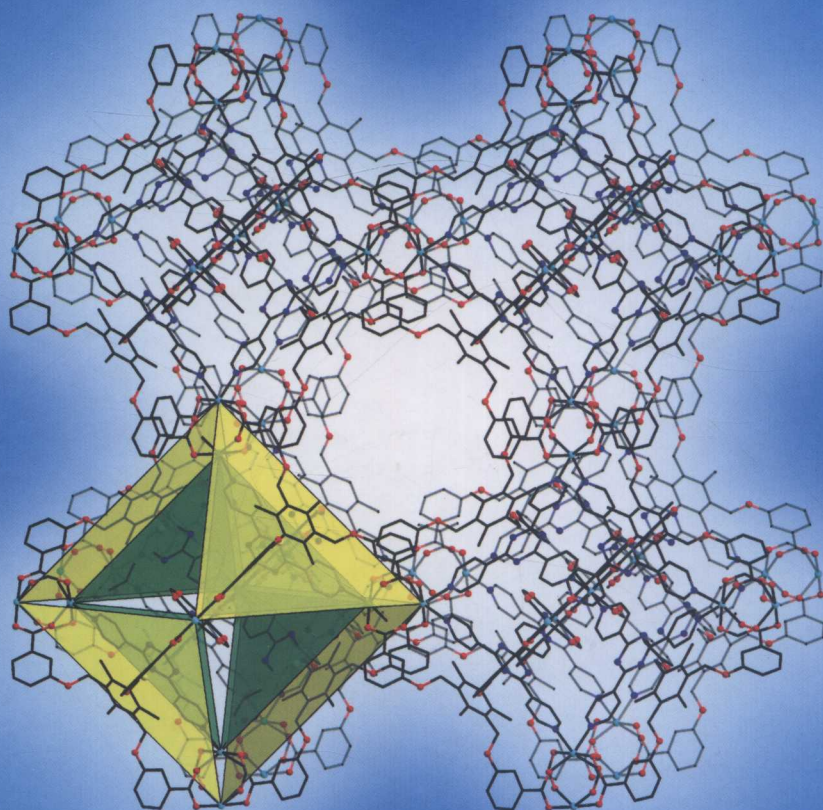




配位聚合物化学

(下册)

卜显和 © 主编



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

配位聚合物化学

(下册)

卜显和 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

近年来,我国在配位聚合物化学领域取得了非常重要的研究进展,在国际上也具有很大影响。本书由我国当前活跃在配位聚合物领域科研一线的学者和专家撰写,旨在反映近年来我国配位聚合物化学的研究进展。本书主要结合撰写专家们所取得的代表性研究成果,系统介绍配位聚合物的合成、结构、性能及应用的研究热点和最新动态。在撰写过程中,对所涉及的部分国外同行的工作也进行了概述。全书以配位聚合物概述(第0章)起始,主体内容包括合成篇、结构篇、性能与应用篇,共3篇45章,基本覆盖了目前配位聚合物化学的研究范畴,实用性强,反映了当前该领域的研究前沿与现状。本书不仅阐明了配位聚合物化学的科学内涵和学科发展方向,也反映了我国学者的学术水平和我国在配位聚合物化学研究中近年来取得的显著进步。

本书可供高等院校和科研部门从事配位化学、晶体工程、超分子科学、材料科学及相关专业的教师、研究生与科研工作者阅读参考,也可作为大学生拓宽知识面的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

配位聚合物化学 / 卜显和主编. —北京:科学出版社, 2019.7

ISBN 978-7-03-060762-1

I. ①配… II. ①卜… III. ①配位聚合-聚合物 IV. ①O631.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第043691号

责任编辑:朱丽 李明楠 高微 / 责任校对:杜子昂

责任印制:吴兆东 / 封面设计:蓝正设计

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>

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年7月第一版 开本:880×1230 1/16

2020年3月第二次印刷 印张:34 1/2

字数:997 000

定价:398.00元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

配位聚合物由于结构的多样性和丰富多彩的性能，已成为配位化学、晶体工程、材料科学等领域研究的前沿与热点，在催化、吸附分离、荧光、非线性光学、磁学、传感检测、能源等领域有广阔的应用前景。当前，我国很多学者及其研究团队在配位聚合物研究领域做出了非常重要的工作，也有一些相关的配位化学以及金属有机框架方面的著作出版，但国内迄今尚未有全面、系统介绍配位聚合物合成、结构与性能等各方面进展的著作。

