu, Y.; Li, D.; Wang, Q.; Ran, F. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *505*, 144553.
- [33] Gao, Z.-Z.; Wang, Z.-K.; Wei, L.; Yin, G.; Tian, J.; Liu, C.-Z.; Wang, H.; Zhang, D.-W.; Zhang, Y.-B.; Li, X.; Liu, Y.; Li, Z.-T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 1404.
- [34] Luo, Y.; Peng, Y.; Liu, W.; Chen, F.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8879.
- [35] Xiao, J.-D.; Shang, Q.; Xiong, Y.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9389.
- [36] Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364.
- [37] Xu, H.-Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13440.
- [38] Liu, H.; Xu, C.; Li, D.; Jiang, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5379.
- [39] Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307.

(Cheng, F.)