



水分子对金属有机骨架材料结构及性能的影响

张倬铭 杨江峰 王 勇 李晋平*

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种新型有机-无机杂化材料,其在气体的吸附分离、催化、磁学、生物医学等领域表现出诱人的应用前景。但是,在水分子存在的情况下 MOFs 结构及性能会受到很大的影响,极大的阻碍了其工业化进程。本文系统介绍了水分子对 MOFs 结构的破坏机理,并从金属和配体两方面总结了在水分子存在的情况下 MOFs 的稳定性问题;阐述了水分子的吸附机理以及吸附水分子后 MOFs 性能的变化;并且对水分子影响问题的研究趋势做了展望,以期今后的研究提供参考。

关键词: 金属有机骨架材料(MOFs); 水解; 吸附; 水分子

中图分类号: 0641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0627-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.075

Effect of Water Molecules on Structure and Properties of Metal-Organic Frameworks

ZHANG Zhuo-Ming YANG Jiang-Feng WANG Yong LI Jin-Ping*

(Research Institute of Fine Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) is a new class of organic-inorganic hybrids. MOFs have exhibited the attractive prospects in many fields, such as the gas adsorption and separation, the catalysts, the magnetism and the bio-medicine. However, its performance will be greatly affected in the humid environment, which hindered its industrialization process. Firstly, this paper describes the destruction mechanism of MOFs at the presence of water molecules, and we summarize the elements of MOFs structure stability at the presence of water based on their two structural elements; And then, this paper summarizes the adsorption mechanism of water molecules on MOFs and the influence of it; Finally, we made a prospect of the MOF-water issue in order to provide a reference for future research.

Key words: metal-organic frameworks(MOFs); hydrolysis; adsorbed; water molecules

0 前 言

近年来,一种新型多孔材料金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)由于其结构和性能的新颖性受到了人们的广泛关注。MOFs 又称配位聚合物,是由金属离子与有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的晶体材料^[1-3],早在 20 世

纪 90 年代,第一类 MOFs 就被合成出来,但其孔隙率和化学稳定性都不高。随后 MOFs 获得了快速的发展,尤其从 1995 年开始,其发展速度更是惊人,许多科学家开始致力于相关方面的研究。从其发展的历程来看,最初 MOFs 的研究集中在合成方法的探索和结构的解析^[2-5],随后的研究主要集中于其性质,包括光学^[6-7]、磁学^[8-9]、电学^[10-11]等,以及潜在应用,例

收稿日期:2014-10-14。收修改稿日期:2014-12-25。

国家自然科学基金项目(No.21136007,51302184)及 973 前期专项(2014CB260402)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: jpli211@hotmail.com

如催化^[12-13]、离子交换^[14-15]、气体储存^[16-17]、分离^[18-20]、传感^[21-22]、药物传递^[23-24]等方面。而目前,很多研究开始逐步解决阻碍 MOFs 工业化的问题,如结构的不稳定,价格过于昂贵、水分子的影响等。

其中水分子的影响是近年来科学家们普遍关注的问题,因为环境中水分子无处不在,其对 MOFs 结构及性能又具有很大的影响。例如,在众多 MOFs 材料中,MOF-5^[2] ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$) 和 HKUST-1^[25] ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) 由于其杰出的气体吸附分离性能受到广泛关注。然而,这 2 种材料的水敏感性^[26-27]使其性能受到了很大影响,大大限制了其工业化应用的潜能。因此,在实现 MOFs 的工业化道路上,分析与解决水影响问题至关重要。

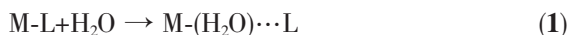
本文概括了近年来 MOFs 与水分子相互作用的文章,总结出水分子对 MOFs 影响的 2 个主要方面:(1) 水解作用和配体取代作用对 MOFs 结构的破坏,即 MOFs 的水稳定性问题;(2) 水分子在 MOFs 上的吸附以及吸水后其气体吸附性能的改变。同时,也从作用机理和影响因素等方面对这两部分内容进行了分析和总结,并对该领域今后的研究进行了展望。

1 MOFs 的水稳定性

MOFs 结构中主要包含 2 个要素:金属离子簇和有机配体。这是构成 MOFs 最基本的单元。因此,本文将影响 MOFs 水稳定性的因素概括为 2 个方面:(1) 金属离子簇的影响。(2) 有机配体或后修饰基团的影响。下面将详细介绍水分子对 MOFs 结构破坏的机理及影响因素。

1.1 水分子对 MOFs 的破坏机理

根据 Willis 等^[28]的报道,水对 MOFs 结构的破坏机理主要包括 2 种:(1) 水对配体的取代作用;(2) 水解作用。这 2 种机理均由计算机模拟建立,并进行了实验验证。其中,水对配体的取代作用即 1 个水分子嵌入到金属与有机配体的连接之中,如反应式 1 所示:



