

“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

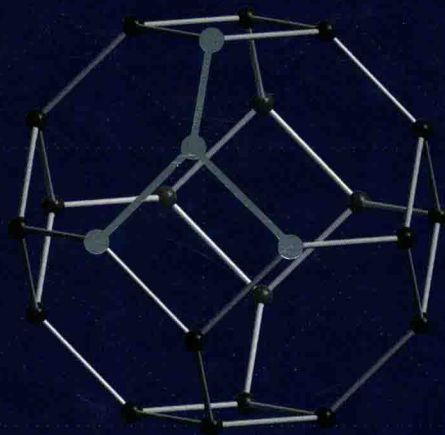
国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米材料前沿 >

Metal-Organic Frameworks

金属-有机框架材料

陈小明 张杰鹏 等编著



化学工业出版社



“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Metal-Organic Frameworks

金属-有机框架材料

陈小明 张杰鹏 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据作者研究团队以及国内外金属-有机框架材料的最新研究进展,系统介绍了金属-有机框架材料的设计、合成、功能及其在不同领域的应用,包括金属-有机框架的吸附与分离材料、异相超分子催化材料、荧光与传感材料、手性结构与功能材料、膜分离与膜催化材料、离子导电功能材料以及无机纳米粒子/金属-有机框架化合物复合材料,并阐述了金属-有机框架材料未来的发展方向和应用潜力。

本书可供从事金属-有机框架材料及其相关领域研究的人员及高等院校相关专业学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

金属-有机框架材料/陈小明等编著. —北京:化学工业出版社, 2017.5
(纳米材料前沿)
ISBN 978-7-122-29280-3

I. ①金… II. ①陈… III. ①有机金属化合物-复合材料 IV. ①O627②TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第050558号

责任编辑: 韩霄翠 仇志刚
文字编辑: 陈 雨
责任校对: 王 静
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装: 北京瑞禾彩色印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张26¹/₂ 字数456千字
2017年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888
(传真: 010-64519686)
售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 148.00元

版权所有 违者必究

纳米材料前沿
编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

金属-有机框架材料

编写人员名单

(按姓氏汉语拼音排序)

鲍松松	南京大学
陈小明	中山大学
崔 勇	上海交通大学
巩 伟	上海交通大学
江 宏	上海交通大学
李 丹	暨南大学
李国栋	国家纳米科学中心
李建荣	北京工业大学
李 冕	汕头大学
林锐标	中山大学
刘雅玲	国家纳米科学中心
刘 燕	上海交通大学
倪文秀	汕头大学
裘式纶	吉林大学
苏成勇	中山大学
唐智勇	国家纳米科学中心
谢林华	北京工业大学
薛 铭	吉林大学
詹顺泽	汕头大学
张杰鹏	中山大学
张 利	中山大学
郑丽敏	南京大学
周小平	汕头大学

总序

SERIES
PREFACE

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展的第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术”。发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏
识于北京中关村
2017年7月18日

配位聚合物是由金属离子或金属簇与无机/有机配体通过配位键组装形成的化合物,其中,最为引人注目的是其中就有孔洞结构的多孔配位聚合物。而由有机桥联分子(即配体)与金属离子/金属簇形成的多孔配位聚合物通常被称为金属-有机框架材料。近30年来,金属-有机框架材料因在吸附、分离、催化、传感、离子导电等方面具有出色的性能和应用前景,吸引了各国化学、化工、材料科学家们的广泛兴趣和深入研究,不仅成为重要的研究热点,而且呈现出交叉学科研究趋势,并开始展示商业应用的端倪。我国化学家较早开展这一领域的研究。近年来,国内在此领域的发表论文数量已经稳居世界第一,而且创新性强、高水平的成果不断涌现。可以认为,我国科学工作者已经成为国际上该领域研究的主力军。

目前,国际上已经有多部总结、介绍配位聚合物和金属-有机框架材料的专著,但是,国内迄今未有中文专著的出版。应化学工业出版社和“纳米材料前沿”丛书编委会主任万立骏的邀请,我们组织了金属-有机框架材料领域多位活跃的国内学者,按各人的专长分工,撰写了这一比较简明的综述性专著,期望通过这本书,为初学者和研究生提供该领域研究的基本概念和进展概况。

