掺杂调控下锆基金属有机框架的转变历程：力学性能与储氢研究 Yanhuai Ding*，钱丹、刘志鹏 湘潭大学机械工程与力学学院，中国湘潭 411105*通讯作者。电子邮箱：yhding@xtu.edu.cn

**摘要**

本研究深入探讨了锆基金属有机框架（MOF）的演变历程，重点关注如何通过掺杂调控提升其力学性能和储氢能力。MOF是一类用途广泛的晶态多孔材料，凭借其独特性质以及在气体储存、分离、催化和传感领域的广泛应用潜力，受到广泛关注。其中，锆基金属有机框架以其优异的稳定性和高比表面积脱颖而出。本研究采用多尺度计算方法，系统研究了六种关键的锆基金属有机框架（UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802和MOF-841），包括分子动力学（MD）模拟、巨正则蒙特卡罗（GCMC）模拟和密度泛函理论（DFT）计算。研究探讨了金属离子取代（铁、钴、镍、铜、锌）对这些MOF力学性能和储氢性质的影响。研究结果表明，金属离子取代显著影响锆基金属有机框架的机械稳定性和氢吸附容量，为高性能MOF材料的设计与优化提供了有价值的见解。**关键词**：锆基金属有机框架；储氢能力；力学性能；掺杂调控

## 1. 引言

金属有机框架（MOF）是一类用途广泛的晶态多孔材料，凭借其独特性质和广泛的潜在应用而受到广泛关注[1-3]。MOF由金属离子或簇与有机连接体配位构成，形成高度有序且可调控的结构[4, 5]。自20世纪末首次问世以来，MOF的合成、设计和应用均取得了显著进展。MOF可通过多种途径合成，包括水热法和溶剂热法[6]。这些方法能够构筑各种各样的拓扑结构、形貌和复合材料，彰显了MOF的适应性。通过连接体设计调节MOF的结构和功能，是推动其在气体储存、分离、催化和传感等领域广泛应用的一项关键特性[7, 8]。例如，MOF在储氢和二氧化碳捕集方面表现出色。其多孔特性和高比表面积也使其成为环境修复和能量储存应用的理想候选材料。此外，MOF在药物递送和生物成像等生物医学应用方面也展现出巨大潜力。然而，尽管MOF具有诸多优势，仍面临稳定性和可扩展性等方面的挑战。目前的研究正致力于应对这些挑战，并进一步探索MOF在各领域的应用潜力[9, 10]。因此，MOF仍是一个充满活力的研究领域，有望应对广泛的全球性挑战。

经过多年的发展，MOF材料已形成庞大的家族。得益于其结构的可调性，MOF材料的种类不断扩展。在种类繁多的MOF材料中，锆基金属有机框架近年来受到学术界的广泛关注[11]。锆基金属有机框架最初由Lillerud及其合作者发现，

此后研究表明，这类材料具有优异的稳定性[12, 13]。其典型框架UiO-66由化学式为 $[Zr_6O_4(OH)_4)]^{12-}$的无机建筑单元和作为连接体的对苯二甲酸根二价阴离子构成。这些组分共同形成了立方密堆积拓扑结构。高度的十二重连接性，以及四价锆离子与连接体之间形成的强配位键，可能共同提升了该框架的稳定性。

过去十年间，研究凸显了具有高比表面积和微孔体积的微孔金属有机框架在储氢应用方面的巨大潜力。然而，许多金属有机框架都具有湿度敏感性。这种敏感性往往会导致结构分解，进而损害材料的可重复性并降低其氢吸附容量。值得注意的是，锆基金属有机框架表现出对水和外部机械压力的强耐受性。例如，任建伟[14]提出了一种优化的锆基金属有机框架合成方法，可使其更易于操作并缩短反应时间。由此制得的锆基金属有机框架具有优异的热稳定性和耐湿稳定性，储氢容量也显著提高。夏良志采用巨正则蒙特卡罗（GCMC）方法，预测了若干锆基金属有机框架在 77 K 下的储氢特性，包括 MOF-801、MOF-802、MOF-808 和 MOF-841[15]。该研究主要分析了这些材料的氢吸附等温线和等量吸附热，同时考察了影响其储氢性能的因素。Sanjit Nayak[16] 近期报道了三种新型锆基金属有机框架：UBMOF-8、UBMOF-9 和 UBMOF-31，其中 UBMOF-31 通过混合连接体方法合成。UBMOF-31 中氨基的存在显著提升了其氢吸附容量，在 4.6 MPa 下达到 4.9 wt%。

这是迄今为止报道的锆基金属有机框架中最高的氢吸附量之一。这些研究表明，结构调控是改善锆基金属有机框架物理性质的最佳方法之一。

本文聚焦于锆基金属有机框架，旨在提升其力学性能和储氢性能。我们的目标是开发兼具高稳定性和高效储氢能力的高性能材料。为此，我们采用分子动力学模拟、巨正则蒙特卡罗和密度泛函理论等多尺度计算方法。我们系统研究了六种关键的锆基金属有机框架：UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802 和 MOF-841。研究深入探讨了它们的性能差异，并考察金属离子取代对其性能的影响。

