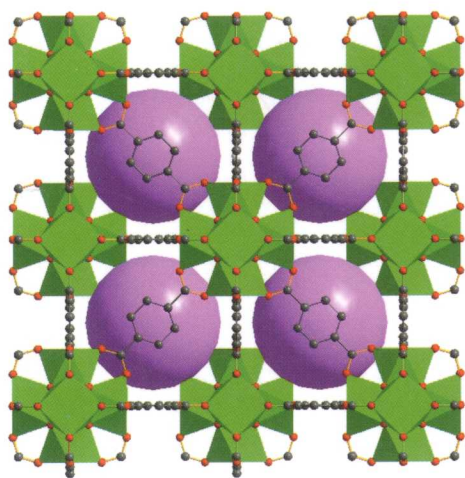


现代化学进展丛书

金属-有机骨架材料的 构效关系及设计

仲崇立 刘大欢 阳庆元 著

GH



科学出版社

013033180

TB39
68

现代化学进展丛书

金属-有机骨架材料的 构效关系及设计

仲崇立 刘大欢 阳庆元 著



科学出版社

北京



北航

C1640248

TB39
68

内 容 简 介

纳微结构材料,由于其结构特性,在多方面表现出优异的性能。近十年来,一类被称为“金属-有机骨架(metal-organic framework, MOF)材料”的有机-无机杂化纳米多孔材料受到了广泛关注,成为新材料领域的研究热点与前沿之一。目前,从事 MOF 材料研究的人员逐年增加,而其亦正在从实验室逐步走向工业化。由于结构较传统的多孔材料复杂、多样,MOF 材料的结构-性能关系的研究尚存在较大挑战,从而影响了 MOF 材料的主动设计。本书针对此问题,主要介绍 MOF 材料构效关系的研究进展,特别是利用计算化学与分子模拟等先进手段获得的成果,不仅使读者掌握 MOF 材料的构效关系,用于指导实验合成与应用,还可以对计算手段有一个总体的了解,从而促进计算科学与技术材料领域的应用。

本书内容深入浅出,并提供丰富的研究实例,适合化工、材料、化学等领域的相关研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属-有机骨架材料的构效关系及设计 / 仲崇立,刘大欢,阳庆元著. —北京:科学出版社,2013

(现代化学进展丛书)

ISBN 978-7-03-037156-0

I. ①金… II. ①仲…②刘…③阳… III. ①金属材料-有机材料-骨架材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 050387 号

责任编辑:刘 冉 / 责任校对:韩 杨

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张:16 1/4

字数:320 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

节能降耗是实现社会可持续发展的重要途径,而新材料的应用在节能降耗方面可起重要作用。同时,国民经济的各个领域,从日常生活到航空航天均需要材料的支撑。因此,新材料的开发,特别是功能-结构一体化新材料的开发,具有重要的科学与现实意义,是我国“十二五”优先发展领域之一。

纳微结构材料,由于其结构特性,在多方面表现出优异的性能。近十年来,一类被称为“金属-有机骨架(metal-organic framework, MOF)材料”的有机-无机杂化纳米多孔材料受到了广泛关注,成为新材料领域的研究热点与前沿之一。化学领域的著名综述期刊 *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.* 及 *ChemComm* 均出版了 MOF 专集,并且第一届 MOF 大会(MOF2008)于 2008 年在德国召开,此后每两年召开一次。目前,从事 MOF 材料研究的人员逐年增加,而其亦正在从实验室逐步走向工业化。一种乐观的观点认为,MOF 材料可成为继沸石、活性炭等之后的新一代功能性材料。

金属-有机骨架材料是由金属离子与有机配体经配位键结合而成,因此又被称为多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP)。同时,由于其与沸石的孔结构相近,但骨架具有柔韧性,亦被称为“软沸石”。由于金属离子,特别是有机配体的多样性,因此,理论上可形成无限多种类的 MOF 材料。同时,该类材料的结构较传统多孔材料复杂、多样,使其结构-性能关系的研究具有更大的挑战,造成新材料合成的盲目性。本书正是针对这个问题而撰写,主要介绍 MOF 材料构效关系的研究进展,特别是利用计算化学与分子模拟等先进手段获得的成果。通过系统的介绍,不仅可使读者掌握 MOF 材料的构效关系,用于指导实验合成与应用,还可以对计算手段有一个总体的了解,从而促进计算科学与技术 in 材料领域的应用。

