



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

博士学位论文

具有多层次结构环境功能材料的制备
及性能研究

姓 名：吴一楠

学 号：0810050010

所在院系：环境科学与工程学院

学科门类：工学

学科专业：环境科学

指导教师：李风亭 教授

二〇一一年六月



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

A dissertation submitted to
Tongji University in conformity with the requirements for
the degree of Doctor of Philosophy

**Fabrication and Performances of
Environment Functional Materials with
Hierarchical Structure**

Candidate: Yi-nan Wu

Student Number: 0810050010

School/Department: College of Environmental Science
and Engineering

Discipline: Environmental Science and Engineering

Major: Environmental Science

Supervisor: Prof. Fengting Li

June, 2011

具有多层次结构环境功能材料的制备及性能研究

吴一楠

同济大学

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

摘要

多孔材料按孔径尺寸可分为三类：微孔材料（孔径小于 2 nm）、介孔材料（孔径在 2-50 nm）和大孔材料（孔径大于 50 nm）。对单一孔材料的研究已有几百年的历史，并广泛应用于科学研究和工业生产各领域中。然而人们发现单一孔材料由于其单一的孔属性，在实际应用中受到极大的限制，因此迫切需要发展综合各种孔结构优点的多层次孔材料。近年来，随着研究的不断深入，多层次孔结构材料因其独特的形貌、尺寸所产生的物理、化学性质，在基础科学研究和实际应用中引起了世界范围内科学家广泛的研究兴趣。自然界中，在多层次尺度上具有孔结构及功能位点的材料普遍存在，然而人工合成手段构建此类材料并赋予一定的功能却是一项极富有挑战性的研究课题。设计和制备具有多重结构和叠加功能的复合体系材料可以避免单一结构的缺陷，同时提供不同尺度的结构，在解决传质问题、提高材料利用效能以及开发新型功能材料等方面具有重要意义。本论文致力于设计并制备具有多层次结构的新型功能材料，详细阐述了各种多层次功能材料的制备方法，并进一步表征了其结构特点、物化性质及功能特性。如发展了基于静电纺丝技术平台制备功能性自支撑纤维介孔吸附膜材料和金属有机框架化合物（MOFs）膜材料；基于光子晶体平台制备具有胶体晶体阵列的金属有机框架化合物薄膜以及具有三维有序大孔结构的金属有机框架化合物薄膜。具体的研究内容包括：

1. 基于静电纺丝技术和表面活性剂诱导造孔技术一步法制备具有多层次结构(大孔-介孔-活性位点)结构的硅基功能吸附膜材料。以非离子表面活性剂 F127 作为结构导向剂，结合 EISA（溶液挥发诱导自组装）技术，借助静电纺丝装置，提取模板剂后得到了自支撑的巯基化介孔二氧化硅纤维膜材料。研究表明，实验条件下，由适合浓度的高分子表面活性剂 F127、硅烷和乙醇溶剂组成的前驱体溶胶在静电高压的作用下可喷射形成直径 1 微米左右的规则纤维，经一段时间的收集和去除表面活性剂后可得到大面积巯基化介孔二氧化硅纤维膜。进一步研究表明，由于二级孔（大孔-介孔）结构的存在，材料可以实现在动态高通量 ($560 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 条件下对 Cu^{2+} 的快速吸附与富集，吸附量可达 11.48 mg/g。

2. 利用静电纺丝制备的聚合物纤维薄膜作为支撑骨架制备含有功能化介孔 SiO_2 壳层的自支撑膜吸附材料。第一步利用电纺丝技术制备高分子聚合物聚苯乙烯纤维膜；第二步以聚苯乙烯电纺丝纤维膜作为骨架材料，将由高分子表面活性剂 F127、预水解硅源和乙醇溶剂组成的前驱体溶胶渗流浇注于电纺丝纤维表面，通过溶剂挥发诱导自组装方法在去除表面活性剂后形成高度有序并巯基化的介