## 2. 模型与计算方法

本文比较了几种锆基金属有机框架的力学和储氢$_2$性能。这些材料的组成相似，均由 $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_n$ 和不同的连接体构成。$Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_n$ 及连接体的结构如图1所示，其中红色、灰色、白色和浅蓝色分别代表氧、碳、氢和锆原子。UIO-66、UIO-67 和 UIO-68 分别使用对苯二甲酸、联苯-4,4'-二羧酸和三苯基-4,4'-二羧酸作为 $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_n$ 单元之间的连接体。MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 分别使用反式丁烯-1,2-二羧酸、吡啶-2,3-二羧酸和 4-(羧甲基)苯甲酸。其结构模型和参数取自英国剑桥晶体学数据库，列于表1。

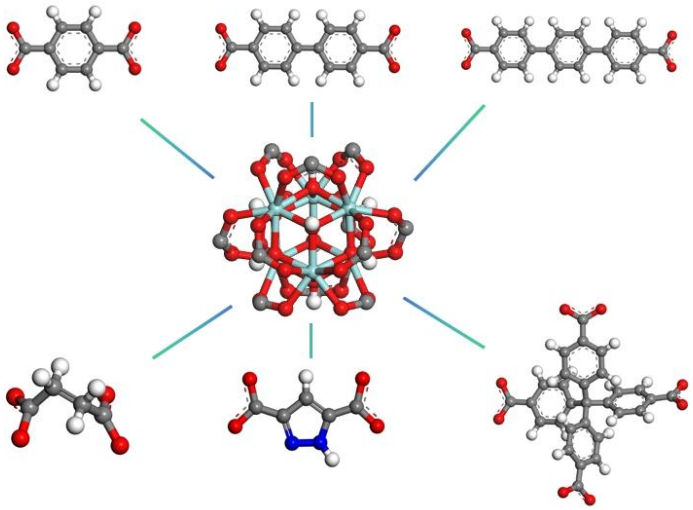


图1 锆$_6O_4(OH)_4(-CO_2)_n$和连接体

表1 MOF材料的晶格参数

| No. | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| UIO-66 | 20.955 | 20.955 | 20.955 | 90 | 90 | 90 |
| UIO-67 | 26.783 | 26.783 | 26.783 | 90 | 90 | 90 |
| UIO-68 | 32.766 | 32.766 | 32.766 | 90 | 90 | 90 |
| MOF-801 | 17.834 | 17.834 | 17.834 | 90 | 90 | 90 |
| MOF-802 | 39.222 | 26.018 | 27.887 | 90 | 90 | 90 |
| MOF-841 | 14.676 | 14.676 | 28.003 | 90 | 90 | 90 |

计算中使用的锆基金属有机框架模型可在 Materials Studio 中构建，并通过其 Forcite 模块在周期性边界条件下进行优化，以模拟真实的分子排列。优化后，将这些模型视为刚性框架。框架原子的 L-J 势参数取自 Dreiding力场。锆原子参数取自 UFF力场，所有具体参数列于表2。

表2 锆基金属有机框架中原子的LJ势能参数

| | MOF_C | MOF_O | MOF_H | MOF_Zr | MOF_N |
|---|---|---|---|---|---|
| σ(Å) | 3.473 | 3.033 | 2.846 | 2.783 | 3.263 |
| ε/kB(K) | 47.85 | 48.16 | 7.65 | 34.72 | 38.94 |

使用Materials Studio中的Forcite模块计算材料的力学性能。选择恒应变模式，将应变步数设为4，最大应变幅度设为0.003。选择COMPASS II力场，然后启动模型进行力学性能计算。软件开始运行后，对模型施加应变，方向分别为XX、YY、ZZ、YZ、ZX和XY，代表这些方向上的压缩和拉伸。根据得到的弹性刚度矩阵，计算材料的体积模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比。使用Materials Studio中的Adsorption模块计算储氢性能，条件设为66 K和1 bar（该环境参数用于后续所有储氢性能计算）。选择Dreiding力场。采用伦纳德-琼斯（L-J）12-6势能模型描述分子间的范德华相互作用，并采用L-J 12-10势能模型表征氢键相互作用。为准确估算静电相互作用，采用Ewald求和法作为有效方法。模拟过程中，分子间的非共价相互作用和原子间的电荷相互作用分别由L-J 12-6势能函数和电荷相互作用表示。势能参数的计算遵循Lorentz-Berthelot混合规则。

本研究将 UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 框架中的锆离子替换为铁、钴、镍、铜和锌离子。为确保

在模型构建过程中框架结构与替换金属离子之间的一致性和可比性，选择UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 中的所有锆离子作为替换目标，从而生成所需的目标结构模型。计算中使用的锆基金属有机框架材料模型可通过 Materials Studio 软件构建，并使用 Forcite模块进行结构优化。优化后，这些模型可视为刚性框架。框架原子的伦纳德-琼斯（L-J）势能参数取自 Dreiding力场中相应原子的 L-J 势能参数。锆、铁、钴、镍、铜和锌原子的势能参数取自 UFF力场。

## 3. 结果与讨论

UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 的物理性质计算结果如表S1 和图2所示。作为一系列材料，从 UIO-66 到 UIO-68，随着连接体长度增加，单胞体积、比表面积和孔隙率均呈单调上升趋势，而密度则单调下降[17-19]。MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 也呈现类似变化。如图所示，随着 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 中苯环数量增加，孔隙率随之上升，进而导致其体积模量、剪切模量和杨氏模量下降，进一步证明了本文所用计算方法的可靠性[20, 21]。计算结果表明，UiO-66 和 MOF-801 的体积模量最高，分别达到 18.37 GPa 和 20.49 GPa，而 UiO-67 和 UiO-68 的体积模量最低，仅为 6.8 GPa 和 4.32 GPa。UiO-66 的剪切模量最高，为 62.09 GPa，其次是 MOF-801，为 28.03 GPa；同样，UiO-67 和 UiO-68 的剪切模量最低，分别仅为 1.49 GPa 和 1.36 GPa。MOF-801 的杨氏