另一方面,水解作用是指:水分子电离为 OH^- 和 H^+ ,完全破坏金属与配体间的键,形成羟基化的金属和质子化的配体,如反应式 2 所示:



由以上论述可知,水分子会攻击金属-配体键,使金属离子裸露出来与其配位。因此,金属与配体之间结合的紧密程度直接影响了 MOFs 的水稳定性。

1.2 影响 MOFs 水稳定性的因素

1.2.1 金属离子簇

金属离子簇是构成 MOFs 的重要单元之一。随着 MOFs 的发展,金属离子的种类已经从常见的低价态过渡金属离子,如:Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Ag 等拓展至碱金属、碱土金属,稀土金属乃至高价态过渡金属离子。由金属离子构成的 MOFs 节点也从单金属节点发展至金属簇节点。本节将重点分析不同金属离子以及不同金属簇对 MOFs 水稳定性的影响。

首先是关于不同金属离子对 MOFs 水稳定性的影响。López 等^[29]对具有相同结构的金属离子簇,不同金属离子的一系列 MOFs 进行计算模拟,研究对象为 IRMOF-1 ($\text{M}_4\text{O}(\text{BDC})_3$) 系列材料,金属离子分别为 Zn、Mg、Be。研究表明,充分水合的 Be-IRMOF-1 在水中的稳定性要高于同系列的 Mg-IRMOF-1 和 Zn-IRMOF-1。这是因为金属离子主要通过 2 个方面影响 MOFs 的水稳定性:金属离子簇的柔韧性和金属-水/金属-配体键的强弱。Mg-IRMOF-1 和 Zn-IRMOF-1 相比较,Zn-IRMOF-1 的晶格更为柔软,它的金属离子簇更易变形。并且 Mg-O_w (O_w 指水分子中的氧原子)键要强于 Zn-O_w 键,使其易于阻止其他水分子与同 1 个金属离子发生作用,从而增强结构的稳定性,因而 Mg-IRMOF-1 比 Zn-IRMOF-1 更难被破坏。另一方面,Mg-IRMOF-1 和 Zn-IRMOF-1 的金属离子更加倾向于直接和水分子形成 5 配位或 6 配位的结构,而在 Be-IRMOF-1 中,水分子并不直接与金属离子配位,而是与配体结合;并且,Be-O 的键能要强于 Mg-O 和 Zn-O,因此 Be-IRMOF-1 的稳定性要强于 Mg-IRMOF-1 和 Zn-IRMOF-1;另外,作者还从动力学角度解释了 Be-IRMOF-1 在水中稳定的原因:金属-配体键被破坏所需要的能量更高,而水分子攻击的能量不足,因此更加稳定。

Jhung 等^[30]则通过实验验证了金属离子对 MOFs 水稳定性的重要影响。研究对象为 MIL-53/47(M(OH)BDC) 系列材料:Al-BDC (MIL-53-Al)、Cr-BDC (MIL-53-Cr) 和 V-BDC (MIL-47-V)。通过比表面积 (BET) 和粉末 X 射线衍射 (Powder X Ray Diffraction, PXRD) 分析,文章将上述 3 种材料在水中的稳定性做了排序:Cr-BDC > Al-BDC > V-BDC。结果表明,MOFs 的水稳定性随着金属离子惰性的增加而增加。因此,包含 Cr^{3+} 或 Rh^{3+} 等惰性金属离子的 MOFs 可能具有较高的稳定性。然而,MOFs 的热稳性与水

稳定性是有差异的,上述3种材料的热稳性排序为V-BDC>Al-BDC>Cr-BDC,MOFs材料的热稳性类似于其金属氧化物的热稳性: Al_2O_3 , Cr_2O_3 ,和 V_2O_5 。

Li等^[31]的工作同样也证明了金属离子在水稳定性中的作用,作者以 $\text{M}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ ($\text{M}=\text{Cu},\text{Zn},\text{Ni},\text{Co}$; $\text{bdc}=1,4\text{-benzenedicarboxylate}$; $\text{ted}=\text{triethylenediamine}$)系列材料为研究对象,以红外(IR)、拉曼光谱(Raman)、PXRD等技术为表征手段,系统的研究了水分子对不同金属离子MOFs材料的破坏程度。结果表明,在同样的水环境下, $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 直接发生了水解作用,而 $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 和 $\text{Co}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 则发生了配体取代作用, $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 最为稳定。因此,可以将这一系列材料的水稳定性做如下排序: $\text{Cu-MOF}<\text{Ni-MOF}>\text{Zn-MOF}>\text{Co-MOF}$,这种排序是由于金属离子与配体的键能不同所引起的。在以上4种结构中, Zn-O 键能为 $250.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cu-O 的键能为 $287.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Ni-O 的键能为 $366\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Co-O 的键能为 $397.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 的水稳定性要高于 $\text{Cu}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 和 $\text{Zn}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 。除金属-氧键外,还需考虑金属-氮键的稳定性:配合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的稳定常数为 2.0×10^8 ,而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的稳定常数为 2.0×10^4 。因此, Ni-N 键的稳定性大于 Co-N 键,从而 $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 的水稳定性要大于 $\text{Co}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ 。

