

金属有机框架材料吸附性能应用的研究

唐嘉仪¹, 罗佳斯², 卢 帅²

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘要:金属有机框架材料(MOFs)是一种多孔聚合物材料,其相关研究近年来取得迅速发展。MOFs 是以金属离子为中心,桥连的有机配体作为支撑经延伸形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[1]。由于其较强的功能性、较高的比表面积、超高的孔隙率以及可调控的孔道结构^[2],MOFs 在储气、分离、催化、载药和光学等领域受到了极大的重视,并具有广泛的应用前景。本文从 MOFs 材料的结构设计出发,介绍近几年 MOFs 材料在能源气体(H_2 、 CH_4)的储存, H_2S 、 CO_2 、有机气体分子的捕集以及医学领域(对于一些药物的吸附装载)的研究进展,并对 MOFs 材料在应用上存在的问题进行了阐述,对其未来的发展趋势作出展望。

关键词:金属有机框架材料; 多孔聚合物; 吸附性

引言

MOFs 材料是金属有机骨架化合物(Metal-Organic Frameworks)的简称,它是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料,属于微孔或中孔材料,同时又是一种有机-无机杂化材料,也称作配位聚合物(Coordination Polymer)^[3]。构成 MOFs 的配体可以是有机酸,也可以是有机碱,还可以是其它特殊的结构。除此之外,在配体上也可以连接特殊官能团,用以制备具有特殊功能的 MOFs 材料。由于 MOFs 材料的结构以及配基的灵活性,因此可以通过结构和组成的调控得不同功能的材料。最新研究表明,MOFs 材料的多孔性使其在有毒气体或水汽的吸附和降解、载药等方面表现出了很高的应用价值。

随着人类对能源需求的增长和对传统能源使用所带来的环境污染问题的重视,寻找可再生的清洁能源,探究其存储利用变得日益重要。氢能储量大,来源广,绿色无污染,其开发和利用得到人们的普遍关注。而氢能应用的关键问题在于氢的储运,于是新型储氢材料金属有机骨架化合物(MOFs)应运而生。作为多孔吸附性材料,MOFs 除了在储氢方面具有广泛应用前景,在环境修复研究领域也引发关注,主要表现在其对有毒有害气体、硫化物的吸附与分离以及废水污水处理等。此外,在生物医学领域,由于 MOFs 材料具有可控的孔径大小、功能基团以及良好的生物兼容性,制备纳米级的 MOFs 材料并将其应用于活细胞中药物缓释与代谢、对生命体活动的实时监测、了解生物体内重要的生命活动、调控蛋白质的激活机制以及重大疾病相关的蛋白质调控通路等具有重要的生物学意义。

1 MOFs 材料的结构与分类

1.1 MOFs 材料的结构

MOFs 材料的主体结构是由次级结构单元(Secondary Building Unit, SBU)与有机连接体(Linker)之间的相互连接来构筑的,其孔径形状以及大小都可以通过选择不同的金属中心和有机配体来实现(如图 1 所示)^[4]。其基本结构是由金属离子与配体桥联,通过控制纳米晶形成的成核、生长过程而获得一维、二维或三维网络结构。从整体上看,MOFs 材料主要可以分成有机配体和金属离子两个组成部分:

(1)有机配体是骨架的重要组成部分,可以分为单齿配体和多齿配体,它是具有构件作用的分子或离

子,控制着金属离子之间的距离和配合物的维数。合成 MOFs 的有机配体应至少含有一个多齿基团或含有多个单齿配位原子,如 COOH、PO₃H、SO₃H 和吡啶基等。单齿配体合成的骨架结构比较简单,但稳定性较差;多齿配体的配位情况比较复杂,得到的配合物稳定性较好。有机配体主要包括羧酸类、氨类、吡啶类、醇类和腈类等。常见的中性配体为含氮杂环类化合物;

(2)金属离子是 MOFs 材料的另一重要组成部分。金属离子在聚合物的构筑配位过程中充当连接配体的结点,不同金属离子具有不同的配位数和配位构型,因而金属离子在构筑 MOFs 中起着不同的连接作用。近几年,除过渡金属离子外,稀土金属离子尤其是镧系金属离子的应用已被广泛研究,镧系金属离子配位数较高,为 7、8 或 9 配位,可以形成结构更为复杂的 MOFs 材料。

2.2 MOFs 的分类

根据合成 MOFs 的金属离子和有机配体的种类不同将 MOFs 材料分成几类,主要有:

- (1)网状金属有机骨架材料(isorecticular metal-organic frameworks, IRMOFs);
- (2)莱瓦希尔骨架材料(material institute lavoisier, MILs);
- (3)类沸石咪唑骨架材料(zeolitic imidazolate framework, ZIFs)。