模量最高，为 60.003 GPa，其次是 MOF-802 和 UiO-66，分别为 50.491 GPa 和 47.31 GPa，而 UiO-68 最低，仅为 8.36 GPa。泊松比最高的是 MOF-841，最低的是 MOF-801 和 UiO-66。同时，研究发现材料的力学性能与其比表面积之间存在关联。随着比表面积增大，力学性能下降，但较大的比表面积与较高的杨氏模量相关。从分子结构角度看，引入苯环会改变材料的晶体堆积方式。每个苯环都具有较大的平面结构，苯环数量增加时，分子间的空间位阻也会增加。这使分子在堆积过程中难以形成紧密且有序的结构，导致材料内部形成更多空隙，孔隙率随之增大。从分子间作用力来看，苯环数量增加会破坏原本可能较强的分子间相互作用（如氢键和范德华力）[22, 23]。例如，苯环的大 π-键可能会影响周围分子的电子云分布，从而削弱分子间氢键。受力时，由于分子间作用力减弱且存在大量空隙，分子间更容易发生相对滑移和分离。材料无法有效抵抗外力引起的体积压缩（体积模量）、剪切变形（剪切模量）和拉伸-压缩变形（杨氏模量），导致这些力学性能指标下降。

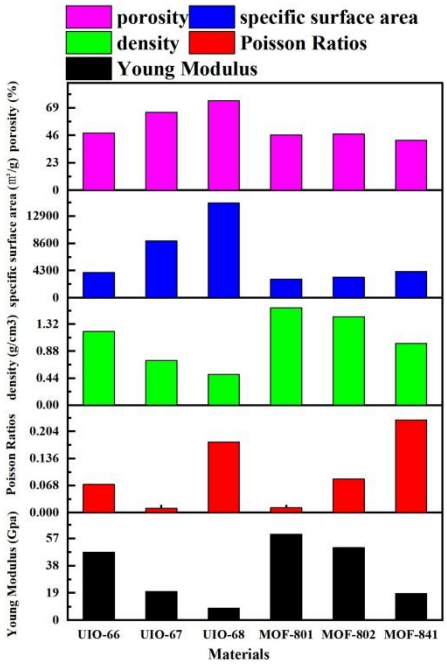



图2UIO-66、UIO-67、UIO-68 的物理性质计算结果，

MOF-801、MOF-802 和 MOF-841。

MOF材料的力学性能，例如强度和柔性，会直接影响其实际应用表现。以气体吸附与分离过程为例，如果材料的力学性能不足，可能会出现结构坍塌或孔道变形等问题，从而降低吸附效率。在催化反应中，机械稳定性不足的MOF材料可能会因反应条件变化而失活。因此可见，调控力学性能是提升MOF材料功能应用效果的关键。通过设计特定配体，例如刚性或柔性配体，可以调节MOF骨架的柔性。同时，金属离子与配体之间的配位方式，例如单齿、双齿或多齿配位，也会直接影响结构稳定性。然而，目前中心离子取代对MOF材料力学性能的影响尚未受到充分关注。不同金属离子的取代对各类MOF材料的力学性能（杨氏模量和泊松比）产生不同影响。

其原因可能包括以下几个方面：一方面，不同金属离子的固有性质存在差异。原子半径较大的金属离子可能使MOF材料的结构更加疏松。电荷数不同会导致金属离子与配体之间的相互作用力不同，从而影响材料整体的结构稳定性。另一方面，金属离子与配体之间的配位方式（如配位数和配位几何构型）及配位强度各不相同。强度较高的复杂配位可能使材料结构更加致密，而配位较弱则可能导致结构更加疏松，进而影响杨氏模量。同时，配位情况也会影响泊松比。此外，不同MOF材料本身具有不同的结构特征，包括拓扑结构、孔结构和骨架组成。这些特征决定了金属离子取代后对材料力学性能影响的程度和方向。例如，对于结构刚性较强的MOF材料，金属离子取代对其杨氏模量的影响可能相对较小；而对于结构柔性较好的材料，取代则可能显著改变其杨氏模量和泊松比。具体而言，对于UIO-66，取代为镍、铜和锌后，杨氏模量增大，泊松比减小；取代为铁和钴后，杨氏模量基本不变，泊松比略有增大。对于UIO-67，取代为铁、钴、镍、铜和锌后，杨氏模量和泊松比均呈上升趋势，其中铁取代引起的增幅最为显著。对于UIO-68，铁取代会使杨氏模量增大。取代为钴时，杨氏模量基本保持稳定。然而，取代为镍、铜和锌时，杨氏模量逐渐下降，其中锌取代导致的降幅最大。在所有这些