由以上讨论可知,金属簇中不同金属离子对

MOFs水稳定性起着至关重要的作用,而不同结构的金属簇对MOFs水稳定性的影响也是不可忽视的。Willis等^[28]通过模拟计算和实验相结合的方法在这方面做了系统研究,对象为具有相同金属离子Zn和不同金属簇结构的MOFs(图1)。结果表明,具有 Zn_4O^{6+} 的 $\text{MOF-5}(\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3)$ (图1a)可以在313 K,2%的水蒸气条件下稳定存在,而以交替配对的长链为金属簇的 $\text{MOF-69C}(\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2)$ (图1b)则不能在任何有水的环境下稳定存在。从图1b中可以看出,Zn在这种形式的金属簇中存在2种配位方式:4配位和6配位。位于顶点6配位的Zn仅以一维的链状形式相连接,这样的形式是不稳定的,极易受到水分子的破坏。另一种含有Zn的MOFs材料 $\text{MOF-508b}(\text{Zn}(\text{BDC})(\text{bipy})_{0.5})$ (图1c),具有桨轮结构的金属簇,这种形式的结构要比以上2种MOFs更加稳定,可以在373 K,5%水蒸气的条件下稳定存在。 $\text{Zn-MOF-74}[\text{Zn}_2(\text{DOBDC})]$ 在这4种材料中最为稳定,可承受598 K的高温和50%水蒸气的湿气环境。从图1d可以看到,它的金属离子簇也是一种链式结构,但与 MOF-69C 相比,其结构要稳定的多,因为这种结构的Zn具有五配位的形式,当与水分子接触时,会快速形成更加稳定的6配位的形式,从而增强了结构的稳定性。

1.2.2 有机配体

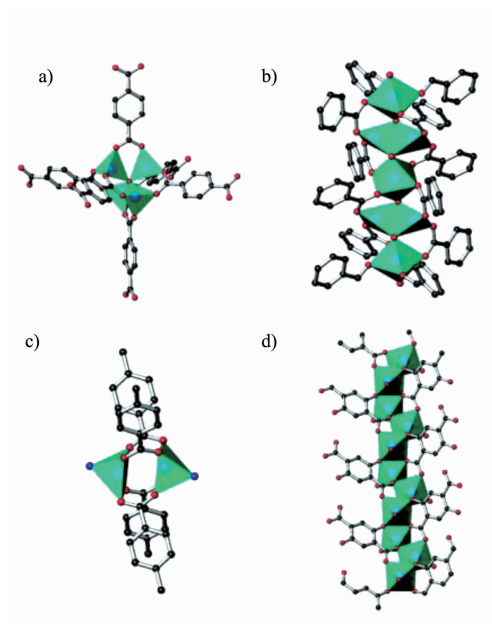


图1 含有二价Zn的MOFs的次级结构单元:(a)MOF-5(b)MOF-69C(c)MOF-508B和Zn-BDC-DABCO(d)MOF-74^[28]

Fig.1 Secondary Building Units (SBUs) for Zn^{2+} containing MOFs:(a) MOF-5, (b) MOF-69C, (c) MOF-508B and Zn-BDC-DABCO, (d) MOF-74^[28]

有机配体的多样性是造成 MOFs 种类繁多的重要因素。并且,有机配体的可修饰性也为 MOFs 结构、性能、应用等方面的研究提供了更多的可能。以下将从有机配体和有机配体上的修饰基团两方面分析和研究其对 MOFs 水稳定性的影响。

构成 MOFs 的有机配体以氮、氧多齿有机配体为主,羧酸类和咪唑类是其中的典型代表。根据 Willis 等^[28]的研究结果,同样是由羧酸类有机配体构成的 MOFs,水稳性差异极大。例如,MOF-5($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$)在 313 K,2%水蒸气的条件下就会发生降解,而 Al-MIL-101($\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC})_3$)可承受 543 K,50%水蒸气的条件。与之相比咪唑类 MOFs 一般具有较高的水稳性,如 ZIF-8^[28]($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$)可承受 623 K,50%水蒸气的条件,ZIF-7^[32]($\text{Zn}(\text{PhIM})_2$)、ZIF-90^[32]($\text{Zn}(\text{PhIM})_2$)也均能在潮湿的空气中稳定存在。除羧酸和咪唑类之外,由 George 等^[33]合成的一种新型磷酸酯类 MOF CALF-25 被证明具有极强的水稳性:可在 353 K,90%水蒸气条件下稳定存在。