不同的 MOFs 材料在气体吸附方面的选择性与活性有一定的差别。以下总结几类经典的 MOFs 材料以及其配基修饰材料的吸附性能。

2.2.1 IRMOFs IRMOFs 材料(见图 2)1999 年由 Yaghi 团队率先合成^[5]。IRMOFs-1 也称作 MOF-5 (见图 1)([Zn₄O(bcd)₃], bcd=1,4-对苯二甲酸乙二酸酯),它是由 4 个 Zn²⁺ 和 1 个 O²⁻ 形成的无机基团 [Zn₄O]⁶⁺ 与 1,4-对苯二甲酸乙二酸酯以络合成八面体立体骨架拓扑结构,它的每个顶点结构单元 Zn₄O (-CO₂)₆ 是由一个 1 个 O,6 个 -CO₂ 桥联 4 个 Zn²⁺ 为顶点的正四面体组成。通过调整羧酸配基、表面积和孔结构来改变其吸附性性能,IRMOFs 材料是 MOFs 材料的一种,它通过以 Zn₄O(O₂Ce)₆ 八面体为次级结构单元彼此连接形成网状结构,结构单元的直径大约为 18 Å,有效比表面积为 2500m²/g~3000m²/g,密度约为 0.6g/m³。通过改变 MOF-5 的有机联结体可以得到一系列网状结构的 MOF-5 的类似化合物 IRMOFs(isorecticular metal-organic frameworks)。

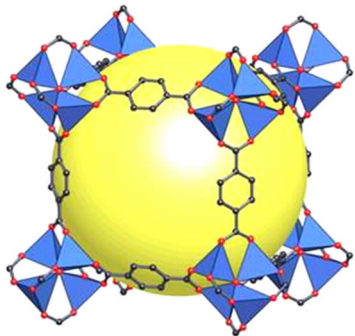


图 1 MOF-5 结构示意图

红球-O;黑球-C;蓝色多面体-Zn;黄球-范德华球

Figure 1 The structure of MOF-5

Red ball-O; Black-C; Blue polytope-Zn; Yellow-van der Waals spheres

2.2.2 MIL 材料 MILs 系列材料(如图 3、图 4 所示)是由法国 Férey 课题组合成的一系列 MOFs 材料,其中最有代表性的是 MIL-101^[6]。2005 年,该课题组利用 Cr(NO₃)₃•9H₂O 和有机配体 H₂BDC 合成出具有中孔笼状结构和微孔隙的金属有机骨架材料 MIL-101,此材料比表面积高达 5900m²/g。

2.2.3 ZIFs 材料 ZIFs 的骨架结构(见图 5)与沸石结构相似,是一种以咪唑类有机物为配体合成的 MOFs 材料,其中较为典型的 ZIFs-8 具有类方钠石拓扑结构,是 Zn 的 2-甲基咪唑盐,可用 Zn(mIM)₂

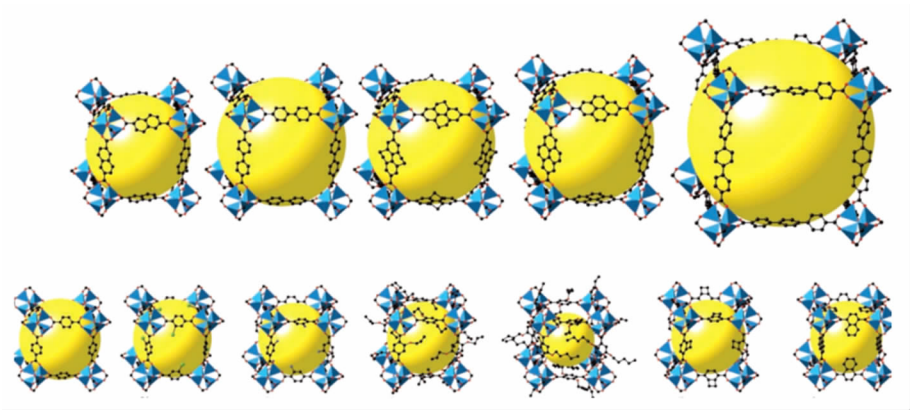


图 2 IRMOFs-n 系列的金属有机骨架

Figure 2 The metal-organic frameworks of the series of IRMOFs-n

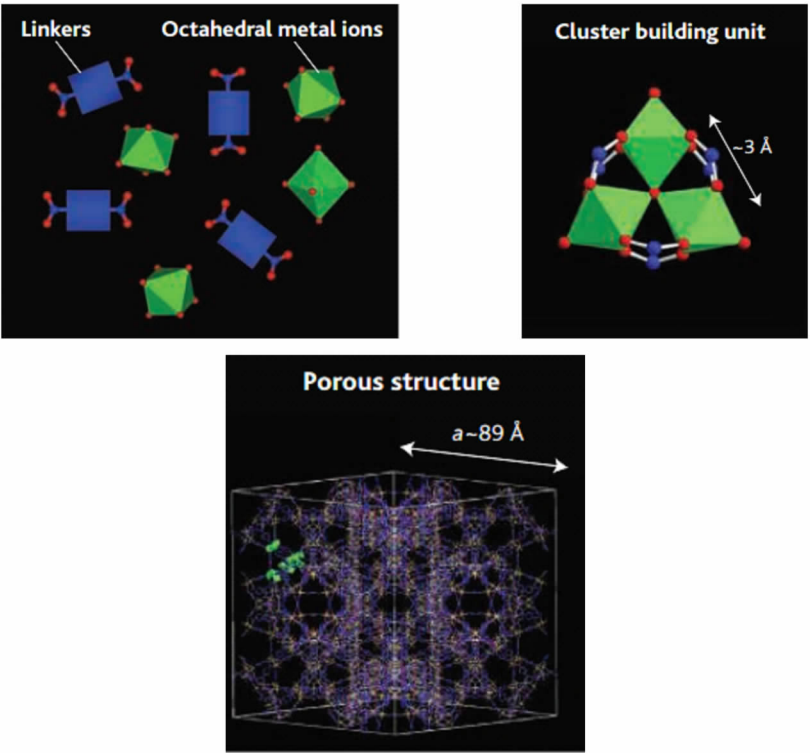


图 3 MIL-101 的骨架结构

Figure 3 The strucure of MIL-101

(mIM 为 2-甲基咪唑)来表示^[7]。在氮气氛中,ZIFs-8 比 MOF-5 的稳定性更高,在 550℃ 时还能保持完整的结构。ZIFs-8 多用于烷烃的分离,但其对烷烃气体的吸附能力比 MOF-5 差。