在取代情形下，泊松比均有所增加，其中铁取代带来的增幅最小，锌取代带来的增幅最大。对于 MF-801，铁和铜取代会使杨氏模量上升。钴和镍取代后，杨氏模量基本保持不变；而锌取代后，杨氏模量则逐渐下降。在所有这些取代情形下，泊松比均持续增加，其中镍取代带来的增幅最小，铁和铜取代带来的增幅最大。对于 MOF-802，铁、钴、镍、铜和锌取代都会使杨氏模量下降，其中铜取代导致的降幅最大。同时，所有取代情形下的泊松比均有所增加，MOF-802-Co 和 MOF-802-Ni 的泊松比最大。对于 MOF-841，铁、镍和锌取代会使杨氏模量上升。相反，钴和铜取代会使其下降，其中 MOF-841-Zn 的杨氏模量最大。在泊松比方面，铁、钴、镍和铜取代后均有所增加，而锌取代后则有所下降。MOF-841-Cu 的泊松比最大，据此可以推断，泊松比最小的应是 MOF-841-Zn，而非 MOF-801-Zn。

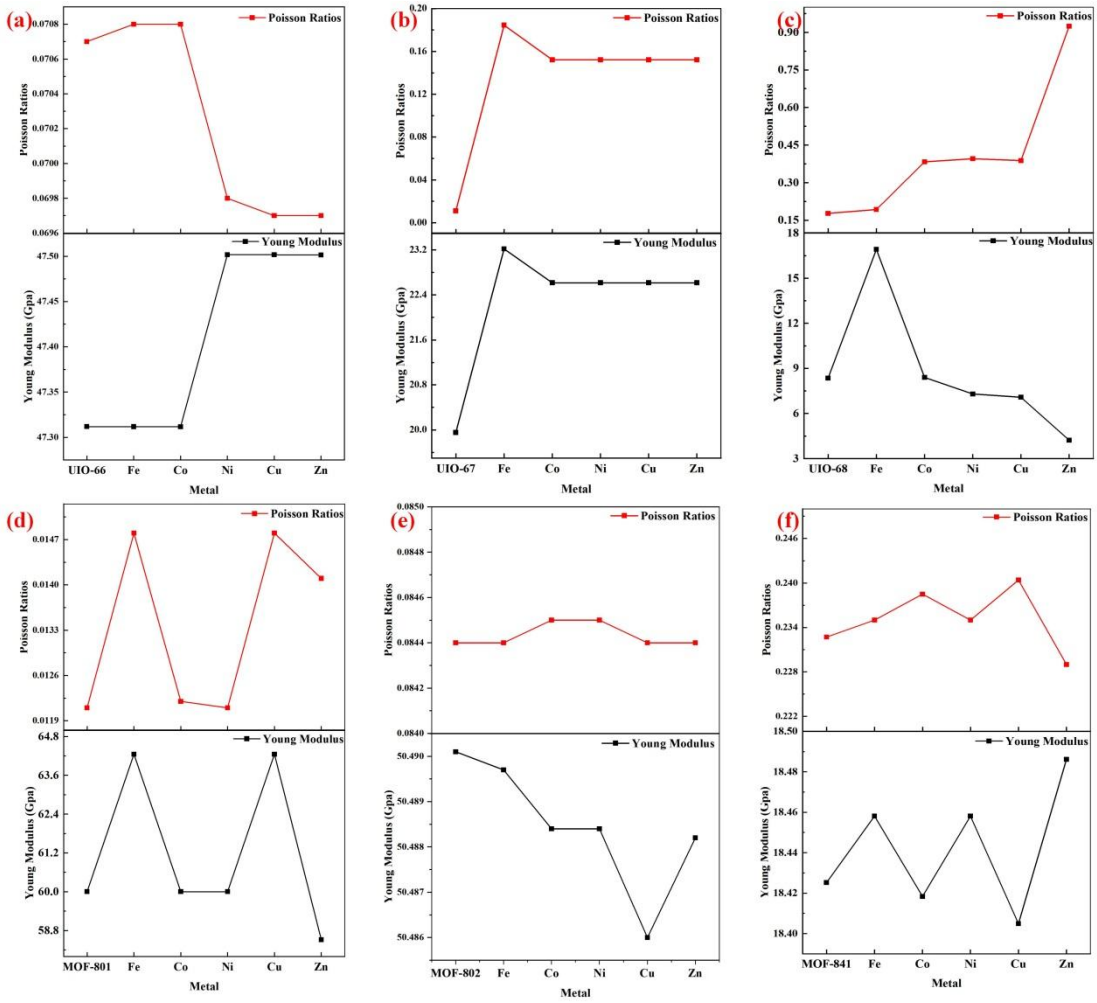



图 3不同金属离子的取代对各种MOF材料的力学性能（杨氏模量和泊松比）产生不同影响。(a) UIO-66，(b)UIO-67，(c) UIO-68，(d) MOF-801，(e) MOF-802，(f) MOF-841。

采用分子模拟方法，利用巨正则蒙特卡罗方法研究了几种锆基金属有机框架材料的储氢性能。在 66 K 和 1 bar 条件下，对这些锆基金属有机框架材料的吸附容量、吸附热和体积吸附热进行了比较。图4展示了锆基金属有机框架材料在 66 K 下的氢吸附容量。可以观察到，就吸附容量而言，$H_2$ 个原子/晶胞在 66 K 和 1 bar 条件下，UiO-68 的吸附容量最高，其次是 MOF-801，而 MOF-841 最低。吸附量与