同样,有机配体上的修饰基团对 MOFs 的水稳定性也起着重要作用。Masel 等^[34]以 IRMOF-1($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$)为基础,改变其取代基,来研究增加憎水基团是否可以增强 MOFs 材料水稳定性的问题。如图 2 所示,三氟甲氧基为强憎水基团,作者将原 IRMOF-1 上的 R_1 换为三氟甲氧基, R_2 不变,合成出新的 MOF 材料 Banasorb-22。对这 2 种材料的水稳定性相关测试表明:IRMOF-1 在水蒸气的环境下放置数分钟后,PXRD 图便发生了明显变化,BET 比表面积也由 $2\,365\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;而 Banasorb-22 置于水蒸气环境中 1 周后,PXRD 图谱才发生一定的变化,BET 比表面积由 $1\,113\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $210\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,三氟甲氧基的修饰使得 IRMOF-1 材料的水稳定性得到显著提高。

Rosi 等^[35]更加系统的研究了不同修饰基团对 MOFs 水稳定性的影响:作者以 bio-MOF-11 为基础,

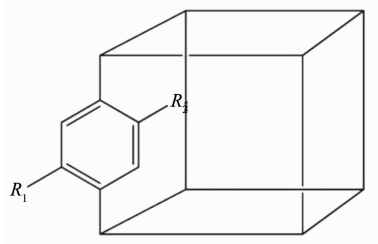


图 2 IRMOF-1 及 Banasorb-22 的结构图^[34]

Fig2 Scheme structure of IRMOF-1 and Banasorb-22^[34]

通过改变修饰基团,合成出 bio-MOF 系列材料 bio-MOF-11($\text{Co}_2(\text{ad})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、bio-MOF-12($\text{Co}_2(\text{ad})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2$)、bio-MOF-13($\text{Co}_2(\text{ad})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$)、bio-MOF-14($\text{Co}_2(\text{ad})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2)_2$),这 4 种材料的修饰基团分别为乙酸基、丙酸基、丁酸基、戊酸基,如图 3 所示。PXRD 分析发现,水中浸泡 1 h 后的 4 种材料,bio-MOF-11 基本完全降解,bio-MOF-12 和 bio-MOF-13 部分降解,而 bio-MOF-14 几乎没有变化。扫描电子显微镜(SEM,scanning electron microscope)表征同样证明了上述结论。可见,具有戊酸基的 bio-MOF-14 在水中的稳定性要显著高于具有丁酸基的 bio-MOF-13,而 bio-MOF-13 的水稳性又高于具有丙酸基的 bio-MOF-12,具有乙酸基的 bio-MOF-11 水稳性最差。

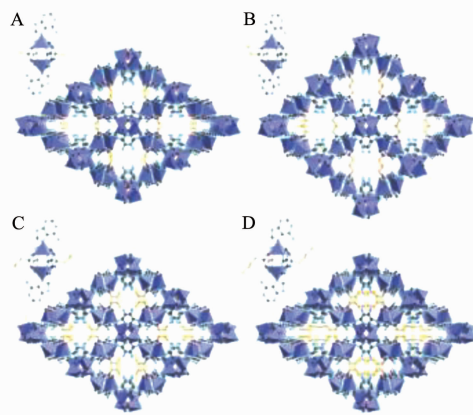


图 3 bio-MOF-11, 12, 13 和 14(分别为 A, B, C, D)的次级结构单元^[35]

Fig.3 Secondary building units (SBUs) (upper left quadrant) and crystal structures of bio-MOF-11, 12, 13, and 14(A, B, C, and D, respectively)^[35]

那么,有机配体上功能性的修饰为何会影响到 MOFs 的水稳定性呢? Walton 等^[36]对 $\text{Zn}(\text{L})(\text{DABCO})_{0.5}$ 系列材料做了研究,这一系列材料的不同点在于其配体上具有不同的修饰基团,这些修饰基团可以分为 2 类:极性与非极性。PXRD 与 BET 分析结果表明,被极性基团(如硝基、氯、溴、羟基等)修饰的 $\text{Zn}(\text{L})(\text{DABCO})_{0.5}$ 在水环境下极不稳定,而被非极性基团(如甲基)修饰的 $\text{Zn}(\text{L})(\text{DABCO})_{0.5}$ 在水环境下具有良好的稳定性。因此,在 MOFs 材料上修饰非极性基团可以提高 MOFs 材料的水稳定性。