3 MOFs 材料的应用

多孔吸附材料的高比表面积是其吸附能力强、吸附容量大的主要原因。而多孔固体吸附材料的吸附能力与其内部孔结构、孔径分布以及表面化学性质有关。因此,通过材料结构设计和配基修饰来提高其比表面积、改变微孔结构、调节吸附性能^[8]可以获得具有不同应用价值的 MOFs 材料。

3.1 MOFs 材料储氢方面的应用

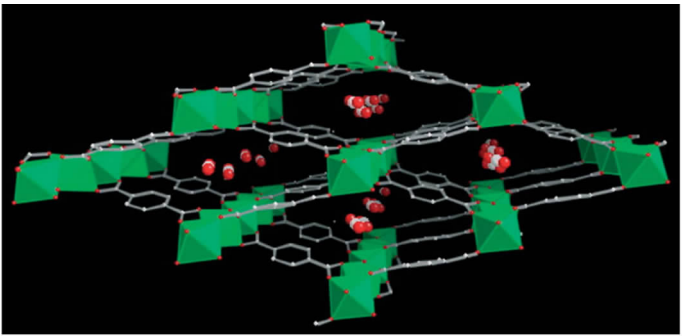


图 4 MIL-53(Cr)延 c 轴的精细结构
Figure 4 The structure of MIL-53(Cr) along the c-axis

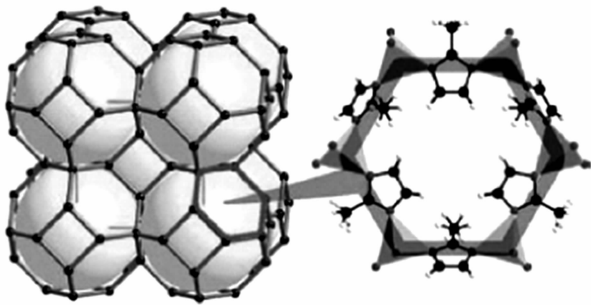


图 5 ZIF-8 结构示意图
Figure 5 The strucrure of ZIF-8

MOFs 材料的储氢原理基于物理吸附,其最大储氢量与比表面积有近似的线性关系,这意味着提高比表面积可提高其储氢量^[9]。研究者通过改变 MOF-5 的有机联结体或者同时改变中心金属离子,合成了一系列结构类似的 MOFs 类材料(如 IRMOFs 和 MMOMs),并且实现了 MOFs 类材料储氢性能的明显提高^[9]。

2010 年,JosephT-Hupp^[10] 利用较长的六羧酸配体与铜进行组装得到 NU-100 (Northwestern University)(见图 6)。根据实验结果,BET 比表面积为 6143m²/g,其储氢量在 77K、56bar 条件下可达 99.5mg/g。

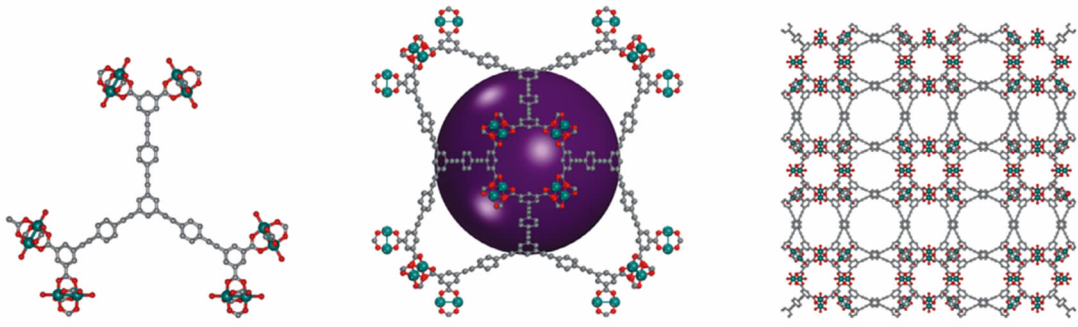


图 6 NU-100 的结构
Figure 6 The structure of NU-100

3.2 MOFs 材料环境净化方面的应用

3.2.1 大气净化 2014 年 Barea 等比较了六种 IRMOFs(MOF-5、IRMOFs-3([Zn₄O(abcd)₃],abcd=2-

氨基-1,4-苯二羧酸)、IRMOFs-177 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_3]$, $\text{btb} = 1,3,5\text{-苯甲酸苯}$)、IRMOFs-62 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdb})_3]$, $\text{bdb} = \text{丁二烯苯酸酯}$)、Zn-CPO-27 和 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (1,3,5-三羧酸) 对有毒气体或蒸汽 (如含硫氧化物气体、氨气、苯、环氧乙烷等) 的吸附活性 (见图 7), 并与 BPL 活性炭做比较, 结果表明: 与 BPL 活性炭相比, 含有不饱和金属配位键 (如 Zn-CPO-27 和 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$) 和氨基基团的 IRMOFs 材料 (如 IRMOFs-3) 对氨气以及含硫氧化物气体表现出较好的吸附性能^[1]。

