

文章编号:1008-1534(2018)01-0072-05

金属-有机骨架材料的制备及应用进展

乔 萌¹, 牛建瑞^{2,3}, 钟为章^{2,3}, 侯月卿¹, 李玉会¹, 李再兴^{2,3}, 周 冰^{2,3}

(1. 煜环环境科技有限公司, 河北石家庄 050000; 2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 3. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018)

摘要:金属-有机骨架材料(简称 MOFs)是近年来发展迅猛的一种具有三维孔结构的新型高分子材料,由有机配体和金属离子通过配位键自组装形成,具有较大的比表面积和较好的吸附性能。回顾了 MOFs 材料的研发历程,系统地介绍了 MOFs 材料水/溶剂热合成、微波合成、超声合成的原理和制备方法,分析了其优点和存在的不足。讨论了 MOFs 材料在储氢、CO₂ 吸附、有毒化合物吸附、催化、荧光等方面的研究进展,认为未来的研究方向是开发新的 MOFs 材料合成工艺,进一步提高结构稳定性,拓展其应用领域。

关键词:材料合成与加工工艺;金属-有机骨架材料;MOFs;储氢;吸附;应用研究

中图分类号:X53 文献标志码:A doi: 10.7535/hbgykj.2018yx01013

Preparation and application of metal-organic frameworks

QIAO Meng¹, NIU Jianrui^{2,3}, ZHONG Weizhang^{2,3}, HOU Yueqing¹,

LI Yuhui¹, LI Zaixing^{2,3}, ZHOU Bing^{2,3}

(1. Yuhuan Environmental Technology Company Limited, Shijiazhuang, Hebei 050000, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 3. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) is an new type of polymer materials which possesses three dimensional pore structures and larger specific surface area and better adsorption property, the organic ligands and metal ions are self-assembled through the coordination bond between organic ligands and metal ions, which MOFs is formed. This paper reviews the course of research and development of MOFs, and the synthetic principles and preparation methods which include hydrothermal synthesis of water/solvent, microwave synthesis and ultrasonic synthesis are systematically introduced, furthermore the advantages and disadvantages of synthetic principles and preparation methods of MOFs are analyzed. At last, the research process of application of MOFs in storage hydrogen, adsorption of carbon dioxide, adsorption of toxic compounds, catalysis, fluorescent and other aspects is discussed, and the future research orientation is developing new process of MOFs material, improving the stability of the structure and expanding its application field.

Keywords: materials synthesis and processing technology; metal-organic frameworks; MOFs; hydrogen storage; adsorption; application research

收稿日期:2017-04-15;修回日期:2017-11-03;责任编辑:王海云

基金项目:河北省科技支撑计划项目(15274208D)

第一作者简介:乔 萌(1989—),女,河北衡水人,硕士,主要从事土壤污染治理及修复方面的研究。

通信作者:李再兴教授。E-mail:li_zaixing@163.com

乔 萌,牛建瑞,钟为章,等.金属-有机骨架材料的制备及应用进展[J].河北工业科技,2018,35(1):72-76.

QIAO Meng, NIU Jianrui, ZHONG Weizhang, et al. Preparation and application of metal-organic frameworks[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2018, 35(1): 72-76.

金属-有机骨架材料(简称 MOFs),也称为“多孔配位聚合物”、“软沸石”,近十年来发展迅速,是由金属离子与含氮、氧的有机配体通过配位键自组装形成的立体网络结构晶体^[1-2]。这类材料与无机多孔材料相比,比表面积和孔隙率普遍较高,既具有定型孔道,又具有灵活可调的有机配体,使其结构可调,应用领域增多,在储氢、CO₂ 吸附、有毒化合物吸附、催化、荧光等方面有广阔的研究和应用前景,故受到许多研究者的关注,成为新材料领域研究的热点和前沿^[3]。

1 MOFs 材料的发展简介

早在 1706 年,普鲁士蓝就发现了三维网状结构的化合物,但直到 1971 年,LUDE 等才发现可将晶体工程学运用到金属-有机骨架化合物的合成中^[4-6]。之后,在新材料领域,掀起了对金属-有机骨架材料的研究热潮,总结其发展历程,大致可分为 3 代^[7]。

1)第 1 代 MOFs 材料是在 20 世纪 90 年代由日本的 KITAGAWA 课题组^[8]合成的,其骨架结构是通过客体分子支撑形成的,若将客体分子移除,骨架就会坍塌,晶体结构就会被破坏,即此类材料在合成过程中并没有形成稳定的孔道结构,且化学稳定性、热稳定性均较差,代表产物为 MOF-4。

