

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
F17C 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680008979.0

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101147027A

[22] 申请日 2006.2.22

[21] 申请号 200680008979.0

[30] 优先权

[32] 2005.2.23 [33] US [31] 11/062,861

[86] 国际申请 PCT/EP2006/060181 2006.2.22

[87] 国际公布 WO2006/089908 英 2006.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.20

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

共同申请人 密执安大学董事会

[72] 发明人 U·米勒 M·黑塞 H·普特尔

O·M·亚吉

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

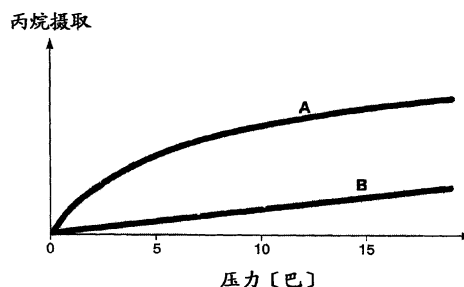
权利要求书2页 说明书25页 附图3页

[54] 发明名称

用于储存气态烃的金属-有机骨架材料

[57] 摘要

本发明涉及在含有金属-有机骨架材料的容器中储存液化气的方法，装有这种气体的容器，填充容器的方法和使用该容器释放气体的用途。



1. 在容器中储存液化气的方法，该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够以预定量且在预定压力下将处于气态的液化气保持在容器内的气密保持机制，并含有金属-有机骨架材料（MOF），所述金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，其中容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述液化气选自由卤化的 C₁-C₁₀ 烃、丙烷、丁烷、异丁烷和它们的混合物组成的组。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述液化气是丙烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述容器是非圆柱形的。

5. 权利要求 1 的方法，其中压力大于 0.1 巴且小于 20 巴。

6. 权利要求 1 的方法，其中液化气的量为至少 2 克/升。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述比率最多为 0.1。

8. 装有预定量的和在预定压力下的液化气的容器，该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够以预定量且在预定压力下将处于气态的液化气保持在容器内的气密保持机制，并含有金属-有机骨架材料（MOF），所述金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，其中容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2。

9. 用液化气填充容器直至预定量和预定压力的方法，该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够将处于气态的液化气保持在容器内的气密保持机制，并含有金属-有机骨架材料（MOF），所述金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与

所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，该方法使得容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2，包括下列步骤：

- 使容器入口与液化气瓶接触，其中该气体处于其液态或压缩态，使得进给容器内的压力超过待填充的容器内的压力。

10. 根据权利要求 8 的容器的用途，用于液化气的受控释放。

用于储存气态烃的金属-有机骨架材料

本发明涉及在含有金属-有机骨架材料的容器中储存液化气的方法，装有这种气体的容器，填充容器的方法和使用该容器释放气体的用途。

液化气，尤其是丙烷或丙烷和丁烷的混合物，常被用作便携燃料供应品。因此，将气体在高到足以将该气体以液态储存在瓶或罐中的压力下储存在耐压瓶或罐中。液化气以大约 -50°C 至大约 10°C 的沸点为特征。因此，要将气体在室温下转化成其液态，通常20巴或更高的压力是必需的。

但是，需要在低于上述使气体保持其液态的最小压力的压力下储存通常被视为液化气的气体。最重要的原因之一是由加压容器的安全规定引起的。

传统的瓶子等不能提供足以在低压范围内有效储存气体的空间。

其它储存气体的方式是将所需气体吸收在多孔材料中。这类材料可以是无机性质的，例如沸石，或有机性质的，例如金属有机骨架(MOF)。

US 2003/0148165 A1 概括地描述了使用MOFs的气体储存。

非常需要提供适合在低压范围内以气态储存液化气的方法。

因此，本发明的目的是提供在低压范围内以足够高的量以气态储存被称作液化气的气体的方法。

通过下述在容器中储存液化气的方法实现了该目的，该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够以预定量且在预定压力下将处于气态的液化气保持在容器内的气密保持装置，并含有金属-有机骨架材料(MOF)，该金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，其中

容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2。

出乎意料地发现，包含 MOF 的容器与不使用 MOF 的情况相比，可以摄取未预料的大量的液化气。这能够使用至少低五分之四的压力在低压范围内储存足量的液化气。

图 1 显示了在含有 MOF (曲线 A) 和不含 MOF (曲线 B) 的容器中的液化气 (这里以丙烷作为例子) 摄取的大致曲线演变。

在本发明的含义内，术语“液化气”优选是指根据温度 (但是，室温是优选的)，可以在最多 40 巴的压力转化成其液态的气体或不同气体的混合物。此外，根据本发明，术语“液化气”不是自然而然地指液化态下的气体。

工业应用中重要的气体性质、压缩气体、所用气体容器和操作指示可以参看“压缩气体手册”，第三版，Van Nostrand Reinhold, New York, 1989，并经此引用并入本文。

优选地，液化气选自由卤化的 C_1 - C_{10} 烃、丙烷、丁烷、异丁烷和它们的混合物组成的组。更优选地，液化气是丙烷。

由于根据本发明使用的低压范围，容器的形状和材料不必满足加压器器的要求。优选地，本发明的容器具有非圆柱形。容器材料不必由不锈钢构成。

容器包含使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够保持液化气的气密保持装置。优选地，入口和出口同样配有充当气密保持装置的常规阀。