由卜显和教授主编，我国当前活跃在配位聚合物领域科研一线的学者和专家撰写的《配位聚合物化学》，以配位聚合物的设计—合成—性能—潜在应用为主线，系统介绍了配位聚合物从功能导向的设计合成，到配位聚合物材料的性能测试，再到应用的研究进展，较全面地反映了国内外配位聚合物化学的最新研究进展。

我相信该书能够为从事相关研究的教师和研究生提供有益的启发和重要的参考价值，从而有助于推动配位聚合物化学研究的发展。

2019年3月15日

前 言

配位聚合物 (coordination polymer) 是一类由金属离子和有机配体之间通过配位键自组装形成的具有一维链状、二维层状或三维网络结构的配合物的统称。由于其多样的结构和独特的性能, 配位聚合物的设计与合成、结构、功能特性的研究与应用探索已成为配位化学、晶体工程、材料科学等领域的研究前沿与热点, 其研究跨越了无机化学、有机化学、配位化学、材料化学、合成化学等多个学科门类, 并在催化、吸附分离、发光、非线性光学、磁学、检测、能源等方面表现出广阔的应用前景。国内以中山大学陈小明院士为代表的多个课题组在这方面做出了非常出色的研究工作, 也出版了系列关于配合物、配位化学及金属有机框架方面的著作, 包括 1991 年张祥麟编著的《配合物化学》, 2000 年由游效曾、孟庆金、韩万书主编的《配位化学进展》, 2013 年由刘伟生主编的《配位化学》及 2017 年陈小明、张杰鹏等编著的《金属-有机框架材料》等, 主要针对的是配位化学、配合物化学或具有特殊孔道结构的三维配位聚合物的研究进展, 但国内迄今还没有一部专门系统介绍配位聚合物化学各方面进展的著作。

为了促进配位化学、配位聚合物化学及金属有机框架材料的深入发展, 并全面反映国内外科学工作者在配位聚合物领域的研究进展和所做的贡献, 我们感到有必要出版一部比较全面、系统地反映配位聚合物研究进展的书籍, 对配位聚合物的设计合成、结构特点、性能与应用的研究现状进行系统、全面地总结, 为从事配位聚合物化学研究的人员提供参考。多年来我们也一直从事这方面的研究工作, 包括配位聚合物的设计合成、结构与性能等。在国内多个从事配位聚合物研究的课题组的大力支持下, 在系统文献调研工作的基础上, 我们尝试编写了本书。

本书分为上、下册, 共三篇: 合成篇、结构篇、性能与应用篇。合成篇共 14 章, 主要涉及配位聚合物的通用合成方法与策略、特殊结构配位聚合物的设计合成, 特定组成、尺寸与功能配位聚合物的设计合成; 结构篇共 11 章, 主要包括配位聚合物的晶体工程与拓扑结构、配位聚合物的特殊结构及特定组成配位聚合物的结构; 性能与应用篇内容比较多, 共 20 章, 内容涵盖了配位聚合物的光学性能及应用, 配位聚合物的电、磁学性能及应用, 配位聚合物的催化性能及应用, 多孔配位聚合物的吸附性能及应用, 以及配位聚合物在爆炸物安全与检测、电池材料、农药检测和去除中的应用等方面。本书所有内容均通过研究实例和图片直观地加以描述, 力求做到既有规律总结, 又有具体实例, 对全面系统了解和掌握配位聚合物的合成方法、结构特征以及各种性能与应用具有重要的指导意义。

