

特约专栏

# 金属有机框架结构材料的负热膨胀性

刘占宁, 陈 骏, 邓金侠, 邢献然

(北京科技大学物理化学系, 北京 100083)

**摘 要:** 框架结构材料如  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$  等, 因其特有的原子排列方式往往呈现出负热膨胀性 (NTE) 等特殊性能。沸石和普鲁士蓝结构材料由于其特有的骨架构型, 也表现出了负热膨胀性能, 即体积随温度的升高而收缩。近年来, 以配位化学为基础发展起来的金属有机骨架结构 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 材料正迅猛发展, 新的结构不断被发现, 其中不乏一些物质也表现出了负热膨胀性, 如 IRMOFs, HKUST-1, MIL-53 等, 且一些物质具有巨大的负热膨胀系数, 如  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 。MOFs 材料的负热膨胀性起源于其骨架中桥连原子垂直于连接方向的横向振动, 而 MOFs 材料的热膨胀性能还涉及到配体的柔性带来的影响以及变温过程中配体的转动等行为。综述了 MOFs 材料的反常热膨胀性研究近年来取得的进展及展望, 以期引发更多的学者对该领域的研究兴趣。

**关键词:** 负热膨胀性; 金属有机骨架结构; 横向振动

**中图分类号:** O7; TB3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0503-06

## Abnormal Thermal Expansion in Metal-Organic Frameworks

LIU Zhanning, CHEN Jun, DENG Jinxia, XING Xianran

(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Some framework materials show unique properties due to their special atomic arrangement, among them some show negative thermal expansion, for example  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ , et al, zeolite and Prussian blue analogues show negative thermal expansion (volume contracts with increasing temperature). Recently, researches about metal-organic frameworks based on coordination chemistry developed rapidly, numerous structures have been found. Some metal-organic frameworks (MOFs) show abnormal thermal expansion, for example, IRMOFs, HKUST-1, MIL-53 show negative thermal expansion, while some MOFs show colossal thermal expansion, such as  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ . Most framework materials show negative thermal expansion due to the transverse vibration of the bridging atoms, while, as for MOFs, the flexibility and the rotation of ligands also contribute to thermal expansion properties. This paper is mainly concerning abnormal thermal expansion properties of MOFs to inspire more researchers' interest.

**Key words:** negative thermal expansion; metal-organic frameworks; transverse vibration

## 1 前 言

大多数材料随着温度的升高体积会膨胀, 而一些材料却会产生负热膨胀现象, 即体积随温度升高而收缩、随温度降低却膨胀, 这引起了国内外学者的广泛兴趣。目前研究主要集中在氧化物中, 如  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  及其类似物<sup>[1-3]</sup>。沸石<sup>[4-5]</sup>等是包含  $M-O-M'$  型桥氧连接的晶体, 由于升温过

程中桥氧原子的横向振动使得  $M-M'$  之间的距离减小, 从而产生负热膨胀性<sup>[6]</sup>, 如图 1a。以  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  为例, 锆氧八面体和钨氧四面体通过共顶点的氧原子连接, 由于垂直于 Zr-W 方向存在氧原子的横向振动, 使得 Zr 和 W 之间的距离缩短, 产生负热膨胀性。另有  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  及其类似物<sup>[6-8]</sup>, 随着温度升高, 由于  $\text{C}\equiv\text{N}$  的横向振动, 使得 Zn 与 Zn 原子间距减小产生负热膨胀性, 如图 1b。Karena C 等<sup>[6]</sup>利用原子对分布函数的分析证明了这一点。实验表明, 双原子桥连的物质相比于单原子桥连的物质具有更强的负热膨胀性。 $\text{Zn}(\text{CN})_2$  在 100 ~ 400 K 温区之间的平均线膨胀系数为  $-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 而  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的线膨胀系数为  $-9.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。与  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  相类似的  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  是目前发现的负热膨胀性最强的物质, 在 170 ~ 375 K 温区范围内, 其线膨胀系数为  $-33.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2015-04-08

基金项目: 科技部 973 计划项目 (2014CB643401); 国家自然科学基金资助项目 (21231001)

第一作者: 刘占宁, 男, 1989 年生, 博士研究生

通讯作者: 邢献然, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师, Email: xing@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.02