在优选实施方案中，压力大于 0.1 巴且小于 20 巴。更优选地，压力大于 1 巴且小于 20 巴，更优选大于 1 巴且小于 10 巴。

容器内液化气的量为至少 2 克/升。

容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2。优选地，该比率最多 0.1，更优选最多 0.05。

本发明的另一方面是装有预定量的和在预定压力下的液化气的容器，

该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够以预定量且在预定压力下将处于气态的液化气保持在容器内的气密保持装置，并含有金属-有机骨架材料（MOF），所述金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，其中容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2。

本发明的再一方面是用液化气填充容器直至预定量和预定压力的方法，该容器具有使液化气进入或离开容器的入口和，任选地，独立的出口，和能够将液化气以气态保持在容器内的气密保持装置，并含有金属-有机骨架材料（MOF），所述金属-有机骨架材料包含至少一种金属离子和至少一种与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物，其中容器内的压力与在不含 MOF 的容器内在相同温度储存相同量的液化气所需压力的比率为最多 0.2，该方法包括下列步骤：

- 使容器入口与液化气瓶接触，该气体处于其液态或压缩态，使得进给容器内的压力超过待填充的容器内的压力。

本发明的再一方面是本发明容器的用途，用于液化气的受控释放。

合适的 MOFs 是本领域内已知的。它们可以作为粉末使用，但优选地，MOFs 作为成型体使用，更优选作为挤出物或小片使用。

含 MOF 的粉末具有细粉状至粉状粒度，并可以含有微晶（小晶体）或由其构成。根据本发明，术语“粉末”用于指上述所有形式及其混合物。粉末的最大粒度优选在每一方向上小于 0.2 毫米。

成型体可以具有任何适于预计用途的形式。优选地，其是丸形、片形或条形的。在本发明中，术语“成型体”优选是指在至少一个空间方向上延伸至至少 0.2 毫米的任何固体。没有施加其它限制，即，成型体可以具有任何可能的形状，并可以在任何方向上延伸任何长度，只要其优选在一个方向上延伸至至少 0.2 毫米即可。在更优选实施方案中，成型体在所有方向上不延伸至超过 50 毫米，且不小于 0.2 毫米。在进一步优选实施方案中，该范围限于 1 毫米至 16 毫米，优选 1.5 毫米至 5 毫米。

至于这些成型体的几何结构，球体或圆柱体也是优选的，还有盘状丸粒或任何其它合适的几何结构，例如蜂窝、网格、中空体、线布设体，等等。

含 MOF 的粉末包括由金属离子和与所述金属离子配位结合的至少双配位的有机化合物构成的金属-有机骨架结构。这样的 MOF 包含可以被孔隙到达的空腔。一个空腔由 8 个通过至少双配位的有机化合物连接在一起的金屬离子界定。

如上所述，在例如 US 5,648,508, EP-A-0790253, M. O'Keeffe 等人, *J. Sol. State Chem.*, 152 (2000) 第 3-20 页, H. Li 等人, *Nature* 402 (1999) 第 276 以下, M. Eddaoudi 等人, *Topics in Catalysis* 9 (1999) 第 105-111 页, B. Chen 等人, *Science* 291 (2001) 第 1021-23 而和 DE-A-10111230 中描述了 MOF。

本发明中所用的 MOFs 包含孔隙，特别是微孔和/或中孔。根据 *Pure Applied Chem.* 45, 第 71 页以下，特别是在第 79 页 (1976) 中给出的定义，微孔是指直径 2 毫米或更小的孔隙，中孔是指直径 2 纳米至 50 纳米的孔隙。微孔和/或中孔的存在可以通过吸附测量法来监测，其根据 DIN 66131 和/或 DIN 66134 测定金属有机骨架材料在 77K 摄取氮的能力。

例如，等温曲线的 I 型形式意味着存在微孔[参见，例如，M. Eddaoudi 等人, *Topics in Catalysis* 9 (1999) 的第 4 段]。在优选实施方案中，根据 Langmuir 模型 (DIN 66131、66134、66135) 计算的比表面积优选高于 5 平方米/克，更优选高于 10 平方米/克，再优选高于 50 平方米/克，再更优选高于 500 平方米/克，更优选高于 1000 平方米/克，更优选高于 1500 平方米/克，更优选高于 2500 平方米/克，并可以增至高于 4500 平方米/克的范围。

成型体可以具有较低的比表面积，但优选高于 10 平方米/克，更优选高于 50 平方米/克，最优选高于 500 平方米/克。

至于根据本发明使用的骨架材料内的金属组分，特别提到元素周期表的主族元素和副族元素的金属离子，即族 Ia、IIa、IIIa、IVa 至 VIIIa 和

Ib 至 Vib。在这些金属组分中，特别提到 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi，更优选提到 Zn、Cu、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh 和 Co，最优选 Zn 和 Cu。至于这些元素的金属离子，特别提到： Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^{+} 、 Ir^{2+} 、 Ir^{+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Pd^{2+} 、 Pd^{+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Au^{+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{+} 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 和 Bi^{+} 。