每种晶体的晶胞尺寸、孔隙率和比表面积。由于上述锆基金属有机框架材料的晶胞尺寸、孔隙率和比表面积各不相同，因此不能将其晶胞吸附容量作为评估其氢吸附性能的指标。如质量吸附曲线所示，UiO-68 的体积吸附容量最高，达到 6.53 STP $cm^3/g$；其次是 UiO-67，其质量吸附容量为 4.07 STP $cm^3/g$。MOF-802 的质量吸附容量最低，仅为 0.188 STP $cm^3/g$。其他锆基金属有机框架材料的氢吸附容量低于 UiO-67 和 MOF-808，这归因于 UiO-68 较高的比表面积和孔隙率。相反，MOF-802 的储氢容量最低，因为它以 $H_2PZDC$ 为配体构建，结构通过吡唑环而非苯环连接。其较低的比表面积和孔隙率限制了其气体吸附性能。除不同压力下材料的气体吸附等温线外，吸附热（$Q$）也是评估材料气体吸附性能的重要参数。吸附热的大小反映了气体分子与框架结构之间相互作用的强度。$Q$ 可由以下公式表示:

$$Q_{st} = \frac{\langle U\rangle\langle N\rangle - \langle UN\rangle}{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle\langle N\rangle} + RT \quad (1)$$

其中，表示系综平均，表示结构的平均能量，表示气体分子的数量，$R$ 为玻尔兹曼常数，$T$ 为系统温度。如图所示，对比了这些不同锆基金属有机框架材料在 66 K 和 1 bar 下的吸附热曲线。可以看出，吸附热较高的锆基金属有机框架材料之间的吸附热差异相对较小。MOF-801 的吸附热最高，为 0.209 千卡/摩尔，与第二高的

MOF-802（0.205 千卡/摩尔）和第三高的 UiO-66（0.186 千卡/摩尔）相比分别仅相差 1.95% 和 12.3%；与吸附热最低的 UiO-68（0.133 千卡/摩尔）相比，则相差 57%。对比研究表明，锆基金属有机框架材料的氢吸附热与杨氏模量呈正相关。具体而言，吸附热最高的材料也表现出最高的杨氏模量，而吸附热最低的材料则具有最低的杨氏模量。吸附热值的排序与杨氏模量值的排序一致。

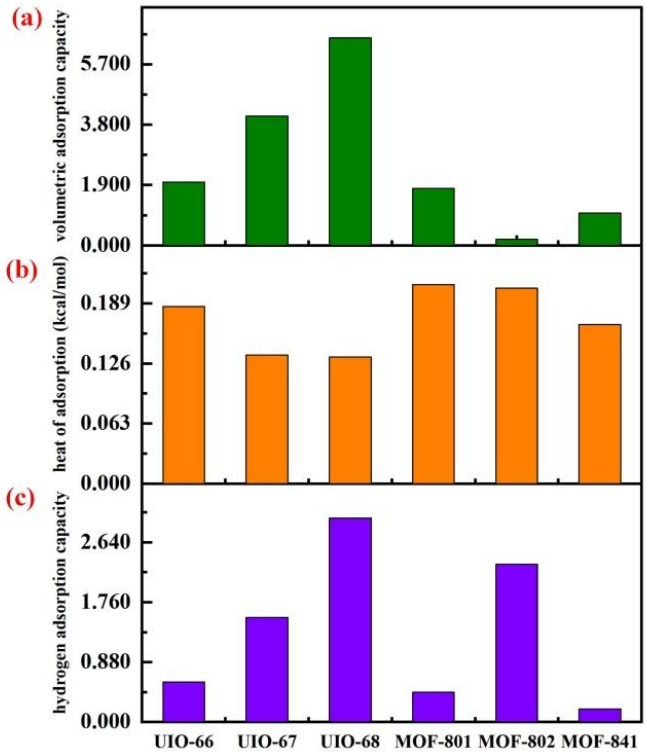



图4 锆基金属有机框架材料的储氢性能。(a) 体积吸附容量；(b)吸附热；(c) 氢吸附容量。

基于 UiO-66、UiO-67、UiO-68、MOF-1、MOF-2 和 MOF-41 的现有结构，采用模型构建方法，将其框架中的锆离子替换为铁、钴、镍、铜和锌。替换中心金属离子是为了确保不同框架中金属离子替换的一致性和可比性。为此，对 UiO-66、UiO-67、UiO-68、MOF-1、MOF-2 和 MOF-41 中的所有锆离子进行替换，从而得到所需的

结构模型。替换后结构的物理性质见表 S2-S7。替换中心金属离子后，材料的自由体积保持不变，因此孔隙率也未发生变化。与原始结构相比，替换为铁、钴、镍、铜和锌的结构比表面积均有所降低。这种降低可归因于这五种金属元素相对原子质量的差异。具体而言，铁、钴、镍、铜和锌的相对原子质量分别为 55.85、58.93、58.69、63.55 和 65.38，其中锆的相对原子质量最高，铁最低。因此，UIO-66-Fe、UIO-67-Fe、UIO-68-Fe、MOF-801-Fe、MOF-802-Fe 和 MOF-841-Fe 等结构的密度较低，比表面积较大。相反，UIO-66-Zn、UIO-67-Zn、UIO-68-Zn、MOF-801-Zn、MOF-802-Zn 和 MOF-841-Zn 等结构的密度较高，比表面积较小。在替换为不同金属离子的材料中，替换金属离子的尺寸顺序为铁 > 镍 > 钴 > 铜 > 锌。因此，替换为较轻的金属元素可以提高金属有机框架材料的比表面积。