孔壳层。研究表明,通过调整表面活性剂 F127 的浓度,可以得到不同孔隙度和孔容的大孔结构。进一步研究表明,该材料可用于重金属离子 Cu^{2+} 的吸附和分离。由于二级孔(大孔-介孔)结构的存在,材料可以实现在动态高通量条件下($1.30 \times 10^4 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$)对 Cu^{2+} 的快速吸附、富集和再生,吸附量可达 16.28 mg/g 。与前述一步法相比,该方法操作可控程度更高,材料结构可调性更大,在吸附分离、催化和传感等领域具有潜在的应用前景。

3. 基于静电纺丝技术制备具有二级孔(大孔-微孔)结构的金属有机框架化合物(MOFs)膜材料。采用静电纺丝技术,制备了掺杂 ZIF-8 纳米颗粒的电纺丝膜并作为结构骨架,以纤维表面负载的 ZIF-8 纳米颗粒作为晶种层,在溶剂热条件下进行二次 MOF 晶体生长,得到了表面连续生长而内部致密填充的 ZIF-8 晶体膜。进一步的单组份气体渗透测试和 CO_2/N_2 混合气体渗透分离实验表明该材料可同时实现气体的高渗透率和对 CO_2 的有效选择性吸附和富集。

4. 基于胶体晶体阵列的金属有机框架化合物薄膜的制备。采用直径为 300 nm 左右且表面-COOH 功能化的 P(St-MAA)微球组装的胶体晶体作为基体材料,运用金属离子-有机配体层层自组装的方法制备出具有蛋白石结构的 HKUST-1 薄膜。该材料对不同化学溶剂如甲醇、乙醇等醇类以及正己烷、正辛烷等烷烃具有差异性的响应。由于材料结构具有特征光学信号,可用以研究 MOF 结构中的主客体化学作用,具有可设计性强和可反复使用等优点。通过改变胶体晶体的表面功能基团,结合无限可调的 MOF 材料,可设计出一系列更多用途的功能材料,在催化和传感等领域应用前景非常广阔。

5. 利用胶体晶体模板法制备具有二级孔(大孔-微孔)结构的三维有序反蛋白石结构金属有机框架化合物薄膜。采用直径为 300 nm 左右且表面-COOH 功能化的 P(St-MAA)微球组装的胶体晶体作为模板,将含有金属离子和有机配体的稳定前驱体溶液填充进胶体晶体模板的孔隙中,经过原位晶化并除去模板后得到具有特征光学信号(Bragg 衍射峰在 629 nm 左右)的三维有序大孔结构的 HKUST-1 光子晶体膜。该材料对不同化学溶剂具有差异性的响应,且响应速度快(30 s),再生后可反复使用。进一步研究表明,所构建的 HKUST-1 光子晶体膜可用以研究 MOF 结构中的主客体化学作用。与前述基于胶体晶体阵列的金属有机框架化合物复合薄膜相比,该材料具有响应速度更快和适用环境更广等特点。

本论文致力于发展简单、高效制备多层次结构功能材料的方法。论文结果表明制备的这些具有多层次结构的功能材料有效结合了各层次结构的特性,在吸附分离、催化和传感等领域中具有巨大的潜在应用价值。