关于优选的金属离子及其进一步细节，特别参看：US 5648508，特别是第 11 栏，第 11 至 51 行，“The Metal Ions”部分，该部分经此引用并入本文。

除 EP-A 0790253 和 US 5648508 中公开的金属盐外，可以使用其它金属化合物，例如硫酸盐、磷酸盐和元素周期表主族和副族金属的其它络合的抗衡离子金属盐。有或没有指定的化学计量的金属氧化物、混合氧化物和金属氧化物和/或混合氧化物的混合物是优选的。所有上述金属化合物都可溶或不溶。

至于能够与金属离子配位的至少双配位的有机化合物，原则上可以使用适于此用途并符合上述至少双配位的要求的所有化合物。所述有机化合物必须具有至少两个能够与金属盐的金属离子（特别是与上述类型的金属）配位的中心。至于所述至少双配位的有机化合物，具体提到具有下列亚结构的化合物：

- i) 含有 1 至 10 个碳原子的烷基亚结构，
- ii) 含有 1 至 5 个苯基环的芳基亚结构，
- iii) 烷基或芳基胺亚结构，由含有 1 至 10 个碳原子的烷基或含有 1 至 5 个苯基环的芳基构成，

所述亚结构具有与其结合的至少一个至少双配位的官能团“X”，该官能团与所述化合物的亚结构共价键合，且其中 X 选自 CO_2H 、 CS_2H 、 NO_2 、 SO_3H 、 $\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{SH})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{SH})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{SH})_3$ 、 PO_3H 、 AsO_3H 、 AsO_4H 、 $\text{P}(\text{SH})_3$ 、 $\text{As}(\text{SH})_3$ 、 $\text{CH}(\text{RSH})_2$ 、 $\text{C}(\text{RSH})_3$ 、 $\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$ 、 $\text{C}(\text{RNH}_2)_3$ 、 $\text{CH}(\text{ROH})_2$ 、 $\text{C}(\text{ROH})_3$ 、 $\text{CH}(\text{RCN})_2$ 、 $\text{C}(\text{RCN})_3$ ，其中 R 是含有 1 至 5 个碳原子的烷基，或由 1 至 2 个苯基环构成的芳基，和 $\text{CH}(\text{SH})_2$ 、 $\text{C}(\text{SH})_3$ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CH}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}(\text{CN})_2$ 和 $\text{C}(\text{CN})_3$ 。

特别可提到取代或未取代的、单环或多环芳族二羧酸、三羧酸和四羧酸，和取代或未取代的、含至少一个杂原子的芳族二羧酸、三羧酸和四羧酸，其具有一个或多个环。

优选配体是 ADC (乙炔二羧酸酯/盐)、NDC (萘二羧酸酯/盐)、BDC (苯二羧酸酯/盐)、ATC (金刚烷四羧酸酯/盐)、BTC (苯三羧酸酯/盐)、BTB (苯三苯甲酸酯/盐)、MTB (甲烷四苯甲酸酯/盐) 和 ATB (金刚烷三苯甲酸酯/盐)。更优选的双配位配体是 1,2,3-和 1,3,5-苯三羧酸 (BCT)、间苯二酸、对苯二酸、2,5-二羟基-对苯二酸和 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸。

除了所述至少双配位的有机化合物外，根据本发明使用的骨架材料还可以包含一个或多个单齿配体，其优选选自下列单齿物质和/或其衍生物：

- a. 烷基胺及其相应的烷基铵盐，含有具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状脂族基团 (及其相应的铵盐)；
- b. 含有 1 至 5 个苯基环的芳胺及其相应的芳铵盐；
- c. 烷基磷盐，含有具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状脂族基团；
- d. 具有 1 至 5 个苯基环的芳基磷盐；
- e. 烷基有机酸和相应的烷基有机阴离子 (和盐)，含有具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状脂族基团；
- f. 具有 1 至 5 个苯基环的芳基有机酸及其相应的芳基有机阴离子和盐；
- g. 脂族醇，含有具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状脂族基团；

h. 具有 1 至 5 个苯基环的芳基醇;

i. 无机阴离子, 选自:

硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、二磷酸根、三磷酸根、亚磷酸根、氯离子、氯酸根、溴离子、溴酸根、碘离子、碘酸根、碳酸根、碳酸氢根、和上述无机阴离子的相应的酸和盐,

j. 氨、二氧化碳、甲烷、氧、乙烯、己烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、硝基苯、萘、噻吩、吡啶、丙酮、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氢呋喃、乙醇胺、三乙胺和三氟甲基磺酸。

关于至少双配位的有机化合物和单齿物质(由其可以衍生出本申请中所用的骨架材料的配体)的进一步细节, 可以获自 EP-A 0790253, 其相关内容经此引用并入本申请。

在本申请内, 包含 Zn^{2+} 作为金属离子和衍生自对苯二甲酸的配体作为二齿化合物的本文所述类型骨架材料是特别优选的。所述骨架材料在文献中被称作 MOF-5。

在 EP-A 0790253、US 5,648,508 和 DE-A-10111230 中特别公开了各自可用于制备本发明中所用的骨架材料的其它金属离子、至少双配位的有机化合物和单齿物质, 以及它们的制备方法。