本书共分 8 章,第 1 章主要介绍 MOF 材料的研究进展、优势及目前的主要研究方向;第 2 章和第 3 章分别介绍 MOF 材料的制备方法和计算化学与分子模拟研究方法;第 4~6 章针对 MOF 材料中流体的吸附、扩散和分离的构效关系及其材料设计方法进行介绍;第 7 章简要介绍另一类新型骨架结构材料——共价有机骨架(covalent organic framework, COF)材料的结构特点与最新研究进展,使读者对其有一个基本的了解;第 8 章我们根据自己长期的研究积累与经验,对 MOF 材料构效关系研究与设计的发展,做一展望。

本书的撰写得到了国家自然科学基金重点项目(21136001)、科技部“973”项目

(2013CB733500)和教育部博士点基金(优先发展领域)(20110010130001)的支持。同时,本书的主体内容为本研究室长期的研究成果,包含了本研究室已毕业和在读的多名研究生的辛勤劳动。在本书的撰写中,得到了如下同学的帮助:博士生黄宏亮和张文娟为第2章提供了丰富的资料;麻沁甜博士整理了第5章的相关内容;博士生吴栋、硕士生童敏曼、解丽婷、李亮莎、李正杰、赵旭东等为参考文献和插图的整理提供了帮助。在此对他们的辛勤劳动和奉献,表示衷心的感谢!

限于水平,错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

仲崇立

2012年12月18日

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 金属-有机骨架材料简介	1
1.2 金属-有机骨架材料的主要研究方向	3
1.2.1 材料合成	4
1.2.2 储能性能	4
1.2.3 分离性能	4
1.2.4 催化性能	4
1.2.5 稳定性	5
1.2.6 其他方面	5
1.3 常见的金属-有机骨架材料	5
1.3.1 IRMOF 系列材料	5
1.3.2 具有孔笼-孔道结构的 MOF 材料	6
1.3.3 MIL 系列材料	8
1.3.4 CPL 系列材料	9
1.3.5 ZIF 系列材料	9
1.3.6 PCN 系列材料	10
1.3.7 UiO 系列材料	11
1.3.8 混合配体 MOF 材料	12
1.3.9 混合金属 MOF 材料	12
参考文献	12
第 2 章 金属-有机骨架材料的制备方法	17
2.1 MOF 材料的合成方法	17
2.1.1 水热/溶剂热合成	17
2.1.2 微波合成	18
2.1.3 超声合成	19
2.1.4 离子热合成	20
2.1.5 电化学合成	20
2.1.6 机械合成	20
2.2 MOF 材料活化方法	21

2.2.1 溶剂交换活化	21
2.2.2 高温煅烧活化	22
2.2.3 超临界 CO ₂ 活化	22
2.2.4 超声活化	23
参考文献	23
第3章 金属-有机骨架材料的计算化学研究方法	28
3.1 量子化学方法	28
3.1.1 第一性原理方法	29
3.1.2 密度泛函理论	29
3.2 分子力学方法	30
3.3 分子模拟方法	34
3.3.1 蒙特卡罗方法	35
3.3.2 分子动力学方法	37
3.4 MOF 材料领域计算化学研究综述	39
参考文献	39
第4章 金属-有机骨架材料吸附性能的构效关系研究	44
4.1 氢气的存储	44
4.1.1 MOF 储氢量与储氢机理	45
4.1.2 MOF 储氢的构效关系	50
4.1.3 提高 MOF 材料储氢能力的方法与材料设计	53
4.1.4 氢气在 MOF 材料中吸附的量子化效应	54
4.2 甲烷的吸附	59
4.2.1 MOF 材料中 CH ₄ 的吸附量与吸附机理	60
4.2.2 MOF 材料中 CH ₄ 吸附的构效关系	67
4.2.3 提高 CH ₄ 吸附量的 MOF 材料设计	71
4.3 二氧化碳的吸附	75
4.3.1 MOF 材料中 CO ₂ 吸附的构效关系	75
4.3.2 MOF 材料静电特性对 CO ₂ 吸附的影响	80
4.4 其他气体分子的吸附	81
参考文献	83
第5章 金属-有机骨架材料中气体扩散性质的构效关系研究	91
5.1 MOF 材料中气体扩散研究简介	91
5.2 MOF 材料的金属簇和有机配体对气体扩散性质的影响	93
5.3 MOF 材料的互穿结构对气体扩散性质的影响	95
5.4 二氧化碳在 MOF 材料中的扩散	100