关键词: 多层次结构, 电纺丝, 介孔材料, 光子晶体, 金属有机框架化合物

ABSTRACT

Porous materials can be classified into three types: microporous, mesoporous, and macroporous. Microporous materials are characterized by pore sizes of ≤ 2 nm. Pores are in the range of 2-50 nm for mesoporous structures, and those of macroporous materials are generally regarded as being >50 nm in diameter. Unique porous materials with single pore size have been extensively studied for hundreds of years and have been widely applied to scientific researches and industrial productions. With the development of society and further investigations on the porous materials, people have observed that the practical application of materials with single pore size is greatly limited due to their appointed pore character. Therefore, it is highly desirable to develop hierarchical porous materials, combining integrated advantages of multi-porosity. Recently, hierarchically structured porous materials have drawn great attentions because of their unique physical and chemical properties from the distinctive morphology and porous structure. Although nature has many examples of hierarchically organized multifunctional composites with porous structure, it is a big challenge to develop artificial materials with hierarchical structure and multiple functions that can avoid the defects of single size and build different scaled structures. This is of great importance in solving the problem of mass transfer, improvement of material utilization efficiency and the development of new functional materials. In this case, we focus on the design and fabrication of novel hierarchically structured functional materials. In this thesis, various kinds of hierarchically functional materials were successfully fabricated and their structure, physicochemical properties and the functional performances were also carefully characterized. The thesis contains: i) based on the electrospinning technique platform to fabricate self-standing functionalized mesoporous membranes as sorbents for heavy metal removal and metal organic frameworks (MOFs) membrane for gas separation; ii) based on the colloidal crystal assembly technique platform to prepare photonic MOF films on colloid crystal substrate and metal organic frameworks with 3D-ordered macroporous structure for host-guest investigation.

Detailed contents in this thesis are listed as follows:

1. One-step fabrication of self-standing thiol-functionalized fibrous membrane with bimodal pore structure (Meso/Macropore) via electrospinning. Using the

nonionic surfactant F127 as the structure-directing agent, combining the evaporation-induced self-assembly and electrospinning technique, self-standing thiol-functionalized silica fibrous membrane with mesoporous structure was fabricated. The results revealed that, under the experimental conditions, precursor sol containing optimized concentrations of surfactant F127, silane and organic solvent can be electrospun to form uniform diameter of 1 μm . Following a period of collection and solvent extraction of the surfactant, large area of self-standing thiol-functionalized silica fibrous membrane with mesoporous structure was obtained. Further studies show that, such hierarchically structured membrane with the coexistence of meso- and macropores exhibited effective and fast adsorption of Cu^{2+} under high flux.

2. Electrospun fibrous mats as skeleton for fabricating self-standing hierarchical sorbents with functional mesoporous silica layer. Firstly, polystyrene fibrous mats were prepared via electrospinning. Secondly, using the prepared electrospun fibrous mats as skeleton, precursor sol containing surfactant F127, prehydrolyzed silicate and organic solvent was impregnated into the electrospun polymer mats. After the evaporation-induced self-assembly process and following removal of surfactant F127, highly ordered mesostructured SiO_2 layer with thiol groups was formed on the surface of electrospun fibers. The results revealed that, i) variable porosity and macropore volume can be achieved through the adjustment of the surfactant concentrations, ii) variable mesostructured SiO_2 layer such as hexagonal ($p6mm$) and cubic ($Im\bar{3}m$) structures. Further studies show that, the prepared material can be used as sorbents for the removal of Cu^{2+} . Meanwhile, due to the hierarchical structure of binding sites, meso- and macropores, the prepared self-standing membranes exhibited fast and high affinity of Cu^{2+} and can be recovered with facile regeneration process. Compared with the former one-step fabrication method, this strategy presents higher controllability and can fabricate multifunctional materials with better tunability that could find great potentials on the preparation of various hybrid membranes in the fields of separation, catalysis, and sensors.

3. Fabrication of electrospun metal-organic framework (MOF) fibers and Electrospun nanofibrous mats as skeleton to produce self-supporting metal-organic framework membrane with bimodal pore structure (Micro/Macropore). Based on the electrospinning technique, metal-organic framework (HKUST-1 and ZIF-8) crystals impregnated polymer fibers were fabricated. Furthermore, by using the electrospun

ZIF-8 nanocrystals seeded nanofibrous mats as the skeleton self-supporting ZIF-8 membranes were successfully prepared via solvent-thermal synthesis. Further dynamic gas permeation studies show that, the prepared ZIF-8 membrane exhibited preferred affinity of CO₂ over N₂ and high permeability for both CO₂ and N₂ gas.