作为特别可用于制备 MOF-5 的溶剂, 除了上述文献中公开的溶剂外, 还可以使用二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮, 它们单独或彼此结合或与其它溶剂结合使用。在骨架材料的制备中, 特别是在 MOF-5 的制备中, 使溶剂和母液在结晶之后再循环, 以节省成本和材料。

金属-有机骨架的孔径大小可以通过选择合适的有机配体和/或二齿化合物(=连接基)来调节。通常, 连接基越大, 孔径大小越大。在不存在宿主的情况下和在至少 200°C 下仍可被 MOF 支撑的任何孔径大小都是可行的。0.2 纳米至 30 纳米的孔径大小是优选的, 0.3 纳米至 3 纳米的孔径大小特别优选。

对于成型体, 可以存在其它孔径大小。优选地, 总孔隙体积的超过

50%、更优选总孔隙体积的超过 75%由孔径最多达 1000 纳米的孔隙构成。

优选地，大部分孔隙体积由来自两种不同的直径范围的孔隙构成。因此，更优选地，总孔隙体积的超过 25%、更优选超过 50%由直径 100 纳米至 800 纳米的孔隙构成，优选地，总孔隙体积的超过 15%、更优选超过 25%由直径最多 10 纳米的孔隙构成。通过 Hg-孔隙度测定法（DIN 66133）测定孔隙分布。

下面给出金属-有机骨架材料（MOFs）的例子以例证上述一般概念。这些具体例子不是要限制本发明的一般原则和范围。

作为例子，下面给出了已经合成和表征的金属-有机骨架材料的列表。这还包括新型的等网状（isoreticular）金属有机骨架材料（IR-MOFs），其可用在本申请的骨架中。在例如 M. Eddouadi 等人，*Science* 295（2002）469 中描述了具有相同骨架布局并表现出不同孔径大小和晶体密度的这类材料，其经此引用并入本申请。

所用溶剂对于这些材料的合成特别重要并因此在表中提及。已经通过 x-射线衍射获得了晶胞参数值（角度 α 、 β 和 γ ，以及以埃为单位给出的间距 a 、 b 和 c ），它们代表下表中给出的空间群。

MOF-n	组分 摩尔比 M + L	溶剂	α	β	γ	a	b	c	空间群
MOF-0	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	乙醇	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.246 mmol) H ₂ (BDC) (0.241 mmol)	DMF 甲苯	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.89 mmol) H ₂ (BDC) (1.93 mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.00 mmol) H ₃ (BTC) (0.5 mmol)	乙醇	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.22 mmol) H ₂ (BDC) (2.17 mmol)	DMF 氯苯	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.27 mmol) H ₃ (BTC) (0.15 mmol)	DMF 氯苯	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
MOF-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.4 mmol H ₂ (ADC) 0.8 mmol	乙醇	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.3 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	乙醇	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF 氯苯	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 mmol H ₂ NDC 0.2 mmol	DEF 氯苯	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.10 mmol H ₂ ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.08 mmol H ₂ ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.30 mmol H ₂ (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c

MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.15 mmol H ₂ (BDC) 0.15 mmol	H ₂ O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.47 mmol H ₂ ATC 0.22 mmol	H ₂ O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC) 脱水			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/m mc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.28 mmol H ₃ BTB 0.052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0.15 mmol H ₄ ATB 0.02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₄ MTB 0.04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.27 mmol H ₃ BTB 0.07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 甲酸 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 甲酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn

NO29 类MOF-0	Mn(AC) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO 甲苯	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF 氯苯	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) 类MOF-0	Co(SO ₄) H ₂ O 0.055 mmol H ₃ BTC 0.037 mmol	DMF	与MOF-0相同						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0.56 mmol	DMF 氯苯	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn(C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0.370 mmol 草酸 0.37 mmol	DMF 氯苯	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1 m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.043 mmol 甲酸 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.185 mmol 甲酸 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.043 mmol 丙二酸 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF 氯苯 H ₂ O ₂	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m

MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.185 mmol H ₂ (BDC)(CH ₃) ₄ 0.185 mmol	DMF 氯苯 H ₂ O ₂	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)c
Cu-Thio	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 噻吩二羧酸 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.4747	14.514	14.032	P2(1)c
C1BDC1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF EtOH 加碱	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O (1.65 mmol) H ₃ (BZC) (0.95 mmol)	H ₂ O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	乙醇	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂ (0.181 mmol) H ₂ (BDC) (0.181 mmol)	DMF 乙醇	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.171 mmol) H ₃ BTB (0.114 mmol)	DMF p-二甲苯 乙醇	90	90	120	37.1165	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₂ (BDC) 0.927 mmol	脱水 DMF	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₃ (BDC) 0.464 mmol	脱水 DMF	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1.23 mmol H ₂ (BDC) 1.23 mmol	脱水 DMF 乙醇	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c

AS54-3	FeBr ₂ 0.927 BPDC 0.927 mmol	脱水DMF 正丙醇	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	脱水吡啶	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	脱水DMF 吡啶	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca ₂ ₁
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ (ADC) 0.36 mmol	DMF 氯苯	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.30 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	乙醇	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF 氯苯	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF 氯苯	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.23 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF H ₂ O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	DMF H ₂ O/ 乙醇	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ CIBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	甲醇/ CHP H ₂ O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.034 mm	DMF H ₂ O/ 乙醇	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1

ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.05 mmol 磷酸二苄酯 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0.021 mmol 4,4'BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.100 mmol H ₂ (BDC) 0.401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.009 mmol H ₂ (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.041 mmol BNDc	DMF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF 氯苯	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.069mmol TCA 0.026mmol	DMF 氯苯	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
甲酸盐	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.138 mmol 甲酸 0.43 mmol	H ₂ O 乙醇	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 甲酸 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 甲酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 甲酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 甲酸 8.69 mmol	甲酰胺	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 甲酸 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn

NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 甲酸 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 甲酸 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 甲酸 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol 苯甲酸 0.92 mmol 联吡啶 0.46 mmol	乙醇	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 类MOF-0	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol 联吡啶 0.46 mmol	醚	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0288 mmol H ₂ BDC 0.0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO 甲苯	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.024 mmol H ₂ BDC 0.048 mmol	DMSO 甲醇	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.024 mmol	DMSO 正丙醇	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0016 mmol H ₃ BTC 0.0064 mmol	DMSO 苯	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	DMSO 甲苯	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0009 mmol H ₂ BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.027 mmol H ₂ BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0068 mmol H ₂ BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0025 mmol H ₂ BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.010 mmol H ₂ BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.412	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF 氯苯	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Formic	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.370 mmol 甲酸 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol 甲酸 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC ₆ F ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
ZnC ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n

MOF-49	ZnCl ₂ 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF 乙醇	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF 乙醇	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 噻吩二羧酸 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 噻吩二羧酸 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 噻吩二羧酸 0.085mmol	DBF/ 甲醇	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
C1bdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/ m
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF 乙醇	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m

Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF 乙醇	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol 噻吩 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF 乙醇	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.13 mmol [C ₅ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05mmol BPDC 0.42mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnmm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC	乙炔二羧酸
NDC	萘二羧酸
BDC	苯二羧酸
ATC	金刚烷四羧酸
BTC	苯三羧酸
BTB	苯三苯甲酸酯/盐
MTB	甲烷四苯甲酸酯/盐
ATB	金刚烷四苯甲酸酯/盐
ADB	金刚烷二苯甲酸酯/盐

文献中已知的其它 MOFs 是 MOF-177 和 MOF-178。

粉末形式的这些材料的合成例子可以例如在：US 5,648,508、J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 第 8241 页以下或在 Acc. Chem. Res. 31 (1998) 第 474 页以下找到，它们各自的相关内容完全经此引用并入本申请。

骨架材料，特别是 MOF-5，与结晶母液的分离可以通过本领域已知的程序实现，例如固液分离、离心、萃取、过滤、膜过滤、交叉流动过滤、使用絮凝助剂（非离子、阳离子和阴离子助剂）的絮凝，或添加 pH 改变添加剂，例如盐、酸或碱，通过浮选、以及通过母液在升高的温度和/或在真空中的蒸发，和固体的浓缩。

除了 MOFs 的传统制备方法外，在 DE 10355087 以及 WO-A 2005/049892 中公开了新的电化学方法。新型 MOFs 在液化气储存方面表现出优异的性能。因此，优选使用根据本发明的这些 MOFs。

本发明的范围内所用的术语“电化学制备”涉及在电荷迁移或电势出现时伴随至少一种反应产物的形成的制备方法。

本发明的范围内所用的和进行 MOFs 的电化学形成的术语“至少一种金属离子”涉及如下实施方案——根据该实施方案，通过阳极氧化提供金属的至少一种离子、或第一金属的至少一种离子、和至少一种与所述第一金属不同的第二金属的至少一种离子。

相应地，本发明包括如下实施方案——其中经由阳极氧化提供至少一种金属的至少一种离子，并经由金属盐提供至少一种金属的至少一种离子，其中所述金属盐中的至少一种金属和经由阳极氧化作为金属离子提供的至少一种金属可以彼此相同或不同。本发明因此包括，例如，如下实施方案——根据该实施方案，反应介质包含金属的一种或多种不同的盐，并另外经由含有所述金属的至少一个阳极的阳极氧化提供该盐或这些盐中存在的金属离子。同样地，本发明包括如下实施方案——根据该实施方案，反应介质包含至少一种金属的一种或多种不同的盐，并经由阳极氧化提供与这些金属不同的至少一种金属作为反应介质中的金属离子。

根据本发明的优选的并与 MOFs 的电化学制备有关的实施方案，经由含有至少一种金属的至少一个阳极的阳极氧化提供所述至少一种金属离子，不再经由金属盐提供其它金属。

本发明的范围内所用的、与 MOFs 的电化学制备有关的术语“金属”包括元素周期表的所有下述元素：可以经由电化学途径经由阳极氧化在反应介质中提供，并能够与至少一种至少双配位的有机化合物形成至少一种金属-有机多孔骨架材料。

