

## 金属-有机框架材料孔结构的初步理论评估

俱战锋 袁大强\*

(结构化学国家重点实验室,中国科学院福建物质结构研究所,福州 350002)

**摘要:** 金属-有机框架材料在气体吸附/分离方面具有广泛的应用,因而引起国内外学者的广泛关注。本文以 6 种代表性的 MOFs 为例简单介绍了利用理论工具研究 MOFs 孔结构的方法。

**关键词:** 金属-有机框架; 比表面积; 孔体积; 孔径分布

中图分类号: O641.4; O647.32; O647.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)08-1633-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.303

### Initial Theoretical Evaluation of Pore Structure for Metal-Organic Frameworks

JU Zhan-Feng YUAN Da-Qiang\*

(State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,  
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** As newly emerging porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) have been studied for applications in gas storage and separation. In this article, we introduce some computational tools for systematic characterization of the pore structure for MOFs and give some examples to discuss the usage of these tools.

**Key words:** metal-organic framework; specific surface area; pore volume; pore size distribution

近 10 年来,一类新颖的多孔材料金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。MOFs 由桥联有机配体与金属离子或金属次级构筑单元自组装而成,是一种晶态材料,其结构可以通过单晶 X-光衍射实验得到<sup>[2]</sup>。由于构筑 MOFs 的有机配体和次级构筑单元的种类很多,使得 MOFs 具有丰富的结构多样性、结构可调性。因此与传统的无机多孔材料(沸石、活性炭等)相比,MOFs 具有高度有序的孔结构、超高的比表面积和可调的孔径等优点,而且 MOFs 可以通过有机配体的修饰引入各种官能团使其具有特殊的性能<sup>[3-4]</sup>。MOFs 独特的迷人特性使其在分子识别、光、电、磁性材料及催化等领域展现出良好的应用前景<sup>[5-10]</sup>,特别是 MOFs 孔结构的可调性使其具有良好的气体吸附与分离性能,因此 MOFs 作为物理吸附剂的研究受到

了高度重视<sup>[11-14]</sup>。目前 MOFs 的设计、合成、结构及性能研究是无机化学和材料化学中十分活跃的研究领域。

MOFs 应用于催化和吸附时,首先要对其孔结构进行表征。孔结构特性通常包括孔体积、比表面积、孔径分布和空穴大小等参数。目前微孔材料的孔结构表征通常是利用低温氮物理吸附静态容量法。对于 MOFs 而言,通常的做法是首先制备一批 MOFs,将其进行溶剂交换,再进行热处理除去孔道中的溶剂分子,接着利用商用吸附仪测定其在低温下的 N<sub>2</sub>(77 K)或 Ar(87 K)吸附等温线,最后根据吸附数据计算出相应的孔结构参数。但是这种直接实验测量的方法需要花费很多时间,而且测量结果受到样品的制备方法、活化条件和测量条件等因素的影响。因此,在得到 MOFs 的晶体结构之后,对其孔