本书由南开大学卜显和教授任主编, 渤海大学王秀丽教授任副主编, 由从事相关研究的三十几

个课题组共同参与编写完成(每章的具体编写人员见章末)。本书在编写过程中得到各位撰写专家和学者的鼎力支持,从选材、撰写、修改到书稿的清样审核,付出了艰辛的劳动。在此,对各位撰写专家和学者表示崇高的敬意和衷心的感谢! 特别感谢吴新涛院士、洪茂椿院士、高松院士、陈小明院士及陈邦林教授等的大力支持! 感谢科学出版社的朱丽编辑和李明楠编辑在出版过程中所付出的一切努力! 感谢南开大学代婧伟老师在本书审稿、统稿过程中所付出的努力与贡献。此外,还要感谢参与本书撰写和统稿工作的主编的团队成员和学生们的。尽管我们十分努力,但由于编者和作者水平有限,疏漏和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书的出版得到国家科学技术学术著作出版基金资助,也得到了南开大学化学学院和课题组全体研究生们的大力支持和帮助,在此一并表示感谢。

卜显和

2019年3月15日

性能与应用篇

第 26 章 配位聚合物的性能概述	003
26.1 配位聚合物的光学性能	003
26.1.1 光致发光	003
26.1.2 电致发光	004
26.1.3 非线性光学	004
26.1.4 光电转换	004
26.2 配位聚合物的电性能	004
26.2.1 质子/离子传导与燃料电池	005
26.2.2 电子传导	005
26.2.3 二次电池电极材料	005
26.2.4 超级电容器	006
26.3 配位聚合物的磁性能	006
26.4 配位聚合物的吸附分离性能	006
26.4.1 二氧化碳捕获	007
26.4.2 能源气体存储	007
26.4.3 吸附脱硫、污染物吸附、石油泄漏清污等	007
26.4.4 轻质烃类分离	008
26.4.5 手性分离	008
26.5 配位聚合物的催化性能	009
26.5.1 作为催化中心	009
26.5.2 作为载体	009
26.6 配位聚合物的传感性能	010
26.7 配位聚合物的稳定性	010
26.8 配位聚合物的其他性能	011
参考文献	011
第 27 章 金属有机框架材料的光子学性能及其应用	016
27.1 引言	016
27.2 光子功能金属有机框架材料的设计思路	016
27.2.1 框架材料结构设计思路	016
27.2.2 光子学性能的产生机制	018
27.3 荧光传感应用	020
27.4 照明与显示器件应用	029
27.5 生物医学应用	032
27.6 非线性光学倍频与多光子发光	034
27.7 存在问题与展望	039
参考文献	039
第 28 章 稀土配位聚合物荧光探针	046
28.1 引言	046
28.2 Ln-MOFs 作为荧光探针	047

28.2.1 阳离子探针	047
28.2.2 阴离子探针	051
28.2.3 小分子探针	055
28.3 总结与展望	061
参考文献	061
第 29 章 镧系金属配位聚合物的发光性能	063
29.1 发光镧系金属配位聚合物及其构筑策略	063
29.2 镧系金属配位聚合物发光机理	064
29.3 镧系金属发光配位聚合物的应用	066
29.3.1 镧系金属发光配位聚合物传感器概述	066
29.3.2 镧系金属发光配位聚合物传感器的研究进展	067
29.3.3 可调控光致发光镧系金属配位聚合物	074
29.4 总结与展望	082
参考文献	082
第 30 章 非线性光学效应配位聚合物	085
30.1 引言	085
30.1.1 非线性光学	085
30.1.2 非线性光学材料的发展	085
30.2 二阶非线性光学配位聚合物材料	086
30.2.1 3D 金刚烷型网络结构的二阶 NLO 配位聚合物	087
30.2.2 2D 网络结构的二阶 NLO 配位聚合物	089
30.2.3 1D 螺旋结构的二阶 NLO 配位聚合物	091
30.3 三阶非线性光学配位聚合物材料	093
30.3.1 三阶非线性配位聚合物	093
30.3.2 双光子配位聚合物	096
30.3.3 光限幅配位聚合物	099
30.4 总结与展望	101
参考文献	102
第 31 章 配位聚合物的导电性	105
31.1 引言	105
31.2 导电配位聚合物材料设计	105
31.3 导电配位聚合物的研究现状	107
31.3.1 一维金属-有机配位聚合物	107
31.3.2 二维金属-有机配位聚合物	109
31.3.3 三维金属有机框架材料	113
31.4 改善 CPs 导电性能的策略	118
31.4.1 引入客体分子的 MOF	118
31.4.2 掺杂导电材料的 MOF	120
31.4.3 在器件基片负载 MOF 薄膜	120
参考文献	121
第 32 章 配位聚合物的质子传导	126
32.1 研究背景	126
32.2 配位聚合物质子传导的表征方法	127
32.2.1 实验表征	127
32.2.2 理论模拟方法	130
32.3 配位聚合物质子传导的调控	134
32.3.1 主体框架和客体分子/离子	134
32.3.2 布朗斯特酸性和官能团修饰	142
32.3.3 相变、缺陷和无定形化	143