5.5 孔笼-孔道结构对 MOF 中气体扩散的影响	104
5.6 MOF 材料的柔韧性对气体扩散的影响	112
5.6.1 MOF 柔性力场研究简介	112
5.6.2 不同气体在同一种柔性骨架材料中扩散的构效关系	114
5.6.3 同一气体在不同柔性骨架材料中扩散的构效关系	118
参考文献	123
第 6 章 金属-有机骨架材料分离性能构效关系研究及设计	127
6.1 研究方法的开发	128
6.1.1 MOF 材料静电特性的研究方法	128
6.1.2 MOF 骨架原子电荷的快速估算方法	129
6.1.3 微观选择性	135
6.1.4 “吸附度”及 MOF 分离性能 QSPR 模型的建立	136
6.2 吸附分离	138
6.2.1 与 CO ₂ 相关的吸附分离研究	138
6.2.2 烯烃和烷烃气体混合物的吸附分离研究	155
6.2.3 其他气体混合物	157
6.3 膜分离	165
6.3.1 MOF 膜研究进展简介	166
6.3.2 MOF 膜的构效关系研究	170
6.4 强化分离效果的途径	174
6.4.1 调整孔径大小及形状	175
6.4.2 引入互穿结构	175
6.4.3 化学改性	175
参考文献	209
第 7 章 共价有机骨架材料简介	219
7.1 COF 材料的吸附与扩散性能研究	220
7.1.1 COF 材料的储气性能	220
7.1.2 COF 材料中的气体扩散性能	229
7.1.3 COF 材料储气性能的构效关系	229
7.1.4 提高 COF 材料储气性能的材料改性与设计	230
7.2 COF 材料的分离性能研究	231
7.3 COF 材料的热膨胀与机械性能研究	235
7.4 COF 材料的其他性质研究	240
参考文献	241

第 8 章 MOF 材料构效关系研究与设计展望	246
8.1 概念创新	246
8.2 方法创新	246
8.3 面向应用的 MOF 合成与设计	247
8.4 MOF 材料稳定性与力学性能研究	247
8.5 虚拟 MOF 材料设计与筛选方法开发	248
参考文献	248

第 1 章 概 述

1.1 金属-有机骨架材料简介

目前,各种新材料层出不穷,在国民经济的各个领域发挥了重要的作用。特别是纳米材料,由于其结构特点,在多方面表现出优异的性能。近十年,一类被称为“金属-有机骨架(metal-organic framework, MOF)材料”的有机-无机杂化纳米多孔材料受到了广泛关注,成为新材料领域的研究热点与前沿之一^[1]。化学领域的著名综述期刊 *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.* 及 *ChemComm* 均出版了 MOF 专集,第一届 MOF 大会(MOF2008)于 2008 年在德国召开,此后每两年召开一次,参加人数逐年增加。

金属-有机骨架材料主要由芳香酸或碱的氮、氧多齿有机配体,通过配位键与无机金属中心杂化形成的立体网络结构晶体,因此又被称为多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP)。由于与沸石的孔结构相近,但骨架具有柔韧性,亦被称为“软沸石”。图 1.1 所示为一个典型的 MOF 材料——MOF-5(又称 IRMOF-1)^[2],其结构可看成是由分离的次级结构单元(如 Zn_4O)通过有机配体苯环桥连,自组装而成。在合成中,选择不同反应物,如通过添加有机配体中的 R 基团($R = -Br, -NH_2, -OC_3H_7, -OC_5H_{11}, -C_2H_4-$ 和 $-C_4H_4-$ 等),可以得到不同种类的 MOF 化合物。由于可在非常广的范围内选择不同金属离子与各种有机配体进行聚合,因此可设计出具有不同孔道结构和化学特性的 MOF 材料。

虽然 MOF 材料已存在了几十年^[3],但是直到 20 世纪 90 年代末,美国的 Yaghi 研究组^[4]和日本的 Kitagawa 研究组^[5]才合成了具有稳定孔结构的 MOF 材料,使其成为材料领域的研究热点与前沿。第一代的 MOF 材料合成于 20 世纪 90 年代中期,此时的 MOF 材料孔结构还需要客体分子的支撑,如果移除客体分子,则骨架会发生塌陷,得到的是不稳定的孔结构^[6]。随后,科学家开始将阴、阳离子和中性的配体组装成为配位聚合物,合成了新一代的 MOF 材料。这类 MOF 材料的有机配体主要是以含羧基的有机阴离子配体为主,有时还混合了含氮的杂环有机中性配体^[7-16]。这一代的 MOF 材料弥补了上一代的缺点,当引入或移走客体分子,或者施加一定的外界刺激(如压力等)时,材料的骨架结构虽会发生一定的改变,但不会塌陷。在克服了孔结构稳定性的问题以后,MOF 材料的独特优势开始逐渐为科学界所认识。由于 MOF 材料将有机组分与无机组分相结合,因此,与传