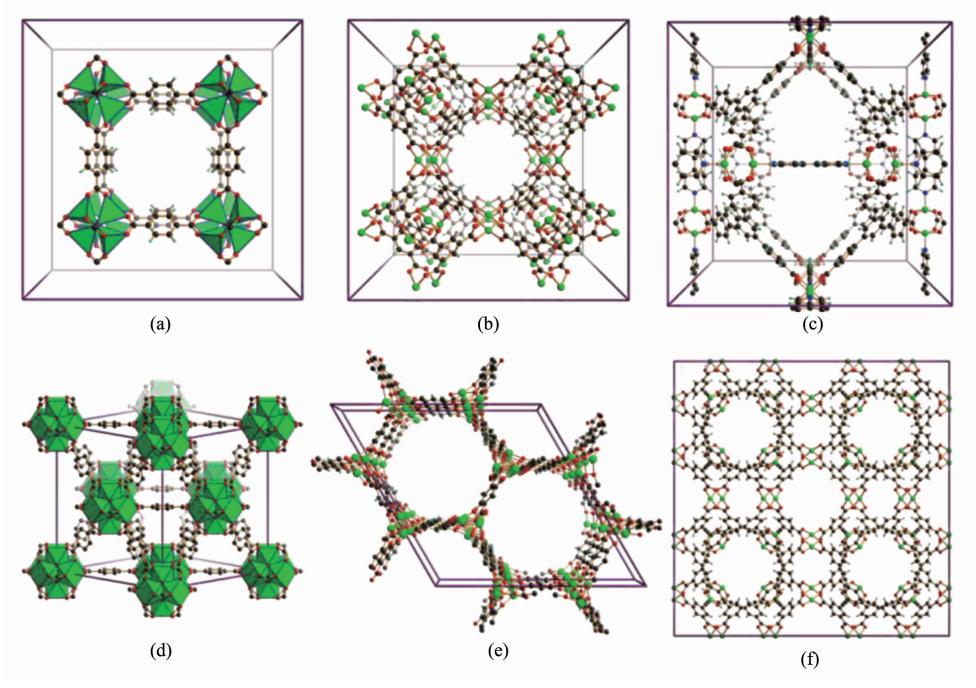
收稿日期:2013-02-28。收修改稿日期:2013-05-15。

国家自然科学基金(No.21271172)和福建省自然科学基金(No. 2012J01058)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:ydq@fjirs.ac.cn, Tel: 0591-83792525

结构特性进行简单的理论评估具有很大的实际意义,可以指导后续的性能测试。例如经理论评估,若MOFs的比表面积很大,则可考虑对其气体储存性能进行测试;若其孔径尺寸较小,处于某两种气体的动力学半径之间,则可考虑测试其气体分离性能。本文将结合本课题组的一些经验来简单介绍几种常用

软件在MOFs孔结构的理论评估中的应用,文中涉及的软件包括Platon<sup>[15]</sup>、Materials Studio<sup>[16]</sup>、Poreblazer<sup>[17]</sup>等。本文将选用以下6个著名的MOFs为研究对象:IRMOF-1(MOF-5)、HKUST-1、FJI-1、UiO-66、MOF-74(Mg)、PCN-61,这些MOFs的结构如图1所示。



(a) IRMOF-1; (b) HKUST-1; (c) FJI-1; (d) UiO-66; (e) MOF-74(Mg); (f) PCN-61

图1 6种典型MOFs的晶体结构示意图

Fig.1 Crystal structure for six MOFs

## 1 孔体积的理论计算

总孔体积 $V_p$ 也称为孔隙体积或孔容,是指单位质量的某种多孔材料中的微孔和介孔体积之和。孔体积是多孔材料孔结构的一个重要参数,利用实验得到77 K下的最大 $N_2$ 吸附量按照方程1可以计算出总孔体积的数值。

$$V_p = \frac{P_a V_{\text{ads}} V_m}{R T} \quad (1)$$

其中 $V_p$ : total pore volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$V_{\text{ads}}$ : volume of gas adsorbed ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$V_m$ : molar vol. of liquid adsorbate ( $N_2$  34.7  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$P_a$ : 101.325 kPa;

$T$ : 273.15 K;

$R$ : 8314  $\text{kPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

对于晶态的MOFs而言,总孔体积可以根据晶体结构数据得到理论值。根据总孔体积的定义,对于一个单胞而言有如下关系(方程2):

$$V_p = \frac{V_{\text{cell}} \times \text{Porosity}}{W_{\text{cell}}} = \frac{V_{\text{cell}} \times \text{Porosity}}{V_{\text{cell}} \times \text{Density}} = \frac{\text{Porosity}}{\text{Density}} \quad (2)$$

其中 $V_{\text{cell}}$ : volume of unit cell ( $\text{nm}^3$ );

$W_{\text{cell}}$ : mass of unit cell (g).