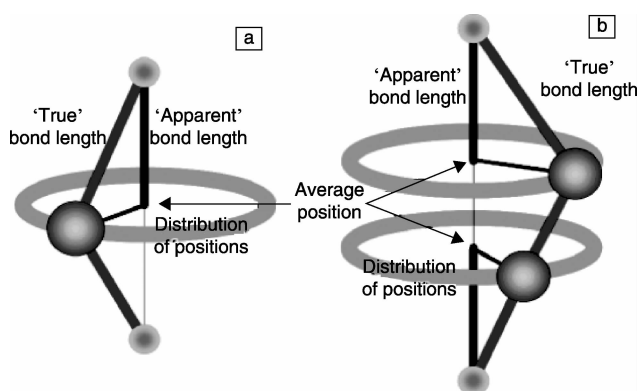


图 1 单原子与双原子桥连构架横向振动示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Schematic diagrams of transverse vibration of single atom and diatomic connected framework<sup>[6]</sup>

作者课题组长期从事钙钛矿化合物的负热膨胀性能的研究,发现了负热膨胀增强体系<sup>[9-10]</sup>,实现了热膨胀系数的可控制备<sup>[11-13]</sup>,提出了铁电热致收缩新概念<sup>[14]</sup>。

MOFs 材料由于其能够较好地调控、修饰,且具有较高的比表面积等独特性能,特别是在分子与离子交换<sup>[15]</sup>、吸附<sup>[16]</sup>与选择性催化<sup>[17]</sup>、光电<sup>[18]</sup>与磁性材料<sup>[19]</sup>等多方面具有潜在的研究及应用价值,国内外学者对其研究正逐年增多。最近发现,一些 MOFs 材料表现出了负热膨胀性,如 IRMOFs<sup>[21]</sup>系列, HKUST-1<sup>[26]</sup>等;同时也有一些物质表现出了各向异性的反常热膨胀性,且膨胀系数极大,如  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ <sup>[33]</sup>等。对 MOFs 材料开展的负热膨胀性研究,发现了一例具有很好调控性的、在三维方向具有负热膨胀性的化合物(待发表)。本文就几例典型的 MOFs 材料的结构、热膨胀性、反常热膨胀机理等进行综述,以期引发更多学者对材料负热膨胀性的研究兴趣。

## 2 典型 MOFs 材料的负热膨胀性

### 2.1 IRMOFs

Yaghi 等<sup>[20]</sup>合成了一系列由金属  $\text{Zn}^{2+}$  以及配体羧酸自组装得到的等结构金属有机框架材料系列(Isorecticular Metal-Organic Frameworks, IRMOFs),如图 2。这类物质为立方相,空间群为  $\text{Fm}\bar{3}m$ 。以简单的 IRMOF-1(MOF-5)为例,4 个锌氧四面体通过 1 个氧原子共顶点连接组成 1 个簇作为无机次级构筑单元,次级构筑的单元之间通过对苯二甲酸连接组成 1 个单胞,该化合物具有良好的氢气和甲烷吸附存储性能。通过采用不同的配体,如采用 1,4-对苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、4,4'-三苯二甲酸等分别得到 IRMOF-1, IRMOF-10, IRMOF-16。随着配体的延长,晶体的孔隙度逐渐增加,比表面积增大,甲烷的存储性能逐渐增强。

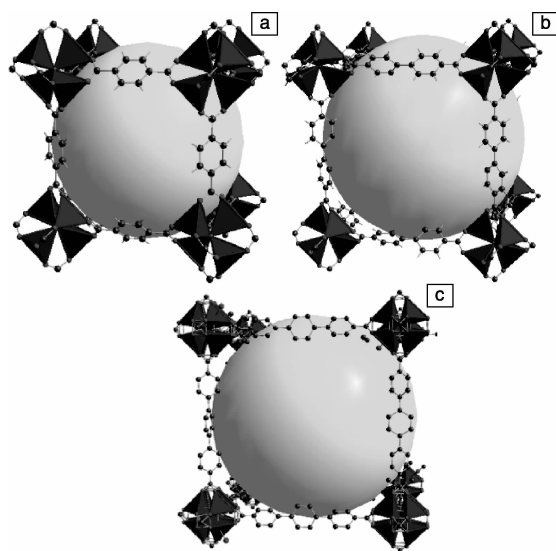


图 2 IRMOFs 系列结构示意图: (a) IRMOF-1, (b) IRMOF-10, (c) IRMOF-16

Fig. 2 Schematic diagrams of structure of IRMOFs: (a) IRMOF-1, (b) IRMOF-10 and (c) IRMOF-16