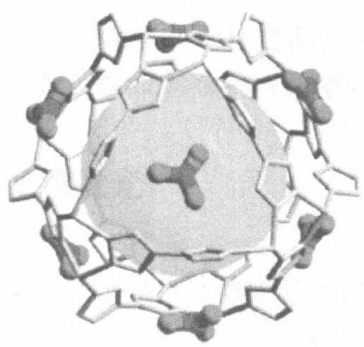
32.4 总结与展望	147
参考文献	147
第 33 章 磁性配位聚合物	153
33.1 一维单链磁体	153
33.1.1 概述	153
33.1.2 单链磁体的基本理论	154
33.1.3 单链磁体的构筑策略	156
33.1.4 总结与展望	166
33.2 二维自旋阻挫磁体	166
33.2.1 概述	166
33.2.2 基本理论	168
33.2.3 Kagomé 阻挫格子	169
33.2.4 其他二维阻挫格子	175
33.2.5 总结与展望	176
33.3 三维多孔磁体	176
33.3.1 概述	176
33.3.2 I^3O^n 体系	177
33.3.3 I^2O^n 体系	179
33.3.4 I^1O^n 体系	181
33.3.5 I^0O^n 体系	183
33.3.6 总结与展望	185
33.4 一种基于磁性-结构维度关系的磁体归类方法	185
33.4.1 概述	185
33.4.2 U^0 磁单元结构的磁性配位聚合物	186
33.4.3 U^1 磁单元结构的磁性配位聚合物	187
33.4.4 U^2 磁单元结构的磁性配位聚合物	187
33.4.5 U^3 磁单元结构的磁性配位聚合物	187
33.4.6 总结与展望	187
参考文献	188
第 34 章 氰根桥连的磁功能配位聚合物	192
34.1 分子基铁磁体	192
34.2 单链磁体	195
34.3 自旋转换配合物	199
34.4 变磁体	202
34.5 总结与展望	204
参考文献	204
第 35 章 功能金属甲酸配位聚合物	208
35.1 引言	208
35.2 金属甲酸框架的发展概况	209
35.3 二元金属甲酸框架	211
35.4 金刚石型多孔金属甲酸框架	212
35.4.1 结构及客体分子吸附	212
35.4.2 磁性及多功能性	213
35.5 含碱金属离子的金属甲酸框架	215
35.6 含胺类离子的金属甲酸框架	216
35.6.1 结构	217
35.6.2 磁性及介电性质	220
35.7 总结与展望	228
参考文献	229