由于篇幅等原因,本书并没有囊括金属-有机框架材料性质功能研究的全部内容,而只是选择性地介绍其中比较热门的研究内容,包括其吸附功能、异相催化功能、荧光与传感功能、膜分离与膜催化功能及离子电导功能等方面的研究内容。

因为时间、能力等原因,书中难免有所欠缺、疏漏之处,还望专家和读者见谅并不吝赐教。

编著者

2016年12月于中山大学

Chapter 6

第6章

金属-有机框架
材料(MOFs)的
合成与表征

6.1 MOFs的概述 6.1.1 MOFs的定义 6.1.2 MOFs的组成

6.2 MOFs的合成 6.2.1 溶液法 6.2.2 气相法

6.3 MOFs的表征 6.3.1 XRD 6.3.2 FTIR

6.4 MOFs的应用 6.4.1 催化 6.4.2 吸附

6.5 MOFs的稳定性 6.5.1 热稳定性 6.5.2 化学稳定性

6.6 MOFs的展望 6.6.1 新型MOFs的合成 6.6.2 MOFs的改性

6.7 MOFs的总结 6.7.1 MOFs的优点 6.7.2 MOFs的缺点

NANOMATERIALS

金属-有机框架材料

金属-有机框架材料
合成与表征
材料合成

6.1 MOFs的概述 6.1.1 MOFs的定义 6.1.2 MOFs的组成

6.2 MOFs的合成 6.2.1 溶液法 6.2.2 气相法

6.3 MOFs的表征 6.3.1 XRD 6.3.2 FTIR

6.4 MOFs的应用 6.4.1 催化 6.4.2 吸附

6.5 MOFs的稳定性 6.5.1 热稳定性 6.5.2 化学稳定性

6.6 MOFs的展望 6.6.1 新型MOFs的合成 6.6.2 MOFs的改性

6.7 MOFs的总结 6.7.1 MOFs的优点 6.7.2 MOFs的缺点

6.8 MOFs的参考文献 6.8.1 MOFs的合成 6.8.2 MOFs的表征

6.9 MOFs的致谢 6.9.1 MOFs的合成 6.9.2 MOFs的表征

6.10 MOFs的附录 6.10.1 MOFs的合成 6.10.2 MOFs的表征

6.11 MOFs的参考文献 6.11.1 MOFs的合成 6.11.2 MOFs的表征

6.12 MOFs的致谢 6.12.1 MOFs的合成 6.12.2 MOFs的表征

6.13 MOFs的附录 6.13.1 MOFs的合成 6.13.2 MOFs的表征

6.14 MOFs的参考文献 6.14.1 MOFs的合成 6.14.2 MOFs的表征

6.15 MOFs的致谢 6.15.1 MOFs的合成 6.15.2 MOFs的表征

6.16 MOFs的附录 6.16.1 MOFs的合成 6.16.2 MOFs的表征

Chapter 7

第7章

金属-有机框架
材料(MOFs)的
合成与表征

7.1 MOFs的概述 7.1.1 MOFs的定义 7.1.2 MOFs的组成

7.2 MOFs的合成 7.2.1 溶液法 7.2.2 气相法

7.3 MOFs的表征 7.3.1 XRD 7.3.2 FTIR

7.4 MOFs的应用 7.4.1 催化 7.4.2 吸附

7.5 MOFs的稳定性 7.5.1 热稳定性 7.5.2 化学稳定性

7.6 MOFs的展望 7.6.1 新型MOFs的合成 7.6.2 MOFs的改性

7.7 MOFs的总结 7.7.1 MOFs的优点 7.7.2 MOFs的缺点

7.8 MOFs的参考文献 7.8.1 MOFs的合成 7.8.2 MOFs的表征

7.9 MOFs的致谢 7.9.1 MOFs的合成 7.9.2 MOFs的表征

7.10 MOFs的附录 7.10.1 MOFs的合成 7.10.2 MOFs的表征

Chapter 1

第1章

金属-有机框架材料的设计与合成

001 陈小明, 张杰鹏, 林锐标
(中山大学化学学院)