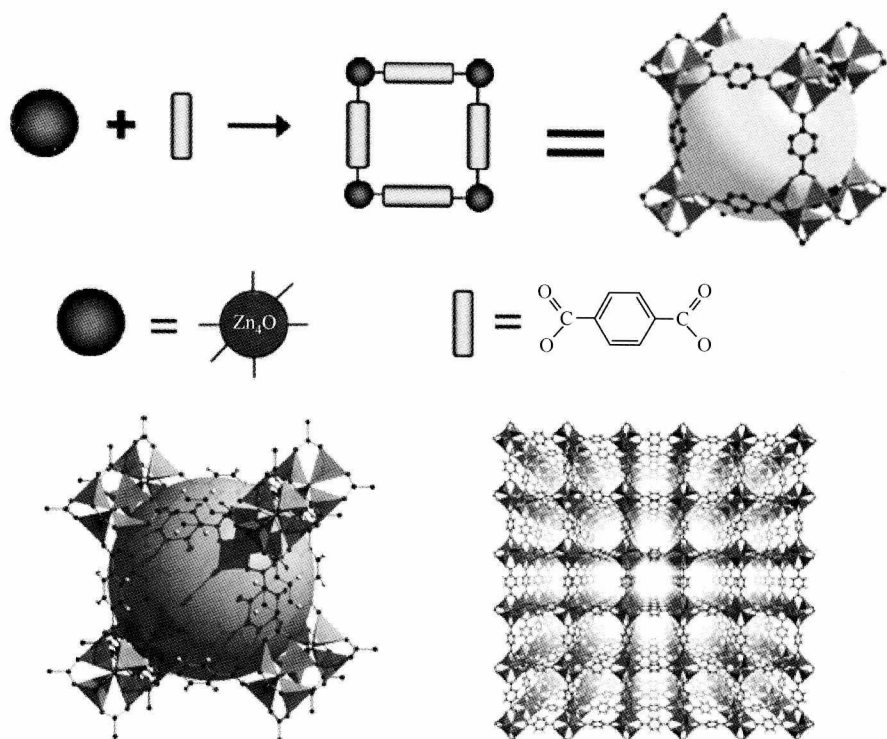


图 1.1 MOF-5(IRMOF-1)材料自组装及拓扑结构和孔道示意图

Zn_4O 为四面体结构, 苯环为连接体, 球形为孔

统的多孔材料相比,具有多种优点。例如:①种类多。可作为配体的有机物多种多样,包括聚羧酸酯、磷酸酯、磺酸酯、咪唑酯、胺类、吡啶类、酚类等,目前已合成的 MOF 材料有五千多种,而理论上可合成的数量几乎是无限的^[17]。②功能性强。可通过选择不同的金属离子与有机配体组合,合成出不同功能的 MOF 材料。同时,通过合成后修饰方法(post-synthetic modification, PSM),可引入不同性能的功能基团,进行性能调控,制备功能性 MOF 材料。③孔隙率和比表面积大、晶体密度小。MOF 材料为目前发现的具有超高孔隙率(最高可达到 90%的自由体积)以及超大比表面积(最高可超过 $7000 \text{ m}^2/\text{g}$)的低密度晶体材料,图 1.2 给出了几种典型 MOF 材料的相关尺寸。④孔尺寸可调控性强。通过调整无机部分与有机配体而产生由超微孔到介孔各种孔尺寸的 MOF 化合物,可用于多种分离过程及择形选择性的催化反应。同时,温和的合成条件使得一些功能基团很容易嵌入到 MOF 化合物的骨架中,如立体手性配体,从而实现非对称催化。⑤仿生催化特性。一些 MOF 材料具有孤立的多核位置、动力学主客体响应及憎水孔特性,可成为仿生催化剂,建立起沸石与酶之间的桥梁。因此,MOF 材料有可能成为“人造

酶”^[18]。⑥生物相容性。通过采用生物分子(如腺嘌呤^[19]或短的缩氨酸^[20]等)作为有机配体和生物相容性的金属离子,可合成具有生物相容性的生物 MOF(bio-MOF),用作生物活性物质或药物的载体。这些特点使得 MOF 材料在多个领域具有潜在的应用价值,并逐渐受到包括化学、化工、材料等多个学科在内的研究人员的重视,此方面的研究论文数量急速增加,同时研究内容也不断扩大。