Zn-CPO-27 和 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ 对氨气的吸附主要由 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子位点通过路易斯酸碱相互作用来实现的, 而氨气在活性炭上的吸附则不能通过这种方式。深入研究氨气与 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ 的相互作用发现, 在干燥的环境下, 氨气与 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ 通过形成二胺合铜复合物达成吸附; 在潮湿的环境下, 氨气首先通过在水中的溶解而增强吸附, 接着经反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{BTC}$, 造成吸附剂结构发生不可逆的变化, 在多个动态吸附循环后, 活性位点数和吸储能力都明显下降。

IRMOFs-3 主要通过胺基团所构成的活性富电子基团与氨气分子形成氢键来实现氨气的吸附。MOF-5、IRMOFs-177、IRMOFs-62 因缺少与氨气相互作用的活性官能团而对氨气表现出较弱的吸附性能。尽管如此, IRMOFs 整体表现出的气体吸附性能仍优于活性炭。

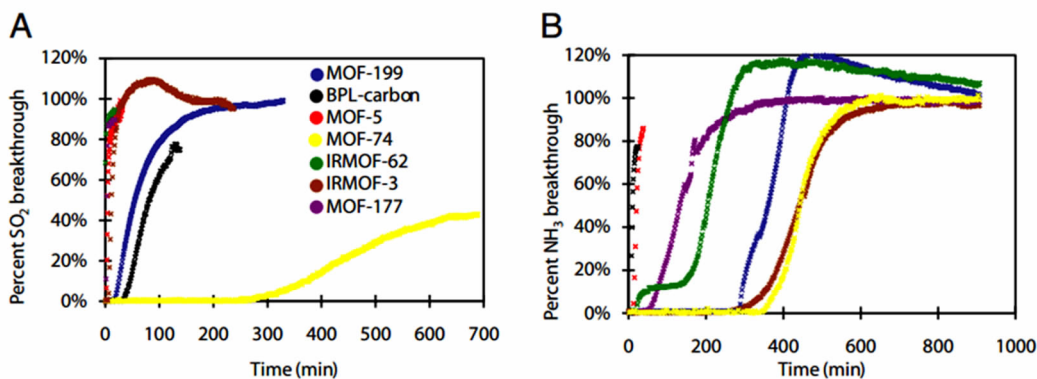


图 7 不同的 MOFs 对气体污染物 SO_2 (A) 和 NH_3 (B) 的动力学突破曲线^[12]

Figure 7 Kinetic breakthrough curves of SO_2 (A) and NH_3 (B) contaminants over various MOFs^[12]

通过研究吸附质 H_2S 在 MILs 材料表面的吸附情况, 发现 H_2S 主要通过形成氢键在 MILs 材料的表面实现吸附。1.8MPa 大气压下, MILs-47(V) 多孔基中心部位: 羧基中的氧, 苯环上的 π 电子均使 H_2S 的吸附增强。研究表明, 吸附强度顺序为 MILs-53(Cr) NP > MILs-47(V) > MILs-53(Cr) LP^[13~14], 因此, 中等吸附强度的 MILs-47(V) 是作为有害气体吸附剂的最佳选择。对 H_2S 气体的吸附, 小孔的 MILs-53、MILs-47 对 H_2S 的吸附是可逆的, 经过多个动态吸附循环后, 材料依然保持较高的吸附活性。红外光谱分析和分子模拟结果表明, 1.8MPa 大气压下, 吸附了 H_2S 的 MILs-47 刚性笼状结构保存完好。而 MILs-53 结构则发生变化, 低压下孔径减小, 高压下孔径变大, 很好地解释了其阶梯状吸附等温线出现的原因。大孔的 MILs-100(Cr)、MILs-101(Cr) 虽然也表现出良好的吸附性能, 但由于吸附 H_2S 导致骨架结构的变形或因过强吸附导致脱附困难, 材料循环利用性差, 因而不适合用于处理环境气体污染。

在 CO_2 的吸附方面, Zhao 等^[15] 通过实验测定了 CO_2 在 50bar、296K 的环境条件下, MOF-5 上的吸附相平衡和扩散速率, 并测得其对 CO_2 的吸附量可以达到 7.4%(wt)。2010 年, Yaghi 等^[16] 利用有机配体 BTE 和 BPDC 混合与 $\text{ZnO}_4(\text{CO}_2)_6$ 次级构筑块组装成了三维有机骨 MOF-210, 在 298K、50bar 条件下, CO_2 的吸附量高达 2400mg/g (如图 10 所示)。Park 等^[17] 报道了一种新的合成改性方法, 即将 Zn (TCPBDA)(H_2O)₂ (SUN-30) 浸渍于含有头孢他啶侧链酸活性的粒子溶液中, 3h 后获得改性的 $[\text{Zn}_2(\text{TCPBDA})(\text{bpta})]$ 材料, 研究结果显示, 其对 CO_2 的选择性和吸附性较未改性前得到了明显的提高。