4. Fabrication of photonic MOF films through stepwise deposition on colloid crystal substrate. By taking the surface modified polystyrene colloid crystal array as the substrate, hybrid HKUST-1 film was fabricated through stepwise deposition method. The results revealed that, the prepared material present specific optical signals and could be employed for the investigation of the host-guest chemistry of MOFs. Based on the adjustable surface properties of the colloid crystals array and virtually unlimited tunability of MOFs, it is worth expecting for the design of more functional MOF-based materials in a wide range of catalysis, and sensors application.

5. Fabrication of metal-organic frameworks (HKUST-1) with 3D-ordered inverse opal structure. By taking the surface modified polystyrene colloid crystal array as the template, stable HKUST-1 precursor solution containing the MOF primary building blocks were infiltrated into colloid crystal template. Following the in situ crystallization and the removal of polymer template, 3D-ordered macroporous HKUST-1 film with specific optical signals was successfully fabricated. The results revealed that, the obtained material can be served as a useful platform for conveniently investigations of the host-guest chemistry of MOFs. Compared with the former hybrid photonic MOF film, this 3D-ordered macroporous film exhibits faster response time that can be applied in the fields of catalysis, separation and sensors.

In this thesis, we devote to develop facile and efficient approaches for the fabrication of functional materials with hierarchical structures. By different methods, the hierarchical structures materials have been developed and these new functional materials combine advantages of each component from different levels. We are confident that such high-performance hierarchical structured materials would possess great potentials in the fields of adsorption-separation, catalysis and sensors.

Key W ords: hierarchical structure, electrospinning, mesoporous material, photonics crystals, metal-organic frameworks

目录

第 1 章 引言.....	1
1.1 研究背景与意义.....	1
1.2 单一孔材料概述.....	2
1.2.1 微孔分子筛材料.....	2
1.2.2 介孔分子筛材料.....	6
1.2.3 大孔材料.....	9
1.3 多层次孔材料概述.....	11
1.3.1 多层次孔材料的合成概述.....	12
1.3.2 多层次孔材料的应用.....	17
1.4 本论文的研究目标和总体思路.....	19
1.5 本论文采用的表征方法及测试手段.....	19
第 2 章 基于电纺丝技术的多层次结构 SiO ₂ 纤维膜的制备及性能研究	21
2.1 本章引论.....	21
2.2 实验部分.....	22
2.2.1 实验试剂.....	22
2.2.2 纺丝溶液的制备.....	22
2.2.3 纤维膜的制备.....	22
2.2.4 纤维膜对 Cu ²⁺ 的动态吸附实验.....	23
2.3 结果与讨论.....	24
2.3.1 纤维膜的制备和表征.....	24
2.3.2 纤维膜的动态吸附性能.....	28
2.4 本章小结.....	30
第 3 章 电纺丝纤维为支撑骨架的疏基化介孔 SiO ₂ 膜的制备及性能研究	31
3.1 本章引论.....	31
3.2 实验部分.....	33
3.2.1 实验试剂.....	33
3.2.2 聚苯乙烯电纺丝纤维膜的制备.....	33
3.2.3 介孔前驱体溶胶的制备.....	33
3.2.4 介孔 SiO ₂ 膜的制备	33
3.2.5 介孔 SiO ₂ 膜对 Cu ²⁺ 的静态吸附实验.....	34
3.2.6 介孔 SiO ₂ 膜对 Cu ²⁺ 的动态吸附实验.....	34
3.2.7 再生性能实验.....	35
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 聚苯乙烯电纺丝纤维膜的制备和表征.....	35
3.3.2 介孔前驱体溶胶的制备和表征.....	37