2007 年, David D 等<sup>[21]</sup>发现, IRMOFs 系列均表现出了负热膨胀性,温区在 10 ~ 700 K 间,当温度再升高时,配体分解,终产物是  $\text{ZnO}$ 。实验证明,随着配体长度的增加,热膨胀系数逐渐减小,其中 IRMOF-16 是该系列中负热膨胀性最强的物质,室温下的线膨胀系数约为  $-22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。Nina L 等<sup>[22]</sup>结合单晶衍射和粉末同步辐射等手段证实, IRMOFs 系列的负热膨胀性是由于配体的局部横向振动和扭转而产生。以 IRMOF-1 为例,由于苯环的横向振动导致两端金属簇间距减小,同时由于羧酸的扭转,导致金属簇内部的负热膨胀,如图 3 所示。Zhou

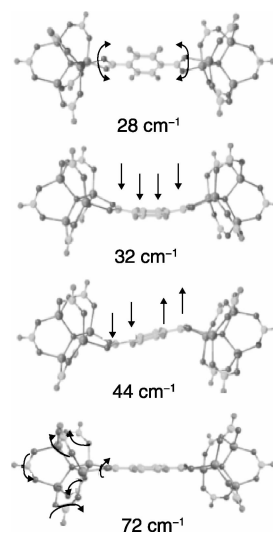


图 3 IRMOF-1 的负热膨胀性机理示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Schematic diagrams of negative thermal expansion mechanism of IRMOF-1<sup>[22]</sup>

等<sup>[23]</sup>通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算,证明了 IRMOF-1 的负热膨胀性是由于低频声子的贡献,多数低频声子的频率随着单胞参数的减小而减小,如图4。同时 Leila R 等<sup>[24]</sup>分别将 Zn 的四面体簇、对苯二甲酸以及苯(不包括羧酸)作为刚性模型计算低频声子,结果证明,只将苯和锌四面体簇分别作为刚性模型和不加刚性模型的结果较为相似,因此证明羧酸作为连接体在负热膨胀性中起了关键的作用。

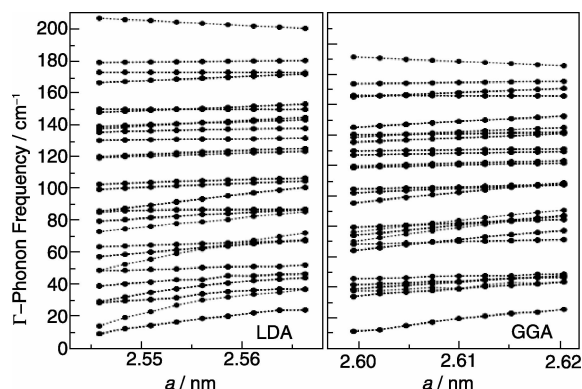


图4 基于DFT计算的声子频率:局部密度近似(LDA),广义梯度近似(GGA)<sup>[23]</sup>

Fig. 4 Calculated phonon frequency based on DFT: the local-density approximation(LDA) and the generalized gradient approximation (GGA)<sup>[23]</sup>

## 2.2 HKUST-1

1999年,由香港科技大学(HKUST)的 Stephen S Y 等<sup>[25]</sup>首先合成的 HKUST-1 是另一个具有代表性的 MOFs。由于其结构中有配位不饱和的  $\text{Cu}^{2+}$  位点,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  可以与  $\text{Cu}^{2+}$  相互作用,所以 HKUST-1 表现出较好的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  吸附存储性能,其结构示意图如图5所示。该结构为立方晶系,空间群为  $\text{Fm}\bar{3}m$ ,组成单元是  $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$  组成的桨轮(Paddlewheels)型次级构筑单元,6个次级构筑单元通过4个间苯三甲酸连接,组成了类八面体超分子笼。

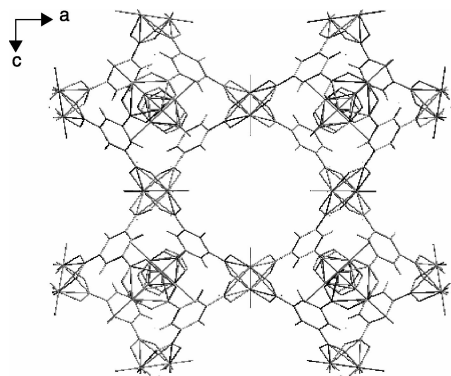


图5 HKUST-1 沿  $\langle 010 \rangle$  方向的结构示意图  
Fig. 5 Schematic diagram of structure of HKUST-1 view along  $\langle 010 \rangle$

