1995—2016 年金属有机框架材料研究文献计量分析

但琼洁 韩国强 郝 慧 李玉红 李永芳

(北京工业大学,北京 100124)

摘 要 金属有机框架(Metal Organic Frameworks,MOFs),又称多孔配位聚合物(porous coordination polymers,PCPs),是一类由金属离子和有机配体通过配体自组装形成的具有可调节孔径的新型多孔材料。由于其具有大的空隙率和比表面积,可调节的孔径以及可变的功能基团,因此广泛用于气体存储、药物运载、催化剂、光学材料和生物传感器等方面。近 20 年来,MOFs 研究获得高速发展。通过高频关键词和高被引文献分析了 MOFs 领域近年的研究热点及趋势,为今后的研究提供参考。

关键词 金属有机框架,词频分析,高被引

An bibliometric anlysis of MOFs from 1995 to 2016

Dan Qiongjie Han Guoqiang Hao Hui Li Yuhong Li Yongfang

(Beijing University of Technology,Beijing 100124)

Abstract Metal Organic Frameworks (MOFs),which are also called porous coordination polymers(PCPs),are a class of crystalline materials built from metal ions and organic binding ligands through self-assembly.MOFs have high porosity,large specific surface areas,adjustable pore size and variable functional groups. Thus many potential applications have been proposed in the domains of gas adsorption,drug delivery,catalysis,optical materials,sensors or others.Over the past two decades,the research of MOFs has developed rapidly.Based on key word frequency and highly cited papers analysis,the hot research topics and trends of MOFs in recent years were discussed,providing reference for future research.

Key words metal organic frameworks,frequency analysis,highly cited paper

1989 年,澳大利亚科学家 Robson 等制备出了具有类似金刚石结构的三维网状配位聚合物,并指出这种材料可能产生出比类沸石分子筛更大的孔道和空穴[1]。他们同时预测这种材料经过适当功能化后可应用于催化等领域。但是早期这类配位聚合物骨架结构和孔道不够稳定,很容易坍塌变形。直到 1995 年,Yaghi 等[2-3]合成出了具有稳定孔结构的金属有机多聚物,并首次引入金属有机框架(MOFs)的概念。由此开启了 MOFs 材料的研究热潮。笔者通过高被引论文、高频关键词及其年度变化和国家分布分析该领域的研究热点及趋势。此外,还详细统计分析了 MOFs 中的金属元素。

1 数据的获取

采用文献计量法分析了 MOFs 的研究热点及趋势。研究数据来源于科学网(Web of Science,WOS)核心集数据库,包括科学引文检索扩展版(Science Citation Index Expanded,SCIE)、科技会议文献引文索引(Conference Proceedings Citation Idex-Science,CPCI-S),在数据库中检索主题中含有金属有机框架的文献,共得到检索结果 24687 篇论文,检索时间为 2016 年 9 月。

2 热点分析

2.1 热点词汇分析

针对 WOS 核心集 24687 篇 MOFs 相关论文的“关键词”进行分析和统计。据此,找出 MOFs 研究的热点词汇。“关键词”中出现次数排名前 50 位的热点词汇见表 1。从表 1 可知,24687 篇 MOFs 论文的研究热点主要集中在:(1)从结构方面看,涉及的关键词主要有:超分子、微孔、拓朴结构、纳米孔、晶体工程、纳米颗粒、纳米结构、分子模型以及手性;

作者简介:但琼洁(1986-),女,博士,馆员,主要从事学科服务和信息分析研究。

(2)从 MOFs 的组成(金属和有机配体)来看,主要为:锌、铜、镉、镧、钴、沸石咪唑酯骨架结构材料、银、镍、锰、铁、钯、铅、拉瓦锡研究所材料系列、羧酸、沸石、多金属氧酸盐以及异质金属;(3)从对 MOFs 的性能研究和应用方面看,涉及的关键词主要有冷光/荧光、气体吸收、磁性研究、非均相催化剂、热力学分析、密度功能理论、催化剂、光催化剂、气体分离、吸附平衡、传感器、混合基质膜以及扩散;(4)MOFs 最常用的合成方法有:水热法和熔剂热法。