3.3.3 介孔 SiO ₂ 膜的制备和表征	39
3.3.4 介孔 SiO ₂ 膜对 Cu ²⁺ 静态吸附性能的研究	44
3.3.5 介孔 SiO ₂ 膜对 Cu ²⁺ 动态吸附性能的研究	48
3.3.6 再生性能研究	48
3.4 本章小结	49
第 4 章 电纺丝纤维为支撑骨架的金属有机框架化合物膜的制备及性能研究	51
4.1 本章引论	51
4.2 实验部分	55
4.2.1 实验试剂	55
4.2.2 ZIF-8 微/纳米晶体的制备	55
4.2.3 ZIF-8 纳米晶体掺杂的电纺丝纤维膜的制备	55
4.2.4 ZIF-8 膜的制备	56
4.2.5 ZIF-8 膜气体渗透性能的表征	56
4.3 结果与讨论	58
4.3.1 ZIF-8 微/纳米晶体的表征	58
4.3.2 ZIF-8 膜的制备和表征	60
4.3.3 ZIF-8 膜的气体渗透性能	62
4.4 本章小结	64
第 5 章 具有光子晶体结构的金属有机框架化合物薄膜的制备及性能研究	65
5.1 本章引论	65
5.2 实验部分	68
5.2.1 实验试剂	68
5.2.2 光子晶体薄膜的制备	68
5.2.3 具有蛋白石结构 MOF 薄膜的制备	69
5.2.4 具有反蛋白石结构 MOF 薄膜的制备	69
5.2.5 响应性能表征	70
5.3 结果与讨论	70
5.3.1 光子晶体薄膜的表征	70
5.3.2 具有蛋白石结构 MOF 薄膜的制备和表征	71
5.3.3 具有蛋白石结构 MOF 薄膜的响应性能测试	73
5.3.4 具有反蛋白石结构 MOF 薄膜的制备和表征	75
5.3.5 具有反蛋白石结构 MOF 薄膜的响应性能测试	80
5.4 本章小结	82
第 6 章 结论与展望	83
6.1 结论	83
6.2 进一步工作的方向	85
致谢	86
参考文献	87

个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果.....	98
----------------------------	----

第1章 引言

1.1 研究背景与意义

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，材料科学的发展是人类社会进步的重要标志之一。纵观人类社会的发展历史，材料科学技术的每一次重大突破都会引起生产技术领域的一次革命，大大加速了社会的发展进程，推动了人类物质文明的不断发展。

在各种各样不断发展并应用的功能材料中，多孔材料是最常用的一种。由于其在催化、吸附、分离、传感等领域的广泛应用，一直受到研究者的极大关注。根据国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）的定义，多孔材料（porous materials）按孔径尺寸可分为三类（图 1.1）：微孔材料（microporous materials, 孔径小于 2 nm）、介孔材料（mesoporous materials, 孔径介于 2-50 nm 之间）和大孔材料（macroporous materials, 孔径大于 50 nm）^[1]。对单一孔材料的研究已有几百年的历史，并广泛应用于科学研究和工业生产各领域中。然而人们发现单一孔材料由于单一的孔属性在实际应用中受到极大的限制，因此迫切需要发展综合各种孔结构优点的多层次孔材料。