Density: ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

因此只要计算出孔隙率(Porosity),则可以得出相应的孔体积数值。

MOFs的孔隙率的直接测量是十分困难的,但是可以利用分子动力学算法计算得到。晶体学分析软件Platon、Mercury,材料化学计算软件Materials studio,孔结构分析软件Poreblazer以及在线孔结构

表1 几种 MOFs 的理论孔体积与实验孔体积数据

Table 1 Theoretic and experimental total pore volume data of some MOFs materials

Materials	Density <sup>a</sup> / (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosity <sup>b</sup>	$V_p^b$ / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Porosity <sup>c</sup>	$V_p^c$ / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_p^d$ / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
IRMOF-1	0.605	76.8%	1.27	75.7%	1.25	0.41~1.54 <sup>[19]</sup>
HKUST-1	0.879	69.5%	0.79	65.9%	0.75	0.75 <sup>[20]</sup>
FJI-1	0.405	80.3%	1.98	79.1%	1.95	1.43 <sup>[21]</sup>
UiO-66	1.235	53.3%	0.43	47.7%	0.39	0.52 <sup>[22]</sup>
MOF-74(Mg)	0.915	59.8%	0.65	57.3%	0.63	0.59 <sup>[23]</sup>
PCN-61	0.561	77.1%	1.37	75.7%	1.35	1.36 <sup>[24]</sup>

Note: <sup>a</sup> Calculated density with all guests removed; <sup>b</sup> the probe radius is 0.12 nm; <sup>c</sup> the probe radius is 0.18 nm; <sup>d</sup> the experimental data

分析网站 MOFomics<sup>[18]</sup>均可以用来计算孔隙率。但是这些软件在计算孔隙率时使用了 2 种不同的模型, 分别为“solvent accessible surface”模型和“contact surface”模型, 其中后者得到的数据更接近真实的孔隙率, 而前者得到的数据要明显偏小。Platon 和 MOFomics 使用的是“contact surface”模型, Poreblazer 使用的是“solvent accessible surface”模型, 而 Mercury 和 Materials studio 则可以给出 2 种不同模型的计算结果。考虑到 Platon 软件的免费性和易得性, 下面将以 Platon 为例来介绍孔隙率的计算。

Platon 软件是由荷兰晶体学家 Spek 教授编写的功能晶体学软件, 主要功能包括晶体结构的可视化、晶体结构分析与表达、确认可能空间群并给出参考建议和检查 CIF 文件等。Platon 中的“Search for and Analysis of Solvent Accessible Voids in the Structure”程序可以用来计算孔隙率, 其结果以大家熟知的“Total Potential Solvent Area Vol”形式给出。

利用 Platon 计算孔隙率的简单操作步骤:

- (1) 用 platon 打开除去溶剂分子的结构文件, \*.cif、\*.ins 和 \*.res 均可;
- (2) 进入 Platon 的命令行模式, 输入“calc void”开始进行计算。

以 IRMOF-1 为例, 计算结束后会给出如下信息:

Total Potential Solvent Area Vol 12992.4 Ang<sup>3</sup>  
per Unit Cell Vol 16913.2 Ang<sup>3</sup> [76.8%]

由此可以得知 IRMOF-1 的孔隙率为 76.8%, 但是必须指出的是以上计算采用的是 Platon 的默认参数进行的, 其中的探针半径为 0.12 nm, 详细的默认参数可以参见计算生成的 \*.lis 文件, 这与实际测量时所用的 N<sub>2</sub> 分子的动力学半径(~0.18 nm)不同。计

算的时候, 可以手动输入探针半径, 即采用“calc void probe[?]”命令进行计算, 其中的问号即为探针半径。以 0.18 nm 为探针半径再计算一次, 则可以得到以 N<sub>2</sub> 分子为探针的近似孔隙率, 此时 IRMOF-1 的孔隙率为 75.7%, 略小于前面的计算结果。将孔隙率除以密度, 则可以得到孔体积, IRMOF-1 的理论孔体积为 1.25 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。表 1 中列举了 6 中典型的 MOFs 的理论孔体积与实验孔体积的数据。

从表 1 中的数据可知, HKUST-1、MOF-74 和 PCN-61 的理论孔体积与实验值相当接近, 这是由于这几个 MOFs 的骨架非常稳定, 活化条件比较简单, 因此实验的重现性与可靠性都很好; FJI-1 与 IRMOF-1 相对来说活性较差, 特别是 IRMOF-1 的合成条件和活化条件受外界影响较大, 因此文献中报道的孔体积数据各不相同; UiO-66 的合成比较困难, 通常得到的都是粉晶, 因此晶体中的缺陷较多, 会形成一些介孔结构, 这使得孔体积的实验值要大于理论值, 若是仅考虑 UiO-66 样品的微孔体积的实验值(0.43 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)则与理论值较为接近<sup>[18]</sup>。