第 36 章 多孔手性配位聚合物的不对称催化与手性分离	233
36.1 引言	233
36.2 手性金属有机框架材料的设计与合成	234
36.3 不对称催化性能	237
36.3.1 金属节点催化	238
36.3.2 优势手性配体催化	242
36.3.3 有机小分子催化剂催化	255
36.4 手性分离性能	260
36.4.1 吸附分离	260
36.4.2 共结晶分离	262
36.4.3 色谱分离	263
36.4.4 膜分离	264
36.5 总结与展望	266
参考文献	267
第 37 章 掺杂配位聚合物催化有机物的光降解	270
37.1 金属离子-配位聚合物的复合材料	271
37.1.1 混价金属配位聚合物	272
37.1.2 混合金属配位聚合物	273
37.1.3 负载金属离子的配位聚合物	279
37.2 金属纳米颗粒-配位聚合物的复合材料	282
37.3 碳基材料-配位聚合物的复合材料	286
37.4 半导体-配位聚合物的复合材料	290
37.5 高分子聚合物-配位聚合物的复合材料	294
37.6 磁性材料-配位聚合物的复合材料	296
37.7 其他纳米材料-配位聚合物的复合材料	297
参考文献	298
第 38 章 光催化活性金属有机框架材料的设计、合成及性能研究	304
38.1 光催化活性 MOF 材料的合成策略	305
38.1.1 利用光活性有机配体组装合成光活性 MOF 材料	305
38.1.2 后修饰策略构筑光活性 MOF 材料	305
38.1.3 MOF-纳米粒子复合型光催化材料	308
38.2 MOF 材料在光催化水分解产氢领域的应用研究	308
38.2.1 光催化活性 MOF 产氢材料的研究	309
38.2.2 分子簇@MOF 光催化产氢复合分子材料的研究	311
38.2.3 纳米粒子@MOF 光催化产氢复合材料设计与合成	311
38.3 MOF 材料在光催化水分解产氧领域的应用研究	314
38.4 MOF 材料在光催化 CO ₂ 还原领域的应用研究	316
38.5 MOF 材料在光催化有机合成领域的应用研究	318
参考文献	320
第 39 章 多孔配位聚合物的吸附分离性能	326
39.1 引言	326
39.2 分子的吸附存储	326
39.2.1 氢气存储	326
39.2.2 甲烷存储	329
39.2.3 乙炔存储	331
39.2.4 其他气体的存储	333
39.2.5 水吸附	335
39.3 混合物的分离提纯	338
39.3.1 永久气体分离	338

39.3.2	低碳烃分离	341
39.3.3	异构体分离	344
39.3.4	选择性离子交换	348
39.4	环境污染物的吸附去除	351
39.4.1	二氧化碳捕获	351
39.4.2	有毒气体或蒸气的捕获或催化降解	356
39.4.3	燃油品质升级	359
39.4.4	水中污染物的去除	362
39.5	总结与展望	366
	参考文献	366
第 40 章	面向清洁能源气体存储的配位聚合物	373
40.1	面向氢气存储的配位聚合物	373
40.1.1	影响氢气吸附的因素	374
40.1.2	总结与展望	379
40.2	面向甲烷存储的配位聚合物	379
40.2.1	影响甲烷吸附的因素	380
40.2.2	MOF 甲烷吸附机理	386
40.2.3	MOF 的非常规甲烷吸附	388
40.2.4	总结与展望	389
40.3	面向乙炔吸附的配位聚合物	390
40.3.1	HKUST-1	390
40.3.2	NbO 型 MOF	391
40.3.3	类 CPO-27M 型 MOF	392
40.3.4	FJI-H8	393
40.3.5	总结与展望	395
40.4	面向其他清洁能源气体分离的配位聚合物	395
40.4.1	MOF 对 C ₂ 烃类的吸附分离	395
40.4.2	MOF 对 C ₃ 烃类的吸附分离	397
40.4.3	MOF 对 C ₄ 及以上烃类的吸附分离	398
40.4.4	MOF 对于不同碳原子数间烃类的吸附分离	400
40.4.5	总结与展望	401
	参考文献	401
第 41 章	爆炸物化学与配位聚合物的整体设计	411
41.1	爆炸物化学与配位聚合物结构设计	411
41.1.1	爆炸物基础与主要研究体系简介	411
41.1.2	配位聚合物结构设计的基本思考	418
41.2	用于爆炸物安全处理的配位聚合物薄膜化、纤维化与器件化设计	419
41.2.1	爆炸物安全处理的器件化要求	419
41.2.2	配位聚合物的薄膜化与器件化	420
41.3	配位聚合物用于降低爆炸物敏感度	423
41.3.1	配位聚合物作前驱体材料用于降低爆炸物的敏感度	423
41.3.2	利用配位聚合物结构可调性控制爆炸物的敏感度	424
41.3.3	利用配位聚合物主客体作用进行爆炸物敏感度调整	426
41.3.4	机遇与挑战	426
41.4	配位聚合物用于爆炸物检测与安防	427
41.4.1	检测芳香硝基类爆炸物	427
41.4.2	检测多氮杂环高能爆炸物	428
41.4.3	机遇与挑战	430
	参考文献	431