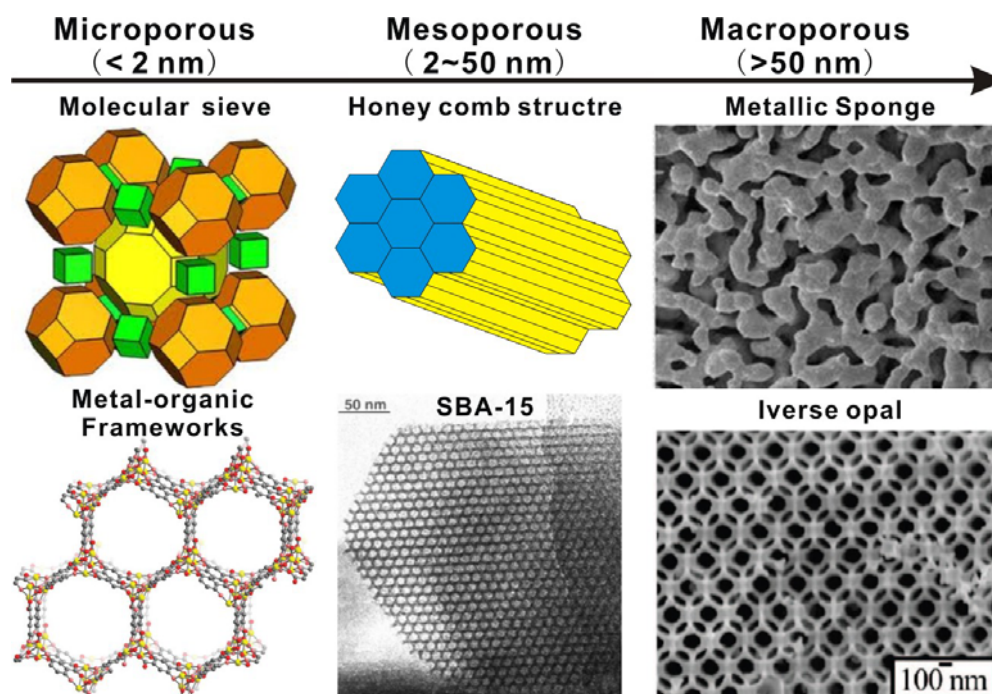


图 1.1 多孔材料的分类

1.2 单一孔材料概述

单一孔材料包括微孔材料、介孔材料和大孔材料。其中单一微孔材料包括传统的活性炭、沸石分子筛、硅铝分子筛和近年来迅速发展起来的金属有机框架化合物 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 和多孔配位聚合物 (Porous Coordination Polymers, PCPs)。他们的共同特点是具有小于 2 nm 的规则微孔空穴结构、较大的比表面积, 广泛应用于吸附和催化等领域。特别是具有高结晶度和丰富结构功能拓展空间的 MOFs 和 PCPs 材料, 在储氢、气体分离、催化、传感以及光、电、磁等功能材料的应用方面显示了诱人的前景, 引起了研究者的广泛关注和深入研究。单一介孔材料主要指具有孔径大小 2-50 nm 范围内的有序孔道结构的多孔材料。一般可分为硅基 (silica-based) 和非硅基组成 (non-silicated composition) 介孔材料两类。介孔材料不仅具有较大的比表面积, 而且其孔径范围在纳米尺度上, 与很多分子如生物大分子尺度相近, 因此在催化、吸附、分离、生物技术等领域有重要的应用价值。单一大孔材料特别是有序大孔材料除了具有良好的通透性外, 还表现出特殊的光学性能, 可作为光子带隙材料制备多种光学器件。

1.2.1 微孔分子筛材料

早期对于多孔材料的研究主要围绕微孔分子筛 (molecular sieve) 展开。自从 20 世纪 40 年代, 以 Barrer R. M. 为代表的化学家们模仿天然沸石的生成环境合成出人工沸石以来^[2], 各种全硅、硅铝、磷酸盐微孔分子筛和过渡金属杂化磷酸铝分子筛材料相继被合成并广泛运用于诸如石油化工及精细化工等催化反应领域^[3-5]。这种微孔分子筛是传统意义上的晶体材料, 骨架结构严格按照晶体学中的对称性进行排列, 因此在原子尺度上具有确定的孔道和孔穴形状、大小走向以及连通性等。虽然微孔分子筛具有高的比表面积、反应活性、良好的水热稳定性和一定的抗化学腐蚀能力等特点, 但是在实际运用中仍存在很多问题, 特别是由于孔道尺寸的限制 (一般小于 1.5 nm), 大大制约了微孔沸石分子筛在大分子反应中的应用 (图 1.2)。

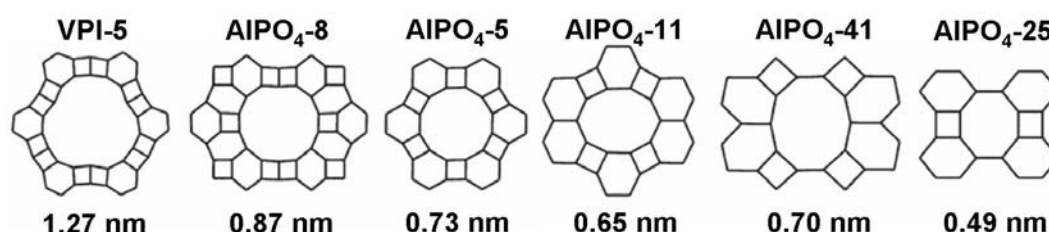


图 1.2 常见的几种磷铝系列微孔分子筛及其孔径尺寸^[5-6]

