

# 微波合成第二代脱水膜



国家自然科学二等奖 成果转化 IChemE全球 创新产品冠军 微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先 共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收 BD0产业链、煤化工、石油化工精细化学品 制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com
固定电话: 0574-87648996
电话: 13396592011
地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

综论

### 去溶剂绿色化合成金属有机骨架材料研究进展

赵文吴1,王 琪1,王恺华1,陈 杨1,2\*,李晋平1,2,李立博1,2

(1. 太原理工大学 化学与化工学院,山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效 利用国家重点实验室,山西 太原 030024)

**摘要:**金属有机骨架(MOF)作为一类新型的晶态多孔材料,已被广泛用于催化、气体分离、传感和药物传递 等领域,特别是在精细化工领域,具有极大的应用价值。该类材料得以工业化应用的前提是可以低成本、大规 模地制备。然而,传统溶剂热法合成 MOF 需要消耗大量的有机溶剂,具有产量低、耗能大、废液处理难等缺点, 不符合绿色化工发展的要求。绿色制备 MOF 的方法正逐渐向无溶剂化发展,以实现工业生产经济效益与环境效 益的平衡发展。该文以 MOF 的去溶剂绿色化合成为主题,从少溶剂及绿色溶剂合成直到微量甚至无溶剂合成, 先后综述了蒸汽相辅助合成、机械化学合成、无溶剂直接转化以及加速老化合成等策略,并评价不同方法的优 缺点,指出实现规模化放大合成的必要性,最后展望了未来 MOF 投入大规模商业应用的发展前景。 关键词:去溶剂制备;绿色合成;蒸汽相辅助;机械化学;加速老化 中图分类号: TB34 文献标识码:A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0267-12

## Research progress on solvent-free green synthesis of metal-organic frameworks

ZHAO Wenhao<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, WANG Kaihua<sup>1</sup>, CHEN Yang<sup>1,2\*</sup>, LI Jinping<sup>1,2</sup>, LI Libo<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** Metal-organic framework (MOF), a new type of crystalline porous material, has been widely explored and shows great application value in the fields of catalysis, gas separation, sensing, and drug delivery, especially in the field of fine chemicals. Its industrial application depends on its large-scale preparation at low cost. However, the traditional solvothermal synthesis method consumes loads of organic solvents, with the disadvantages of low output, high energy consumption and difficult waste liquid treatment, and does not meet the standard of green chemical industry development. The green preparation method of MOF is gradually moving towards solventless to achieve the balance between economic benefits and environmental benefits of industrial production. In this review, the solvent-free green synthesis of MOF was focused on, and the strategies of vapor-phase assisted synthesis, mechanochemical synthesis, solvent-free direct conversion, and accelerated aging synthesis, were reviewed ranging from less solvent and green solvent synthesis to trace or even solvent-free synthesis, with the advantages and disadvantages of each method analyzed. The necessity of achieving large-scale amplification synthesis was pointed out, and the development prospect of MOF in large-scale commercial applications in the future was discussed.

**Key words:** desolvation preparation; green synthesis; steam-assisted synthesis; mechanical chemistry; accelerated aging

收稿日期: 2024-02-24; 定用日期: 2024-04-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240157

**基金项目:**国家自然科学基金面上项目(22278288);国家自然科学基金重大项目(22090062);山西省优秀青年基金项目(202203021224005)

**作者简介:**赵文昊(2003—),男,E-mail: 13355007961@163.com。**联系人:**陈 杨(1988—),男,副研究员,E-mail: chenyangtyut@ 163.com。

金属有机骨架(MOF)诞生于 20 世纪 90 年代[1], 不同于传统的无机多孔材料,它是由无机金属中心 (金属离子或金属簇)与有机单体自组装形成的具有 网络结构的配位化合物。按其结构的空间维度可简单 地分为一维、二维、三维结构框架化合物,分别以线、 面、体的形式向外延伸。1999年,LI等<sup>[2]</sup>首次合成了 经典的金属有机骨架 MOF-5, 其中心金属离子 Zn<sup>2+</sup> 与有机配体对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)以八面体形式连 接,形成具有微孔结构的三维立体骨架。MOF-5 的 出现为有机金属框架的发展奠定了基础。MOF 种类 丰富,根据其金属离子中心和有机配体的不同,MOF 具有不同的结构、孔道形状及尺寸。通过调控孔道尺 寸及晶体结构,可设计出符合要求的产品。例如:在 微孔 MOF 上引入介孔, 可构建多级孔 MOF, 进而对 不同种类的气体进行分离;而对多级孔 MOF 的孔道 结构进行修饰设计,可获得不同的酶载体,增强对酶 的固定效果<sup>[3-4]</sup>。另外,通过选择不同种类的金属离 子或改变有机配体与金属离子之间的配比,可对 MOF 的比表面积等其他结构参数进行调整,由此可 根据不同的工业应用场景定制不同结构的 MOF。正是 由于 MOF 的高度可调性, 使 MOF 在应用中相较于分 子筛等传统无机多孔材料更具优势,因此相关 MOF 合成的研究呈逐年上升趋势(图 1a)。但由于传统 的水热法或溶剂热法合成 MOF 能耗较高、对环境造 成污染,一些 MOF 的金属中心,如[Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2-pymo为2-羟基嘧啶的阴离子形式)<sup>[5]</sup>较昂贵、生 产成本较高,导致 MOF 的工业化进程缓慢。至今, 仅数种较为稳定的 MOF, 如 HKUST-1(Basolite C300)、MIL-100(Fe)(Basolite F300)等得到有限 的商业应用<sup>[6]</sup>。目前,绿色合成 MOF 的方法主要包 括蒸汽相辅助合成、机械化学合成、无溶剂直接转化 以及加速老化合成等(图 1b)。鉴于该类材料在气 体的储存与分离、吸附剂、催化剂、水处理、药物 传递、能源储存与转换等方面<sup>[7-13]</sup>具有优异的潜质, 若能攻克该类材料绿色大规模制备的问题,其在精 细化工领域的应用将会得到迅猛发展。



图 1 基于 Web of Science 数据库查询 2015~2023 年间已发表关于 MOF 相关研究的文章数量(a); MOF 绿色合成方 法及其结构特征(b)

Fig. 1 Number of published articles on MOF-related research from 2015 to 2023 based on Web of Science database (a); Green synthesis methods and structural characteristics of MOF materials (b)

为解决上述问题,开发绿色高效的合成方法以 实现 MOF 的工业化大规模生产,降低生产成本并尽 量减少能耗至关重要。传统的溶剂热法合成 MOF 过程中使用的有机溶剂往往价格昂贵,且会对环境 造成污染,需要多次分批合成,每次只有克级或毫 克级的产量,连续放大生产较为困难,无法满足绿 色化工发展的要求。近年来,随着对 MOF 绿色连续 化制备的迫切需求,无溶剂合成法逐渐成为关注的 焦点。然而,要想在满足 MOF 绿色生产及连续大规 模制备方面取得突破,是一项极其艰难的挑战。基 于此,本文对近年来有关无溶剂绿色化合成 MOF 的研究进行总结,并对未来 MOF 的商业化发展方向 进行展望。

#### 1 蒸汽相辅助合成(SAC)法

SAC 法是利用溶剂蒸汽的传导,为金属源及有 机配体提供固相反应介质,在反应物极浓体系下快 速反应结晶生成 MOF。此法虽然也使用有机溶剂, 但与溶剂热法相比,大幅降低了有机溶剂的用量, 是迈向去溶剂绿色化合成 MOF 过程中至关重要的 环节。且由于溶剂蒸汽附着在金属离子及有机配体 的表面进行传热,促进微观成核,极浓体系下的固 相反应增大了反应物的接触面积,加快了反应速率, 同时便于对反应条件进行调控,可有效调控 MOF 的结构,合成高度晶化的产品<sup>[14]</sup>。