1.1 引言	002
1.2 金属-有机框架的结构设计	004
1.2.1 金属离子和有机配体的特性	004
1.2.2 拓扑与几何设计	006
1.2.3 单金属离子节点的网络	007
1.2.4 基于金属簇节点的网络	009
1.3 金属-有机框架的合成方法	015
1.3.1 常规合成方法	016
1.3.2 合成后修饰	020
1.4 总结与展望	024
参考文献	025

Chapter 2

第2章

金属-有机框架材料的吸附与分离

029 李建荣, 谢林华
(北京工业大学环境与能源工程学院)

2.1 引言	030
2.2 气相吸附与分离	030
2.2.1 储氢	031
2.2.2 甲烷储存	034
2.2.3 二氧化碳捕获	036
2.2.4 有毒有害气体捕获与富集	040
2.2.5 低分子量烃类吸附与分离	043
2.2.6 挥发性有机蒸气(VOC)吸附与分离	047
2.2.7 水蒸气吸附及MOF水稳定性	049
2.2.8 其他气体选择性吸附与分离	052

2.3 液相吸附与分离	055
2.3.1 燃料脱硫脱氮	055
2.3.2 药物控释	059
2.3.3 离子交换与分离	062
2.3.4 溶剂及有机大分子选择性吸附与分离	064
2.3.5 分子异构体选择性吸附与分离	066
2.3.6 其他分子吸附与富集	068
2.4 吸附基功能设计与过程实施	071
2.4.1 吸附功能导向MOF分子设计	071
2.4.2 色谱柱与色谱分离	077
2.4.3 其他成型与器件	079
2.5 总结与展望	080
参考文献	081
3.1 引言	090
3.1.1 金属-有机框架结构与催化相关性	090
3.1.2 MOF异相催化的基础特征	093
3.1.3 MOF作为异相催化剂的常用评估及表征手段	094
3.2 MOF催化反应类型	096
3.2.1 Lewis酸催化反应	106
3.2.2 碱催化反应	112
3.2.3 缩合反应	115

Chapter 3

第3章

金属-有机框架异相超分子催化材料

089

张利, 苏成勇
(中山大学化学学院)

Chapter 4

第4章 金属-有机框架材 料的荧光与传感

155
熊顺洋, 倪文秀, 李媛, 周小平,
李丹
(汕头大学理学院, 暨南大学化学
与材料学院)

3.2.4	氧化还原反应	118
3.2.5	偶联反应	126
3.2.6	环加成反应	131
3.2.7	多组分反应	134
3.2.8	串联反应	135
3.2.9	卡宾X—H插入反应	137
3.2.10	仿生催化反应	139
3.3	其他MOF相关多孔材料	141
3.3.1	金属-有机笼堆积形成的多孔材料	142
3.3.2	无序金属-有机框架	143
3.3.3	金属-有机凝胶	145
3.4	总结与展望	147
	参考文献	147
4.1	设计策略及原理概要	156
4.1.1	发光原理及设计策略	156
4.1.2	传感原理及设计策略	157
4.2	发光调控与物理传感应用	159
4.2.1	发光调控及白光材料	159
4.2.2	分子发光温度计	162
4.3	发光化学传感应用	168

4.3.1 气体分子传感	169
4.3.2 有机分子传感	171
4.3.3 离子传感	174
4.4 生物检测及成像应用	176
参考文献	181

5.1 引言	188
5.2 手性金属-有机框架材料的设计与合成	193
5.3 不对称催化性能	196
5.3.1 金属节点催化	197
5.3.2 优势手性配体催化	202
5.3.3 有机小分子催化剂催化	219
5.4 手性分离性能	226
5.4.1 吸附分离	227
5.4.2 共结晶分离	229
5.4.3 色谱分离	230
5.4.4 膜分离	233
5.5 总结与展望	235
参考文献	236

Chapter 5

第5章

手性金属-有机 框架材料的结构 与功能

187

刘燕, 巩伟, 江宏, 崔勇
(上海交通大学化学化工学院)

Chapter 6

第6章 金属-有机框架 材料的膜分离 (催化)与器件

241
裴式纶, 薛铭
(吉林大学化学学院)