随后,该研究小组在另一篇文章中从动力学的角度解释了这些功能基团是如何影响 MOFs 材料水稳定性的^[37]。原始合成的 MOFs 材料水稳定性较差,

但被某些功能基团修饰后稳定性有了极大的提高,这种现象不能只从疏水性的角度进行解释,例如,被疏水基团甲基修饰的 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{DABCO})_{0.5}]$ 在吸附大量水分子的情况下仍具有稳定性。因此,稳定性的提高并不是由于功能性基团阻止了水分子进入 MOFs 材料的孔道之中,通过计算模拟发现,稳定性的提高依赖于功能基团对 MOFs 材料中羧基氧的保护作用。这种作用阻止了氢键的形成以及随后发生的结构转换,使结构中亲电子的金属离子难以和水中亲质子的氧结合,配体取代和水解作用将难以发生。

2 水分子在 MOFs 上的吸附及其影响

水分子对 MOFs 材料的影响除了对其结构的破坏之外,在 MOFs 表面的吸附同样会使其性能发生变化。

2.1 水分子的吸附机理

2.1.1 化学吸附机理

水分子在 MOFs 上的化学吸附是指在吸附过程中,水分子与 MOFs 中的金属离子或配体形成化学键的吸附。其中典型的代表为 CPO-27 ($\text{M}_2(\text{DOBDC})$) 系列材料。

CPO-27 的结构类似蜂巢,金属离子为 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等。孔道直径约为 1.1 nm。当这种材料处于溶解状态时,金属离子的 1 个配位点与 1 个溶剂分子相结合,其余配位点与配体结合。加热之后,与金属位点结合的水分子将被释放,此时材料处于具有 1 个空配位状态。脱水作用使得这种材料由六配位的八面体结构转变为五配位的四角锥结构。

Fjellvåg 等^[38]采用变温 X 射线衍射的方法量化研究了 Co-CPO-27 的脱水过程。如图 4 所示,O6 和 O8 处于孔道的最中心位置,水分子在加热的条件下最先脱附;O5、O7 位置上的水在 363 K 时也基本全部脱附;处于 O4 位置的水是与金属配位的水,到 381 K 时开始脱附,到 453 K 完全脱附。

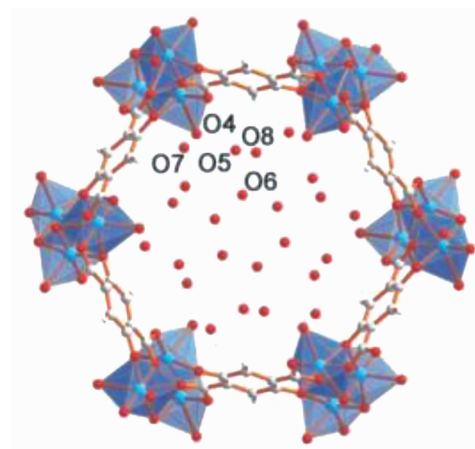


图 4 Co-CPO-27 中各种情况的水所处的位置^[38]

Fig.4 Location of the water molecule in the Co-CPO-27^[38]

通过控制脱水过程得到的结构精修衍射数据直观的展现了在 Zn-CPO-27 中不同位置水分子的吸附强弱。如图 5 所示,在 297 K 时,大量的水分子聚集于孔道之中;当温度升至 373 K 时,处于孔道中心吸附力较弱的水分子脱附,而金属离子周边的水分子仍然处于吸附状态;继续加热至 381 K,金属周边的水分子相继脱附,但与金属离子直接配位的水分子仍然保持吸附状态,直到 468 K 才完全脱除。

Ni-CPO-27 的脱水情况与上述 2 种材料类似。虽然其结构的对称性并没有因为脱水而发生改变,但通过与 Zn-CPO-27 对比可以发现,从中心金属离子上移除水分子后,材料的光谱特性发生变化。因此,水分子和 MOFs 材料之间的相互作用引起了 MOFs 材料结构的变化。

由以上论述可知,水分子最强的吸附发生在金属的配位空位上,并且水分子的吸附或脱附都有可能引起 MOFs 材料整体或局部的变形。

2.1.2 物理吸附机理

MOFs 材料本质上是一种多孔材料,因此,它在物理吸附方面与分子筛^[39]等多孔材料有一定的相似

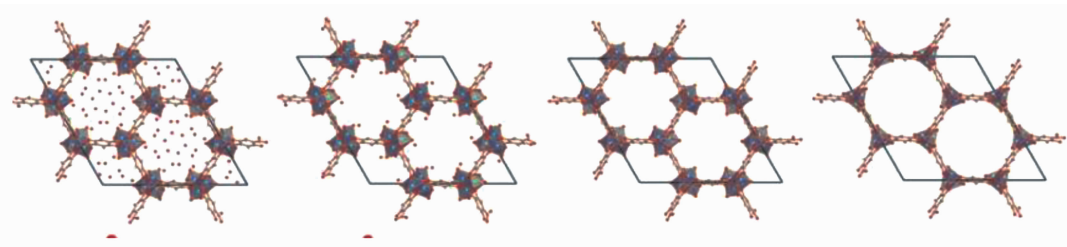


图 5 充分结晶型态的晶体结构的脱水步骤^[38]