2)第 2 代 MOFs 材料弥补了第 1 代材料的不足,即骨架结构能否完整与客体分子的存在与否没有关系,此类材料的代表产物为 MOF-5^[6],它是 YAGHI 课题组^[9]于 1999 年以羧酸类有机物为有机配体,与金属离子合成的以 MOF-5 为代表的 MOFs 材料。由于第 2 代 MOFs 材料稳定性好、孔隙率高,使其得到了广泛应用。

3)第 3 代 MOFs 材料具有骨架结构可调控的特点,也就是说,当此类材料受到外界刺激(如压力、温度等)时,可以相应地作出反应,可逆地改变骨架中的孔道结构。因此,该类材料在相关领域(如气体分离、传感器等)具有广阔的应用前景,代表产物为 4,4-联吡啶等含氮配体与金属离子桥接组成的金属-有机骨架材料^[10]。

近些年来,MOFs 材料越来越受到人们的重视,其研究进展也相当惊人,合成方法和应用领域也逐渐被人们熟识,潜力不断被挖掘。

2 MOFs 材料的合成方法

金属-有机骨架材料的结构和性质与合成方法有关,常见的合成方法有水热合成法、溶剂热合成

法、微波合成法和超声合成法等^[3]。

2.1 水热合成法

水热合成法是将反应原料与水配置成溶液,放入水热釜中封装加热至 100~200 °C,在自生压力下发生液相反应,这是目前制备 MOFs 材料最常用的方法之一^[3]。1999 年,KITAGAWA 课题组^[8]采用此法,在室温下,以 Na₂pzdc,Cu(ClO₄)₂·6H₂O 和吡嗪为原材料,以水为溶剂,制备出蓝色微晶 CPL-1。2002 年,FÉREY 研究组^[11]采用此法以硝酸铬和对苯二甲酸为原材料,首次合成出柔性 MOFs 材料 MIL-53(Cr)^[11];2005 年,合成出 MIL-101(Cr)^[12]。最近,TAN 等^[13]以 MnCl₃·6H₂O,2,2-二甲基丁二酸和 KOH 为原材料,制备出二维多孔材料 MnDMS。

2.2 溶剂热合成法

溶剂热合成法在 MOFs 材料制备领域中,也是非常重要和常见的方法。其原理与水热合成法相同,只是扩大了溶剂的使用范围,不再仅限于水,还可选用带有不同官能团的有机溶剂,不同的官能团使得溶剂的性质不同,如极性、沸点、黏度等。性质不同决定了 MOFs 材料的多样性^[3]。2002 年,EDDAOUDI 等^[14]以 N,N-二乙基甲酰胺为溶剂,将 12 种不同的有机配体与 Zn(NO₃)₂·4H₂O 混合,采用溶剂热合成法合成了具有不同孔径尺寸的 IR-MOF 系列材料。此外,在金属-有机骨架材料领域,经典的 ZIF 系列材料、UiO 系列材料、PCN 系列材料^[15-16],大部分是通过此方法合成的。

2.3 微波合成法

微波合成法也是合成 MOFs 材料的常用方法。与水热/溶剂热合成法相比,区别在于加热方式。该法是通过产生交变电磁场,使处于电磁场中的物体产生热效应,反应物的温度能够迅速升高,加快反应速度。所以,微波合成法能够有效缩短反应时间,加快反应物结晶成核的速度^[3]。此外,微波合成还可以选择合成相、控制反应参数及合成产物的形貌尺寸^[17]。SABOUNI 等^[18]分别采用微波加热法和普通电加热法合成 CPM-5,发现采用微波加热可使反应时间从 5 d 缩短至 10 min,且样品的比表面积和对二氧化碳的吸附量均得到了显著提高。CHO 等^[19]在合成 Co-MOF-74 的过程中,发现通过微波加热合成的 MOFs 材料的孔道尺寸更小。XIANG 等^[20]采用微波辅助合成 Cu-BTC,与普通电加热法相比,微波辅助合成的 MOFs 材料的比表面积和吸氢性能均得到提高。