图 5a 展示了以铁、钴、镍、铜和锌取代后 UIO-66 的储氢性能。如图所示，UIO-66 晶胞的氢吸附容量（Q）为 0.59。以铁、钴、镍、铜和锌取代后，材料的吸附容量均有所下降，分别为 0.549、0.536、0.541、0.517 和 0.527。吸附容量由高到低的顺序为 UIO-66-Fe >UIO-66-Ni > UIO-66-Co > UIO-66-Zn > UIO-66-Cu。UIO-66 的吸附热为 0.186 千卡/摩尔，以铁、钴、镍、铜和锌取代后，材料的吸附热均有所下降，分别为 0.168 千卡/摩尔、0.167 千卡/摩尔、0.168 千卡/摩尔、0.160 千卡/摩尔和 0.170 千卡/摩尔。吸附热由高到低的顺序为 UIO-66-Zn > UIO-66-Fe > UIO-66-Ni >UIO-66-Co > UIO-66-Cu。然而，

体积吸附容量的顺序与上述结果不同。UIO-66 的体积吸附容量为 1.99 标准温度和压力 cm3/g，以铁、钴、镍、铜和锌取代后，材料的体积吸附容量均有所增加，分别为 2.19 标准温度和压力 cm3/g、2.11 标准温度和压力 cm3/g、2.13 标准温度和压力 cm3/g、2.00 标准温度和压力 cm3/g 和 2.02 标准温度和压力 cm3/g。UIO-66-Fe 的体积吸附容量最高，比 UIO-66 高 10.36%。体积吸附容量由高到低的顺序为 UIO-66-Fe ＞UIO-66-Ni ＞UIO-66-Co ＞UIO-66-Zn ＞UIO-66-Cu。显然，金属离子取代能够同时提高 UIO-66 的弹性模量和体积氢吸附容量。以铁、钴、镍、铜和锌取代后的样品的氢吸附性能如 图5b-f所示。对于 UIO-67，以铁、钴、镍、铜和锌取代中心金属离子后，杨氏模量和体积吸附容量均有所提高，其中以铁和钴取代的样品表现最佳。相比之下，对于 UIO-68，以铁、钴、镍、铜和锌取代并未显著改善其力学性能和储氢性能。对于 MOF-801，以铁、钴和镍取代其中心金属离子是可行的，其中铁是最佳选择。对于 MOF-802，以铁取代其中心金属离子是最有利的方案。而对于 MOF-841，其中心金属离子可由铁、镍和锌取代，其中以锌取代最为理想。