黄芳等^[11]在 273K 和 298K 条件下进行了 MOF-2 对 N₂、CO₂ 和 CH₄ 吸附量的测定实验,研究显示,MOF-2 对于上述气体具有选择性吸附行为,在 273K 条件下,相比于 CO₂ 的吸附量(43.1cm³/g),CH₄ 的吸附量(15cm³/g)和 N₂ 吸附量较低(6cm³/g);在 298K 条件下,相比于 CO₂ 的吸附量(24.89cm³/g),CH₄ 的吸附量(8.79cm³/g)和 N₂ 吸附量较低(3.16cm³/g)。

2012 年,Lu 等^[18]合成了在水存在条件下能稳定存在的[Cu₂(TCMBT)(bpp)(μ₃-OH)]·6H₂O,在 298K、1bar 条件下,CO₂ 的吸附量高达 44.8cm³/g。并且,这种材料对 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 均表现出较高的选择性吸收(见图 9)。

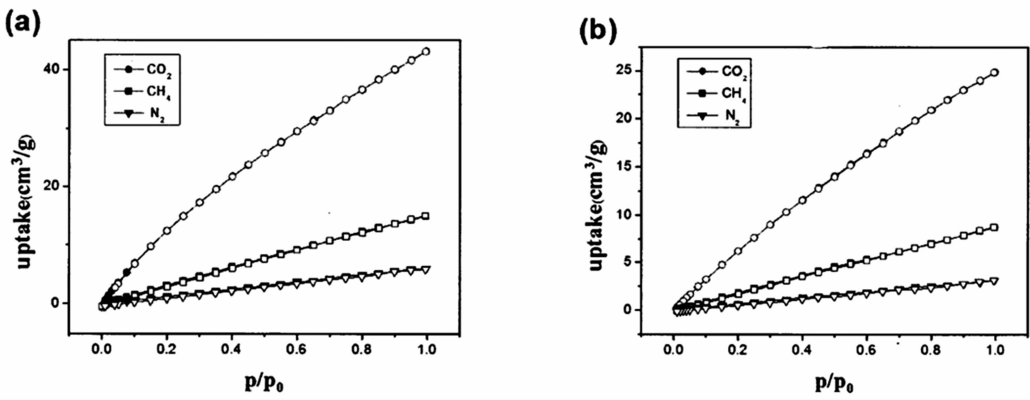


图 8 MOF-2 的气体吸附等温

(a) 273K 条件下,CO₂、CH₄ 和 N₂ 吸附等温线;(b) 298K 条件下,CO₂、CH₄ 和 N₂ 吸附等温线

Figure 8 Gas adsorption isotherms of MOF-2

(a) CO₂, CH₄ and N₂ at 273K; (b) CO₂, CH₄ and N₂ at 298K (Filled shapes: adsorption. Open shapes: desorption)

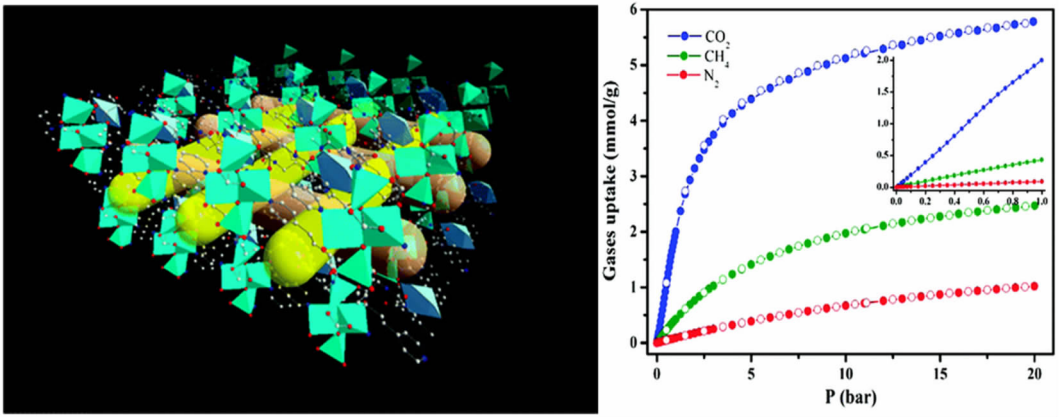


图 9 左:[Cu₂(TCMBT)(bpp)(μ₃-OH)]·6H₂O 复杂的侧面;右:298K 条件下, [Cu₂(TCMBT)(bpp)(μ₃-OH)]·6H₂O 的 CO₂、CH₄ 和 N₂ 的吸附曲线。

Figure 9 Left: Side view of complex [Cu₂(TCMBT)(bpp)(μ₃-OH)]·6H₂O. Right: Adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ for complex 1a at 298K.