如上所述，不论通过传统方法还是电化学方法生成，根据本发明，MOFs 以成型体形式使用都是优选的。

模制粉末的适当方法是本领域技术人员已知的，在最广义意义上是指

可以将任何粉末、粉状物质、微晶阵列等等成型为在其预期使用条件下稳定的成型体的方法。

除了任选的将含 MOF 的粉末模制为成型体的步骤外，根据本发明还可以存在下列步骤：

(I) 在模制步骤之前的混合步骤，

(II) 在模制步骤之前的例如通过添加溶剂、粘合剂或其它附加物质制备含有含 MOF 的粉末的糊状物或流体的步骤，

(III) 在模制步骤之后的修整步骤，特别是干燥步骤。

模制、成型或成形等的转化步骤可以通过技术人员已知的用于实现粉末、悬浮液或糊状物的附聚的任何方法实现。例如，在 Ullmann's Enzylopadie der Technischen Chemie, 第四版, 第 2 卷, 第 313 页及以下, 1972 中描述了这类方法，它们各自的内容经此引用并入本申请。

一般而言，可以区分下列主要途径：(i) 压块，即粉状材料的机械压制，使用或不用粘合剂和/或其它添加剂，(ii) 粒化（造粒），即通过使其经受旋转运动，将润湿的粉状材料压实，和 (iii) 烧结，即对要压实的材料进行热处理。对于本发明的材料，后者略微受到限制，因为有机材料具有有限的温度稳定性（见下文）。

具体而言，本发明的模制步骤优选使用至少一种选自下列类型的方法进行：通过活塞压机压块、通过辊压压块、无粘合剂的压块、带有粘合剂的压块、造粒、配混、熔融、挤出、共挤、旋转、沉积、发泡、喷雾干燥、涂布、粒化，特别是喷雾粒化或根据塑料加工中已知的任何方法粒化，或至少两种上述方法的任何组合。

模制可以通过挤出在传统挤出机中进行，从而产生直径通常大约 1 至大约 10 毫米、特别是大约 1.5 至大约 5 毫米的挤出物。例如在 Ullmann's Enzylopadie der Technischen Chemie, 第四版, 第 2 卷, 第 295 页及以下, 1972 中描述了这类挤出装置。除了使用挤出机外，优选还使用挤压机进行模制。

优选模制方法在升高的压力下进行，即通过含 MOF 的粉末的加压进

行。压力可以从大气压到数百巴。升高的温度（室温至 300℃）或在保护气氛（稀有气体、氮气或其混合物）中也是合适的。这些条件的任何组合也是可行的。

可以实施压制的条件取决于，例如压机、填充高度、冲压能力、和成型体的形状。

模制步骤可以在粘合剂和/或使待附聚的材料稳定化的其它附加物质存在下进行。至于所述至少一种任选的粘合剂，可以使用本领域技术人员已知的用于促进待模制的粒子粘结在一起的任何材料。可以在金属-有机骨架材料中添加用于将该材料转化成糊状物的粘合剂、有机增粘化合物和/或液体，然后将混合物在混合或捏和装置或挤出机中压实。然后模制所得塑料，特别是使用挤压机或挤出机，然后对所得模制品进行任选的修整步骤（III），例如干燥。

可以使用许多无机化合物作为粘合剂。非限制性例子包括二氧化钛、水合二氧化钛、水合氧化铝或其它含铝粘合剂、硅和铝化合物的混合物、硅化合物、粘土、烷氧基硅烷和两亲物质。

其它可用的粘合剂原则上是迄今用于实现粉状材料中的粘结的所有化合物。优选使用化合物，特别是硅、铝、硼、磷、锆和/或钛的氧化物。特别可用作粘合剂的是二氧化硅，其中将 SiO₂ 以硅溶胶或四烷氧基硅烷的形式引入成型步骤。还可以使用镁和铍的混合物和粘土，例如蒙脱石、高岭土、膨润土、埃洛石、迪开石、珍珠陶土和富硅高岭石作为粘合剂。在本发明中特别使用四烷氧基硅烷作为粘合剂。具体例子是四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷、类似的四烷氧基钛和四烷氧基锆化合物和三甲氧基铝、三乙氧基铝、三丙氧基铝和三丁氧基铝，其中四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷特别优选。

粘合剂可以具有 0.1 至 20 重量%的浓度。或者，不使用任何粘合剂。

可以存在一种或多种脱模剂作为添加剂。合适的试剂是石墨或 MOF 材料，其中 MOF 具有层组成。

此外，可以使用有机增粘物质和/或亲水聚合物，例如纤维素或聚丙烯

酸酯/盐。所用有机增粘物质同样可以是适用于此用途的任何物质。优选的是有机的，特别是亲水的聚合物，例如纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯/盐、聚甲基丙烯酸酯/盐、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚异丁烯和聚四氢呋喃。这些物质主要在捏和、模制和干燥步骤中通过连接初级粒子、并确保模制和任选干燥过程中的机械稳定性来促进塑料的形成。

对于任选的混合步骤(I)或对于模制步骤，对可用于制造糊状物的任选液体完全没有限制。除了水外，还可以使用醇，只要它们是水混溶性的即可。因此，可以使用1至4个碳原子的单醇和水混溶性多元醇。特别地，使用甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇和它们中两种或多种的混合物。

可以使用胺或胺类化合物，例如四烷基铵化合物或氨基醇，和含碳酸根的物质，例如碳酸钙，作为其它添加剂。在EP-A 0389041、EP-A 0200260和WO 95/19222中描述了这类其它添加剂，它们完全经此引用并入本申请文本。