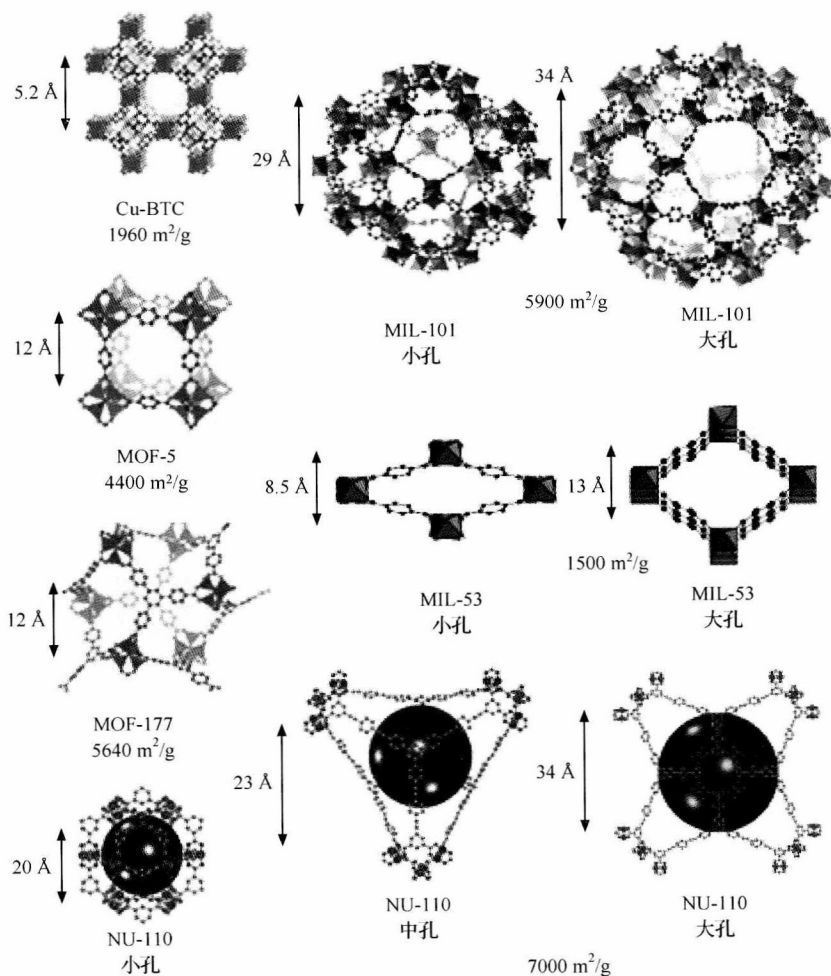


图 1.2 一些有代表性的 MOF 材料的孔径和比表面积

1.2 金属-有机骨架材料的主要研究方向

早期的 MOF 研究主要为材料合成,近年来对其性能的研究越来越受到重视。

而在材料的合成方面,也从寻找新的结构向以应用为导向的合成转变。主要研究方向集中于以下几个方面。

1.2.1 材料合成

MOF 领域的最主要研究方向之一为材料合成^[3]。一方面,采用不同的金属离子与配体组合,可合成结构新颖的 MOF 材料。另一方面,可以以某一应用为目标,进行靶向合成。随着 MOF 领域研究的进展,寻找 MOF 材料的实际应用已成为研究重点。因此,材料合成方面,已从主要追求新颖的结构、超大的比表面积和孔尺寸,向以应用为目标的性能调控转变,例如用于提高二氧化碳捕获能力、甲烷存储能力等。同时,MOF 材料的稳定性受到更多的关注,已成为材料合成的主要目标之一。

1.2.2 储能性能

MOF 材料由于具有高的比表面积、大孔隙率和功能性孔道结构,可作为能源气体(如氢气^[21]、甲烷^[22]等)的存储介质。该方面为 MOF 材料的重要应用之一,也是 MOF 材料性能方面开展研究最多的性能之一。目前的研究已表明,MOF 材料在储氢方面的应用前景不大,但在甲烷存储方面,显示了较好的潜力。

1.2.3 分离性能

分离被认为是 MOF 材料最可能实现工业应用的领域之一^[23],也是目前研究最广泛、开展最多的 MOF 性能方面的领域之一。已有的研究表明,MOF 材料由于其结构特性,在气液相分离方面均表现出优异的性能^[24],有望在实际应用中发挥重要作用。在此方面,开展较多的为二氧化碳捕获,如从煤电厂燃烧后废气、预燃气(pre-combustion)中捕集二氧化碳^[25]等。另外,在同分异构体分离、烷烃/烯烃分离、燃料油中含氮含硫物脱除^[24],以及废水处理方面也开展了较为系统的研究^[26]。