第 42 章 多孔配位聚合物为前驱体的电池材料制备与应用	436
42.1 基于多孔配位聚合物前驱体的纳米材料的制备	436
42.1.1 碳材料	436
42.1.2 金属氧化物	437
42.1.3 金属氧化物-碳复合材料	439
42.2 电化学能源储存应用	440
42.2.1 超级电容器	441
42.2.2 锂离子电池	446
42.2.3 锂-硫电池	449
42.2.4 锂-氧电池	450
42.2.5 钠离子电池	451
42.2.6 太阳能电池	452
42.2.7 燃料电池	453
42.3 总结与展望	456
参考文献	457
第 43 章 配位聚合物在农药检测和去除中的应用	463
43.1 MOF 作为电化学和荧光传感界面检测农药分子	463
43.2 MOF 固相萃取农药分子	471
43.3 MOF 作为吸附材料去除农药分子	475
参考文献	480
第 44 章 金属-有机凝胶	483
44.1 凝胶简介	483
44.2 金属-有机凝胶的发展历史	483
44.3 金属-有机凝胶的分类	484
44.4 小分子配合物凝胶的特点和性能	484
44.5 配位聚合物凝胶的特点和性能	492
44.5.1 基于羧酸配体的配位聚合物凝胶	494
44.5.2 基于氨基酸配体的配位聚合物凝胶	497
44.5.3 基于吡啶的配位聚合物凝胶	498
44.5.4 基于其他杂环配体的金属-有机凝胶	505
44.5.5 基于膦配体的金属-有机凝胶	507
44.5.6 基于混合给体配体的金属-有机凝胶	507
44.6 总结与展望	512
参考文献	513
第 45 章 多孔配位聚合物的稳定性	523
45.1 引言	523
45.2 MOF 的化学稳定性、热稳定性、水热稳定性及机械稳定性	523
45.2.1 化学稳定性	524
45.2.2 热稳定性	527
45.2.3 水热稳定性	528
45.2.4 机械稳定性	528
45.3 影响多孔配位聚合物在水溶液中稳定性的因素	529
45.3.1 金属-配体键的强度	530
45.3.2 配体的碱性	530
45.3.3 金属中心的配位数和类型	531
45.3.4 连接体的化学功能化	532
45.3.5 结构框架	532
45.4 展望	533
参考文献	534

| 性能与应用篇 |



配位聚合物是由金属中心和有机配体通过配位键自组装而成的一类无机-有机杂化材料。配位聚合物的研究跨越了配位化学、有机化学、物理化学、分析化学、材料化学、晶体工程、超分子化学和拓扑学等多个学科领域。配位聚合物结合了无机材料及有机材料的特点,具有良好的可设计性及可裁剪性,可以通过对有机配体的合理设计及金属中心/金属簇的选择,获得结构可调,孔道可修饰,具有独特光、电、磁、手性等性质的框架结构。在发光、非线性光学、导电、磁性、催化、存储、吸附/分离、储能、传感、生物医学影像及药物传输等诸多领域显示了诱人的应用前景。相关研究已成为化学和材料科学的新兴研究方向与热点领域。本篇详细论述近年来配位聚合物性能方面的部分最新研究成果。

26.1 配位聚合物的光学性能

发光材料在照明、装饰、检测等方面具有重要应用,与人们生产生活息息相关。配位聚合物作为一类无机-有机杂化材料,具有发光位点丰富、发射波长范围广、结构可调及易于功能化修饰等优点,无论是组建杂化材料的结构基元(有机配体、金属中心),还是装载的客体分子都可以作为光性能的来源。此外,杂化材料中多样化的能量转移过程(配体与金属之间的电荷转移、金属与金属之间的电荷转移、配体与配体之间的电荷转移、客体分子与主体框架之间的电荷转移等)均可以提供新的发光平台。配位聚合物在光学性能方面展现出了卓越的应用前景。