Fig.5 Crystal structures of the four sufficiently crystalline patterns showing the successive steps in dehydration^[38]

之处。以 IUPAC 分类方法^[40-41]可以将 MOFs 的水蒸气吸附等温线分为以下五类:

I 型等温吸附曲线。如图 6 所示,这是 Al-MIL-53-NH₂(Al(OH)(BDC-NH₂))在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[42]。这种曲线是向上凸的 Langmuir 型,是微孔的 MOFs 体积充填的结果。I 型吸附等温线以形成一平台为特征,平台呈水平或接近水平状,随着饱和压力的到达,吸附等温线或者直接与 $p/p^\ominus=1$ 相交或表现为“拖尾”。吸附等温线的初始部分代表 MOFs 中狭窄微孔被水分子的充填过程,其极限吸附容量依赖于可接近的微孔容积而不是表面积,在较高相对压力下平台的斜率是由非微孔表面(如中孔或大孔以及外表面)上的多层吸附所致。

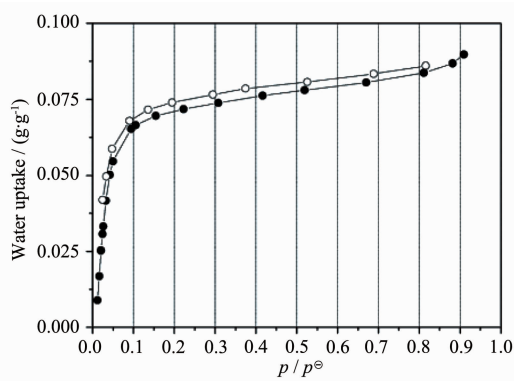


图 6 Al-MIL-53-NH₂ 在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[42]

Fig.6 Water adsorption isotherms at 298 K of Al-MIL-53-NH₂^[42]

II 型等温吸附曲线呈反 S 型。如图 7 所示,此为 Ga-MIL-53(Ga(OH)(BDC))在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[42]。在吸附的前半段发生了类型 I 吸附,而在吸附的后半段出现了多分子层吸附或毛细凝聚。拐点

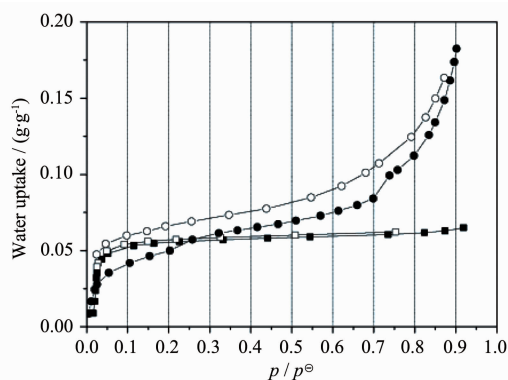


图 7 Ga-MIL-53(方形)在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[42]

Fig.7 Water adsorption isotherms at 298 K temperature of Ga-MIL-53 (square)^[42]

的存在表明单层吸附到多层吸附的转变,即单层吸附的完成到多层吸附的开始。

III 型等温吸附曲线是反 Langmuir 型曲线。如图 8 所示,此为 ZIF-8 在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[43]。该类等温线沿吸附量坐标方向向下凹。III 型吸附等温线通常与较弱的水蒸气-MOFs 相互作用有关。较低的水蒸气浓度下,只有极少量的吸附平衡量,同时又因单分子层内水分子的互相作用,使第一层的吸附热比冷凝热小,因而只有在较高的水蒸气浓度下出现冷凝才能使吸附量大增。

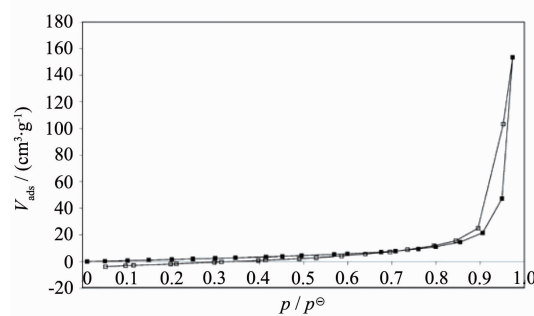


图 8 ZIF-8 在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[43]

Fig.8 Water adsorption isotherms at 298 K of ZIF-8^[43]

IV 型等温吸附曲线是有毛细凝聚现象发生的曲线。这种曲线的表现为低 $p/p^\ominus$ 区曲线凸向上,在较高 $p/p^\ominus$ 区,水蒸气发生毛细管凝聚,等温线迅速上升。当所有孔均发生凝聚后,吸附只在远小于内表面积的外表面上发生,曲线平坦。在相对压力接近 1 时,在大孔上吸附,曲线上升。由于发生毛细管凝聚,在这个区内可观察到滞后现象,即在脱附时得到的等温线与吸附时得到的等温线不重合,脱附等温线在吸附等温线的上方,产生吸附滞后,呈现滞后环。如图 9 所示, MIL-101[Cr₃F(H₂O)₂O(BDC)₃]^[43]的水蒸气吸附具有这种特性。