SAC 法是在干凝胶转化法的基础上发展而来

的,早期多被用于沸石材料的制备<sup>[14-15]</sup>。1990年, XU 等<sup>[15]</sup>采用 SAC 法制备了分子筛 ZSM-5, 由于形 成混合蒸汽的溶剂可多次循环使用,减少了胺的消 耗量,并提出了其合成过程中的固相成核机理,为 后续晶体材料的制备研究奠定了基础。SHI 等<sup>[16]</sup>进 一步将此法推广应用到 MOF 的合成中,在水蒸气环 境中将含有 Zn(OAc)2 或 Co(OAc)2 等水合金属盐以 及过量的 2-甲基咪唑(2-HMIM)的固相前驱体转 化为具有 sod 拓扑结构的 ZIF-8 和 ZIF-67,采用 SAC 法实现了 MOF 的合成。与在有机溶剂中合成的产物 相比, SAC 法合成的产物更易去除孔道中的客体分 子。此后, CHEN 等<sup>[17-18]</sup>采用溶剂蒸发转化法(SEC) 制备了 Cu-BTC<sup>[17]</sup>、ZIF-8<sup>[17]</sup>和 Zn(NA)2<sup>[18]</sup>等 MOF, 此法是溶剂热法和 SAC 法的结合。该研究的创新点 是用沸石或活性炭作为溶剂蒸汽的吸附介质,一方 面,可保持产品表面的干燥,有效防止溶剂蒸汽冷 凝后形成的液滴破坏产品的晶体结构;另一方面, 溶剂能得到有效的回收并循环使用,与传统溶剂热 法相比极大地提升了溶剂的利用率。

除 ZIF-8 和 Cu-BTC 外, AHMED 等<sup>[19]</sup>对 SAC 法进行了改进, 以绿色溶剂水作为蒸汽相, 除有机连 接剂外,在不含有其他的酸、氟化物以及盐的环境中 直接从干凝胶中制备了 MIL-100(Fe)(图 2a)。之 后, KIM 等<sup>[20]</sup>用干凝胶转化法制备了比表面积高达 4100 m<sup>2</sup>/g 的 MIL-101 产品,产率高达 90%。DAS 等<sup>[21]</sup>提出了蒸汽相辅助干凝胶转化制备 MOF-74 的 方法(图 2b),以 2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA) 和镍或钴的醋酸盐为反应前驱体,两者按物质的量 比1:2混合研磨后放入氟化乙烯丙烯共聚物(FEP) 袋中,再将袋子放入含四氢呋喃(THF)-水混合物 的聚四氟乙烯内衬中,置于高压釜底部(图 2c), 在密封环境下加热3d后用 THF 洗涤除去过量的金 属盐,最终得到了蜂窝状的 MOF-74。这种方法相 较于以 DHTA 作为有机配体, 通过溶剂热法合成 MOF-74 的收率增加了 90%以上,同时对 CO2 的吸 附性能也增加了 9%; 以该研究为基础, 采用 SAC 法成功地制备了 M-MOF-74(M=Mg、Co和 Zn), 且得到的多晶型与加入的蒸汽相或金属氧化物的种 类以及温度等因素密切相关<sup>[22]</sup>。VIRMANI 等<sup>[23]</sup>通 过 SAC 法成功地在硫醇自组装单层膜(SAM)改性 的裸硅或裸金的表面上生长出具有高度取向性的 UiO-66、UiO-66(NH2)、UiO-67 和 UiO-68(NH2)以及 多孔互穿 Zr 有机框架 (PIZOF) PPPP-PIZOF-1 (前 4个P为亚苯)薄膜(图2d)。毛超超等<sup>[24]</sup>采用SAC 法,以乙醇为溶剂,对 3,3',5,5'-联苯四甲酸和氧化 铜进行混合研磨,后用乙醇配合水蒸气经过 20 h 的 熏蒸,获得了 VAG-MOF-505, 其具有较高的结晶度

#### 和比表面积。



- 图 2 干凝胶转化法制备 MIL-100(Fe)示意图(a)<sup>[19]</sup>; 蒸 汽相辅助干凝胶转化制备 MOF-74 的实验设备内 部结构示意(b、c)<sup>[21]</sup>; SAC 法制备高度取向的 Zr 基金属有机框架薄膜(d)<sup>[23]</sup>
- Fig. 2 Schematic diagram of preparation of MIL-100(Fe) by dry gel conversion method (a)<sup>[19]</sup>; Schematic diagram of internal structure of experimental equipment for steam-assisted xerogel transformation of MOF-74 (b, c)<sup>[21]</sup>; Preparation of highly oriented Zr-based metal-organic framwork films by SAC method (d)<sup>[23]</sup>

基于 SAC 法制备了多种 MOF, 如 ZIF-8、 MIL-101、UiO-66, MOF-74、Cu-BTC 等, 并且不断 地进行工艺改进及材料成膜性等性能研究。由于 SAC 法产率高、反应快、改造性强, 该法具有制备 MOF 的广泛性与拓展性, 也逐渐应用在共价有机框 架(COF)的制备中。化学气相沉积(CVD)也可 看作 SAC 的特殊方法,主要用于 MOF 等多孔膜的 制备<sup>[25-33]</sup>。汽化的金属氧化物固体材料粉末和有机 配体蒸汽在热的基板表面有效接触,发生化学反应 沉积于基板表面,并转化为 MOF 薄膜<sup>[26-27]</sup>。2016 年, STASSEN 等<sup>[28]</sup>研究了 CVD 法制备 ZIF-8 薄膜, 先将 ZnO 前驱体薄膜沉积于基板上, 然后 2-HMIM 蒸汽流过 ZnO 薄膜表面, 实现了气固两相之间的反 应,制备了 ZIF-8。之后,KRAVCHENKO 等<sup>[29]</sup>采 用 CVD 法制备了超微孔金属有机骨架 α-甲酸镁 (α-MgFm)薄膜,其具有良好的热稳定性与水分稳 定性。STASSIN 等<sup>[30]</sup>用 ZnO 和 2-乙基咪唑 (2-HEtIm)蒸汽完全从气相沉积得到大孔金属有机 骨架 MAF-6 的结晶膜。2021 年, YI 等<sup>[31]</sup>提出了从 金属氧化物得到混合金属有机骨架(MMOF)的气 相沉积转化法,即先将 Pt 掺杂入 ZnO 中得到 Pt-ZnO, 然后用 CVD 法直接将 Pt-ZnO 无溶剂转化 成 Pt-ZIF-8, 其合成过程如图 3a 所示。观察 Pt-ZnO 与 Pt-ZIF-8 的粉末 X 射线衍射(PXRD) 谱图,并

与模拟 ZnO 及模拟 ZIF-8 的 PXRD 谱图对比,未发 现 Pt 或其他化合物的特征峰出现,说明气相沉积过 程中没有 Pt 的团聚或结晶为其他化合物(图 3b)。 另外,掺杂得到的 Pt-ZnO 与 ZnO 样品的 UV-Vis 光 谱显示, Pt-ZnO 的吸收带范围与 ZnO 相比更宽,证 明由于 Pt 的掺杂重构了 ZnO 的能带,扩大了其对 可见光的吸收范围(图 3c、d)。最近,RAHMANIAN 等<sup>[33]</sup>在三维纳米气凝胶(NFA)表面沉积 ZIF-8 薄 膜,最终得到具有优异的机械性能、CO<sub>2</sub> 吸附性能、 重金属去除性能以及抗菌性能的 MOF-NFA 杂交材 料 CDA-silica@ZIF-8 NFA,其兼有 ZIF-8 的高比表 面积与孔隙率的特征以及气凝胶的柔韧、可塑性的 特质,在气体分离纯化、水体净化及细菌或病原体 阻断领域都有潜在的应用价值。

SAC 法制备 MOF 是该研究领域的重大突破, 虽然该法没有实现完全无溶剂化,但很大程度地减 少了有机溶剂的消耗与使用,甚至在一些情况下可 用水蒸气完全代替有机溶剂。这是从传统的溶剂热 合成法到无溶剂绿色合成法的过渡阶段。SAC 法实 际上是对溶剂热合成法的优化,通过加热有机溶剂 为气相来提高溶剂的利用率,从而达到减少溶剂用 量的目的。与溶剂热合成法类似,SAC 法同样需要 多次分批合成,较难实现 MOF 的连续化合成,因此, 下一阶段的研究需聚焦连续化 SAC 法设备的开发。