2008年, Yue W 等<sup>[26]</sup>结合粉末同步辐射和单晶衍射发现, HKUST-1 也表现出了各向同性的负热膨胀性,在 100 ~ 500 K 温区范围内热膨胀系数为  $-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; 在 20 ~ 100 K 温区范围内热膨胀系数为  $-7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。相比 IRMOFs 材料对苯二甲酸作线性连接, HKUST-1 中对苯三甲酸作平面连接,二者的负热膨胀机理有相似之处。通过单晶衍射发现,相比于其它原子,苯中碳原子的原子位移参数表现出了明显的各向异性,羧酸中碳原子 C2 和苯 C1 之间的表观间距明显减小,从而证明了 HKUST-1 的 NTE 主要归因于间苯三甲酸中苯环的面外横向振动,同时由于羧酸基团中 O-O' 的表观间距减小 ( $\alpha = -60.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),证明羧酸的扭转造成了单胞体积收缩,如图6所示。2010年, Vanessa P 等<sup>[27]</sup>结合分子动力学计算和非弹性中子散射验证了 HKUST-1 中桨轮基团的局域振动对其负热膨胀性能的贡献。

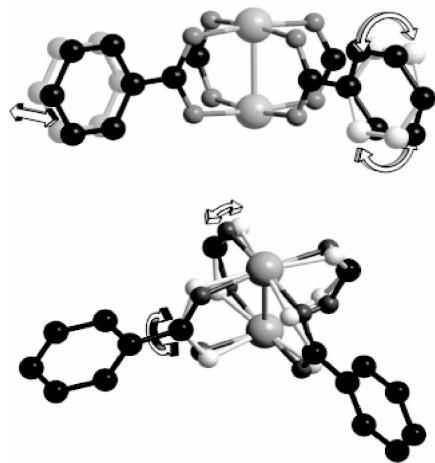


图6 HKUST-1 的 NTE 的机理示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 6 Schematic diagrams of NTE mechanism of HKUST-1<sup>[26]</sup>

在此基础上,当把配体由均苯三甲酸改为更长的 4-4'-4''-苯-1,3,5-三羧酸时可以得到  $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$  (MOF-14)<sup>[28]</sup>。Wu 等<sup>[29]</sup>发现,  $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$  同样表现出各向同性的负热膨胀性。与 HKUST-1 不同的是,由于配体的延长,  $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$  形成了二重穿插结构。在 3 ~ 400 K 的温区范围内, MOF-14 的负热膨胀系数为  $-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。单晶衍射结果证明,二重穿插的结构中,配体中心的苯环是面对面排列的,二者之间存在  $\pi \cdots \pi$  相互作用。随着温度升高,二者的排斥作用逐渐增强,两个配体的中心苯环间距增加,如图7。正是这种相互作用使得 MOF-14 的负热膨胀性相比于 HKUST-1 高出近3倍。

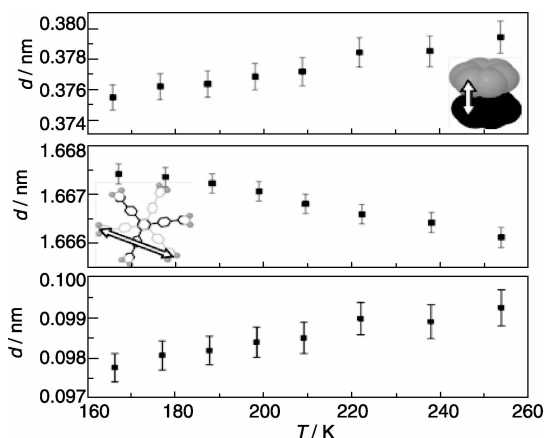


图 7 MOF-14 btb 配体中心苯基碎片之间的距离随温度的变化<sup>[29]</sup>

Fig. 7 Effect of temperature on distance between the central phenyl fragments of the btb ligand of MOF-14<sup>[29]</sup>