表 1 关键词中出现次数排名前 50 位的热点词汇

排序	关键词	文献数
1	结构(structure)	2332
2	冷光/荧光(luminescence/Fluorescence)	2136
3	气体吸附(gas adsorption)	1716
4	磁学研究(magnetic studies)	782
5	水热法(hydrothermal)	645
6	锌(Zn)	601
7	铜(Cu)	595
8	镉(Cd)	481
9	镧(La)	423
10	超分子(supramolecular)	413
11	钴(Co)	383
12	非均相催化剂(heterogeneous catalyst)	357
13	微孔(microporous)	339
14	X 射线分析(X-ray analysis)	332
15	热力学分析(thermal analysis)	328
16	氢键(hydrogen bonds)	318
17	拓扑(topology)	291
18	沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF)	226
19	密度功能理论(Density Functional Theory)	225
20	银(Ag)	220
21	催化剂(catalyst)	219
22	溶剂热法(solvothermal)	209
23	合成(synthesis)	205
24	纳米孔(nanoporous)	202
25	晶体工程(crystal engineering)	201
26	光催化剂(photocatalyst)	184
27	拉瓦锡研究所材料系列(MIL)	179
28	羧酸(carboxylic acid)	173
29	沸石(zeolites)	173
30	多金属氧酸盐(polyoxometalates)	171
31	镍(Ni)	169
32	纳米颗粒(nanoparticles)	168
33	氢(Hydrogen)	163
34	聚合物(polymeric compounds)	157
35	气体分离(gas separation)	149
36	锰(Mn)	139
37	纳米结构(nanostructures)	128
38	吸附平衡(adsorption equilibria)	127
39	分子模型(molecular modeling)	122
40	二氧化碳(carbon dioxide)	121
41	传感器(sensors)	120
42	手性(chirality)	105
43	铁(Fe)	105
44	钯(Pd)	105
45	异质金属(heterometallic)	104
46	主客系统(host-guest systems)	104
47	铅(Pb)	99
48	阴离子(anion)	96
49	混合基质膜(mixed matrix membrane)	96
50	扩散(diffusion)	86

2.2 不同国家热门词汇差异分析

通过分析排名前 10 位的热点词汇历年出现频次,可以发现,2005—2016 年期间,MOFs 在结构及其在冷光/荧光、气体吸收的相关应用研究方面的关注度最高,发表的论文数量始终居高且增长速度非常快,其次是对 MOFs 材料的磁性研究。在排名前 50 的热门词汇中,有 5 个出现相对较晚:沸石咪唑酯骨架结构材料(2006 年)、光催化剂(2007 年)、二氧化碳(2008 年)、传感器(2008 年)和混合基质膜(2008 年)。

2015 年之后在关键词中新出现了 13 种 MOFs 材料:ZIP-90、Zeolitic BIF、SUMOF-3、starfish-shaped $Co_3O_4/ZnFe_2O_4$ nanocomposites、STA-16(Co)、RuCuCo@MIL-101、Ru@MIL-53(Cr,Al)、Ru(bpy)(3)Cl-2、Pt@RF microsphere、NiMo@MIL-101、g-C_3N_4/MIL-53(Al)、Defect-modulated MOFs、Ag_3PO_4/Bi_2S_3-HKUST-1-MOF。

研究 MOFs 的国家和地区众多,但各个国家和地区的研究重点不尽相同。通过分析 MOFs 论文发表量前三国家的热点词汇排名可知:我国的研究重点是结构、冷光/荧光、磁性研究、气体吸收、水热法、锌、镉、镧、铜和拓扑等;美国的研究重点是气体

吸收、结构、冷光/荧光、铜、微孔、X-射线分析、锌、水热法、热力学分析和超分子等；德国的研究重点则是气体吸收、结构、微孔、锌、X 射线分析、冷光/荧光/非均相催化、磁性研究、镧和热力学分析等。