图 3 Pt-ZnO 及 CVD 法 Pt-ZIF-8(Pt-ZIF-8-CVD)的合成示意图(a); Pt-ZIF-8-CVD、模拟 ZIF-8、Pt-ZnO、模拟 ZnO 的 PXRD 谱图(b); Pt-ZnO 及 ZnO 的 UV-Vis 吸收光谱(c); ZnO 与 Pt-ZnO 粉末的照片(d)<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis of Pt-ZnO and Pt-ZIF-8 (Pt-ZIF-8-CVD) (a); PXRD patterns of Pt-ZIF-8-CVD, simulated ZIF-8, Pt-ZnO and simulated ZnO (b); UV-Vis spectra of Pt-ZnO and ZnO (c); Photos of ZnO and Pt-ZnO powders (d)<sup>[31]</sup>

#### 2 机械化学合成法

机械化学合成法主要是直接将有机配体与金属 盐混合均匀后进行机械研磨,使反应前驱体的分子 形态产生变化,从而发生化学反应得到产物。TODA 等<sup>[34-35]</sup>通过简单的机械混合实现一些粉末状主客体 化合物的络合反应,且在辐照条件下可实现具有立 体选择性的连续络合反应;对氰基丙烷和马钱子碱 之间络合反应的研究发现,只有反应物都为固体时 才能发生对映选择性络合以及对映异构化。这项研 究打破了有机物的络合反应只能在溶液中实现的固 有观念,同时在一定程度上证明了无溶剂机械化学 合成的可行性,为绿色高效合成有机物提供了 新的方向与思路。随着研究的不断深入,机械化学 合成法逐渐扩展到 MOF 合成领域。此法的一大优势 是能得到具有大比表面积及孔隙率的 MOF。 KLIMAKOW 等<sup>[36]</sup>对机械化学合成、在乙酸溶液 中通过溶剂热合成及电化学方法合成的 HKUST-1 进行 BET 表征,并对结果进行比较发现,不进行 活化时,机械化学合成与溶剂热合成的 HKUST-1 对 N<sub>2</sub> 的吸脱附等温线均具有明显的滞后现象,说 明这 2 种方法合成 HKUST-1 的过程中皆形成了较 大的介孔;而机械化学合成的 HKUST-1 活化后, 其对 N<sub>2</sub> 的吸脱附等温线重合,说明介孔消失,同 时微孔数量增多,且比表面积增大,孔结构与电 化学法制备的 HKUST-1 类似。由此推断,机械合 成法制备 HKUST-1 的过程中残存的乙酸分子与产 品中的通道结构形成了一种无定形结构,导致了 介孔的出现,而在活化后,这种无定形结构被破 坏,介孔随之消失,产品的比表面积和孔隙率也 随之增大。

机械化学合成 MOF 的方法可分为研磨法和机 械合成法,后者可理解为研磨法的放大,可制备一 定规模的 MOF,包括球磨、挤出以及高压无溶剂 合成。

#### 2.1 研磨法

研磨的本质是为被研磨的前驱体提供机械能, 从而引发化学反应的活化,由于研磨过程会产生热 量,导致晶体的熔化,晶体间的摩擦与碰撞也会导 致晶体形态发生改变,这些因素都会促进化学反应 的发生<sup>[37-39]</sup>。

2006 年, PICHON 等<sup>[40]</sup>提出了无溶剂研磨 (SFG)合成 MOF 的策略,将异烟酸(HINA)和 乙酸铜混合后进行研磨,只需要几分钟即可得到产 品 Cu(INA),稍加热即可除去过程中产生的乙酸和 水等少量副产物,比溶剂热法展现出更高的效率, 且不会对环境造成污染。在此基础上,PICHON 等<sup>[41]</sup> 基于阵列的策略,进一步研究了 SFG 时 12 种金属 盐与 5 种有机配体的不同组合的反应规律,发现其 中的 40 种组合可以发生反应,同时得到了 38 种结 晶产物,说明通过无溶剂研磨法合成 Cu(INA)并非 特例。后来又相继报道了 MIL-78<sup>[42]</sup>及 MIL-101(Cr)<sup>[43]</sup> 的无溶剂研磨合成方法,充分表明,MIL 系列的 MOF 材料可通过 SFG 法进行合成。

2013 年, TANAKA 等<sup>[44]</sup>采用 SFG 法,对 2-HMIM和 ZnO 进行球磨,得到了具有方钠石拓扑 结构的 ZIF-8,整个球磨过程持续 96 h。其 BET 比 表面积为 1480 m<sup>2</sup>/g,微孔体积为 0.55 cm<sup>3</sup>/g,均在 理论计算和实验测定的传统 ZIF-8 的正常范围内, 产品的热稳定性也与传统的 ZIF-8 较为接近。ZIF-4 在温度高于 300 ℃的环境中会向非晶化的 *a*-ZIF-4 转 变,但整个过程进行较慢且转化不完全<sup>[45-46]</sup>。 BENNETT 等<sup>[47]</sup>研究证明,研磨法能代替溶剂热合 成法,简化了 ZIF 材料的非晶化过程,同时保证转 化的不可逆性;将咪唑酸盐与金属离子混合后直接 进行 SFG,即可获得致密的 ZIF-zni(图4),此法 同样适用于 ZIF-1 和 ZIF-3 的非晶化过程。

为提高反应速度,在研磨过程中加入微量的有 机溶剂,这些液体通过与研磨时产生的细小固体颗 粒相互作用,可有效辅助金属离子及有机配体的扩 散与结合。液体辅助研磨(LAG)往往可以提高产 物的结晶度,得到更多的结晶产品<sup>[48]</sup>。由于研磨过 程中产生的机械力对 MOF 的晶体结构有破坏作用, SFG 易导致最终产品的非晶化。而研磨时加入少量 液体进行辅助,可对 MOF 晶体提供保护,同时能减 小机械力,获得高结晶度的产品。



图 4 使用水热法和研磨法合成 ZIF-4、α-ZIF-4 和 ZIF-zni 示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of ZIF-4, α-ZIF-4, ZIF-zni using hydrothermal and mechanochemical methods<sup>[47]</sup>

2005年, BRAGA 等<sup>[49]</sup>应用 LAG 法, 在有少量 水的环境中对 CuCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O 和反式-1,4-二氨基环己 烷(dace)的混合物进行揉捏研磨,得到了产物 [CuCl<sub>2</sub>(dace)]。•nH<sub>2</sub>O,若在少量二甲基亚砜(DMSO) 环境中,对上述混合物进行揉捏研磨,则可得到产物 [CuCl<sub>2</sub>(dace)(dmso)]<sup>∞</sup> 。对产物[CuCl<sub>2</sub>(dace)]<sup>∞</sup>•nH<sub>2</sub>O和 [CuCl<sub>2</sub>(dace)(dmso)]<sub>∞</sub>进行 100 ℃真空热处理, 最终 均可得到一维配位网络化合物[CuCl<sub>2</sub>(dace)]。。 FRISCIC 等<sup>[50]</sup>提出,金属氧化物通过 LAG 法可得 到金属有机框架,且可通过改变有机配体或研磨液 来获取不同种类的 MOF。将等量的 ZnO 和富马酸 在含有少量乙醇或甲醇的环境中研磨,得到了包含 四面体 Zn 中心的三维(3-D) 聚合物,对这种聚合 物进行液相引导水合,即可得到富马酸锌,因此, 将 LAG 的应用范围扩展到了多孔材料。进一步引入 辅助有机配体与 Zn 配位, 可得到柱状 MOF。以 ZnO 和富马酸作为前驱体,改变有机配体类型,以4,4'-联 吡啶(Bipy)作为配体,通过LAG法得到柱状MOF2, 而用反式-1,2-双(4-吡啶基)-乙烯(Bpe)作为配体,通 过 LAG 法得到柱状 MOF 3 (图 5a、e)。SEM 结果显 示, MOF2的微晶为立方体形, 边长为0.2~0.5 µm(图 5c); PXRD 谱图显示, 通过 LAG 合成的柱状 MOF 2 和 MOF 3 与模拟结构一致(图 5b、d)。