### 2.3 MIL-53

2002 年, Christian S 等<sup>[30]</sup>以  $\text{Cr}^{3+}$  为节点, 以对苯二甲酸为配体自组装得到了一种正交相 MOFs—— $\text{Cr}(\text{OH})\text{BDC}$ , 取名为 MIL-53 (Materials of Institute Lavoisier Frameworks)。该物质在  $bc$  面内,  $\text{Cr}$  的八面体通过对苯二甲酸连接, 呈现出铰链 (Wine-Rack) 形式的结构,  $a$  方向为  $\text{Cr}$  八面体彼此共顶点的  $\text{OH}$  连接, MIL-53 中的金属也可改变为  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$  等。2008 年, Liu 等<sup>[31]</sup>发现, 随着温度的变化, MIL-53 表现出呼吸行为, 如图 8 所示。即升温类似于脱水过程, 体积膨胀; 降温类似于吸水过程, 体积收缩, 其高温相和低温相的转变温度间存在近乎 200 K 的热滞。

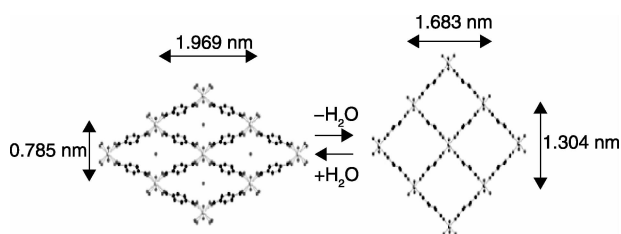


图 8 MIL-53 在吸水和脱水过程中表现出的呼吸行为<sup>[30]</sup>

Fig. 8 Breathing behaviour of hydration-dehydration of MIL-53<sup>[30]</sup>

最近, Chompoonoot N 等<sup>[32]</sup>发现 MIL-53 ( $\text{Al}$ ) 也表现出了负热膨胀性, 与 IRMOFs, HKUST-1 等不同的是, MIL-53 为正交相, 表现出各向异性的负热膨胀性。为避免温度变化过程中产生的呼吸行为, 实验测试的温度范围为 150 ~ 500 K。Rietveld 精修结果表明, MIL-53 沿  $a$ 、 $b$  方向表现出负热膨胀性, 沿  $c$  方向表现出正膨胀性, 总体积表现为正膨胀性。有趣的是当把八面体共顶点的  $\text{OH}$  改变成  $\text{F}$  后, 在同样的温区范围内总体积会表现出负热膨胀性, 如图 9。其负热膨胀性的机理与之前的类似, 在  $bc$  平面内

存在配体对苯二甲酸的横向振动, 同时由于铰链形式的结构存在, 该物质具有一定的柔性, 即产生了一个方向收缩而在另一个方向膨胀。 $a$  轴方向由于是八面体的共顶点连接, 随着温度的变化, 羧酸转动的作用, 在八面体之间产生扭转, 使得中心原子  $\text{Al}$  的间距减小, 如图 10 所示。

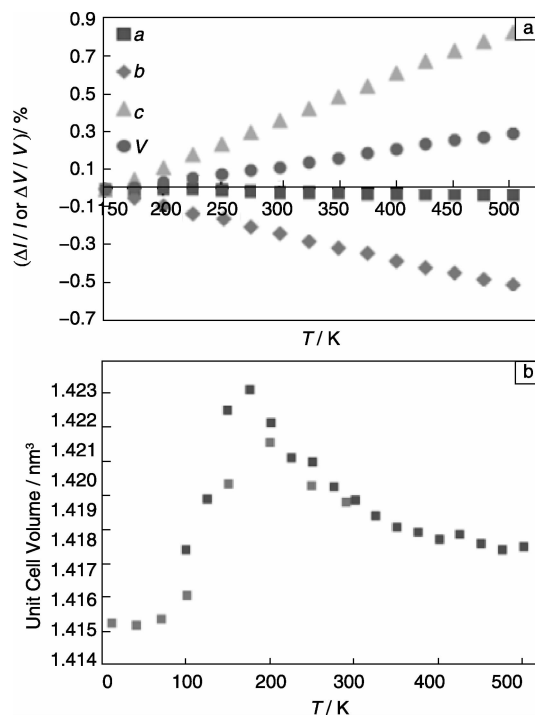


图 9 MIL-53 的不同点阵参数和晶胞体积随温度的变化: (a)  $\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}$ , (b)  $\text{AlFBDc}$ , 浅色和深色代表在两个温区下测的数据<sup>[32]</sup>