2.3　高被引文献分析

被引用次数越高，意味着该文献的研究内容受关注度越高。笔者对引用次数排名前 10 位的 MOFs 文献进行了分析。引用次数排名前 10 位的 MOFs 文献见表 2。从表 2 可知，在这 10 篇文献中，排名第 3 位、第 5 位、第 9 位的文献为实验研究论文，且均由 Yaghi 研究组发表。排名第 5 位的文献于 1999 年发表在《自然》(Nature)上。Yaghi 小组受金属氧簇化学结构的启发，采用金属簇 $Zn_4O(CO_2)_6$ 和刚性有机配体均苯二甲酸合成了 MOF-5。MOF-5 具有较好的热稳定性(在 300℃条件下仍稳定)，比表面积约达 2900m^2/g。更重要的是 MOF-5 通过真空处理去除客体分子之后，仍然能够继续保持孔道结构。MOF-5 活化后可吸收 N_2、Ar、CCl_4 等有机分子。排名第 3 位的文献于 2002 年发表在《科学》(Science)上。通过对 MOF-5 的有机配体进行扩展和取代基的修饰，Yaghi 小组合成了一系列同构的 MOF 材料 IR-MOF。它们的孔径从 3.8 埃跨越至 28.8 埃，材料的孔隙率最高达到 91.1%(MOF-5 为 55%～61%)。排名第 9 位的文献于 2003 年发表在《Science》。该文比较了 MOF-5、IRMOF-6 和 IRMOF-8 这 3 种 MOFs 在室温条件下对氢气的吸收性能。其中 IRMOF-6 的氢储能力是 MOF-5 的 2 倍，IRMOF-8 是 MOF-5 的 4 倍。

表 2　引用次数排名前 10 位的 MOFs 文献

排名	总引用次数	文献信息	文献类型
1	6864	Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(18): 2334-2375.[4]	综述
2	4833	Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6941): 705-714.[5]	综述
3	4374	Eddaoudi Mohamed, Jaheon Kimrn, Nathaniel Rosi, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. Science, 2002, 295(5554): 469-472.[6]	实验研究论文
4	3973	Batten S R, Robson R. Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 1998, 37(11): 1460-1494.[7]	综述
5	3723	Li HEddaoudi 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]	实验研究论文
6	3438	Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1450-1459.[9]	综述
7	3348	Li J R, Kuppler R J, Zhou H C, et al. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 40(29): 1477-1504.[10]	综述
8	3345	Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 191-214.[11]	综述
9	2890	Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. Science, 2003, 300(5622): 1127-1129.[12]	实验研究论文
10	2615	Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta K, et al. Luminescent metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1330-1352.[13]	综述

其余 7 篇均为综述文章。排名第 1 位、第 4 位的文献分别在 2004 年和 1998 年发表于《德国应用化学》(Angewandte Chemie International Edition)。其中，1998 年的文献综述了具有互穿网结构的、有序、结构规整和具有晶体学特征的固体框架研究进展，该类型的材料中单个网络或无限链通过金属配位键或氢键连接在一起。排名第 1 位的文献发表于 2004 年，文献阐述了 MOFs 的功能研究进展，包括运用晶体工程构建多孔框架，通过存储、交换和分离等功能来表征和记录 MOFs 的多孔性能，最后叙述

了下一代多孔功能是基于客体分子或物理刺激引起的动态晶体变换。排名第 2 位的文献于 2003 年发表于《自然》。在该文章中，Yaghi 重点叙述了金属框架材料的设计和合成。其他 4 篇文章（排名第 6 位、第 7 位、第 8 位、第 10 位）分别于 2009 年、2009 年、2008 年、2009 年发表在《化学学会评论》（Chemical Society Reviews）上，从 MOFs 的功能应用上进行了总结阐述，主要内容分别为催化、气体分离和储存、氢存储和发光功能。

综上所述，实验研究类文献中，高引用文章更多的聚焦在设计并合成新的 MOFs 材料领域。这些新材料与以往的材料相比具有跨越性的改变，如更大的比表面积或更高的孔隙率，使得这些新材料具有里程碑般的意义。而综述类文献，早期偏向于综述 MOFs 的设计及合成，近期则是从功能应用上进行划分和总结。

2.4 热点金属分析

选用不同的金属离子可对 MOFs 组装过程进行调控，不同配位构型的金属离子可获得不同拓扑结构的分子网络结构。在 MOFs 或 MOFs 衍生物中，金属除了能维持骨架结构外，还可起到催化、光、磁等作用[14]。