2.4 超声合成法

超声合成法是通过形成声波空穴,产生局部高

温高压,从而激发反应,且通过该法合成的产物具有成核均匀、晶化时间短、活性高、晶体尺寸小的优点^[3]。QIU 等^[21]获得的 $Zn_3(BTC)_2$ 纳米晶体就是通过此法合成的,该材料可以作为有机胺分子传感器。LI 等^[22]采用此法在常温常压的环境中制备出 $Zn(BDC)(H_2O)$, 结果发现晶体形貌与超声时间有关。

2.5 小结

水热合成法原理简单,但局限性大。溶剂热合成法的原理与水热法相同,但扩大了溶剂的范围,不再仅限于水,反应速度也加快,但需采用耐压金属装备和加热炉,这使得成本增加,此外反应时间不稳定,还需继续研究。微波合成法相比水热合成法和溶剂热合成法,其制作简单,节约成本,且结晶次数少,产率高,合成时间大大缩短,反应参数还可以灵活改变和控制,产品的形态、颗粒分布也可以控制。然而,在实际应用中,还是存在难以分离的晶体,以上方法还不能应用于工业生产。超声合成法与前 3 种方法相比,合成的 MOFs 材料纯度高,所需时间短,反应温度较低,但目前仅停留在实验阶段,还未应用于实际生产,仍需继续研究和探索。

3 MOFs 材料的应用

3.1 储氢

人类生存离不开能源,然而化石能源的储量是有限的,不能满足人类的使用需求,而且化石能源的广泛使用已经对环境造成严重污染。鉴于此,人们开始寻找新的能源,氢能源备受关注。氢能源燃烧值高、不会产生有毒有害气体、不会引起温室效应、不会污染环境,且不受资源限制,又被人们称为“绿色能源”^[23]。但氢气不易储存和运输。传统的储氢方法有高压储氢和液化储氢,这些储存方法储量少、运输不方便,且危险性高,如何提高储氢量,降低氢运输危险系数,成为人们研究和关注的热点。MOFs 材料良好的储氢性能也是 MOFs 材料在近年来备受关注的的原因之一。

YAGHI 等^[24]以金属锌离子与芳香类羧基有机配体合成出三维立体骨架结构,即 MOF-5 储氢材料。研究结果显示该材料在 78 K 和 1 个大气压下,对氢气的吸附量为 4.5% (质量分数)。而在 2 kPa 压力、室温条件下,对氢气的吸附量为 1.0% (质量分数)。这表明 MOF-5 储氢材料的储氢性能与合成条件有关。2006 年, DINCA 等^[25] 研究比较了 MOF-5 材料在无水无氧和在大气中活化后的储氢量,研究结果表明在无水无氧条件下活化的 MOF-5

材料储氢量更大。同年, YAGHI 课题组^[26] 在 MOF-5 材料的基础上,改变其中的有机配体,从而获得了 IRMOFs 系列材料,并分析比较了此系列材料储氢性能。结果发现,在特定条件下,相对于 MOF-5 来说, IRMOF-3, IRMOF-6, IRMOF-13, IRMOF-20 的储氢性能更优。PANELLA 等^[27] 也在 MOF-5 材料的基础上,改变中心金属离子和有机配体,合成了 MMOM 材料 $Cu_3(BTC)_2$, 并在不同温度条件下对其储氢性能进行了研究,发现该材料的储氢量虽不及 MOF-5,但达到饱和吸氢量的压力却远低于 MOF-5。通过对 2 种材料的孔径进行比较发现, MMOM 材料的孔径比 MOF-5 材料的孔径更小,表明氢更易在小孔结构的表面吸附。

目前,有关 MOFs 材料用于储氢的报道很多,能够储存氢气的材料必须具备小的孔径和配位不饱和的金属中心。此外,通过改变 MOFs 材料的合成工艺参数、调整孔道形状或尺寸、改变材料中的金属离子或有机配体等,可以提高材料的储氢能力。

3.2 CO₂ 的吸附

随着化石能源的大量燃烧,大气中 CO₂ 过度积累,导致温室效应等生态失衡现象的发生,此问题也引起了人们的重视。于是,有很多研究者开始研究开发能够储存和收集 CO₂ 的多孔材料。近年来,有关 MOFs 材料对 CO₂ 吸附的研究也逐年增加。