- 图 5 以 ZnO 为前驱体通过 LAG 合成柱状 MOF 示意图(a); DMF 为溶剂进行 LAG 合成的 MOF 2、模拟已知 MOF 2 的 DMF 溶剂化物和去溶剂化合成的 MOF 2 的 PXRD 谱图(b); DMF 为溶剂进行 LAG 合成的 MOF 2 的 SEM 图(c); DMF 为溶剂进行 LAG 合成的 MOF 3、模拟已知 MOF 3 的铜类似物 DMF 溶剂化物和去溶剂化合成的 MOF 3 的 PXRD 谱图(d); 使用 LAG 合成 2 种柱状 MOF 2 和 MOF 3 (e)<sup>[50]</sup>
- Fig. 5 Schematic diagram of synthesis of columnar MOF using liquid-assisted grinding (LAG) with ZnO as precursor (a); PXRD patterns of MOF 2 synthesized by DMF LAG, simulated the known DMF solvate of MOF 2, MOF 2 synthesized by desolvaton (b); SEM image of MOF 2 obtained by LAG with DMF as solvent (c); PXRD patterns of MOF 3 synthesized by DMF LAG, simulated DMF solvate of known Cu-analogue of MOF 3, MOF 3 synthesized by desolvaton (d); Synthesis of two columnar MOF 2 and MOF 3 by LAG (e)<sup>[50]</sup>

要想进一步降低研磨过程中机械力的作用,可 采用离子液体研磨(ILAG)来保护产品,并提高选 择性。ILAG 与 LAG 的主要区别是研磨时所添加的 微量溶剂的类型不同,前者所用溶剂为离子液体, 而后者一般为有机溶剂或水。通过改变研磨时离子 液体的种类,可以得到不同结构的MOF,因此,ILAG 在选择产品晶型等方面有重要的应用。2010年, FRISCIC 等<sup>[51]</sup>发现, ILAG 过程中的一种阴离子模 板机制,这种模板效应可指导最终得到的 MOF 晶体 结构。在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为有机溶剂 的 LAG 过程中, 若分别加入硝酸盐或硫酸盐, 最终 可诱导得到 MOF 的四方晶系或六方晶系。将此结论 应用于 ZIF 的制备中,则可通过选择不同的离子种 类来得到不同拓扑结构的 ZIF, 扩大了研磨合成 ZIF 的范围。紧接着, BELDON 等<sup>[52]</sup>又发现, 在 ZnO 和 1H-咪唑(HIM)研磨合成 ZIF 时,加入少量的 盐可增强前驱体之间的反应,决定最终产品结构的 是有机溶剂或离子液体。以 DMF 为溶剂, 通过 LAG 法可得 cag 拓扑结构的 ZIF, 当以 EtOH 为溶剂时, 最终得到 zni 拓扑结构的 ZIF。若以 N,N-二乙基甲 酰胺(DEF)为有机溶剂,则必须加入盐才会发生 反应,以 NH4NO3为离子液体进行 ILAG 时,得到 的产物具有 nog 拓扑结构, 而以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>为离子液体时,得到的产物经过老化后 会转为 nog 开放结构。

实验过程中采用无溶剂进行研磨,由于晶体之间直接进行接触与碰撞,物理力的作用较为明显, 容易破坏产品的晶体结构,且与加入微量溶剂和离 子液体相比,前驱体分子的扩散作用较弱,反应活 性相对较低,反应速率相对较慢,因此,LAG 与 ILAG 是更为常用的策略。

#### 2.2 机械合成法

虽然研磨法可有效减少或避免有机溶剂的使 用,但要想使其完全替代传统的溶剂热法,还要考 虑如何实现产品的放大合成,以满足工业化大规模 生产的基本要求,而进行 MOF 的放大合成,往往需 要借助一些大型机械设备来实现。

使用行星球磨机,能够在一定程度上实现 MOF 的放大合成,但球磨法本质还是分批合成,效率低 且由于设备的碰撞摩擦产生热量,会消耗大量的机 械能;另一方面,考虑到设备成本费用问题,不可 能为了增大生产规模和生产效率而无限制地增大球 缸的质量与直径<sup>[53-55]</sup>。因此,有关机械化学放大合 成的研究更多集中于机械挤出上。与球磨法相比, 机械挤出过程能使原料混合均匀,便于对温度进行 控制,且能连续生产,更易实现 MOF 规模化合成<sup>[56]</sup>。

早在 2004 年, 文献已报道了关于醋酸淀粉和玉 米纤维共聚泡沫材料的挤出合成方法, 其特点是共 晶形成过程中超分子作用能量较小, 目前该法已广 泛应用于共聚物的工业化生产中<sup>[57-58]</sup>。但共价键的

键能比形成共晶的超分子作用强得多,因此将挤出 法应用于共价有机合成存在一定难度。2015年, CRAWFORD 等<sup>[59]</sup>用挤出法成功制备了双水杨醛缩 乙二胺合镍[Ni(salen)]以及反式 Ni(NCS)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (NCS 为 N-氯代丁二酰亚胺, PPh3 为三苯基膦), 且其晶型与球磨产品不同,证明了其在共价合成中 的可行性。将此法进一步应用于金属有机骨架的放 大合成中(图 6a), Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>、ZIF-8以及 Al(fumarate) (OH)(fumarate 为富马酸)等 MOF 均可通过挤出法 合成, 合成产品速率分别为 1.0、4.0 和 0.6 kg/h, 时 空产率也远大于球磨溶剂热合成法。英国 MOF Technologies 公司作为 MOF 商业化的先驱,现已经 开发出一种直接从原料一步法挤出获得 MOF 的技 术(图 6b、c),产率高达 12.2 kg/h,在无添加剂 的条件下可对 MOF 产品的几何形状及稳定性进行 调控,能够定制生产具有独特性能的 MOF<sup>[60]</sup>。另外, 挤出法还可用来直接合成 MOF 基纳米复合材料。不 同于先合成 MOF 再使其与聚合物基体复合的策略, QUAN 等<sup>[61]</sup>以聚丙烯 (PP) 或聚苯乙烯 (PS) 作为 聚合物基体、以[ZnCO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>•[Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>或 Co(OH)<sub>2</sub>作 为金属盐、以 2-HMIM 作为有机配体,直接将这 3 种前驱体混合进行双螺杆挤出,一步反应便可得到 ZIF-8/PP、ZIF-8/PS、ZIF-67/PP 以及 ZIF-67/PS 纳 米聚合物,每天的时空产率高达 1.2×10<sup>5</sup> kg/m<sup>3</sup>。



- 图 6 通过挤出合成金属有机框架材料示意图(a)<sup>[59]</sup>;
   MOF Technologies 公司机械合成工厂设施(b)<sup>[60]</sup>;
   通过挤出直接从原料中获得 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 颗粒(c)<sup>[60]</sup>
- Fig. 6 Schematic diagram of synthesizing metal-organic frame materials by extrusion (a)<sup>[59]</sup>; Mechanical synthesis plant facilities of MOF technologies (b)<sup>[60]</sup>;  $Cu_3(BTC)_2$  particles obtained directly from raw materials by extrusion (c)<sup>[60]</sup>

除球磨与挤出外,高压能够引起药物不同晶型 之间的转变<sup>[62]</sup>,将高压应用于 MOF 材料的合成上, 能使金属离子与有机配体紧密接触,促进化学反应 发生,代替研磨或铣削等机械化学法,使晶体结构 重排得到 MOF。该过程与机械合成法一样,不需要 溶剂的参与,由于没有机械力的作用,产品不受磨 损,可以更好地保持其晶体形态,同时也能缩短反 应时间。2016 年, PASETA 等<sup>[63]</sup>在压力为 0.31 GPa 的条件下,通过 ZnO 与 2-HMIM 的简单接触,实现 了 ZIF-8 的无溶剂合成。用此法合成 ZIF-8 的前驱 体必须为 ZnO,高压条件下能够使较大的 ZnO 金属 前驱体与较小的 2-HMIM 有机配体紧密接触,影响配 体原子之间氢键以及 ZnO 表面羟基的形成(图7)。



图 7 高压无溶剂法合成 ZIF-8 机理示意图<sup>[63]</sup> Fig. 7 Schematic diagram of mechanism of high-pressure solvent-free synthesis of ZIF-8<sup>[63]</sup>

机械化学法也能对已有的 MOF 进行修饰并优 化其性能,JIANG 等<sup>[64]</sup>提出机械化学辅助接头交换 法(MALE),可用来代替传统溶剂辅助接头交换 法,以实现对 MOF 功能的扩展。此法具有更高的效 率且对环境更加友好,由原始 ZIF-8 扩展得到的 ZIF-8/CF<sub>3</sub>对丙烯和丙烷有更加优良的分离效果。