与活性炭、沸石材料相比,在对有机气体的吸附方面,MOFs 材料作为一种新型功能性分子材料,具有以下优势,如比表面积大、孔径可调节、微孔结构有序、孔尺寸和骨架结构的多样、孔表面官能团可修饰、具有不饱和的金属配位点等。

大气中的挥发性有机物 VOCs (Volatile Organic Compounds)是导致环境污染的重要污染物。VOCs 包扩 BTEXs (如苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、醛类、酮类和氯化烃类等,分为非极性 VOCs (如 C₃H₈, 苯、甲苯、正构烷烃类、二甲苯异构体和正丁烷)和极性 VOCs (如丙酮、甲醇、乙醇、四氯乙烷、氯甲烷、各

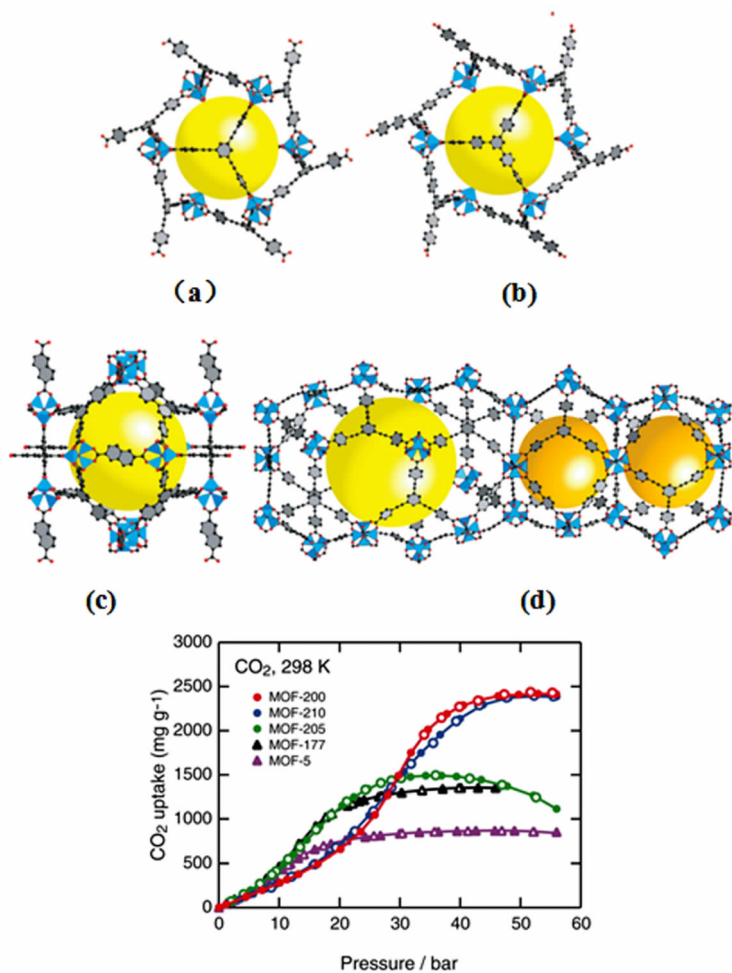


图 10 MOF-180(a)、MOF-200(b)、MOF-205(c)、MOF-210(d)的晶体结构和 CO₂ 的吸附曲线
Figure 10 The crystal structures and CO₂ adsorption isotherms of MOF-180(a), MOF-200(b), MOF-205(c) and MOF-210(d)

种氯代烃和全氟烃)两大类^[19]。

在 295K 条件下, MOF-5 对 CH₂Cl₂、CHCl₃、CCl₄、C₆H₆ 和 C₆H₁₂ 的饱和吸附量分别为 1211mg/g、1367mg/g、1472mg/g、802mg/g 和 703mg/g, 对 VOCs 吸附量是传统吸附材料(如活性炭、分子筛等)的 4~10 倍^[20], 表现出很好的吸附性能。MIL-101 材料在 303K 条件下对苯的吸附量为 1303mg/g, 高于目前文献报道的最高值 967mg/g(吸附材料是比表面积为 2600~3600m²/g 的沥青基活性炭)。同时, MIL-101 材料和活性炭对苯完全吸附所用的时间分别为 253s 和 500s。MIL-101 材料能够快速吸附苯蒸汽, 且吸附量大。因此, 它适用于环境中、低浓度的 VOCs 吸附^[21]。

严秀平课题组考察了 MIL-101 材料对典型 VOCs(正己烷、甲苯、甲醇、丁酮、二氯甲烷及正丁胺等)的吸附性能^[22]。研究发现, MIL-101 材料对含有杂原子或者苯环的 VOCs 分子(正丁胺)的吸附量最大, 达到 1062mg/g, 对正己烷的吸附量最小(14mg/g)^[22]。MIL-101 材料对以上 VOCs 的吸附容量均大于常规活性炭的吸附量, 进一步证实了 MIL-101 材料在治理 VOCs 废气中具有很好的应用前景。

3.2.2 污水净化 MOFs 材料不仅在气体吸附方面显示出良好的性能, 在净化污水方面也显示了潜在的应用价值。迄今为止, 已有大量 MOFs 应用于去除污水中的有害物质, 产生这种吸附作用的机理有多种, 如静电作用、酸平衡作用、氢键、 π - π 堆积、疏水作用等。有时, 吸附过程也表现为多种机理的共同作用^[23]。

表 1 苯在不同吸附剂上的饱和吸附量

Table 1 Adsorption capacity of benzene on different adsorbents

	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	吸附温度/K	饱和吸附量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
普通活性炭	991.0	298	5.06
改性活性炭	1395.6	303	3.46
吸附树脂	1020	303	4.61
活性炭纤维	1000	298	5.40
MIL-100	3900	303	17.00
MOF 2a	3540.5	298	17.65