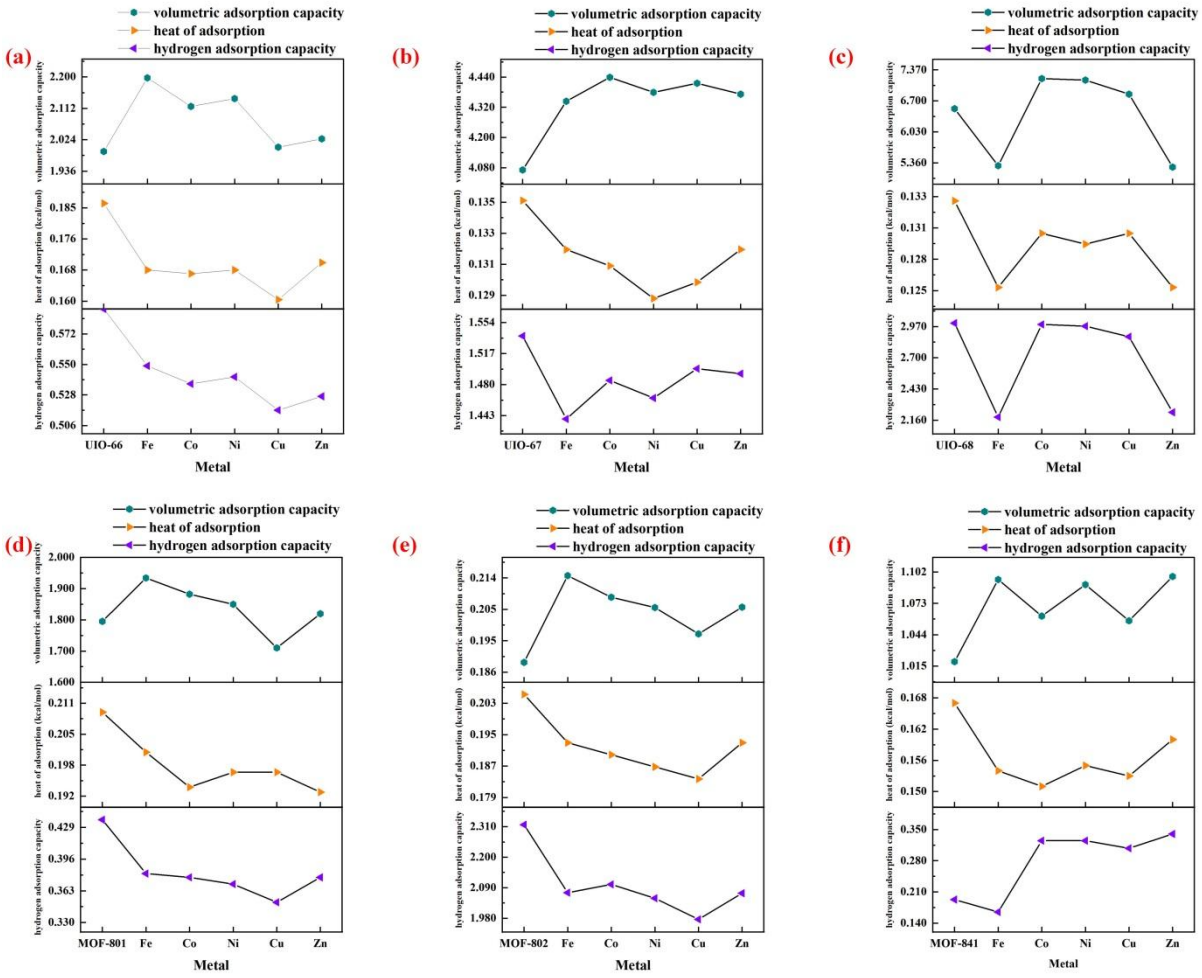



图 5 以铁、钴、镍、铜和锌取代的各种MOF材料的储氢性能（体积吸附容量、吸附热和氢吸附容量）。(a) UIO-66；(b) UIO-67；(c) UIO-68；(d) MOF-801；(e) MOF-802；(f) MOF-841。

## 4. 结论

本研究全面考察了掺杂调控下锆基金属有机框架的机械性质和储氢性质。通过系统的计算分析，我们发现，在 UIO-66、UIO-67、UIO-68、MOF-801、MOF-802 和 MOF-841 框架中以铁、钴、镍、铜和锌离子取代锆离子，会使其物理性质发生显著变化。具体而言，金属离子取代会影响这些金属有机框架的体积模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比

。不同金属离子会产生不同影响。例如，在 UIO-66 中以铁取代锆可提高其杨氏模量和体积氢吸附容量，而其他取代则可能根据具体的金属有机框架材料，使这些性质提高或降低。此外，我们的研究揭示，锆基金属有机框架的氢吸附热与杨氏模量呈正相关，这表明机械稳定性较高的材料往往具有更优异的储氢性能。这些发现凸显了在设计用于储氢和催化等特定应用的金属有机框架材料时，选择金属离子的重要性。

**致谢**

本研究得到了湖南省自然科学基金（2025JJ70094）的资助。

**利益冲突**

作者声明，他们不存在可能影响本文所报告研究的已知经济利益冲突或个人关系。

**数据可用性**

本研究中使用和/或分析的数据集可在合理请求后向通讯作者获取。

**作者贡献**

钱丹和刘志鹏：调查研究、撰写初稿；Yanhuai Ding：审阅与编辑、项目管理。

**参考文献**

[1] O.M. Yaghi、M. O'Keeffe、N.W. Ockwig、H.K. Chae、M. Eddaoudi、J. Kim，网状合成与新材料的设计，《自然》，423（2003）705-714。

[2]Y. Ding、C. Zhang、H. Zheng、Y. Han，沸石咪唑酯骨架-8改性聚（偏二氟乙烯-共-六氟丙烯）/聚丙烯腈锂离子电池复合隔膜，《中国化学工程学报》，62（2023）291-296。

[3]Y. Ding, C. Deng, J. Peng，《用于锂离子储能的铜氧化物复合负极材料制备新策略》，《固态离子学》, 394 (2023) 116195.

[4] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi，《金属有机框架的化学与应用》，《科学》, 341 (2013) 1230444.

[5]M. Dincă, J.R. Long，《利用裸露金属位点的微孔金属有机框架储氢》，《德国应用化学国际版》, 47 (2008) 6766-6779.

[6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi，《超稳定且高孔隙率金属有机框架的设计与合成》，《自然》, 402 (1999) 276-279.

[7] H.D. Lawson、S.P. Walton、C. Chan，《用于药物递送的金属有机框架：设计视角》，《ACS应用材料与界面》，13 (2021) 7004-7020。

[8]T. He、X.-J. Kong、J.-R. Li，《化学稳定的金属有机框架：理性构建与应用拓展》，《化学研究述评》，54 (2021) 3083-3094。

[9] X. Zhang、Y. Ding，《MOF材料在锂离子电池中的应用研究进展》，《电池能源》，4 (2025) 20240046。

[10]Y. Ding, L. Hu, C. Deng，多功能二维金属有机框架-共价有机框架异质结构：铜（镍、锌）介导的协同作用赋予其机械稳健性和极端热稳定性，《分子结构杂志》，1337(2025) 142185。

[11]Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou，锆基金属有机框架：设计、合成、结构与应用，Chemical Society Reviews，45 (2016) 2327-2367。[12]J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud，一种可构筑具有卓越稳定性的金属有机框架的全新锆无机构筑单元，Journal of the American Chemical Society，130 (2008) 13850-13851。[13]L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti，揭示UiO-66金属有机框架的复杂结构：实验与理论的协同结合，Chemistry of Materials，23 (2011) 1700-1718。[14] J. Ren, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, 用于储氢应用的锆基金属有机框架（Zr-MOF）的调制合成，International Journal of Hydrogen Energy，39 (2014) 890-895。[15] L. Xia, F. Wang，锆基金属有机框架储氢性质的预测，Inorganica ChimicaActa，444 (2016) 186-192。[16]A. Naeem, V.P. Ting, U. Hintermair, M. Tian, R. Telford, S. Halim, H. Nowell, M. Hołyńska, S.J. Teat, I.J. Scowen，采用混合连接体方法设计具有高储氢容量的多孔锆基金属有机框架，Chemical Communications，52 (2016) 7826-7829。[17] K. Abstiens, M. Gregoritza, A.M. Goepferich，配体密度和连接体长度是多价纳米颗粒–受体相互作用的关键因素，《ACS应用材料与界面》，11 (2018) 1311-1320。