机械化学合成法是现阶段面向产业化合成 MOF 的主流方法,与 SAC 法相比,这种方法实现了真正 意义上的完全无溶剂合成;同时,通过挤出实现 MOF 的连续化生产,通过增大设备规模,在一定程度上 实现了小规模合成。但此法存在很多缺陷,由于机 械粉碎无法对得到的产品的晶型及形貌进行准确调 控,有时可能无法得到非常理想的 MOF 产品,需要 对合成工艺进行进一步的探索和优化;今后要继续 对设备与技术进行改进升级,提高合成的经济性和 可扩展性,进一步提高产量,争取早日达到工业化 标准。

#### 3 其他无溶剂方法

#### 3.1 无溶剂直接转化

直接加热唑类配体与 Zn、Co 及其氧化物或氢 氧化物,使其发生反应,转化为类沸石金属有机骨 架材料。此法可高效合成出具有较高纯度的 ZIF。

MULLER-BUSCHBAUM 等<sup>[65-66]</sup>研究证明,稀 土金属能够与芳香族 *N*-杂环胺在胺熔体中反应, 得到均配型酰胺基稀土金属配合物和 H<sub>2</sub>。 MULLER- BUSCHBAUM 等<sup>[67]</sup>进一步将类似的策 略应用于三维 Co 与 HIM 的反应中,相比从茂金属 出发合成  $\frac{3}{2}$ [Co<sub>3</sub>(Im)<sub>6</sub>(ImH)<sub>2</sub>]以及  $\frac{3}{2}$ [Co(Im)<sub>2</sub>], Co 与 HIM 转化得到的金属框架类型取决于温度,另外会 产生中间体  $\frac{3}{2}$ [Co<sub>4</sub>(Im)<sub>8</sub>(ImH)],相关反应式如下: (4)

$$3\text{Co}+8\text{HIM} \xrightarrow{95^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{3}_{\infty} [\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2]+3\text{H}_2 \quad (1)$$

$$4\text{Co+9HIM} \xrightarrow{215^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{3}_{\infty} [\text{Co}_4(\text{Im})_8(\text{ImH})] + 4\text{H}_2 \quad (2)$$

$$1\text{Co}+2\text{HIM} \xrightarrow{250\,^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{3}_{\infty} [\text{Co}(\text{Im})_2] + \text{H}_2 \qquad (3)$$

$$4_{\infty}^3 [\text{Co}_3(\text{Im})_6(\text{ImH})_2] \xrightarrow{210\,^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{(1)} (3)$$

$$3_{\infty}^{3}$$
[Co<sub>4</sub>(Im)<sub>8</sub>(ImH)]+5ImH

 ${}^{3}_{\infty}[\mathrm{Co}_{4}(\mathrm{Im})_{8}(\mathrm{ImH})] \xrightarrow{225\,^{\circ}\!\!\!\mathrm{C}} \to 4\,^{3}_{\infty}[\mathrm{Co}(\mathrm{Im})_{2}] + \mathrm{ImH} \quad (5)$ 

对 <sup>3</sup>∞[Co<sub>3</sub>(Im)<sub>6</sub>(ImH)<sub>2</sub>]进一步升温加热可得到 <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Co<sub>4</sub>(Im)<sub>8</sub>(ImH)], 对 <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Co<sub>4</sub>(Im)<sub>8</sub>(ImH)]进一步升温 加热可得到<sup>3</sup>。[Co(Im)<sub>2</sub>]。想要获得 ZIF 晶体的不同 拓扑结构,往往需要在进行溶剂合成时加入不同的 结构导向剂<sup>[68]</sup>,而引入模板在无溶剂直接转化过程 中较难实现。2012 年, LANCHAS 等<sup>[69]</sup>发现, Zn 或 Co 的氧化物或氢氧化物与 HIM 在加热条件下直 接反应,得到的 ZIF 晶体网络拓扑结构可受模板剂 的控制,通过微调反应过程的温度,也能对单晶尺 寸进行调节。实验表明,用ZnO作为反应起始物, 提高合成温度能够提高转化率,在温度高于 88~90 ℃ 下转化率高达87%。无模板剂时,ZnO与HIM在100 ℃ 下加热可得到[Zn4(HIm)(Im)8],,在160 ℃下加热可 得到[Zn(Im)2]n,按金属氧化物与模板剂物质的量比 1:2.5, 以 1-丁醇作为模板剂加入反应介质中, 可 获得 coi 结构的[Zn(Im)2], 以吡啶作为模板时, 可 获得网状拓扑结构的[Zn(Im)2],,以4-甲基吡啶作为 模板时,可促成 nog 型网络[Zn(Im)<sub>2</sub>],的形成。

多孔沸石金属偶氮酸盐骨架(MAFs)同样可用 类似的方式获得。LIN 等<sup>[70]</sup>实验证明,加热粉末状 的 ZnO 和 2-HMIM 混合物,能够实现 2 种固相之间 的直接反应得到 MAF-4,PXRD 谱图表明,在温度 高达 200 ℃时,ZnO 衍射峰逐渐减弱,而 MAF-4 的衍射峰逐渐增强,说明升温能加快转化的进行。 实验得到的产量只有几十毫克至几十克,若增大烘 箱的容量,则有望得到更高规模的产量。

传统生产 MOF 的溶剂热法或气相沉积法往往 消耗大量有毒的有机溶剂,制备条件苛刻,且得到 的 MOF 膜往往存在晶格缺陷,膜的厚度与孔径也并 不均匀。这些缺陷对膜的分离性能有很大的影响, 因此 MOF 膜的工业化应用难以实现。GAO 等<sup>[71]</sup>提 出无溶剂直接转化法制备 MOF 膜,即无溶剂空间受 限转化法(SFSC)合成独立式 MOF 膜(图 8)。 以 ZIF-8 膜的制备为例,为了最大程度地限制 MOF 膜在生长过程中的扩展,造成膜表面缺陷,将 0.329 g 的 ZnO 和 0.985 g 的 2-HMIM 混合研磨后加到高压 反应釜中,施加 15 MPa 的压力持续 3 min,然后在 180 ℃下加热 12 h。将得到的膜活化后进行 SEM 表征, 发现膜表面几乎没有裂纹与缺陷,由于独立式 MOF 的

#### 不对称结构,使其具有更加优良的气体选择性。



- 图 8 用无溶剂空间受限转化法合成 MOF 膜示意图<sup>[71]</sup>
- Fig. 8 Schematic diagram of synthesis of MOF membrane by solvent-free space-limited conversion method<sup>[71]</sup>

#### 3.2 加速老化合成

受矿物在自然条件下风化现象的启发,将最初 的固体反应物经过简单混合后通过改变外部条件, 如加热、改变湿度或使用催化剂等,促进反应物化 学转化为产品,此法称为加速老化合成法<sup>[72]</sup>。该法 合成过程完全无溶剂参与,操作简单、过程环保。

金属硫化物及氧化物在含有小分子有机配体的 环境中可缓慢风化为次生金属矿[73],溶剂蒸汽可指 导固体混合物中形成分子共晶[74],但上述2个过程 的缺点是反应进行缓慢且不完全,即便是经过长时 间的风化,产品中仍含有大量未能彻底转化的金属 氧化物。2012年, CLIFFE 等<sup>[75]</sup>提出了"加速老化" 的概念,这是一种低能量无溶剂合成金属有机骨架 的新策略,简单来说是加入催化剂来加速风化过程 的进行。实验证明,在摩尔分数低于4%的硫酸铵催 化诱导下,可加速 ZnO 与 HIM 转化为封闭的 ZIF, 整个过程无需加热 或研磨,最大产量可达 10g,同 样适用于 ZnO 与 2-HMIM 或 2-乙基咪唑(2-HEtIm) 的催化转化。若将得到的封闭式 ZIF 置于甲醇或乙 醇蒸汽环境中,则会导致其结构的重排而得到开放 式 ZIF。对此法进行优化,用加速老化合成法可进 一步得到微孔金属有机骨架,由 ZnO 与 2-HMIM 可 转化得到微孔 ZIF-8, 由 CoO 和 2-MIM 可转化得到 微孔 ZIF-67, 当有机配体变为 2-HEtIm 时, 可转化 得到微孔 RHO 拓扑结构的 ZIF<sup>[76]</sup>。