1.2.4 催化性能

在催化方面,MOF 材料亦具有特色^[17,18]。首先,MOF 具有多孔晶体结构,孔道规整有序,因此其活性位具有“单一”性,即活性位的微环境相同,特别有利于提高催化反应的选择性。其次,MOF 材料的孔尺寸在很广的范围内具有可调控性,可为从小的无机分子到较大的有机分子或者生物分子提供足够的反应空间,并具有限域效应。同时,通过使用手性配体,一些 MOF 材料具有很好的不对称催化反应性能。另外,MOF 材料的催化活性位丰富多样,如骨架上金属离子的路易斯酸(Lewis 酸)性位、桥连基团的质子酸(Brønsted 酸)性位,及负载的金属纳米粒子的

活性中心等。因此,MOF 材料具有区别于其他催化材料的独特性能。

1.2.5 稳定性

在实际应用中,MOF 材料的稳定性是重要的性能。目前,已合成的 MOF 材料中,虽然有些在某方面具有优异的性能,但稳定性较差,难以实现工业应用。MOF 材料的稳定性包括热稳定性、化学稳定性和机械稳定性。目前,已合成的 MOF 材料热稳定性可达到 500℃左右,在更高的温度下会降解,影响了其在高温领域的应用。在化学稳定性方面,一些 MOF 材料在水、溶剂或 H_2S 等极性气体存在的条件下不稳定,限制了其使用环境。而在机械稳定性方面,部分 MOF 材料的骨架柔韧性很大,在外界压力的作用下,容易变形,甚至发生骨架坍塌。因此,针对实际应用,开发具有更好稳定性的 MOF 材料,已成为当前 MOF 领域的研究热点,也是实现其工业应用的重要前提。

1.2.6 其他方面

将无机、有机部分的物理性质进行协同整合,可使 MOF 材料表现出良好的光学^[27,28]、磁性性质^[29],如具有二次谐波产生以用于非线性光学领域等。MOF 材料还可以作为化学传感器^[30],在溶剂化显色/蒸汽显色、基于发光性质的传感、干涉量度分析法、局部表面等离子共振、胶态晶体、阻抗频谱以及机电传感等方面发挥作用。此外,通过选择适当的金属、有机配体以及结构,MOF 材料可作为良好的药物控释载体,并同时具备生物可降解性、抗细菌活性、显影特性等其他生物医学性质^[31]。

1.3 常见的金属-有机骨架材料

1.3.1 IRMOF 系列材料

Yaghi 等^[32]合成的 IRMOF(Isorecticular Metal-Organic Framework)系列为最具有代表意义的 MOF 系列材料之一,是由分离的次级结构单元 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 无机基团与一系列芳香羧酸配体,以八面体形式桥连自组装而成的微孔晶体材料 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{R1-BDC})_3$ 。其中最简单的为 IRMOF-1,是在 85~105℃下, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与对苯二甲酸(H_2BDC)在 N,N' -二乙基甲酸胺(DEF)溶剂中合成得到的。IRMOF-1为立方晶体,其比表面积高,孔道结构规则,孔容积较大,表现出一定的储氢性能。自 IRMOF-1 首次被合成以来,科研人员对该种材料的功能进行了大量的研究。

随后,该研究小组在网状合成理论的指导下,以具有八面体构型的

$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ 团簇为基本结构单元,在合成中,选择不同反应物,通过改变配体中 R 基团的种类($\text{R} = -\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_4\text{H}_4-$),如图 1.3 所示,得到一系列具有相同拓扑结构的 MOF 化合物 IRMOF- n ($n = 1 \sim 16$)^[32-34],图 1.4 列出了部分结构。通过使用含更长的二羧酸配体反应物,IRMOF 系列化合物内的孔道尺寸可以进一步增大到 $28.8 \text{ \AA}$,孔隙率从 55.8% 增大到 91.1% ,大大超过沸石的孔隙率,这些特点是传统无机多孔化合物难以具有的。