Fig. 9 Variation of lattice parameters and unit cell volume with temperature: (a)  $\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}$  and (b)  $\text{AlFBDc}$ . light and deep points correspond to the diffraction data, collected for the two different experiment covering the temperature ranges 11 ~ 290 K and 100 ~ 500 K, respectively<sup>[32]</sup>

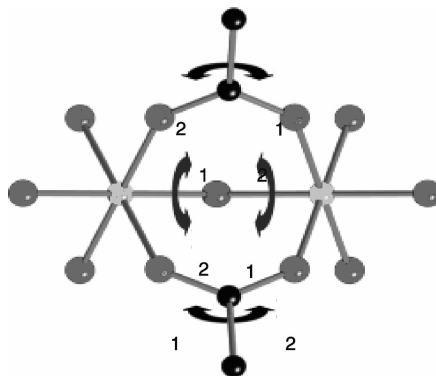


图 10 MIL-53 中八面体的连接, 浅灰色原子代表  $\text{Al}$ , 深灰色原子为  $\text{O}$ , 黑色原子为  $\text{C}$ <sup>[32]</sup>

Fig. 10 Octahedra linkage of  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  in MIL-53 and a twisting motion about the  $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$  linkage of the  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ : light gray stands for  $\text{Al}$ , deep gray for  $\text{O}$  and black for  $\text{C}$ <sup>[32]</sup>

## 2.4 各向异性 MOFs 的热膨胀性

一般物质的热膨胀系数介于  $0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  与  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  之间, 然而 Andrew L G 等<sup>[33]</sup>发现  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  具有极大的热膨胀系数。它是由  $\text{Co-CN-Ag-NC-Co}$  连接而成的骨架,  $\text{Ag}^+$  和  $[\text{Co}(\text{CN})_6]_3^-$  分别位于同一平面内, 如图 11, 其空间群为  $\bar{P}31m$ , 属于三方晶系。通过变温 X 射线衍射发现, 在  $16 \sim 500 \text{ K}$  的温区范围内, 其膨胀系数为  $+130 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha_a < +150 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $-130 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha_c < -120 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。 $a$  轴的热膨胀系数与通过范德华力连接的固态 Xe 的热膨胀系数相当, 而  $c$  轴方向表现出了负热膨胀性, 其值大约是  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的 14 倍。DFT 计算表明, 尽管  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  之间的亲和作用很弱, 但其对热膨胀性却起到了关键作用。同时由于该骨架具有较大的柔性, 导致了其拥有巨大的各向异性热膨胀性。

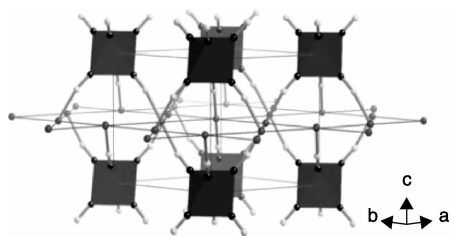


图 11  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  的晶体结构示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 11 Schematic diagram of crystal structure of  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ <sup>[33]</sup>

2013 年, Zhou 等<sup>[34]</sup>用  $\text{MnCl}_2$  和 4-吡啶-3-苯甲酸 (Hpba) 自组装得到了一种柔性 MOFs (MCF-34)。 $\text{Mn}^{2+}$  为六配位, 其中包括 2 个 N 和 4 个 O。沿  $a$  轴方向, Mn 通过羧酸连接形成 Z 字形排列的链, 这些链再通过吡啶连接, 组成单斜相的晶体结构, 空间群  $I2/a$ 。变温单晶衍射在  $127 \sim 445 \text{ K}$  的范围内进行, 变温粉末 XRD 在  $303 \sim 673 \text{ K}$  的范围进行。结果发现, 在近乎  $550 \text{ K}$  的区间内,  $b$  轴膨胀了大约 12%, 而  $c$  轴收缩了 5.3% (对应的热膨胀系数为  $\alpha_a = +2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b = +224 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -107 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )。一般而言, 柔性 MOFs 对客体分子的存在极其敏感。当 MCF-34 中存在客体分子 N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 时, 晶体在  $208 \sim 215 \text{ K}$  存在相转变, 高温相的热膨胀系数均有所增大 ( $\alpha_a = +36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b = +237 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -116 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), 而低温相表现出较大的不同 ( $\alpha_a = +16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b = +152 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )。当存在客体分子 N-N'-二甲基乙酰胺 (DMA) 时, 其热膨胀系数也有较大变化 ( $\alpha_a = +24.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b = +213 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -101 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), 在整个温度范围内无相变产生。通过对含重氢的 DMF 为客体的单晶测试发现, DMF 的甲基官能团嵌入到了骨架的孔隙