ÓKEEFE 等<sup>[77]</sup>的研究证明,加速老化合成可以 与核磁共振增强晶体技术相结合,用以合成和表征 MOF 材料。由于单纯的 PXRD 仅能反映晶体结构中 的不对称单元含量,而通过固态核磁共振 (SSNMR),可确定金属有机骨架中金属节点的配 位信息,进而确定其拓扑结构,有效突破了 PXRD 的局限性。实验发现,铵盐或氢硫酸咖啡因的存在 可加速 CdO 和 2-HMIM 老化为 Cd(MIm)<sub>2</sub>,此过程 中除传统 yqt1 拓扑结构的 Cd(MIm)<sub>2</sub>之外,还有一 种不同的拓扑结构产品 1。对产品 1 以及各种模型 化合物进行<sup>111</sup>Cd SSNMR 表征,将产品 1 中 Cd 节 点的配位信息与选取的各种模型化合物中 Cd 的化 学位移进行比对和联系,并进一步对产品 1 进行多 核 SSNMR 实验,最终确定产品 1 是开放式的 dia 拓扑结构 Cd(MIm)<sub>2</sub>。对具体反应过程进行深入探究 发现,质子盐为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或(HCaf)HSO<sub>4</sub> 时,可加速一步老化得到 dia-Cd(MeIm)<sub>2</sub>,只有质子 盐为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或(HCaf)HSO<sub>4</sub>时,可由 dia-Cd(MIm)<sub>2</sub> 二次老化得到 yqt1-Cd(MIm)<sub>2</sub>。

通过机械压力和水蒸气刺激加速 MOF 老化,

可实现金属有机框架对酶的封装,从而得到功能化的 MOF 复合材料,这种策略被称为压力诱导刺激老化(PISA)(图 9)<sup>[78]</sup>。首先,施加压力使酶与 MOF 预混合, MOF 变得无序,之后将其暴露在水蒸气中,刺激无序的 MOF 对酶进行封装,得到酶 /MOF 复合材料。压力诱导刺激老化策略最大的优势是不涉及高温或强酸强碱因素,环境条件较为温和,因此,不会对酶的生物活性产生影响,可将不 同类型的酶封装于多种 MOF,适用性较广。



图 9 PISA 合成酶/MOF 复合材料示意图<sup>[78]</sup> Fig. 9 Schematic diagram of synthesis of enzyme/MOF composites by PISA<sup>[78]</sup>

与 SAC 法以及机械化学合成法比较,无溶剂直 接转化和加速老化合成等方法的制备过程更为简 单,并且可以完全不使用溶剂。但由于无溶剂直接 转化和加速老化基本上都是金属盐或金属氧化物与 固相有机配体之间的直接反应,且过程不涉及机械 力的作用,因此可能导致反应进行得不够完全而使 MOF 产品的产率与纯度较低。另外,有关研究较为 分散,对于不同要求的产品,其合成策略往往差别 较大,目前还不够成熟,没有形成统一的工艺标准, 对连续化工业化生产的要求暂时不能满足。未来研 究需克服这些缺陷,积极开发高性价比的 MOF 无溶 剂合成方法,并加快推动商用。

#### 4 MOF 商业化生产的挑战与机遇

现阶段对 MOF 的各种无溶剂绿色化合成方案 的探索,最终目的是实现大规模的商业化生产与应 用。与实验室合成不同,大规模生产 MOF 是复杂的 过程,要考虑到能源消耗、安全条件、化学毒性及 生产过程方面的优化。目前,在上述各种绿色合成 方法中,机械化学合成法是最可能实现工业化的策 略,但要达到产业化阶段,仍需将合成设备进一步 优化,扩大生产规模,实现连续化生产的同时使工 业产品性能尽可能接近于实验室合成样品,降低设 备成本并减少能耗<sup>[79]</sup>。

由于 MOF 的独特结构与性能,使其在气体纯 化、工业催化以及水处理等诸多领域内具有传统的 无机多孔材料无法替代的地位,也为化工行业带来 了新一轮的发展机遇。要把握好这个宝贵的机遇, 在新世纪化工发展浪潮中占据主动地位,也要敢于 创新,积极探索新的绿色合成方案并进行工业化的 尝试。早在 2012 年,巴斯夫欧洲公司就已开发了用 水代替有机溶剂 DMF,制备铝-富马酸酯 MOF (Basolite A520)的生产技术,生产过程中无有毒 物质参与及污染物的产生,绿色高效,简化了生产 过程且避免了安全隐患,实现了在水基路线上吨规 模的生产<sup>[80]</sup>。改进后得到的材料与以 DMF 作为溶 剂合成的 Al-MOF 具有相似的比表面积和结晶度等 物化性能。这是 MOF 商业化进程中的重大突破。

在超临界环境中合成 MOF 的方法在实现 MOF 的绿色大规模生产中显示出巨大的应用潜力。由于 超临界二氧化碳(ScCO<sub>2</sub>)临界压力与温度较低, 且具有不可燃、无毒、成本较低且能够回收利用等

优势,是规模化绿色合成 MOF 的理想助溶剂。 LOPEZ-PERIAGO 等<sup>[81]</sup>用反应结晶法成功地在 ScCO<sub>2</sub> 中析出了 MIL-88B(Fe)、ZIF-8 以及 [Zn<sub>3</sub>(CCM)<sub>2</sub>]晶体(一种锌离子沉淀与姜黄素配位的 聚合物,其中 CCM 指姜黄素),由于六氟乙酰丙 酮二水合物〔M(hfacac)2•2H2O〕等前驱体在 ScCO2 中的化学反应迅速,且反应形成的生长单元在 ScCO<sub>2</sub>中的溶解度很低,会在溶剂中产生非常高的 局部过饱和度,进而形成小晶体的 MOF 纳米颗粒。 RASMUSSEN等<sup>[82]</sup>设计出可以利用CO<sub>2</sub>作为超临界 流体的逆流混合器。通过计算发现,相比于水热反 应堆,以 CO2 作为超临界流体可减少合成过程中 35%的能耗。在这种逆流反应器中以超临界 CO<sub>2</sub> 为 反应介质,成功地合成出了HKUST-1。最终得到的 产品中没有任何副产物或残留的反应前驱体,表明 这种生产方式具有出色的稳定性<sup>[83]</sup>。若能对这种 ScCO<sub>2</sub>连续反应器做进一步的改进优化,设计出更 高通量的反应器,则有望将其作为大规模绿色合成 MOF 的方法投入到商业化生产中。

#### 5 结束语与展望

MOF 作为 21 世纪备受关注的热门材料之一, 因其卓越的性能,在气体分离、生物医药和工业催 化等领域展现了巨大的应用前景。然而, 传统的溶 剂热制备过程存在大量使用有机溶剂、能耗高以及 副产物多的问题。能否实现 MOF 的无溶剂绿色合 成,是决定 MOF 这一类精细化工产品能否走向市 场,能否从实验室走向工业化应用的关键环节。以 此作为出发点寻求突破,首先提出降低有机溶剂用 量的 SAC 法, 加热溶剂使其蒸发为蒸汽, 从而实现 有机溶剂的循环利用,对于少部分 ZIF 材料的 SAC, 甚至可以用水蒸气代替有机溶剂蒸汽;之后,进一 步向无溶剂绿色合成的方向迈进,提出了不需溶剂 或仅需要微量溶剂或离子液体的机械化学合成方 法,直接通过物理机械作用使前驱体之间发生反应 得到产品,同时也开发了一些其他的,如无溶剂直 接转化以及加速老化合成等方法。然而,目前可行 的少溶剂或者无溶剂合成都有一定的缺陷。例如: SAC 法难以实现 MOF 的连续生产; 机械化学合成 中的球磨和挤出的设备成本较高而产量较难达到要 求,高压无溶剂合成需要制造高压环境,对设备要 求同样较高。

目前, MOF 无溶剂绿色合成的研究着重解决以下问题:

(1)克服各种已有方法的缺陷,突破技术与工 艺方面的局限性,在不断减少有机溶剂使用的同时 力求寻找一种能适用于大部分 MOF 材料合成的工 艺或方法;

(2)注重 MOF 材料放大合成的研究,目前绝 大多数 MOF 的合成仅仅停留在实验室阶段,小试以 及中试规模的生产仍处于探索之中;

(3)研发绿色高效的成套合成工艺和设备,不 断优化工艺并降低设备成本,注重合成连续性方面 的研究;