26.1.1 光致发光

光致发光是指物体依赖外界光源进行照射,从而获得能量,产生激发导致发光的现象。它大致经过吸收、能量传递及光发射三个主要阶段,光的吸收及发射都发生于能级之间的跃迁,都经过激发态。而能量传递则是由于激发态的运动。紫外辐射、可见光及红外辐射均可引起光致发光。配位聚合物的发光有两种形式:荧光和磷光。这两种辐射跃迁过程主要取决于自旋多重态。荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光,其寿命很短,一般不超过 10ns。而磷光则是指不同多重激发态如三重激发态和基态之间发生辐射跃迁产生的光,这个过程是自旋禁阻的,一般持续时间能达到微秒到秒级。

配位聚合物的发光机理也有多种类型,例如,配位聚合物中有机配体受激发发光(特别是高度共轭的有机配体);基于金属中心的发光,尤其是镧系金属发光;主客体相互作用诱导的发光;配体与金属中心的电荷转移发光等^[1,2]。

配位聚合物发光机理的多样性,再加上配位聚合物结构可调、易修饰等特点,使其在发光材料、荧光探测、温度传感、生物成像等领域具有非常重要的应用价值^[3-7]。

26.1.2 电致发光

电致发光 (EL), 又称电场发光, 是通过加在两电极的电压产生电场, 被电场激发的电子碰击发光中心, 而引起电子在能级间的跃迁、变化、复合导致发光的一种物理现象。与光致发光相比, 关于配位聚合物的电致发光性能的研究相对较少。这是由于绝大多数的配位聚合物导电性较差。配位聚合物电致发光的研究主要集中在稀土配位聚合物上, 近几年来也有学者研究过渡金属配位聚合物的电致发光。例如, Asadi 等将 MOF-5 作为交流电发光二极管的发光活性中心, 研究表明电致发光光谱相比于 MOF-5 的光致发光光谱有十分明显的红移^[8]。

26.1.3 非线性光学

1960 年 Maiman 发现激光, 次年 Franken 发现激光与物质作用产生的倍频现象, 由此拉开了非线性光学 (nonlinear optics, NLO) 及相关材料研究的序幕。非线性光学材料在光电信息、纳米光子、生物医学等领域具有重要应用价值。根据非线性效应可将非线性光学材料分为二阶 NLO 材料、三阶 NLO 材料等。按照化学构成, 非线性光学材料可以分为无机 NLO 材料、有机 NLO 材料和无机-有机杂化 NLO 材料。由于无机-有机杂化 NLO 材料兼具无机材料及有机材料的优势, 该类非线性光学材料越来越受到人们的重视。

近年来, 由于配位聚合物结构的可设计性与可调节性, 可以通过对配体的合理设计及对金属中心的选择, 自组装获得具有非中心对称结构的配位聚合物。因此, 具有非线性光学效应的配位聚合物的研究吸引了化学家和材料学家的广泛关注, 在设计合成、结构性能调控、倍频效应、双光子效应、光限幅效应以及信息储存、光电转换、药物传送和生物显影等方面取得一系列研究进展。这使得配位聚合物成为一类广受关注的非线性光学材料^[9-16]。例如, Lin 等^[14]发表了关于如何设计、合成配位聚合物型二阶 NLO 材料的综述文章, 根据几何构型或设计原则, 将二阶 NLO 金属有机框架材料分成六大类: 金刚石类三维框架、其他三维框架、八极金属有机框架、二维框架、一维链和基于手性配体的金属有机框架。

26.1.4 光电转换

光电转换是通过光伏效应把太阳辐射能直接转换成电能的过程。这一过程的原理是光子将能量传递给电子使其运动从而形成电流。配位聚合物的表面光电压性质是光照射下配位聚合物的电子跃迁及光生电荷分离和转移引起的材料表面电压的变化行为, 它与材料自身的外层电子变化行为密切相关。此方面的研究工作相对偏少, 但也吸引了部分学者深入探索。例如, 牛淑云等用丙二酸构筑了一系列 2D 配位聚合物, 表面光电压谱测试显示该系列配位聚合物在紫外和可见光下都有光伏信号产生, 表明其具有光电转换性能^[17]。