6.1 引言	242
6.2 MOF 材料膜的制备方法	245
6.2.1 原位生长	246
6.2.2 晶种法二次生长	254
6.2.3 合成后修饰法	260
6.2.4 基于MOF的混合基质膜材料	263
6.3 MOF 材料膜分离器件	266
6.3.1 气体分离	267
6.3.2 液体分离	286
6.4 膜催化器件	293
6.4.1 膜催化的机理	294
6.4.2 膜催化器件的潜在应用	297
6.5 总结与展望	300
参考文献	302

Chapter 7

第7章 金属-有机框架材 料的离子导电功能

317
鲍松松, 郑丽敏
(南京大学化学化工学院)

7.1 引言	318
7.2 MOF 质子导体	320
7.2.1 MOF 质子导电机理	324
7.2.2 含水MOF 质子导体	325
7.2.3 无水MOF 质子导体	345
7.2.4 MOF 质子导电膜	348

7.3 其他MOF离子导体	351
7.4 总结与展望	352
参考文献	353
8.1 引言	362
8.2 合成方法	363
8.2.1 “瓶中造船”法	363
8.2.2 “船外造瓶”法	367
8.2.3 “一锅”法	372
8.3 结构调控	374
8.3.1 单组分无机纳米粒子-MOF 复合材料	374
8.3.2 双组分及多组分无机纳米粒子-MOF 复合材料	389
8.4 应用	390
8.4.1 氢气存储	390
8.4.2 催化	391
8.4.3 传感	397
8.4.4 其他应用	399
8.5 总结与展望	400
参考文献	401
索引	406

Chapter 8

第8章

无机纳米粒子/金属-有机框架化合物复合材料

361

唐智勇, 刘雅玲, 李国栋
(国家纳米科学中心)

Chapter 1

第1章

金属 - 有机框架材料的设计与合成

陈小明，张杰鹏，林锐标
中山大学化学学院

- 1.1 引言
- 1.2 金属 - 有机框架的结构设计
- 1.3 金属 - 有机框架的合成方法
- 1.4 总结与展望

1.1 引言

配位聚合物 (coordination polymer) 是由金属离子与无机/有机配体通过配位键组装形成的化合物。最早的人造配位聚合物, 可以追溯到 18 世纪初德国人狄斯巴赫发现的、俗称普鲁士蓝的六氰合铁酸铁 $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}$ 。普鲁士蓝是一种长期广泛使用的染料。文献中, 配位聚合物这一术语的出现至少可以追溯到 20 世纪 60 年代。不过, 此类化合物长时期并没有引起广泛的研究兴趣。在 1990 年前后, 澳大利亚化学家 Robson 报道了一系列多孔配位聚合物的晶体结构和阴离子交换性能等性质^[1]。随后, 由于其潜在的结构及功能多样性, 此类化合物迅速引起广泛的研究兴趣, 成为高速发展的新兴研究领域和重要的研究前沿, 相关论文呈现指数式上升的趋势 (见图 1.1)。二十多年来, 人们已经发现了大量结构新颖, 甚至具有各种功能 (包括吸附与分离、多相催化、传感等) 的配位聚合物。截至 2015 年, 全世界已经发表了超过 5 万篇的研究论文, 已知的各种配位聚合物总数超过 2 万种。

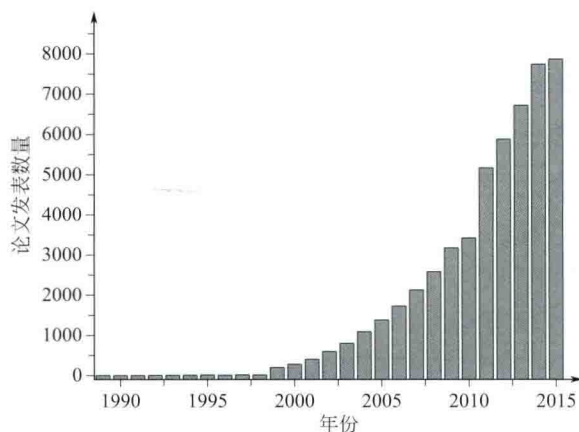


图 1.1 以 “coordination polymer” 或 “metal-organic framework” 为关键词基于 “Web of Knowledge” 粗略统计的 20 多年国际论文数量 (2016 年 1 月检索)