经统计，在作者关键词中涉及的金属元素共 60 种。发表的文献中阐述的金属元素居前 10 位分别是：铜、锌、镉、钴、镧、银、镍、锰、铁和钯，并呈逐年上升趋势。

阐述金属元素的文献发表量少于 10 篇（含）的金属分别是：镨（Pr）、钕（Nd）、钋（Po）、钬（Ho）、铼（Re）、钪（Sc）、铊（Tl）、铯（Cs）、锗（Ge）、钍（Th）、铍（Be）、铒（Er）、钇（Y）、镥（Lu）、锇（Os）、铷（Rb）和铥（Tm）。

我国发表的文献中叙述的金属元素种类和相应论文的数量均居首位，研究了除铊、钍、铍、锇、铷和铥之外的其他 54 种金属 MOFs。其次是美国、德国和印度。

通过对近 10 年国内外发表的 MOFs 文献中阐述的金属元素居前 10 的文献数量分析，可以看出国内外科研人员对 MOFs 研究的发展趋势。2006—2015 年我国前 10 热点金属元素文献增长趋势图见图 1。从图可以看出，2006—2015 年我国发表的 MOFs 文献中位列前 10 的热点金属元素为锌、镉、铜、钴、镧、银、镍、钯、锰和锂（Li）。2006—2015 年国外前 10 热点金属元素文献增长趋势图见图 2。从图可以看出，2006—2015 年国外发表的 MOFs 文献中位列前 10 的热点金属元素为锌、镉、铜、钴、镧、银、镍、钯、铁和铝（Al）。其中，前 8 种金属元素国内外相同。

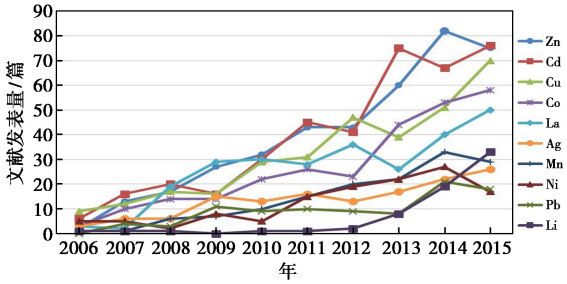

图 1 2006—2015 年我国前 10 热点金属元素文献增长趋势图

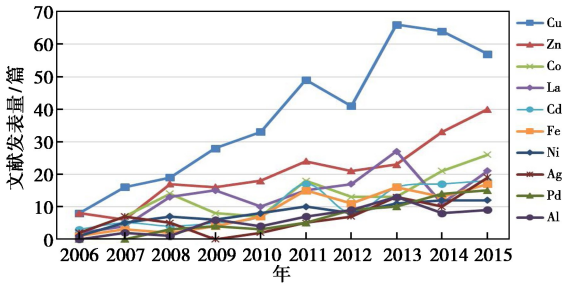

图 2 2006—2015 年国外前 10 热点金属元素文献增长趋势图

总体而言，我国各金属 MOFs 论文的发表量的增长速度明显高于国外，特别是锌、钴、铜、镉和镧金属元素。另外，2013 年之前，我国对锂元素的研究进展缓慢，之后大幅度增长，2015 年文献发表量已升至第 5 位。在国外的研究中，铜的 MOFs 论文始终位于前列，关注度和增长趋势明显，其次是锌。而镧的研究在 2014 年之后呈下降趋势，文献发表量开始低于阐述钴的文献。

3 结语

MOFs 自 20 世纪 90 年代中期被合成出来后，就引起了研究者的高度关注，近 20 年来发展迅速。采用文献计量学分析并展现了 MOFs 的研究热点及趋势。热门词汇及趋势分析展现了 MOFs 研究中材料、合成方法、应用领域等多方面的热点及趋势。在各类 MOFs 材料中，Yaghi 小组合成的沸石咪唑酯骨架结构材料虽然于 2006 年才发表，但因其具有较高的空隙率并且对二氧化碳（CO_2）/一氧化碳（CO）混合物中 CO_2 气体有较好的吸附效率，于是引起广泛的关注和深入研究。MOFs 的制备方法有很多种，水热法（溶剂热法）是制备多孔 MOFs 材料的主要方法，这也是较传统且简单易行的方法。