26.2 配位聚合物的电性能

配位聚合物结构多样、易修饰, 其金属中心可以作为氧化还原活性位点, 在电化学领域具有潜在的应用价值。而且以多孔配位聚合物作为前驱体能够制备多孔碳、金属氧化物、金属氧化物-碳复

合材料等多孔纳米材料,该方法可以实现原子级别的均一掺杂,甚至可(部分)保留配位聚合物原有的孔道结构,在电化学研究领域具有独特的优势。

26.2.1 质子/离子传导与燃料电池

燃料电池反应过程中不涉及燃烧,不受卡诺循环限制,能量转换效率高,而且燃料电池化学污染物排放少,运行噪声低,是一种发展前景乐观的新型电源。目前,燃料电池应用的瓶颈在于材料价格、运行效率以及耐久性。而解决途径主要有两个方面,一是电极催化剂,二是电解质膜。

多孔配位聚合物由于其可设计、易修饰的特点,在质子/离子传导方面具有较高发展潜质^[18-21]。近年来,许多配位聚合物材料被报道用于质子导体材料,而且其中有一些材料,它们的质子传输性能几乎可以与商用的聚氟磺酸(Nafion)膜相媲美,在较高湿度条件下其质子传导率可以达到 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{S/cm}$ 。

质子传导膜主要分为两类,一类是低温传导材料,使用条件为温度低于 100°C 的潮湿环境。第一例被报道的配位聚物质子传导材料是 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (adp = 己二酸; ox = 草酸),其是低温传导材料^[22],其质子传递媒介为水、铵离子及羧基,在 25°C 、98%相对湿度条件下传导率为 $8 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。另一类是高温传导材料,使用条件为温度高于 100°C 的干燥环境。其设计思路一般是向多孔配位聚合物的孔道中负载咪唑、三唑、苯并咪唑、胺及不易挥发的硫酸、磷酸等,以其作为质子传递媒介^[23-25]。

26.2.2 电子传导

由于多孔配位聚合物大的比表面积、可调的孔结构等特点,其在电催化、电池、电极材料等方面的应用具有巨大潜力。但是,配位聚合物本身导电性差,绝大多数配位聚合物的电导率都低于 10^{-10}S/cm ,主要原因是其结构不能提供低能量的电荷传递路径或者不具有自由的电荷载体,使其在电化学方面的应用受到很大限制。

为解决配位聚合物的导电性问题,近些年来国内外的众多课题组做了许多探索工作,提出了改善多孔配位聚合物导电性能的策略,其中非常有效的一种途径是在不破坏配位聚合物结构的情况下,在其孔道中负载导电客体分子,利用客体分子自身的特点或与配位聚合物的相互作用来提高配位聚合物的导电性^[26, 27]。例如, Talin 等向 HKUST-1 的孔道中引入无机半导体四氰基对醌二甲烷(TCNQ),孔道中的 TCNQ 分子与 HKUST-1 骨架上的铜桨轮单元相互作用,将 HKUST-1 的导电性提高了数个数量级^[28]。

26.2.3 二次电池电极材料

二次电池又称可充电电池、蓄电池,在通信器材、家用电器、电动车、便携设备等领域均有重要应用。按照材料及原理,二次电池可以分为锂离子电池、锂硫电池、锂氧电池、钠离子电池等。配位聚合物由金属中心与有机配体构成,其金属中心(金属离子或金属簇)可以作为氧化还原反应位点,而且配位聚合物的多孔、具有较大比表面积的特性,使其成为潜在的电极材料。但是由于配位聚合物的导电性及稳定性问题,采用初始配位聚合物做电极材料的报道相对较少^[29-33]。大部分相关研究均是以配位聚合物作为前驱体材料,获得相关金属氧化物^[34-37]、碳材料^[38, 39]或碳/氧化物复合材料^[40, 41]作为电极材料。