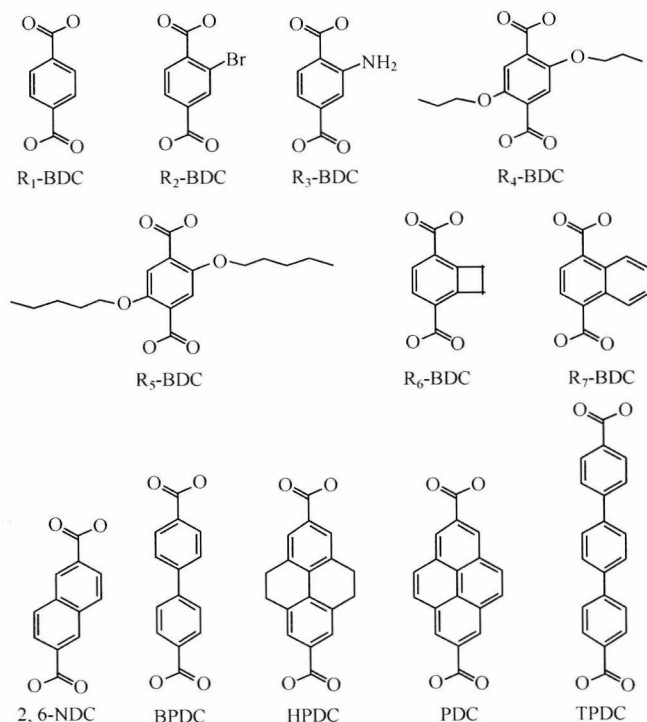


图 1.3 IRMOF 系列材料的不同配体

1.3.2 具有孔笼-孔道结构的 MOF 材料

在众多 MOF 材料中,除了 IRMOF 系列,另一种有代表性的材料是由 Williams 等合成的 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (HKUST-1, 也称 Cu-BTC)^[35]。其合成方法为,以间苯三甲酸和硝酸铜在乙二醇/水的混合溶液中, 180°C 下反应 12 h。如图 1.5 所示,该 MOF 具有“孔笼-孔道”(pocket-channel)结构,孔道为三维交叉的正方形,孔径大小约为 $9.5 \text{ \AA} \times 9.5 \text{ \AA}$ 。氮气吸附/脱附实验表明,该化合物的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面积为 $692.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。加热脱去铜离子上的配体水分子后,可得到不含水分子的多孔骨架。

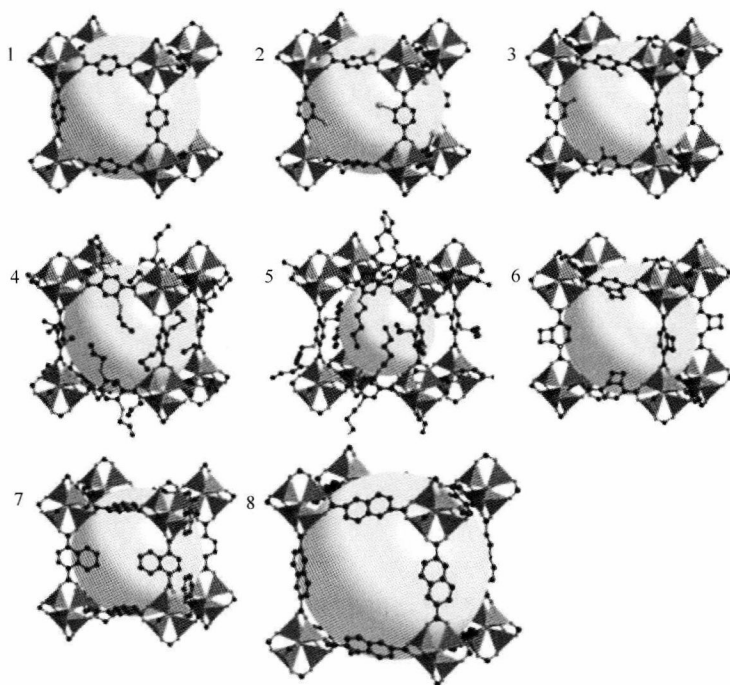
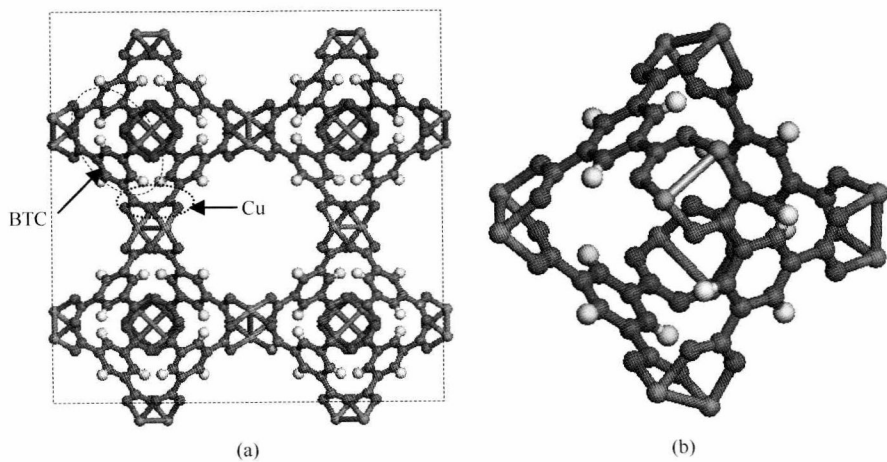
图 1.4 IRMOF 系列材料结构(IRMOF- n , $n=1\sim 8$)