Tong 等^[24,25]发现了比表面积为 $1170\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.76\text{cm}^3/\text{g}$ 的 MIL-100(Fe),对甲基橙(MO)有很好的吸附效果,吸附量可达 $1045\text{mg}/\text{g}$ 。MIL-100(Fe)对亚甲基蓝(MB)的吸附量可达到 $654\text{mg}/\text{g}$ 。这两个吸附过程均属静电作用。MIL-101-Cr 对污水中双酚 A 的吸附过程则属于氢键和 π - π 堆积的交互作用,吸附量可达 $156\text{mg}/\text{g}$ 。ZIF-8 对污水中邻苯二甲酸的吸附是由静电作用和酸平衡作用同时参与,实际吸附量可达 $654\text{mg}/\text{g}$ 。

此外,Cychosz 等^[26]发现 MOF 材料对废水中药物处理具有良好的效果,经活化处理后的 MIL-100 能在纯水中稳定存在数月。此外,他们向含有呋喃苯氨酸和柳氮磺胺吡啉的废水中加入 MIL-100,发现 MIL-100 对两种药物的吸附量均很高,分别达到 $11.8\text{mg}/\text{g}$ 和 $6.2\text{mg}/\text{g}$,并且在废水中表现出良好的稳定性,而 Na(Y)型沸石则对这两种药物都没有表现出良好的吸收效果。

3.3 MOFs 材料载药性方面的应用

近年的研究表明,MOFs 材料具有高比表面积、可调控的孔道尺寸以及可修饰的结构等特征,作为药物载体比传统材料更具有优势。研究表明,MOFs 也显现出许多作为药物载体的特质^[27]:

- (1)适于包封药物的高孔表面积和大孔径,可以实现高载药量和适宜的药物控制释放;
- (2)金属与配体间相对不稳定的配位键,从而使 MOFs 具有生物可降解性,以及对包载药物具有缓释作用;
- (3)运用合成后修饰手段可使其携带多种功能基团等。

2006 年 Férey 研究小组^[28]首次报道了 MOF 在药物载体方面的应用,他们利用 MIL-100 和 MIL-101 的介孔笼状结构,对抗炎、解热、镇痛药布洛芬进行装载和缓释实验(见图 11),实验表明,MIL-100 和 MIL-101 的载药量分别可达 $0.347\text{ g}/\text{g}$ 和 $1.376\text{ g}/\text{g}$,是介孔硅材料的四倍之多,缓释时间分别是 3d 和 6d。

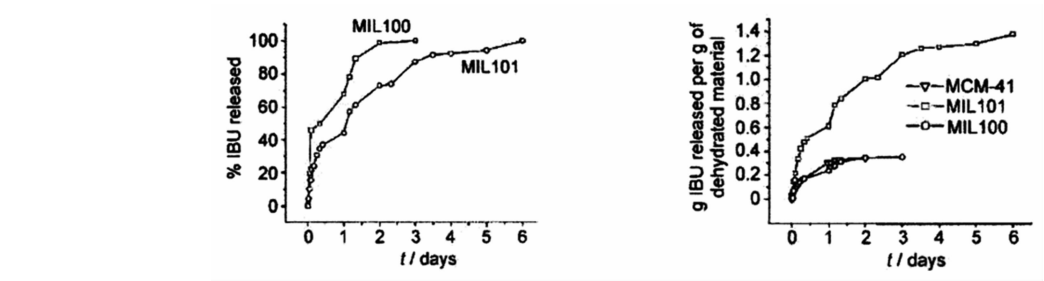


图 11 布洛芬从 MIL-101 和 MIL-100 中释放量随时间的百分比(左图);布洛芬从 MIL-101 和 MIL-100 中释放量随时间的变化与 MCM-41 对比(右图)

Figure 11 Left; Ibuprofen delivery (%IBU vs t) from MIL-101 and MIL-100; Right; Ibuprofen delivery (mg IBU/g dehydrated material vs t) from MIL-101 and MIL-100 in comparison with MCM-41

Sun 等^[29]合成了一种具有三维手性微孔结构的 MOFs 材料,对抗癌药物 5-氟尿嘧啶表现出一定的吸附效果,吸附量达到 500mg/g。陈志良等^[27]发现偶联具有特异性识别性能的叶酸的 IRMOF-3,具有大孔隙和表面积、高载药量以及适宜的药物控制释放性质,可以高效装载抗肿瘤药 5-FU,装载量可达到 204mg/g,而且具有生物相容性。黄芳等^[11]把 MIL-101(Fe)作为药物载体吸附主要用于治疗晚期乳腺癌的药物多西他赛(又名多西紫杉醇,是由第二代紫杉烷类化合物),实验表明 MIL-101(Fe)多西他赛的包封率为 42.3%。这些研究成果表明,MOFs 材料对于未来肿瘤的治疗具有重要价值。

4 总结与展望

MOFs 具有大比表面积、高孔隙率、可裁剪孔道结构、化学可修饰等特性,在储能、环境修复、生物医学等领域具有广泛的应用前景。

如今,MOFs 已由一种新物质逐渐过渡为一种新型材料,其优越性能在各领域仍蕴藏着潜在的应用价值和前景。然而,目前通过简单的设计合成方法并不能轻松得到精确结构的 MOFs 材料以及所期望的功能,因此在实际应用方面仍有待突破。此外,目前对于 MOFs 的合成方法学的创新报道较少,MOFs 合成中的反应温度、原料浓度、pH 等因素对 MOFs 比表面和孔结构等起着决定性作用,因此,如何优化合成条件来实现对 MOFs 材料的调控仍需经过大量实验的摸索。