上述多数(即使不是全部)添加剂物质可以通过干燥或加热，任选在保护气氛或在真空下，从成型体中去除。为了使金属-有机骨架保持完整，成型体优选不暴露在超过300℃的温度下。但是，研究表明，在上述温和条件下的加热/干燥，特别是在真空下，优选远低于300℃下的干燥足以至少将有机化合物从金属-有机骨架的孔隙中去除出来。通常，根据所用添加剂物质调整 and 选择条件。

组分(任选的溶剂、粘合剂、添加剂、金属-有机骨架材料)的添加顺序不是关键的。可以首先添加粘合剂，然后例如添加金属-有机骨架材料，和如果需要，添加剂，最后添加含有至少一种醇和/或水的混合物，或交换前述任何组分的顺序。

至于例如含有金属-有机骨架的粉末和粘合剂和任选的其它加工材料(=附加材料)的任选的混合步骤(I)，可以使用材料加工和装置操作领域的技术人员已知的任何方法。如果在液相中进行混合，搅拌是优选的，如果要混合的物料是糊状的，捏和和/或挤出是优选的，如果要混合的组分

都是固体的粉状形态，混合是优选的。如果待使用的组分的状态允许，也可以使用雾化器、喷雾器、扩散器或喷洒器。对于糊状（源自含 MOF 的粉末）和粉状材料，优选使用静态混合器、行星式混合器、具有旋转容器的混合器、盘式混合器、捏和碾磨机、剪切盘混合机、离心混合机、砂磨机、槽式捏和机、密闭式混合机和连续捏和机。明确地指出，混合方法可能足以实现模制，即混合和模制步骤重合。

实施例

实施例 1

图 2 显示了在有和没有 MOF 的情况下，在瓶（体积 0.5 升）中在室温下的丙烷摄取曲线。该实施例中所用的 MOF 是 Zn-MOF-5。在 US 2003/-148165 A1 中描述了该 MOF 的制备。

在表 1 中显示了在某些摄取值下在有/没有 MOF 的情况下的压力比率。

表 1

摄取丙烷（没有 MOF，克/升容器）	6.32	10.16	30.5
没有 MOF 的容器压力（= $P_{空}$ ），巴	3.244	5.036	9.808
有 MOF 的情况下相同摄取量必需的容器压力（= P_{MOF} ），巴	0.107	0.161	0.324
$P_{MOF}/P_{空}$	0.03	0.03	0.03

实施例 2

图 3 显示了在有和没有 MOF 的情况下，在瓶（体积 0.477 升）中在室温下的丙烷摄取曲线。该实施例中所用的 MOF 是 IRMOF-8。在 WO-A 02/088148 中描述了该 MOF 的制备。

在表 2 中显示了在某些摄取值下在有/没有 MOF 的情况下的压力比率。

表 2

摄取丙烷 (没有 MOF, 克/升容器)	3.5	9.77	16.29	20.57
没有 MOF 的容器压力 ($=P_{空}$), 巴	2.023	5.121	8.012	9.681
有 MOF 的情况下相同摄取量必需的 容器压力 ($=P_{MOF}$), 巴	0.090	0.203	0.315	0.408
$P_{MOF}/P_{空}$	0.04	0.04	0.04	0.04