通过理论孔体积的计算, 一方面可以得到 MOFs 的孔结构信息, 另一方面更为重要的是与实验值进行比较, 可以判断样品的合成条件和活化条件是否合适, 得到实验孔体积数据是否合理。分析实验孔体积与理论孔体积的差异可以寻求更为合适的实验条件, 使合成的 MOFs 达到最近孔性能。

## 2 比表面积的理论计算

比表面积是指单位质量固体所具有的总表面积,  $S$ (specific surface area, m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)。MOFs 的比表面积通常是指其内表面积, 比表面积是多孔 MOFs 孔结构的一个重要参数。一般比表面积大的多孔 MOF 材料的气体吸附能力强, 则有可能在氢气、甲烷和二氧化

化碳等气体的储存方面具有潜在的应用价值。因此比表面积的测量与计算具有重要的理论与实际意义。测定 MOFs 比表面积最常用的方法是气体吸附法，通常是测定低温下 MOFs 的氮气或氩气的吸附量，再由吸附量来计算比表面的。计算比表面的理论中最常用的是朗格缪尔吸附理论、BET 吸附理论，分别对应于单层吸附理论和多层吸附理论。通过 BET 理论计算得到的比表面被称为 BET 比表面( $S_{\text{BET}}$ )，BET 比表面积在大多数情况下与实际值吻合较好，因此 BET 理论被广泛的应用于比表面测试。

与孔体积类似，MOFs 的比表面积也可以依据单晶结构计算得到。MOFs 理论比表面积的计算采用的是蒙托卡罗积分技术<sup>[25]</sup>，如图 2 所示将探针分子在 MOFs 骨架原子表面滚动，探针分子每次随机插入到孔道中，经过多次计算(一般在 5000 次以上)取其平均值，得到理论比表面积数值。理论计算中常用比表面积有 2 种：“Accessible surface area” 和 “Connolly surface area”。其中以氮气分子动力半径尺寸为探针得到 Accessible surface area 与实验测得的 BET 比表面积吻合的较好，后文主要以介绍这种比表面积的理论计算。

可以用于计算 MOFs 比表面积的软件有 Materials Studio、Poreblazer 和在线工具 MOFomics。Materials Studio 作为商业软件，具有很好的图形界面，因此操作相对简单。Materials Studio 打开除去溶剂的晶体数据后，利用 Tools 工具栏中的“Atom Volumes & Surfaces”模块，将探针分子半径改成 1.8，然后进行计算则可以得到“Accessible surface area” 和 “Connolly surface area” 这两种理论表面积。Materials Studio 也会给出与孔隙率相关的一些信息，另一个好处就是它会给出 MOFs 孔道表面的图形。但是 Materials Studio 计算给出的是单个晶胞的表面积，还要利用方程 3 才能转换成比表面积。

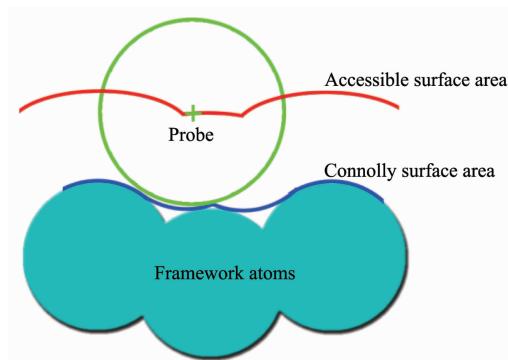


图 2 理论表面积示意图

Fig.2 Illustration of the theoretic surface area

$$S_{\text{MS}} = \frac{S_{\text{cell}}}{\text{Density} \times V_{\text{cell}}} \times 10000 \quad (3)$$

Poreblazer 是英国爱丁堡大学的学者 Sarkisov 开发的一套功能强大的孔结构分析免费软件<sup>[13]</sup>。Poreblazer 可以同时计算给出 “Accessible surface area”、“Geometric pore size distribution”、“Structure connectivity” 和 “Pore space accessibility” 等信息。尽管 Poreblazer 需要先准备一个单胞原子坐标文件，操作起来比 Materials Studio 稍显麻烦，但是 Poreblazer 的很多参数可以调节，因此能得到更为精确的比表面积。Poreblazer 计算比表面积是将探针模型细化为硬球模型(hard sphere surface)和最小势能模型(potential minimum surface)，其中后者考虑了原子间相互作用，因此计算结果更加接近实际的比表面积。为了对比 Materials Studio 和 Poreblazer 的计算结果，表 2 列出了几种典型 MOFs 的理论和实验比表面积数据。