中, 并与周围配体有弱的相互作用, 起到了类似于开关的作用, 如图 12, 可以改变晶体的柔性, 从而影响其热膨胀性能。

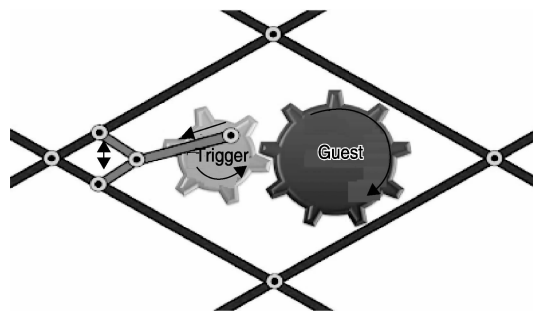


图 12 由客体分子调控的 MCF-34 柔性示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram of flexibility of MCF-34 modified by guest molecules<sup>[34]</sup>

类似的物质还有很多, 如 Prem L 等<sup>[35]</sup>合成的  $\text{Cd}^{(\text{II})}$ -MOF, 分别沿 3 个方向表现出正膨胀、零膨胀和负膨胀。Madsen S R 等<sup>[36]</sup>发现的  $\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{Acetate})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  也表现出较大的各向异性热膨胀系数。

## 3 结 语

在一些以羧酸为配体的 MOFs 中, 由于苯的横向振动以及羧酸的扭转使得这些 MOFs 表现出了负热膨胀性。骨架材料由于其特有的排布方式往往表现出更新颖的性能, 且 MOFs 更是具有较好的设计性, 可以通过改变配体、引入柔性单元、变换金属以及引入客体分子等手段进行热膨胀性能的调控, 具有很好的应用前景。

## 参考文献 References

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1 050 K in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [J]. *Science*, 1996, 272(5258): 90-92.
- [2] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, et al. Negative Thermal Expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(12): 2 809-2 823.
- [3] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133: 580-583.
- [4] David A W, Philip L, Lusi A V, et al. Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolite Chabazite and ITQ-4: A New Powder Diffraction Study [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(9): 2 508-2 514.
- [5] David A W, Philip L, Paul A W, et al. Strong Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolites ITQ-1, ITQ-3 and SSZ-23 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9: 349-351.
- [6] Karen W C, Peter J C, Cameron J K. Direct Observation of a Transverse Vibrational Mechanism for Negative Thermal Expansion in  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ : An Atomic Pair Distribution Function Analysis [J].