V 型吸附等温线为 S 型,是由于水分子和 MOFs 之间的相互作用与 MOFs 材料本身之间的相

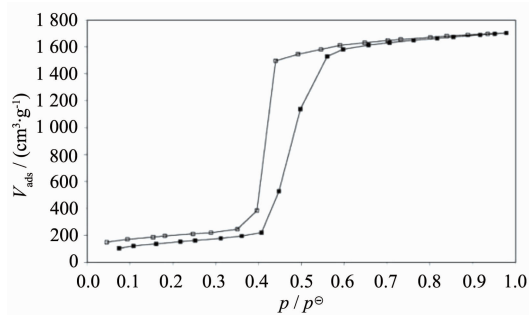


图 9 MIL-101 在 298 K 下的水蒸气吸附曲线^[43]

Fig.9 Water adsorption isotherms at 298 K of MIL-101^[43]

相互作用相比非常弱造成的,水分子间形成氢键是造成这种吸附的重要原因。如图10所示,In-MIL-68(In(OH)(BDC))和In-MIL-68-NH₂(In(OH)(BDC-NH₂))均是具有这种吸附特性的材料^[42]。

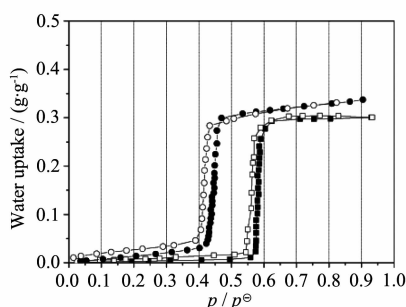


图10 In-MIL-68 (方形)和In-MIL-68-NH₂(圆形)在298 K下的水蒸气吸附曲线^[42]

Fig.10 Water adsorption isotherms at 298 K of In-MIL-68 (square) and In-MIL-68-NH₂(circle)^[42]

2.2 水分子的吸附对 MOFs 性能的影响

除了 MOFs 水分子吸附特性受到关注外,MOFs 在吸附了水分子后性能的变化同样引起了科学家们的注意,其研究主要集中于对 MOFs 吸附分离性能的影响方面。

Yaghi 小组以 IRMOF-74-III (Mg₂(DH₃PhDC)) 系列材料为研究对象,通过混合气体穿透实验,研究了水分子的吸附对材料 CO₂ 吸附性能的影响^[44]。实验结果显示,IRMOF-74-III-CH₃ 在吸附水分子的情况下,CO₂ 的穿透时间减少了 80%。这表明,水分子的吸附大大降低了 IRMOF-74-III-CH₃ 的 CO₂ 吸附能力。而 IRMOF-74-III-CH₂NH₂ 的穿透时间却没有明显变化。这种材料之所以没有受到水分子吸附的影响,是由于其 CO₂ 的吸附位点主要集中于 NH₂ 周边,而 IRMOF-74-III-CH₃ 上 CO₂ 的吸附主要集中于 Mg 周围,一旦被水分子占据,CO₂ 吸附量就会大大减少。因此,改变气体的吸附位点是解决水分子对 MOFs 性能影响的有效方法。

Matzger 等^[45]研究了水的吸附对 CPO-27 (M₂(DOBDC))系列材料 CO₂ 吸附性能的影响。实验结果表明,吸附水分子后,Mg-CPO-27 的 CO₂ 吸附量降至未被吸附水前时的 16%,Ni-CPO-27 和 Co-CPO-27 虽然受到的影响较小,但吸附量也分别降至 60%和 85%。

水分子在 MOFs 上吸附所造成的影响并不全部都是消极的。Llewellyn 等^[46]发现,材料 MIL-100(Fe)

(Fe₃OH(H₂O)₂(BTC)₂)的 CO₂ 吸附量随着相对湿度的增加而增加,当相对湿度达到 40%时,其吸附量为干燥时的 5 倍,这是由于水分子与金属位点结合改变了金属位点布朗斯特酸度造成的。类似的现象 Snurr 等^[47]也有发现:HKUST-1(Cu₃(BTC)₂)在水分子存在的条件下,CO₂ 的吸附能力和相对于 CH₄、N₂ 的选择性都会大大提高,这是 CO₂ 的四极矩和水分子产生的电场相互作用的结果。