图 1.5 Cu-BTC 拓扑结构

(a) 晶胞; (b) 孔笼结构

通过改变不同的有机配体,可以获得多种具有“孔笼-孔道”结构的 MOF 材料(图 1.6)。在这类材料中,每个金属簇单元与四个有机配体连接,每个有机配体单

元与三个金属簇单元连接。以 Cu-BTC 为例(见图 1.5),这类材料含有近八面体结构的孔笼,由四个有机配体(Cu-BTC 中为苯三甲酸,BTC)通过六个金属簇单元连接而成,孔笼相互连接构成含有空腔的 Cu-BTC 晶体。每个孔笼含有四个窗口孔道,连接到正交孔道。除与孔笼连接之外,正交孔道之间也相互连接,连接口大致呈正方形,由于四种材料配体不同,正交孔道以及方形连接口尺寸也均不相同。

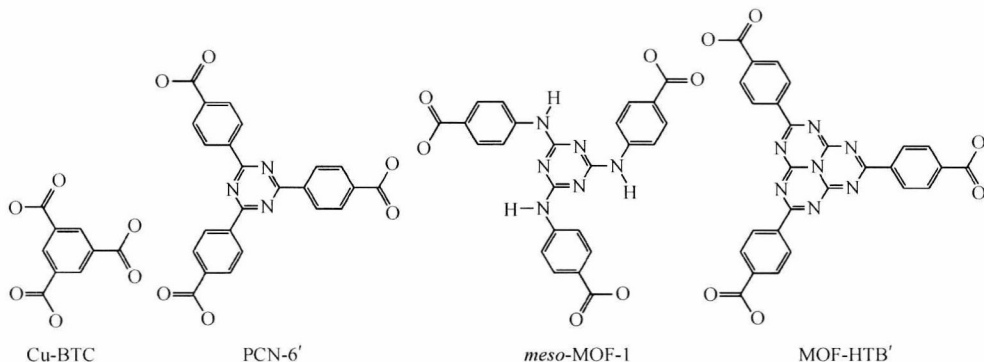


图 1.6 “孔笼-孔道”结构 MOF 材料中的有机配体

1.3.3 MIL 系列材料

法国凡尔赛大学的 Férey 研究组合成的 MIL (Materials of Institut Lavoisier) 系列 MOF 也是非常著名的一类材料。最具代表性的 MIL 材料是该研究组在 2002 年合成的 MIL-53(Cr)^[36], 方法为将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸、氢氟酸和水按 1 : 1 : 1 : 280 的物质的量比混合, 在高压下经过水热反应并煅烧去除杂质而得, 其晶体由八面体的 $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ 和苯二羧酸在空间中相互桥连形成, 并具有独特的一维菱形孔道结构。到目前为止, 所合成的 MIL 系列材料主要是使用改变中心金属离子的方法, 即使用不同的过渡金属元素和琥珀酸、戊二酸等二羧酸配体, 合成多种结构的 MIL 材料^[37-45]。其中有部分工作则突破了原先金属离子多为二价的限制, 成功将三价的铬、钒、铝、铁等金属与对苯二甲酸、均苯三酸作用合成了一种新类型的 MIL 材料^[46-48]。MIL 系列材料最引人注意的一个特点是材料的骨架极具柔韧性, 在外界因素(客体分子吸附^[36, 49]、温度^[50]、压力^[51]变化等)刺激下, 材料结构会在大孔和窄孔两种形态之间转变(如图 1.7 所示)。这一特性被称为“呼吸现象”, 并成为科学界一直以来重点研究的方向之一。此外, MIL-100^[40]和 MIL-101^[42]这两种材料中, 带 Cr^{3+} 离子的无机基团与二羧酸配体形成了超四面体结构, 而这些次级结构单元在空间中通过与氧原子的共价键又形成了更大的拓扑结构。MIL-100 和 MIL-101 这两种材料的孔径达到了 25~34 Å, 而 MIL-101 的比表面积更是达到了 5900 m²/g。超大的比表面积使其在气体的储存上具有很