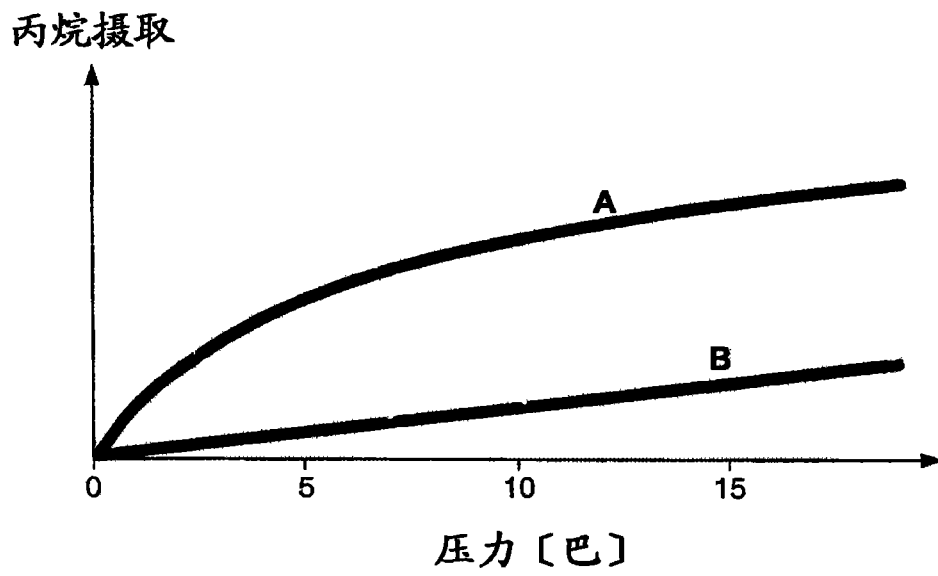


图 1

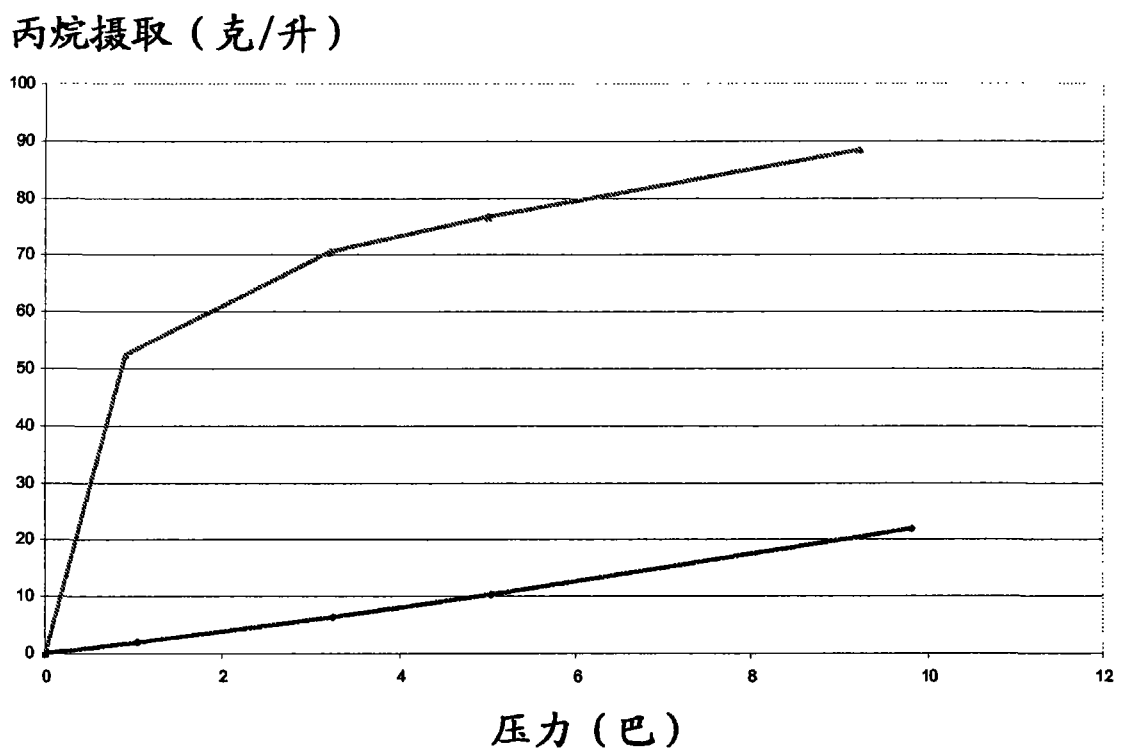


图 2

丙烷摄取 (克/升)

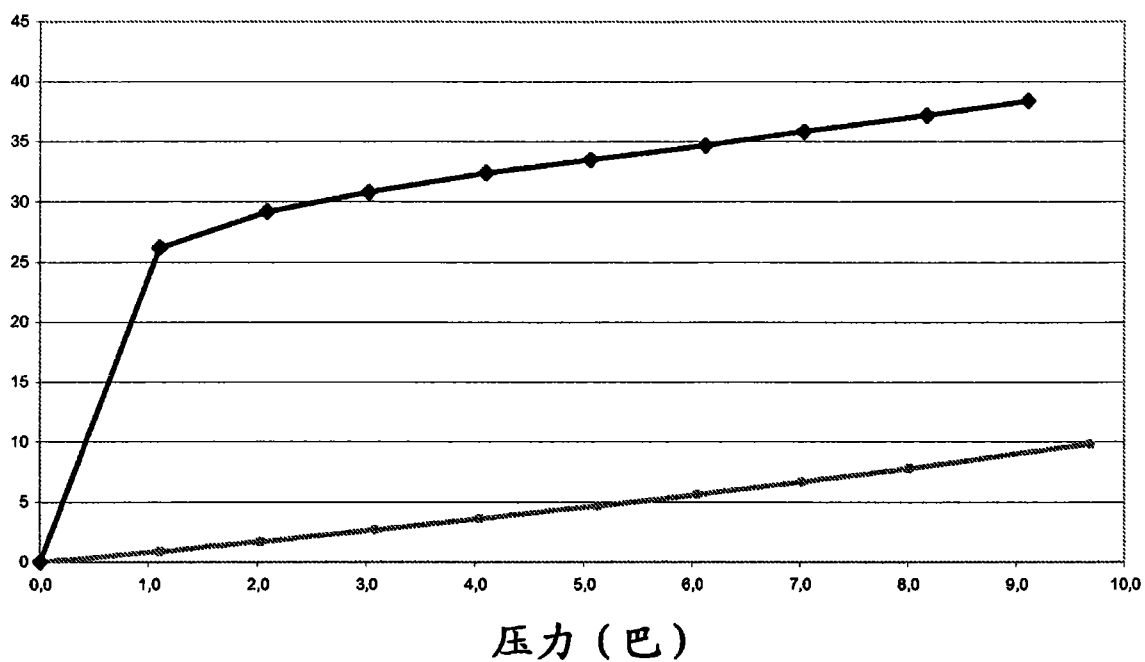


图 3