表 2 显示的结果表明 Materials Studio 计算的理论表面积数据处于 Poreblazer 两种不同探针计算的结果之间，Poreblazer 中最小势能探针的计算结果是 3 者中最小的，这种差别主要是有不同软件间的算法差异造成的。与理论孔体积相比，理论比表面积与

表 2 几种 MOFs 的理论与实验表面面积数据。

Table 2 Theoretic and experimental specific surface area of some MOFs materials

Materials	$S_{\text{MS}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ls}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{pot}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
IRMOF-1	3 586	3 658	3 359	570~3 800
HKUST-1	2 198	2 366	1 926	1 507
FJI-1	4 647	4 736	4 564	4 043
UiO-66	1 061	1 230	689	969
MOF-74(Mg)	1 607	1 730	1 522	1 530
PCN-61	3 742	3 851	3 519	3 000

实验值的误差更大,这是因为根据吸附数据计算 BET 比表面积时选取不同压力下的数据会直接影响计算结果。但是理论比表面积的整体趋势与实验值仍然是一致,所以这种预估是有很大参考价值的。

### 3 孔径分布的理论计算

孔径分布(pore size distribution, PSD)指的是多孔材料中存在的各级孔径按数量或体积计算的百分率。孔径分布数据是筛选具有选择性气体分离特性的 MOFs 的重要参考标准,依据孔径大小可以判断出该 MOFs 适用于分离何种气体。计算 MOFs 孔径分布曲线的软件并不常见,据我们所知目前只有 Poreblazer 和在线工具 MOFomics 可以进行这种计算。MOFomics 软件只要在网站上上传 MOFs 的晶体结构数据就可以得到相应的信息,但是需要等待一段时间(可能要超过 1 d),本文不做过多介绍。Poreblazer 在计算 MOFs 比表面积的同时也会计算出孔径分布、孔道连接方式、最小与最大孔尺寸等信息,因此不需要再做专门的操作。表 3 给列出了

Poreblazer 计算几种典型 MOFs 的孔径尺寸的信息。

表 3 中的 Pore limiting diameter 指的是 MOFs 中最小的孔径,而 Maximum Porediameter 则相当于最大的孔径。这 2 个参数通常是用在孔结构中内插一个假想球的直径度量,但是由于很多孔并非是球形的,因此给出的数据与实际的孔径大小偏差较大。Poreblazer 中采用的是另一种算法,即利用不同尺寸大小的探针连续扫描,避免了上述的问题,因此可以给出更为精确的孔径信息。显然 Pore limiting diameter 太小的话,则不利于某些气体分子在 MOFs 中的渗透与扩散,事先得知这些信息后可以预判 MOFs 的客体分离性能。

孔径分布曲线可以更为详细的显示 MOFs 中的孔径信息,图 3 显示出几种 MOFs 的理论孔径分布曲线。

图 3 显示的孔径分布曲线中的最大与最小孔径与前面的计算结果是一致的,但孔径分布曲线还给出了更为细致的孔径信息,也能显示出各种孔对孔体积的贡献。例如 PCN-61,它的孔径分布曲线显示

表 3 几种 MOFs 的理论孔径信息。

Table 3 Theoretic pore size informations of some MOFs materials

Materials	Pore limiting diameter / nm	Maximum pore diameter / nm	Pore space accessibility
IRMOF-1	0.765	1.485	3 dimensions pores
HKUST-1	0.637	1.274	3 dimensions pores
FJI-1	0.752	2.006	3 dimensions pores
UiO-66	0.350	0.827	3 dimensions pores
MOF-74(Mg)	1.069	1.156	1 dimension channels
PCN-61	0.624	1.869	3 dimensions pores