[18] X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S.L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari,A. Maleki, P. Li, O.K. Farha，《金属有机框架的活化与孔隙率：历史概述》，Chem Soc Rev, 49 (2020) 7406-7427。

[19] R. Haldar, T.K. Maji，基于混合连接体体系的金属有机框架（MOFs）：面向功能材料的结构多样性，CrystEngComm, 15 (2013) 9276-9295。[20]L.R. Redfern, O.K. Farha，金属有机框架的力学性能，Chemical Science, 10 (2019)10666-10679。

[21] H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou，高孔隙率锆基金属有机框架 UiO-66 的卓越机械稳定性及其重要意义，《物理化学快报》, 4 (2013) 925-930。

[22] S. Zuluaga, P. Canepa, K. Tan, Y.J. Chabal, T. Thonhauser, 金属有机框架材料中范德华键合与相互作用的研究，Journal of Physics: Condensed Matter,26 (2014) 133002.

[23] X. Zhang、Z. Wang、J. Guo，取代苯环结构与石墨烯之间 π-π 相互作用的强度和稳定性：理论与分子动力学研究，Separation and Purification Technology，355（2025）129678。

锆基金属有机框架的转化历程：掺杂调控下的力学性能与储氢研究 Yanhuai Ding*、钱丹、刘志鹏，湘潭大学机械工程与力学学院，中国湘潭 411105

*通讯作者。电子邮箱：yhding@xtu.edu.cn

表S1 原始锆基 MOF 的物理性质计算结果

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) | 孔隙率 (%) |
|---|---|---|---|---|
| UIO-66 | 1.198 | 9201.5 | 3991.6 | 47.831 |
| UIO-67 | 0.725 | 19370.6 | 8998.3 | 65.307 |
| UIO-68 | 0.499 | 34246.1 | 15016.2 | 74.942 |
| MOF-801 | 1.582 | 5724.8 | 2929.7 | 46.353 |
| MOF-802 | 1.439 | 28044.9 | 3268.2 | 47.055 |
| MOF-841 | 1.002 | 6031.9 | 4165.1 | 41.755 |

表 S2 掺杂后 UIO-66 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| UIO-66 | 1.198 | 9201.5 | 3991.6 |
| UIO-66-Fe | 1.045 | 9201.5 | 4576.8 |
| UIO-66-Co | 1.058 | 9201.5 | 4519.1 |
| UIO-66-Ni | 1.078 | 9201.5 | 4435.3 |
| UIO-66-Cu | 1.057 | 9201.5 | 4523.1 |
| UIO-66-Zn | 1.086 | 9201.5 | 4402.9 |

表 S3 掺杂后 UIO-67 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| UIO-67 | 0.725 | 19370.6 | 8998.3 |
| UIO-67-Fe | 0.653 | 19370.6 | 10001.1 |
| UIO-67-Co | 0.659 | 19370.6 | 9904.8 |
| UIO-67-Ni | 0.658 | 19370.6 | 9911.7 |
| UIO-67-Cu | 0.668 | 19370.6 | 9764.3 |
| UIO-67-Zn | 0.672 | 19370.6 | 9709.5 |

表 S4 掺杂后 UIO-68 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| **UIO-68** | 0.499 | 34246.1 | 15016.2 |
| **UIO-68-Fe** | 0.457 | 34246.1 | 16366.1 |
| **UIO-68-Co** | 0.461 | 34246.1 | 16238.7 |
| **UIO-68-Ni** | 0.461 | 34246.1 | 16247.9 |
| **UIO-68-Cu** | 0.466 | 34246.1 | 16052.1 |
| **UIO-68-Zn** | 0.469 | 34246.1 | 15979.1 |

表 S5 掺杂后 MOF-801 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| **MOF-801** | 1.582 | 5724.8 | 2929.7 |
| **MOF-801-Fe** | 1.335 | 5724.8 | 3469.7 |
| **MOF-801-Co** | 1.357 | 5724.8 | 3414.8 |
| **MOF-801-Ni** | 1.355 | 5724.8 | 3418.7 |
| **MOF-801-Cu** | 1.389 | 5724.8 | 3335.9 |
| **MOF-801-Zn** | 1.402 | 5724.8 | 3305.5 |

表 S6 掺杂后 MOF-802 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| **MOF-802** | 1.439 | 28044.9 | 3268.2 |
| **MOF-802-Fe** | 1.238 | 28044.9 | 3798.6 |
| **MOF-802-Co** | 1.256 | 28044.9 | 3745.6 |
| **MOF-802-Ni** | 1.255 | 28044.9 | 3749.4 |
| **MOF-802-Cu** | 1.282 | 28044.9 | 3669.0 |
| **MOF-802-Zn** | 1.292 | 28044.9 | 3639.5 |

表 S7 掺杂后 MOF-841 的物理性质

| | 密度 ($g/cm^3$) | 体积 ($Å^3$) | 比表面积 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| **MOF-841** | 1.002 | 6031.9 | 4165.1 |
| **MOF-841-铁** | 0.885 | 6031.9 | 4714.5 |
| **MOF-841-钴** | 0.895 | 6031.9 | 4660.8 |
| **MOF-841-镍** | 0.895 | 6031.9 | 4664.7 |
| **MOF-841-铜** | 0.911 | 6031.9 | 4582.9 |
| **MOF-841-锌** | 0.917 | 6031.9 | 4552.6 |