- Journal of American Chemistry Society*, 2005, 127: 15 630 – 15 636.
- [7] Karena W C, Peter J C, Cameron J K. Compositional Dependence of Negative Thermal Expansion in the Prussian Blue Analogues  $M^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2006, 128: 7 009 – 7 014.
- [8] Anthony E P, Andrew L G, Gregory J H, *et al.* Nanoporosity and Exceptional Negative Thermal Expansion in Single-Network Cadmium Cyanide [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120: 1 418 – 1 421.
- [9] Chen Jun, Xing Xianran, Yu Ranbo, *et al.* Structure and Enhancement of Negative Thermal Expansion in  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{CdTiO}_3$  System [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 231 915.
- [10] Chen Jun, Xing Xianran, Liu Guirong, *et al.* Structure and Negative Thermal Expansion in the  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  System [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 101 914.
- [11] Chen Jun, Xing Xianran, Sun Ce, *et al.* Zero Thermal Expansion in  $\text{PbTiO}_3$  - Based Perovskites [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130(4): 1 144 – 1 155.
- [12] Hu Penghao, Chen Jun, Deng Jinxia, *et al.* Thermal Expansion, Ferroelectric and Magnetic Properties in  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132 (6): 1 925 – 1 928.
- [13] Chen Jun, Fan Longlong, Ren Yang, *et al.* Unusual Transformation from Strong Negative to Positive Thermal Expansion in  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  Perovskite [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 115 901.
- [14] Chen Jun, Wang Fangfang, Huang Qingzhen, *et al.* Effectively Control Negative Thermal Expansion of Single-Phase Ferroelectrics of  $\text{PbTiO}_3$ -(Bi, La)  $\text{FeO}_3$  over a Giant Range [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2 458.
- [15] Farid N, Juergen E, Jarrod F E, *et al.* Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and  $\text{H}_2$ -(rho-ZMOF) Interaction Studies [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2009, 131: 2 864 – 2 870.
- [16] Nathaniel L R, Juergen E, Mohamed E, *et al.* Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks [J]. *Science*, 2003, 300: 1 127 – 1 129.
- [17] Ma Liqing, Carter A, Lin Wenbin. Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Society Review*, 2009, 38: 1 248 – 1 256.
- [18] Cui Yuanjing, Yue Yanfeng, Chen Banglin, *et al.* Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Review*, 2012, 112: 1 126 – 1 162.
- [19] Kurmoo M. Magnetic Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Society Review*, 2009, 38(5): 1 353 – 1 379.
- [20] Mohamed E, Jaheon K, Nathaniel R, *et al.* Systematic Design of Pore Size and Functionality in Iso-Reticular MOFs and Their Application in Methane Storage [J]. *Science*, 2002, 295: 469 – 472.
- [21] David D, Krista S W, Donald E E, *et al.* Exceptional Negative Thermal Expansion in Iso-Reticular Metal-Organic Frameworks [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 129: 4 580 – 4 583.
- [22] Nina L, Yue W, Mogens C, *et al.* Elucidating Negative Thermal Expansion in MOF-5 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 16 181 – 16 186.
- [23] Zhou W, Wu H, Yildirim T, *et al.* Origin of the Exceptional Negative Thermal Expansion in Metal-Organic Frameworks-5  $\text{Zn}_4\text{O}(1, 4\text{-Benzenedicarboxylate})_3$  [J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 054 114.
- [24] Leila H N R, Martin T D, Andrew L G, *et al.* Acoustic Phonons and Negative Thermal Expansion in MOF-5 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 21 144 – 21 152.
- [25] Chui S S, Lo S M, Charmant J P, *et al.* A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [J]. *Science*, 1999, 283(5 405): 1 148 – 1 150.
- [26] Wu Y, Atsushi K, Gregory J H, *et al.* Negative Thermal Expansion in the Metal-Organic Framework Material  $\text{Cu}_3(1, 3, 5\text{-benzenetricarboxylate})_2$  [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120, 9 061 – 9 064.
- [27] Vanessa K P, Gordon J K, Yue W, *et al.* Local Vibrational Mechanism for Negative Thermal Expansion: A Combined Neutron Scattering and First-Principles Study [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122: 595 – 598.
- [28] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, *et al.* Interwoven Metal-Organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-Large Pores [J]. *Science*, 2001, 291: 1 021 – 1 023.
- [29] Wu Y, Peterson V K, Luks E, *et al.* Interpenetration as a Mechanism for Negative Thermal Expansion in the Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{MOF-14})$  [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53 (20): 5 175 – 5 178.
- [30] Christian S, Franck M, Christelle T, *et al.* Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids:  $\text{MIL-53}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$  [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (45): 13 519 – 13 526.
- [31] Yun L, Her J H, Anne D, *et al.* Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2008, 130(35): 11 813 – 11 818.
- [32] Chompoonoot N, Sanliang Ling, Ben S, *et al.* Contradistinct Thermoresponsive Behavior of Isostructural MIL-53 Type Metal-Organic Frameworks by Modifying the Framework Inorganic Anion [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(1): 85 – 95.
- [33] Andrew L G, Mark C, Michael J C, *et al.* Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  [J]. *Science*, 2008, 319: 794 – 797.
- [34] Zhou H L, Lin R B, He C T, *et al.* Direct Visualization of a Guest-Triggered Crystal Deformation Based on a Flexible Ultramicroporous Framework [J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 2 534.
- [35] Prem L, Raj K D, Vincent J S, *et al.* A Combined Stretching-Tilting Mechanism Produces Negative, Zero and Positive Linear Thermal Expansion in a Semi-Flexible  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -MOF [J]. *Chemical Communication*, 2014, 50: 6 464 – 6 467.
- [36] Madsen S R, Lock N, Overgaard J, *et al.* Anisotropic Thermal Expansion in a Metal-Organic Framework [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2014, 70: 595 – 601.