(4)更好地释放 MOF 材料的商业价值,在迈向 MOF 合成绿色无溶剂化的进程中不断思考其工业化生产的可能性,尝试改进工艺,实现低成本的规模化生产。

目前,许多公司也在探索高质量规模化生产 MOF 的绿色生产工艺,并积极提供气体储存与吸附 分离及其他应用领域的解决方案,已经有部分 MOF 实现了初步的商业化应用探索。在不久的将来,随 着 MOF 绿色化大规模生产的工艺与技术的发展, MOF 将会成为与聚乙烯或腈纶一样常见的被大众 所熟知的材料。

#### 参考文献:

- YAGHI O M, LI G, LI H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378(6558): 703-706.
- [2] 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.
- [3] YANG D X (杨东晓), XIONG Q Z (熊启钊), WANG Y (王毅), et al. Progress in the preparation of hierarchically porous MOF and applications in adsorption and separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2024, 43(4): 1882-1896.
- [4] CHENG K P (程凯鹏), ZHANG S M (张申梦), LI L X (李立鑫), et al. Research progress in effect of MOFs pore structure on properties of immobilized enzymes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 41(8): 1647-1657.
- [5] HOCK S, LUCAS M, KOLLE-GORGEN E, et al. [Pd(2-pymo)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as MOF single site catalyst for the selective hydrogenation of acetylene[J]. ChemCatChem, 2023, 15(9): e202201479.
- [6] GWARDIAK S, SZCZESNIAK B, CHOMA J, et al. Benzene adsorption on synthesized and commercial metal-organic frameworks[J]. Journal of Porous Materials, 2019, 26: 775-783.
- [7] MASHHADZADEH A H, TAGHIZADEH A, TAGHIZADEH M, et al. Metal-organic framework (MOF) through the lens of molecular dynamics simulation: Current status and future perspective[J]. Journal of Composites Science, 2020, 4(2): 75.
- [8] MAHMOODI N M, TAGHIZADEH M, TAGHIZADEH A. Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 277: 310-322.
- [9] MAHMOODI N M, TAGHIZADEH A, TAGHIZADEH M, et al. In situ deposition of Ag/AgCl on the surface of magnetic metal-organic framework nanocomposite and its application for the visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine dye[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378: 120741.
- [10] SUN P P, ZHANG Y H, YU X H, et al. Cu powder decorated 3D Mn-MOF with excellent electrochemical properties for supercapacitors[J]. Inorganica Chimica Acta, 2020, 508: 119629.
- [11] ABANADES L I, WELLS C J R, FORGAN R S. Multivariate modulation of the Zr MOF UiO-66 for defect-controlled combination

anticancer drug delivery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(13): 5211-5217.

- [12] ZHANG F F, SHANG H, WANG L, et al. Construction of a porous metal-organic framework with a high density of open Cr sites for record N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> separation[J]. Advanced Materials, 2021, 33(37): 2170291.
- [13] WANG N, OUYANG X K, YANG L Y, et al. Fabrication of a magnetic cellulose nanocrystal/metal-organic framework composite for removal of Pb (II) from water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10447-10458.
- [14] ZHOU E L, QIN C, WANG X L, et al. Steam-assisted synthesis of an extra-stable polyoxometalate-encapsulating metal azolate framework: Applications in reagent purification and proton conduction[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(37): 13058-13064.
- [15] XU W Y, DONG J X, LI J P, *et al.* A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1990, 10: 755-756.
- [16] SHI Q, CHEN Z F, SONG Z W, et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(3): 672-675.
- [17] CHEN Y, YANG C Y, WANG X Q, et al. Vapor phase solvents loaded in zeolite as the sustainable medium for the preparation of Cu-BTC and ZIF-8[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 179-186.
- [18] CHEN Y, SHAN B H, YANG C Y, et al. Environmentally friendly synthesis of flexible MOFs M(NA)<sub>2</sub> (M= Zn, Co, Cu, Cd) with large and regenerable ammonia capacity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(21): 9922-9929.
- [19] AHMED I, JEON J, KHAN N A, et al. Synthesis of a metal-organic framework, iron-benezenetricarboxylate, from dry gels in the absence of acid and salt[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(12): 5878-5881.
- [20] KIM J, LEE Y R, AHN W S. Dry-gel conversion synthesis of Cr-MIL-101 aided by grinding: High surface area and high yield synthesis with minimum purification[J]. Chemical Communications, 2013, 49(69): 7647-7649.
- [21] DAS A K, VEMURI R S, KUTNYAKOV I, et al. An efficient synthesis strategy for metal-organic frameworks: Dry-gel synthesis of MOF-74 framework with high yield and improved performance[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 28050.
- [22] WAUTERAERTS N, TU M, CHANUT N, et al. Vapor-assisted synthesis of the MOF-74 metal-organic framework family from zinc, cobalt, and magnesium oxides[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(47): 17873-17880.
- [23] VIRMANI E, ROTTER J M, MAHRINGER A, et al. On-surface synthesis of highly oriented thin metal-organic framework films through vapor-assisted conversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(14): 4812-4819.
- [24] MAO C C (毛超超), WANG Z K (王泽坤), DENG M J (邓茂君), et al. Synthesis of MOF-505 by using copper oxide at room temperature under water vapor-assisted aging[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(4): 715-719.
- [25] MEDINA D D, ROTTER J M, HU Y H, et al. Room temperature synthesis of covalent-organic framework films through vaporassisted conversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(3): 1016-1019.
- [26] HAN S M, MULLINS C B. Current progress and future directions in gas-phase metal-organic framework thin-film growth[J]. ChemSusChem, 2020, 13(20): 5433-5442.
- [27] STASSIN T, RODRIGUEZ-HERMIDA S, SCHRODE B, et al. Vapour-phase deposition of oriented copper dicarboxylate metalorganic framework thin films[J]. Chemical Communications, 2019, 55(68): 10056-10059.
- [28] STASSEN I, STYLES M, GRENCI G, et al. Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films[J]. Nature Materials, 2016, 15(3): 304-310.
- [29] KRAVCHENKO D E, CRUZ A J, RODRIGUEZ-HERMIDA S, et al. Templated solvent-free powder synthesis and MOF-CVD films of the ultramicroporous metal-organic framework α-magnesium formate[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(24): 10469-10475.

- [30] STASSIN T, STASSEN I, MARREIROS J, et al. Solvent-free powder synthesis and MOF-CVD thin films of the large-pore metalorganic framework MAF-6[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(5): 1784-1793.
- [31] YI B L, ZHAO H J, ZHANG Y, et al. A direct solvent-free conversion approach to prepare mixed-metal metal-organic frameworks from doped metal oxides[J]. Chemical Communications, 2021, 57(29): 3587-3590.
- [32] LEGENSTEIN L, RODRIGUEZ-HERMIDA S, RUBIO-GIMENEZ V, et al. Identifying the internal network structure of a new copper isonicotinate thin-film polymorph obtained via chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2023, 10(12): 2202461.
- [33] RAHMANIAN V, EBRAHIM M Z A, RAZAVI S, *et al.* Vapor phase synthesis of metal-organic frameworks on a nanofibrous aerogel creates enhanced functionality[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(1): 214-226.
- [34] TODA F, TANAKA K, SEKIKAWA A. Host-guest complex formation by a solid-solid reaction[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1987, 4: 279-280.
- [35] TANAKA K, TODA F. Solvent-free organic synthesis[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(3): 1025-1074.
- [36] KLIMAKOW M, KLOBES P, THUNEMANN A F, et al. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(18): 5216-5221.
- [37] GARAY A L, PICHON A, JAMES S L. Solvent-free synthesis of metal complexes[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(6): 846-855.
- [38] PALAZON F, El AIIOURI Y, BOLINK H J. Making by grinding: Mechanochemistry boosts the development of halide perovskites and other multinary metal halides[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(13): 1902499.
- [39] FRISCIC T, MOTTILLO C, TITI H M. Mechanochemistry for synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 1018-1029.
- [40] PICHON A, LAZUEN-GARAY A, JAMES S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework[J]. CrystEngComm, 2006, 8(3): 211-214.
- [41] PICHON A, JAMES S L. An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions-insights and trends[J]. CrystEngComm, 2008, 10(12): 1839-1847.
- [42] SINGH N K, HARDI M, BALEMA V P. Mechanochemical synthesis of an yttrium based metal-organic framework[J]. Chemical Communications, 2013, 49(10): 972-974.
- [43] LENG K Y, SUN Y Y, LI X L, *et al.* Rapid synthesis of metal-organic frameworks MIL-101(Cr) without the addition of solvent and hydrofluoric acid[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(3): 1168-1171.
- [44] TANAKA S, KIDA K, NAGAOKA T, *et al.* Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework[J]. Chemical Communications, 2013, 49(72): 7884-7886.
- [45] BENNETT T D, GOODWIN A L, DOVE M T, et al. Structure and properties of an amorphous metal-organic framework[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(11): 115503.
- [46] BENNETT T D, KEEN D A, TAN J C, et al. Thermal amorphization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(13): 3067-3071.
- [47] BENNETT T D, CAO S, TAN J C, et al. Facile mechanosynthesis of amorphous zeolitic imidazolate frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(37): 14546-14549.
- [48] BROWN N, ALSUDAIRY Z, BEHERA R, et al. Green mechanochemical synthesis of imine-linked covalent organic frameworks for high iodine capture[J]. Green Chemistry, 2023, 25(16): 6287-6296.
- [49] BRAGA D, CURZI M, JOHANSSON A, et al. Simple and quantitative mechanochemical preparation of a porous crystalline material based on a 1D coordination network for uptake of small molecules[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 45(1): 142-146.
- [50] FRISCIC T, FABIAN L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquidassisted grinding (LAG)[J]. CrystEngComm, 2009, 11(5): 743-745.