3 结论及展望

MOFs 具有纯度高、结晶度高、结构可控等优点,已成为多孔材料研究领域的热点,它的应用包括光学、磁学、电学等领域。然而,水分子的影响极大的限制了 MOFs 的工业化应用。本文将水对 MOFs 材料的影响作用概括为 2 个主要方面:(1)水解作用和配体取代作用对 MOFs 材料结构的破坏;(2) 水在 MOFs 材料上的吸附对其性能的影响。并从其作用机理、影响因素等方面进行了分析、概括。通过以上总结,在改进水分子对 MOFs 的影响方面有如下建议:(1) 设计合成中优先选择稳定性较高的金属离子,如 Cr、Al 等;(2) 优先选择金属簇较为稳定的 MOFs 材料;(3) 在配体上修饰一定的基团增强其结构稳定性及憎水性。总之,水分子对 MOFs 的影响问题是限制 MOFs 材料发展的重要因素,也将是今后 MOFs 研究领域的重要课题之一。

参考文献:

- [1] Yaghi O M, Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**(41):10401-10402
- [2] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**(6759):276-279
- [3] Batten S R, Hoskins B F, Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**(19):5385-5386
- [4] Plévert J, Gentz T M, Laine A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**(50):12706-12707
- [5] Chae H K, Kim J, Friedrichs O D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**(33):3907-3909
- [6] Lee E Y, Jang S Y, Suh M P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(17):6374-6381
- [7] Rieter W J, Taylor K M L, An H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(28):9024-9025
- [8] Zhang X M, Hao Z M, Zhang W X, et al. *Angew. Chem.*, **2007**,**119**(19):3526-3529
- [9] Dietzel P D C, Panella B, Hirscher M, et al. *Chem.*

- Commun.*, **2006**, **9**:959-961
- [10]Ye Q, Song Y M, Wang G X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(20):6554-6555
- [11]Xu Z. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, **250**(21):2745-2757
- [12]Zou R Q, Sakurai H, Han S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(27):8402-8403
- [13]Horike S, Dinca M, Tamaki K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(18):5854-5855
- [14]Hoskins B F, Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**(4):1546-1554
- [15]Gardner G B, Venkataraman D, Moore J S, et al. *Nature*, **1995**, **374**(27):792-795
- [16]Collins D J, Zhou H C. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**(30):3154-3160
- [17]Dinc M, Long J R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(36):6766-6779
- [18]Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1477-1504
- [19]Custelcean R, Moyer B A. *Moyer. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **2007**(10):1321-1340
- [20]Yaghi O M, Li G M, Li H L. *Nature*, **1995**, **378**(6558):703-706
- [21]Chen B, Wang L, Zapata F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(21):6718-6719
- [22]Chen B, Yang Y, Zapata F, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(13):1693-1696
- [23]Horcajada P, Serre C, Maurin G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(21):6774-6780
- [24]Vallet - Regí M, Balas F, Arcos D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(40):7548-7558
- [25]Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999**, **283**(5405):1148-1150
- [26]Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(46):14176-14177
- [27]Schoenecker P M, Carson C G, Jasuja H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**(18):6513-6519
- [28]Low J J, Benin A I, Jakubczak P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(43):15834-15842
- [29]Bellarosa L, Calero S, López N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, **14**(20):7240-7245
- [30]Kang I J, Khan N A, Haque E, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17**(23):6437-6442
- [31]Tan K, Nijem N, Canepa P, et al. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**(16):3153-3167
- [32]Han S, Huang Y, Watanabe T, et al. *ACS Comb. Sci.*, **2012**, **14**(4):263-267
- [33]Taylor J M, Vaidhyanathan R, Iremonger S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(35):14338-14340
- [34]Wu T, Shen L, Luebbers M, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(33):6120-6122
- [35]Li T, Chen D L, Sullivan J E, et al. *Chem. Sci.*, **2013**, **4**(4):1746-1755
- [36]Jasuja H, Huang Y, Walton K S. *Langmuir*, **2012**, **28**(49):16874-16880
- [37]Jasuja H, Burtch N C, Huang Y, et al. *Langmuir*, **2013**, **29**(2):633-642
- [38]Dietzel P D C, Johnsen R E, Blom R, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**(8):2389-2397
- [39]Coasne B, Galarneau A, Pellenq R J M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(9):4141-4171
- [40]Sing K S. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**(4):603-619
- [41]Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, **66**(8):1739-1758
- [42]Canivet J, Bonnefoy J, Daniel C, et al. *New J. Chem.*, **2014**, **38**(7):3102-3111
- [43]Küsgens P, Rose M, Senkovska I, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, **120**(3):325-330
- [44]Fracaroli A M, Furukawa H, Suzuki M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(25):8863-8866
- [45]Kizzie A C, Wong-Foy A G, Matzger A J. *Langmuir*, **2011**, **27**(10):6368-6373
- [46]Soubeyrand-Lenoir E, Vagner C, Yoon J W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(24):10174-10181
- [47]Yazaydn A O, Benin A I, Faheem S A, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(8):1425-1430