金属有机框架化合物 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 和多孔配位聚合物 (Porous Coordination Polymers, PCPs) 源自对配位化学的研究, 伴随着超分子化学和晶体工程的兴起在最近几十年迅猛发展起来, 成为一个新兴的研究热点领域。如图 1.3 所示, MOFs 通常是指金属离子和有机配体通过自组装行为形成具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[7-8]。由于结合了周期性网络的孔穴结构和有机材料骨架的性质, 因此 MOFs 也综合了配位化合物和高分子聚合物两者的特点。不同于传统的微孔分子筛, 金属有机框架化合物材料具有以下特性:

- (1) 分子尺寸的超薄孔壁赋予 MOFs 极大的比表面积和孔容;
- (2) 丰富的有机配体种类赋予 MOFs 近乎无限的功能可调性;
- (3) 具有移除客体分子而主体框架完好保持的持久孔道或孔穴;
- (4) 具有高的结晶度, 明确的结构-功能关系。

金属有机框架化合物的功能不仅取决于材料分子本身的理化性质, 很大程度上还受到材料的微观结构的影响, 即结构决定功能。由于金属有机框架化合物无论从孔道形状、大小, 还是从对客体分子的吸附性能上来说, 均有别于传统的沸石分子筛。这类结构新颖, 功能丰富的晶态多孔材料在吸附分离、催化、光电磁、传感等领域显示了诱人的应用前景, 得到研究者的广泛关注和深入研究^[9-14]。

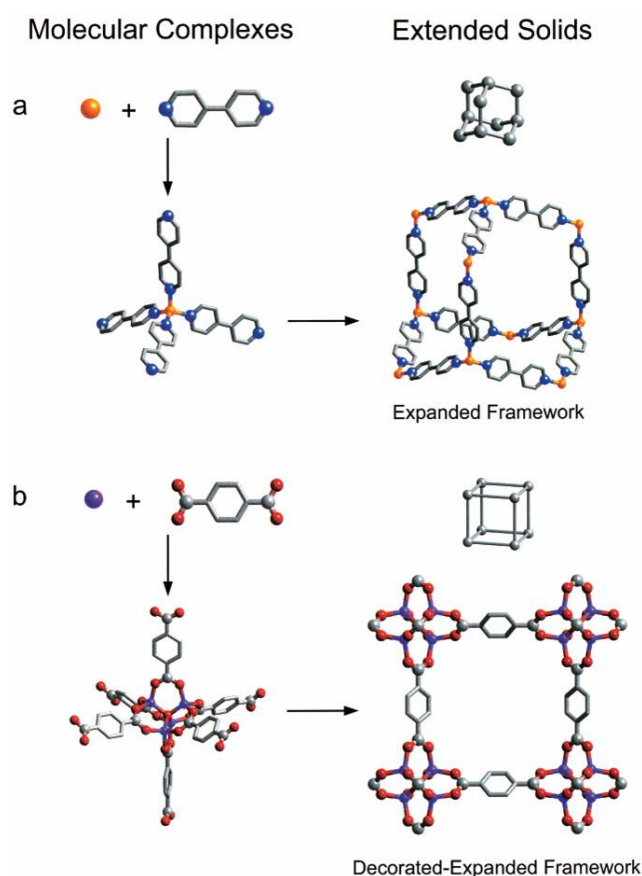


图 1.3 MOFs 的组装原理, (a) 刚性 MOFs, 橙色为金属原子, 灰色为 C 原子, 蓝色为 N 原子; (b) 柔性 MOFs, 紫色为金属原子, 灰色为 C 原子, 红色为 O 原子^[8]。