- [51] FRISCIC T, REID D G, HALASZ I, et al. Ion- and liquid-assisted grinding: Improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(4): 712-715.
- [52] BELDON P J, FABIAN L, STEIN R S, et al. Rapid roomtemperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(50): 9640-9643.
- [53] STOLLE A, SCHMIDT R, JACOB K. Scale-up of organic reactions in ball mills: Process intensification with regard to energy efficiency and economy of scale[J]. Faraday Discussions, 2014, 170: 267-286.
- [54] GAO P, ZHOU W T, HAN Y X, et al. Enhancing the capacity of large-scale ball mill through process and equipment optimization: An industrial test verification[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(5): 2079-2091.
- [55] SINGH V K, CHAMBERLAIN-CLAY A, ONG H C, et al. Multigram mechanochemical synthesis of a salophen complex: A comparative analysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(3): 1152-1160.
- [56] CRAWFORD D E, CASABAN J. Recent developments in mechanochemical materials synthesis by extrusion[J]. Advanced Materials, 2016, 28(27): 5747-5754.
- [57] YU L, DEAN K, LI L. Polymer blends and composites from renewable resources[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(6): 576-602.
- [58] GANJYALI G M, REDDY N, YANG Y Q, *et al.* Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(6): 2627-2633.
- [59] CRAWFORD D, CASABAN J, HAYDON R, et al. Synthesis by extrusion: Continuous, large-scale preparation of MOFs using little or no solvent[J]. Chemical Science, 2015, 6(3): 1645-1649.
- [60] CASABAN J, ZHANG Y C, PACHECO R, et al. Towards MOFs' mass market adoption: MOF technologies' efficient and versatile one-step extrusion of shaped MOFs directly from raw materials[J]. Faraday Discussions, 2021, 231: 312-325.
- [61] QUAN Y F, SHEN R Q, MA R, et al. Sustainable and efficient manufacturing of metal-organic framework-based polymer nanocomposites by reactive extrusion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(22): 7216-7222.
- [62] THAKRAL N K, THAKRAL S, STEPHENSON G A, et al. Compression-induced polymorphic transformation in tablets: Role of shear stress and development of mitigation strategies[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2019, 108(1): 476-484.
- [63] PASETA L, POTIER G, SORRIBAS S, et al. Solventless synthesis of MOFs at high pressure[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3780-3785.
- [64] JIANG Z F, XUE W J, HUANG H L, et al. Mechanochemistryassisted linker exchange of metal-organic framework for efficient kinetic separation of propene and propane[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140093.
- [65] MULLER-BUSCHBAUM K, QUITMANN C C. Homoleptic rare earth dipyridylamides [Ln<sub>2</sub>(N(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], Ln=Ce, Nd, Sm, Ho, Er, Tm, Yb, and Sc: Metal oxidation by the amine melt and in 1,2,3,4tetrahydroquinoline with the focus of different metal activation by amalgams, liquid ammonia, and microwaves[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(6): 2678-2687.
- [66] MULLER-BUSCHBAUM K. The utilization of solid state chemistry reaction routes as new syntheses strategies for the coordination chemistry of rare earth amides[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2005, 631(5): 811-828.
- [67] MULLER-BUSCHBAUM K, SCHONFELD F. The utilisation of solvent-free synthesis for the reaction of cobalt with imidazole: MOF conversion from <sup>3</sup><sub>\*</sub>[Co<sub>4</sub>(Im)<sub>6</sub>(ImH)<sub>2</sub>] via <sup>3</sup><sub>\*</sub>[Co<sub>4</sub>(Im)<sub>8</sub>(ImH)]

to  $\frac{3}{\infty}$  [Co(Im)<sub>2</sub>][J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2011, 637(7/8): 955-960.

- [68] TIAN Y Q, CAI C X, REN X M, et al. The silica-like extended polymorphism of cobalt (II) imidazolate three-dimensional frameworks: X-ray single-crystal structures and magnetic properties[J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(22): 5673-5685.
- [69] LANCHAS M, VALLEJO-SANCHEZ D, BEOBIDE G, et al. A direct reaction approach for the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks: Template and temperature mediated control on network topology and crystal size[J]. Chemical Communications, 2012, 48(79): 9930-9932.
- [70] LIN J B, LIN R B, CHENG X N, et al. Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/ hydroxide[J]. Chemical Communications, 2011, 47(32): 9185-9187.
- [71] GAO Z Z, LI B J, LI Z, et al. Free-standing metal-organic framework membranes made by solvent-free space-confined conversion for efficient H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(15): 19241-19249.
- [72] HUSKIC I, LENNOX C B, FRISCIC T. Accelerated ageing reactions: Towards simpler, solvent-free, low energy chemistry[J]. Green Chemistry, 2020, 22(18): 5881-5901.
- [73] ADAMO P, VIOLANTE P. Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity[J]. Applied Clay Science, 2000, 16(5/6): 229-256.
- [74] BRAGA D, GREPIONI F, MAINII L, et al. From unexpected reactions to a new family of ionic co-crystals: The case of barbituric acid with alkali bromides and caesium iodide[J]. Chemical Communications, 2010, 46(41): 7715-7717.
- [75] CLIFFE M J, MOTTILLO C, STEIN R S, et al. Accelerated aging: A low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal-organic materials[J]. Chemical Science, 2012, 3(8): 2495-2500.
- [76] MOTTILLO C, LU Y, PHAM M H, et al. Mineral neogenesis as an inspiration for mild, solvent-free synthesis of bulk microporous metal-organic frameworks from metal (Zn, Co) oxides[J]. Green Chemistry, 2013, 15(8): 2121-2131.
- [77] ÓKEEFE C A, MOTTILLO C, VAINAUSKAS J, et al. NMRenhanced crystallography aids open metal-organic framework discovery using solvent-free accelerated aging[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(10): 4273-4281.
- [78] REN Z, ZHOU W Q, WENG J N, *et al.* Phase transition of metalorganic frameworks for the encapsulation of enzymes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(37): 19881-19892.
- [79] SEVERINO M I, GKANIATSOU E, NOUAR F, et al. MOFs industrialization: A complete assessment of production costs[J]. Faraday Discussions, 2021, 231: 326-341.
- [80] GAAB M, TRUKHAN N, MAURER S, et al. The progression of Al-based metal-organic frameworks-from academic research to industrial production and applications[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 157: 131-136.
- [81] LOPEZ-PERIAGO A M, PORTOLES-GIL N, LOPEZ-DOMINGUEZ P, et al. Metal-organic frameworks precipitated by reactive crystallization in supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(5): 2864-2872.
- [82] RASMUSSEN E G, KRAMLICH J, NOVOSSELOV I V. Scalable continuous flow metal-organic framework (MOF) synthesis using supercritical CO<sub>2</sub>[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(26): 9680-9689.
- [83] RASMUSSEN E G, KRAMLICH J, NOVOSSELOV I V. Synthesis of metal-organic framework HKUST-1 via tunable continuous flow supercritical carbon dioxide reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138053.