MILLWARD 等^[28] 研究比较了 10 种 MOFs 材料在 25 °C, 4 kPa 条件下对 CO₂ 的吸附性能,结果发现与传统沸石分子筛相比,这 10 种 MOFs 材料的 CO₂ 饱和吸附量更大,表明 MOFs 材料具有比表面积大、孔体积大的特点。FROST 等^[29] 制备出了 $H_3[(CuCl)_3(BTTri)_8]$ 材料,试验测得该材料在标准状态下对 CO₂ 的吸附量为 3.24 mol/kg^[28]。YANG 等^[30] 对比分析了 MOFs 材料的吸附热、比表面积、自由体积 3 个因素对 CO₂ 的吸附性能的影响,结果发现在压力低于 3 kPa 时, MOFs 材料的吸附热会影响 CO₂ 的吸附;在压力高于 3 kPa 时,影响 CO₂ 吸附的因素为 MOFs 材料的比表面积、自由体积;之后,该研究者合成出对 CO₂ 有较高选择性的 ZIFs 系列材料。研究表明,与传统多孔材料相比, MOFs 材料能够更好地吸附 CO₂, 这为以后的深入研究奠定了基础。

3.3 有毒化合物的吸附

随着工业的快速发展,大量含有有毒有害化合物的污(废)水被排放到自然水体中,导致地下水体受到污染,严重威胁着人类的身体健康。因 MOFs 材料具有比表面积大、孔体积大、孔结构可调的优点,而被许多研究者用于吸附有毒化合物。据报道,

MOF-5 材料和 MOF-235 材料已经被应用于吸附污染水中的有害染料,可以分别去除甲基橙阴离子染料和亚甲基蓝阳离子染料^[31]。目前,有关 MOFs 材料对有毒化合物吸附的研究还不多,尚待深入探究。

3.4 催化

催化剂在化学反应中,只改变化学反应速率,不改变化学反应平衡,且本身的质量和性质均不会发生改变。研究表明,MOFs 材料的结构形式独特,可用作催化剂,相比传统的催化剂更适合创造催化点。有研究者在 2003 年制备出一种 MOFs 材料,即 Zn-P 催化剂,并对其在酮类氢化反应中的催化过程进行了研究。结果表明,该 MOFs 材料能够催化酮类氢化反应,用量少且反应选择性高。相关研究证实了结构多样性、孔径尺寸可调的金属-有机骨架化合物适合于液相和气相催化等各种催化反应,只是还需深入研究^[32-33]。

3.5 荧光

荧光是一种光致发光的冷发光现象,当某种物质受到某种波长的光照射后,组成物质的原子会吸收光能,由基态跃迁到激发态,当其由激发态回到基态时能量会以光的形式释放出来,这就是“荧光”。

近年来,制备金属-有机骨架荧光材料成为研究热点,这是由于其与传统的发光材料相比,具有热稳定性好、机械性能好、发射强度高的优点。有研究者在 2001 年以金属锌离子和有机配体制备出一种 MOFs 材料,能发射蓝色荧光;之后,又利用铜化合物与羧酸有机配体合成出 2 种稳定配位多聚物,能发射黄色荧光;CHEN 等^[34]在 2005 年制备出了 2 种含 Zn(II)的 MOFs 材料,这 2 种配位物显示出较强的蓝色荧光发射,可以作为发射蓝光的电致发光材料。

4 结论和展望

MOFs 材料是由金属离子和有机配体组装形成的立体网络结构晶体,其比表面积大、孔道尺寸可调、结构多样。其中,金属离子为其提供了定型孔道,有机配体可灵活改变其性质,故其应用领域广泛。

作为一种新型材料,MOFs 材料的发展只经历了二十多年,却已在储氢、CO₂ 吸附、有毒化合物吸附、催化、荧光等领域取得了显著的研究成果,但仍存在许多问题(如何将 MOFs 材料与实际需求联系起来,如何合成出骨架结构稳定、晶体结构单一的 MOFs 材料等),故其还不能应用于工业,尚有待于进一步地探究。

目前,对 MOFs 材料的研究日趋活跃,它的性能会逐渐得到开发和优化,其成果不仅可以应用于工业,还可以应用到人类的日常生活中,具有广阔的发展前景。

参考文献/References:

- [1] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [2] 赵鹏鹏, 谭建波. 金属基复合材料的制备方法与发展现状[J]. *河北工业科技*, 2017, 34(3): 215-221.
ZHAO Pengpeng, TAN Jianbo. Preparation methods and research status of metal matrix composites[J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2017, 34(3): 215-221.
- [3] 仲崇立, 刘大欢, 阳庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [4] SCHMIDT G M J. Photodimerization in the solid state[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1971, 27(4): 647-678.
- [5] GRADDON D P. An Introduction to Coordination Chemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1961.
- [6] BUSER H J, SCHWARZENBACH D, PETTER W, et al. The crystal structure of Prussian Blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃ · xH₂O[J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16(11): 2704-2710.
- [7] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [8] KITAGAWA S, KITAURA R, SHIN-ICHIRO N. Functional porous coordination polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18): 2334-2375.
- [9] YAGHI O M, DAVIS C L, LI G, et al. Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(12): 2861-2868.
- [10] KONDO M, OKUBO T, ASAMI A, et al. Rational synthesis of stable channel-like cavities with methane gas adsorption properties: [Cu₂(pzdc)₂(L)]_n (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(1/2): 140-143.
- [11] MILLANGE F, SERRE C, FÉREY G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first Cr-III hybrid inorganic-organic microporous solids; Cr-III(OH) · {O₂C-C₆H₄-CO₂} · {HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x [J]. *Chemical Communications*, 2002, 38(8): 822-823.
- [12] FÉREY G, MELLOTDRAZNIKES C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [13] TAN J C, SAINES P J, BITHELL E G, et al. Hybrid nanosheets of an inorganic-organic framework material: Facile synthesis, structure, and elastic properties[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 615-621.
- [14] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their appli-

- cation in methane storage [J]. *Science*, 2002, 295 (5554): 469-472.
- [15] DENG H, DOONAN C J, FURUKAWA H, et al. Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2010, 327(5967): 846-850.
- [16] HAYASHI H, CÔTÉ A P, FURUKAWA H, et al. Zeolite a imidazolate frameworks [J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (7): 501-506.
- [17] 赵扬, 甄超英, 王静. 微波改性对大豆分离蛋白膜特性的影响研究 [J]. *河北工业科技*, 2016, 33(2): 139-145.
ZHAO Yang, ZHEN Chaoying, WANG Jing. Effect of microwave modification on the characteristics of soy protein isolate films [J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2016, 33(2): 139-145.
- [18] SABOUNI R, KAZERNIAN H, ROHANI S. Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35(6): 1085-1092.
- [19] CHO H Y, YANG D A, KIM J, et al. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating [J]. *Catalysis Today*, 2012, 185(1): 35-40.
- [20] XIANG Zhonghua, CAO Dapeng, SHAO Xiaohong, et al. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(10): 3140-3146.
- [21] QIU Lingguang, LI Zongqun, WU Yun, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines [J]. *Chemical Communications*, 2008, 44 (31): 3642-3644.
- [22] LI Z Q, QIU L G, WANG W, et al. Fabrication of nanosheets of a fluorescent metal-organic framework [Zn(BDC)(H₂O)]_n (BDC=1,4-benzenedicarboxylate): Ultrasonic synthesis and sensing of ethylamine [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(11): 1375-1377.
- [23] 伍石, 吴云. 金属-有机骨架材料研究进展 [J]. *广东化工*, 2013, 40(5): 139-144.
WU Shi, WU Yun. The research progress of metal-organic frameworks materials [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(5): 139-144.
- [24] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1995, 378(6558): 703-706.
- [25] DINCĂ M, DAILLY A, LIU Y, et al. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(51): 16876-16883.
- [26] ROWSELL J L, YAGHI O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1304-1315.
- [27] PANELLA B, HIRSCHER M, PÜTTER H, et al. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 520-524.
- [28] MILLWARD A R, YAGHI O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [29] FROST H, DÜREN T, SNURR R Q. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry Part B*, 2006, 110(19): 9565-9570.
- [30] YANG Qingyuan, ZHONG Chongli. Molecular simulation of adsorption and diffusion of hydrogen in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry Part B*, 2006, 109(24): 11862-11864.
- [31] MALEKI A, HAYATI B, NAGHIZADEH M, et al. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 211-216.
- [32] 穆翠枝, 徐峰, 雷威. 功能金属-有机骨架材料的应用 [J]. *化学进展*, 2007, 19(9): 1345-1354.
MU Cuizhi, XU Feng, LEI Wei. Application of functional metal-organic framework materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(9): 1345-1354.
- [33] DINCĂ M, LONG J R. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2008, 47 (36): 6766-6779.
- [34] CHEN B L, OCKWIG N W, MILLWARD A R, et al. High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2005, 44(30): 4745-4749.