早期对于 MOF 的研究主要集中于设计、合成新的晶体结构并寻求具有更大比面积的 MOF 材料 (图 1.4)。1999 年, 香港科技大学的 Williams 研究组在 *Science* 杂志上报道了由铜离子和均苯三甲酸 (benzene-1,3,5-tricarboxylate) 配位形成的三维金属有机骨架材料, $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 。该材料具有约 $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ 的正方形孔道 (图 1.5c), BET 比表面积约为 $692.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 骨架空旷程度为 40.7%, 成为目前研究最广泛的 MOF 材料之一, 并被命名为 HKUST-1^[15]。美国加州大学 O. M. Yaghi 研究小组长期以来致力于在金属有机框架化合物材料领域的深入研究。从 1998 年以对苯二甲酸 (1,4-Benzenedicarboxylate) 为配体合成出了 Langmuir 比表面积约为 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 MOF-2, $\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ 以来^[16], 相继又合成出了具有更大比面积的 MOF-5, $\text{ZnO}_4(\text{BDC})_3 \cdot (\text{DMF})_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 达到 $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[17]。2004 年其又在 *Nature* 杂志上报道了比表面积高达 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径约为 1~2 nm 的 MOF-177 金属有机骨架材料^[18]。MOF-177 可以吸附多种有机大分子, 如溴苯、溴萘、溴蒽和染料分子等。此外, O. M. Yaghi 研究小组还通过对金属有机骨架材料中有机配体进行修饰和拓展, 成功构筑了孔径可达 2 nm 以上的 IRMOF (Isorecticular Metal-organic Framework) 系列金属有机框架化合物 (图 1.6), 依据孔径尺寸可被认为是一种晶态介孔材料且具有良好的稳定性^[19-20]。

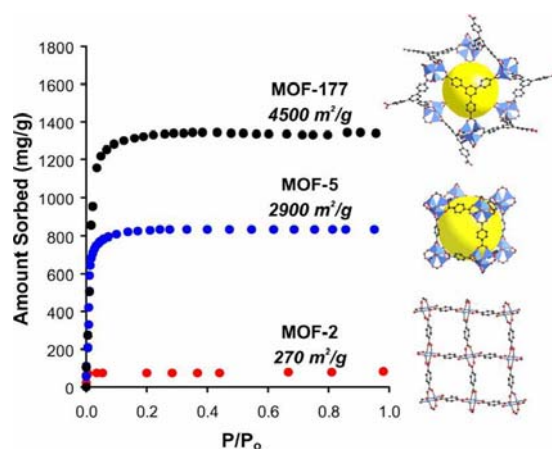


图 1.4 近年来不断出现的 MOFs 材料展现出了巨大的比表面积, 以 N_2 吸附数据表示^[9]。

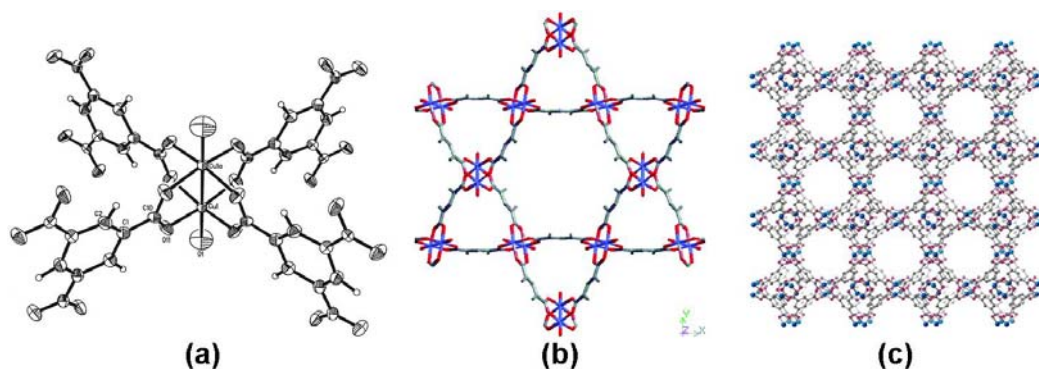


图 1.5 HKUST-1, $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的结构^[15]