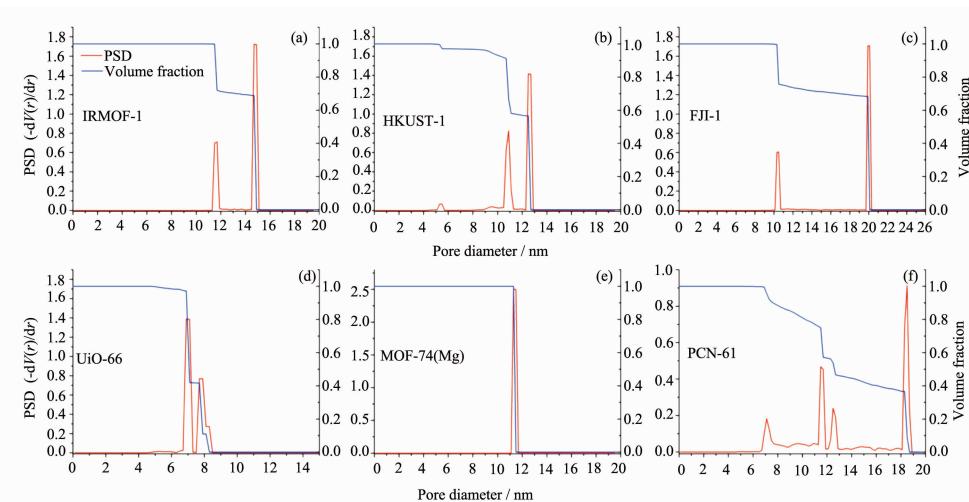


图 3 6 种 MOFs 的理论几何孔径分布曲线

Fig.3 Geometric PSD of the six MOFs

其结构中含有4种尺寸不同的孔，这与晶体结构数据完全吻合。因此利用Poreblazer可以初步研究MOFs的孔结构信息，为更好的设计测试实验提供了理论依据。

## 4 研究展望

一直以来，国内外学者都在寻找良好的车载氢气或甲烷储存材料、二氧化碳分离材料和气态烷烃分离材料。多孔MOFs作为物理吸附材料，是具有潜在应用前景的候选物之一，但是从数以万计的MOFs中筛选出性能优异的吸附剂是一项艰苦卓绝的工作，因此利用一些理论工具对MOFs进行初步的筛选是有实际意义的。未来的研究方向是发展高效、自动的计算程序对MOFs的孔结构进行分析，以及进一步的对气体吸附/分离性能进行模拟，提出具有良好吸附分离性能的候选物，从而指导实验的设计合成，目前有些研究小组已经开始了这方面的研究<sup>[26]</sup>。

## 参考文献：

- [1] Farrusseng D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**:1-18
- [2] Zhou H-C, Long J R, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):673-674
- [3] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):675-702
- [4] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2012**,**113**(1):734-777
- [5] Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):1126-1162
- [6] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):1105-1125
- [7] Zhang W, Xiong R G. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):1163-1195
- [8] ZHAO Li(赵莉), ZENG He-Ping(曾和平). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2012**,**32**(9):1633-1642
- [9] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(11):2205-2210
- [10] YUAN Li(袁利), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1324-1328
- [11] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):869-932
- [12] Suh M P, Park H J, Prasad T K, et al. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):782-835
- [13] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):724-781
- [14] ZUO Cong-Yu(左从玉), LU Zhi-Yong(卢治拥), BAI Jun-Feng(白俊峰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(9):1799-1808
- [15] Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7-13
- [16] Materials Studio Release Notes, Release 4.4. San Diego: Accelrys Software Inc., **2008**.
- [17] Sarkisov L, Harrison A. *Mol. Simulat.*, **2011**,**37**(15):1248-1257
- [18] First E L, Floudas C A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**165**:32-39
- [19] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(46):14176-14177
- [20] Rowsell J L, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(4):1304-1315
- [21] Han D, Jiang F L, Wu M Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(35):9861-9863
- [22] Chavan S, Vitillo J G, Gianolio D, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(5):1614-1626
- [23] Stavila V, Bhakta R K, Alam T M, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**(11):9807-9817
- [24] Yuan D, Zhao D, Sun D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(31):5357-5361
- [25] Dren T, Millange F, Frey G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(42):15350-15356
- [26] Wilmer C E, Leaf M, Lee C Y, et al. *Nat. Chem.*, **2011**,**4**(2):83-89