MOFs 的应用领域也在不断拓宽,从吸附分离、气体存储和催化等逐渐拓宽至光学材料、磁性材料和传感器等领域。需要提及的是,早期 MOFs 主要应用于氢气(H_2)、甲烷(CH_4)等气体吸附。随着环境问题日渐严重,CO_2 分离吸附也逐渐成为热点。另外,早期的 MOFs 研究以设计合成为热点,而现今寻找其实际应用已成为研究重点。通过深入统计分析了 MOFs 领域内金属的研究热点。这些金属的热度通常与其构成的 MOFs 的功能相关,如具有荧光性的$[Cd(bpy)(tp)(H_2O)]_n$,可应用多领域的含锌的 MOF-5 和沸石咪唑酯骨架结构材料系列等。各国对 MOFs 研究的重点不同,也致使各类金属的热度不同。我国对 MOFs 的磁性研究较热,因此与磁性相关的锰、镍就排名靠前。多角度的分析结果为 MOFs 领域今后的研究提供了参考。

参考文献

[1] Hoskins B F, Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments[J]. Journal of The American Chemical Society, 1989, 111(15): 5962-5964.

[2] Yaghi O M, Li H L. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels[J]. Journal of The American Chemical Society, 1995, 117(41): 10401-10402.

[3] 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.

[4] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2004, 43(18): 2334-2375.

[5] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6941): 705-714.

[6] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. Science, 2002, 295(5554): 469-472.

[7] Batten S R, Robson R. Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 1998, 37(11): 1460-1494.

[8] 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.

[9] Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1450-1459.

[10] Li J, Kuppler R J, Zhou H. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1477-1504.

[11] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 191-214.

[12] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. Science, 2003, 300(5622): 1127-1129.

[13] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. Luminescent metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1330-1352.

[14] Xu H B, Su Z M, Shao K Z, et al. A novel strong fluorescent three-dimensional supramolecular coordination polymer based on bridging terephthalate[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7(2): 260-263.

收稿日期:2018-01-04
修稿日期:2019-04-17

(上接第 24 页)

[5] Rasch M R, Rossinyol E, Hueso J L, et al. Hydrophobic gold nanoparticle self-assembly with phosphatidylcholine lipid: membrane-loaded and Janus vesicles[J]. Nano Letters, 2010, 10(9): 3733-3739.

[6] 翟文中,何玉凤,王斌,等.聚合物 Janus 微粒材料的制备与应用[J].化学进展,2017,29(1):127-136.

[7] 梁福鑫,刘冰,杨振忠.Janus 复合材料[J].高分子通报,2016(9):45-51.

[8] 双少敏,邢洋,周影.双面粒子的制备及应用研究新进展[J].山西大学学报(自然科学版),2017,40(3):577-589.

[9] Song L, Qiao Y, Liu Z, et al. One-step synthesis of Janus hybrid nanoparticles using reverse atom transfer radical polymerization in emulsion[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 896-899.

[10] Wang Y, Zhang C, Tang C, et al. Emulsion interfacial synthesis of asymmetric Janus particles[J]. Macromolecules, 2011, 44(10): 3787-3794.

[11] Qiao Y, Du Y, Zhang X, et al. Preparation at the water-oil interface of Janus composite nanoparticles and their photoelectric properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(33): 45107.

[12] Li Y, Song L, Qiao Y. Spontaneous assembly and synchronous scan spectra of gold nanoparticles monolayers Janus film with thiol-terminated polystyrene[J]. RSC Advances, 2014, 4(101): 57611-57614.

[13] Song L, Du Y, Teng C, et al. Facile preparation and self-aggregate of amphiphilic block nanoparticles[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295: 433-439.

[14] Song L, Qiao Y, Du Y, et al. Shape control synthesis of polymeric hybrid nanoparticles via surface-initiated atom-transfer radical polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(26): 43584.

[15] Choueiri R M, Galati E, Therien-Aubin H, et al. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches[J]. Nature, 2016, 538(7623): 79-83.

[16] Du Y, Zhang X, Li Y. Solvents induce phase separation for fabrication of Janus hybrid nanoparticles: a dissipative particle dynamics simulation[J]. Computational Materials Science, 2018, 141: 221-228.

收稿日期:2017-11-27
修稿日期:2018-01-12