值得注意的是,在设计合成新型 MOFs 材料时,首先需要充分了解 MOFs 材料与被吸附气体间特定的作用机理,以便明确影响 MOFs 材料气体吸附量、吸附选择性的内在因素,并提出解决方案,为进一步开发高性能的 MOFs 材料提供理论基础。

参考文献:

- [1] Barea E, Montoro C, Navarro J A R. *Chem Soc Rev*, 2014, 43, 5419~5430.
- [2] 孙红,柳志刚,陈敏. *大连交通大学学报*, 2013, 34 (4): 102~105.
- [3] Suh M P, Cheon Y E, Lee EY. *Coord Chem Rev*, 2008, 252 (8): 1007~1026.
- [4] Li J R, Zhou H C, *Angew. Chem Int Ed*, 2009, 48 (45): 8465~8468.
- [5] Furukawa H, Cordova KE, Keffe M O, Yaghi O M. *Sci*, 2013, 341, 974~976.
- [6] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon L, DeWeireld G, San C J, Young H D, Kyu H Y, Jung S H, Férey G. *Langmuir*, 2008, 24: 7245~7250.
- [7] 王天龙,张燕,王新红. *化工进展*, 2015 (11). 453~457.
- [8] Khan N A, Hasan Z, Jung S H. *J Hazard Mater*, 2013, 444~456.
- [9] 赖文忠,戈芳,李星国. *今日化学*, 2010, 25 (3): 1~8.
- [10] Farha O K, Yazaydin A, Eryazici I, Malliakas C D, Hauser B G, Kanatzidis M G, Nguyen S T, Snurr R Q, Hupp J T. *Nat Chem*, 2010, 2(11): 944~948.
- [11] 黄芳. 金属有机骨架作为化学传感器以及多西他赛药物载体的研究,郑州:郑州大学硕士学位论文,2014.
- [12] Britt D, Tranehemontagne D, Yaghi O M, *P Natl Acad Sci, USA*, 2008, 105 (33): 11623~11627.
- [13] Hamon L, Serre C, Devic T, Loiseau T, Millange F, Férey G, Weireld G. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 8775.
- [14] Hamon L, Leclerc H, Ghofri A, Oliverio L, Travert A, Lavalley J C, Devic T, Serre C, Férey G, Weireld G, Vimont A, Maurin G. *J Phys Chem C*, 2011, 115, 2047.
- [15] Zhao Z, Li Z, Lin Y S. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (22): 10015~10020.
- [16] Furukawa Hiroyasu, Ko N, Go Y B, Aratani N, Choi S B, Choi E, Yazaydin A O, Snurr R Q, O'Keeffe M, Kim J, Yaghi O M. *Science*, 2010, 329 (5990): 424~428.
- [17] Park H J, Chenon Y E, Suh M R. *Chem Eur J*, 2010, 16 (38): 111662~111669.
- [18] Lu Z Y, Xing H, Sun R, Bai J, Zheng B, Li Y. *Cryst Growth Des*, 2012, 12 (3): 1081~1084.
- [19] WHO, Indoor air quality: organic pollutants, Euro Reports and Studies No. 111, 1989.
- [20] Eddaoudi M, Li H, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122 (7): 1391~1397.
- [21] Férey G, Mellot-Draznieks C S, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I. *Science*, 2005, 309: 2040~2042
- [22] Huang C Y, Song M, Gu Z Y, Wang H F, Yan X P. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 4490~4496.

[23] 张兴晶, 王璐瑶, 尉兵, 马博男, 祝贺, 车广波. 吉林师范大学学报, 2015, 3: 22~31.

[24] Tong M, Liu D, Yang Q, Devautour-Vinot S, Maurinb G, Zhonga C. J Mater Chem, 2013, 1:8534~8537.

[25] Khan N A, Jung B K, Hasan Z, Jhung S H. J Hazard Mater, 2015, 23 (282): 149~200.

[26] Cychosz K A, Matzger A J. Langmuir, 2010, 26 (22): 17198~17202.

[27] 杨宝春. 叶酸修饰的金属有机骨架装载抗肿瘤药 5-FU 的基础研究. 广州:南方医科大学硕士学位论文, 2012.

[28] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, Sebban M, Taulelle F, Férey G. Angew Chem Int Ed, 2006, 45 (36): 5974~5978.

[29] Sun C Y, Qin C, Wang C G, Su Z M, Wang S, Wang X L, Yang G S, Shao K Z, Lan Y Q, Wang E. Adv Mater, 2011, 23 (46): 5629~5632.

The Applications of MOFs on Adsorption

TANG Jia-yi¹, LUO Jia-si², LU Shuai²

(1. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *Fujian Institute of Research on The Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*)

Abstract: Metal organic framework material (MOFs) is a kind of porous polymer material, which has been developing rapidly in recent years. MOFs is a kind of crystalline porous material with periodic network structure formed by the extension of organic ligands with metal ions as the center. Due to its structure property, high ratio surface area, high porosity and controllable pore structure, MOFs has promising prospects in gas adsorption, energy storage, environmental remediation and drug delivery etc. This paper aims at summarizing the recent progress in the study of adsorption ability of MOFs and its future development and possible application.

Key words: Metal organic framework; Porous polymer; Adsorption