

两种金属-有机钙钛矿材料的负热膨胀性质

冯国强^{*1} 马 骏² 桂 堤³ 李智华^{*3} 李 伟³

(¹ 湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 武汉 430205)

(² 英国利兹大学机械工程学院, 利兹 LS2 9JT)

(³ 华中科技大学物理学院, 武汉 430205)

摘要: 通过变温单晶 X 射线衍射和透射电镜实验对 2 种金属-有机钙钛矿材料 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**1**) 和 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) 进行表征, 分析了其晶体结构和晶格常数随温度变化的关系, 发现 2 种材料沿 c 轴方向都表现出负的热膨胀行为, 其效应分别为: $\alpha_{c1} = -1.2(1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{c2} = -6.1(11) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。采用一种“铰链”结构模型对这 2 种框架材料的负热膨胀机理进行了详细解释: 温度升高会诱导框架中主体和客体胺基之间的氢键长度及键角发生改变, 引起钙钛矿框架结构发生变形, 进而导致其沿框架对角线方向(c 轴方向)的负热膨胀行为。

关键词: 金属-有机钙钛矿; 负热膨胀; “铰链”结构模型; 氢键

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)06-0932-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.133

Negative Thermal Expansion Properties of Two Metal-Organic Perovskite Frameworks

FENG Guo-Qiang^{*1} MA Jun² GUI Di³ LI Zhi-Hua^{*3} LI Wei³

(¹Department of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China)

(²School of Mechanical Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom)

(³School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Lattice parameters and crystal structures of two metal-organic perovskites $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**1**) and $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) are investigated via variable-temperature single-crystal (VT-SCRD) X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM) experiments. The significant negative thermal expansion (NTE) phenomena along their c -axes are revealed. The average NTE coefficients of frameworks **1** and **2** are $\alpha_{c1} = -1.2(1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_{c2} = -6.1(11) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectively, obtained via linear fits using the Pascal software. A hinge-strut like structure model is used to explain the NTE mechanism of these two frameworks, the perovskite frameworks **1** and **2** can be considered as a simple hinge-strut like structure which is a prototypic motif for anisotropic thermal expansion, the formate ligand and Mn(II) stand for the hinge and strut, respectively, the hinge angles are represented as θ and φ . The results indicate that the hydrogen bond lengths and angles between the anion framework and the A-site amine cations change slightly with increasing temperature, which induce the distortion of the perovskite frameworks and give rise to the increase of the hinge angle θ but decrease of φ with increasing temperature. These structural rearrangements result in the NTE along the diagonal of the pseudocubic perovskite framework. Furthermore, the two frameworks show significantly different thermal expansion properties due to their distinct modes of hydrogen-bonding between the framework hosts and A-site amine cations. In framework **2**, each $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]^+$ is aligned with the ac plane and bonded to the two opposite edges within the

收稿日期: 2017-02-14。收修改稿日期: 2017-05-02。

国家自然科学基金(No.21571072)资助项目。

*通信联系人。E-mail: gqfeng627@hust.edu.cn, lizhihua@hust.edu.cn

same face of the pseudocubic unit cell by four hydrogen bonds. However in framework **1**, each $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ is cross-linked to two perpendicular edges from two opposite faces of each pseudocubic unit cell by six hydrogen bonds and tilted with respect to the ac plane, which consequently gives more cross-linking constraints to the cubic unit cell along three orthogonal orientations. As a result of the constraint, the amine cation and anionic framework of **1** are bonded more tightly. Therefore, it is concluded that the number and orientation of hydrogen bonds have a marked impact on the thermal expansion properties of these two frameworks.

Keywords: metal-organic perovskite; negative thermal expansion; “hinge-strut” like structure model; hydrogen bonding

0 引言

大多数材料随着温度的升高体积会膨胀,而某些材料在一定温度范围内却会产生负热膨胀现象,即体积随温度升高反而收缩、随温度降低却膨胀。因热膨胀具有可叠加性,所以可以利用具有负热膨胀性的材料与其它材料复合制备可控热膨胀甚至零膨胀材料;另外负热膨胀材料在精密机械、光学和生物医学等领域也具有潜在的应用前景^[1-4]。

近年来的研究发现,很多传统的无机物如 ZrW_2O_8 、 Mn_3GaN 、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 、沸石等材料具有负热膨胀性质。例如,2008年 Goodwin 等^[5]研究发现 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 的热膨胀系数比其它晶体材料($0\sim 2.0\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$) 高出一个量级。 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 在 $16\sim 500\text{ K}$ 的温区范围内,单轴膨胀系数为 $1.30\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}<\alpha_a<1.50\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, $-1.30\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}<\alpha_c<-1.20\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$,其中 a 轴方向表现出极大的正热膨胀,而 c 轴方向表现出负热膨胀行为,其值大约是 ZrW_2O_8 ($\alpha_a<-9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 的 14 倍。此外一些新型的金属-有机框架材料也表现出负热膨胀现象,2007年, Dubbeldam 等^[6]发现在 $10\sim 700\text{ K}$ 范围内, IRMOFs 系列 (IRMOF-1, IRMOF-10 和 IRMOF-16) 均表现出负热膨胀,分析表明 IRMOF-16 室温下的热膨胀系数约为 $-2.3\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 在 IRMOFs 系列材料中其负热膨胀效应最大。2011年, Choe 等^[7]报道了一类无机-有机框架材料 HMOF-1, 这种材料由 CdI_2 和 *meso*-tetra(4-pyridyl) porphine 组装得到,实验发现 HMOF-1 在 $160\sim 320\text{ K}$ 沿 a 轴方向具有巨大的热膨胀效应 ($\alpha_a=1.70\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$),同时沿 b 轴方向产生负热膨胀现象,且 $\alpha_b=-2.1\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。另外其它典型的框架材料如 HKUST-1^[8]、MIL-53^[9]等也存在负热膨胀行为。相比于传统的无机化合物,金属-有机框架材料由于其特有的排布方式往往表现出更新颖的性能^[10-16],再加上具有较好的可设计性,因此可以通过改变配体、引入柔性单

元、变换金属组分以及引入客体分子等手段对其热膨胀性质进行调控,从而具有潜在的应用价值^[17-19]。

本文通过变温单晶 X-射线衍射和透射电镜实验,研究了 2 种金属-有机钙钛矿材料 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**1**) 和 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) 的结构和热膨胀特点,分析发现框架 **1** 和 **2** 沿 c 轴方向都表现出负热膨胀行为;采用一种“铰链”结构模型对 2 种框架材料的负热膨胀机理进行了详细解释,进一步分析表明:氢键的数目以及取向对框架材料的热膨胀性质有显著的影响。本文的研究表明通过化学修饰的方法改变框架材料的氢键结构,可以达到对其热膨胀性质进行调控的目的。

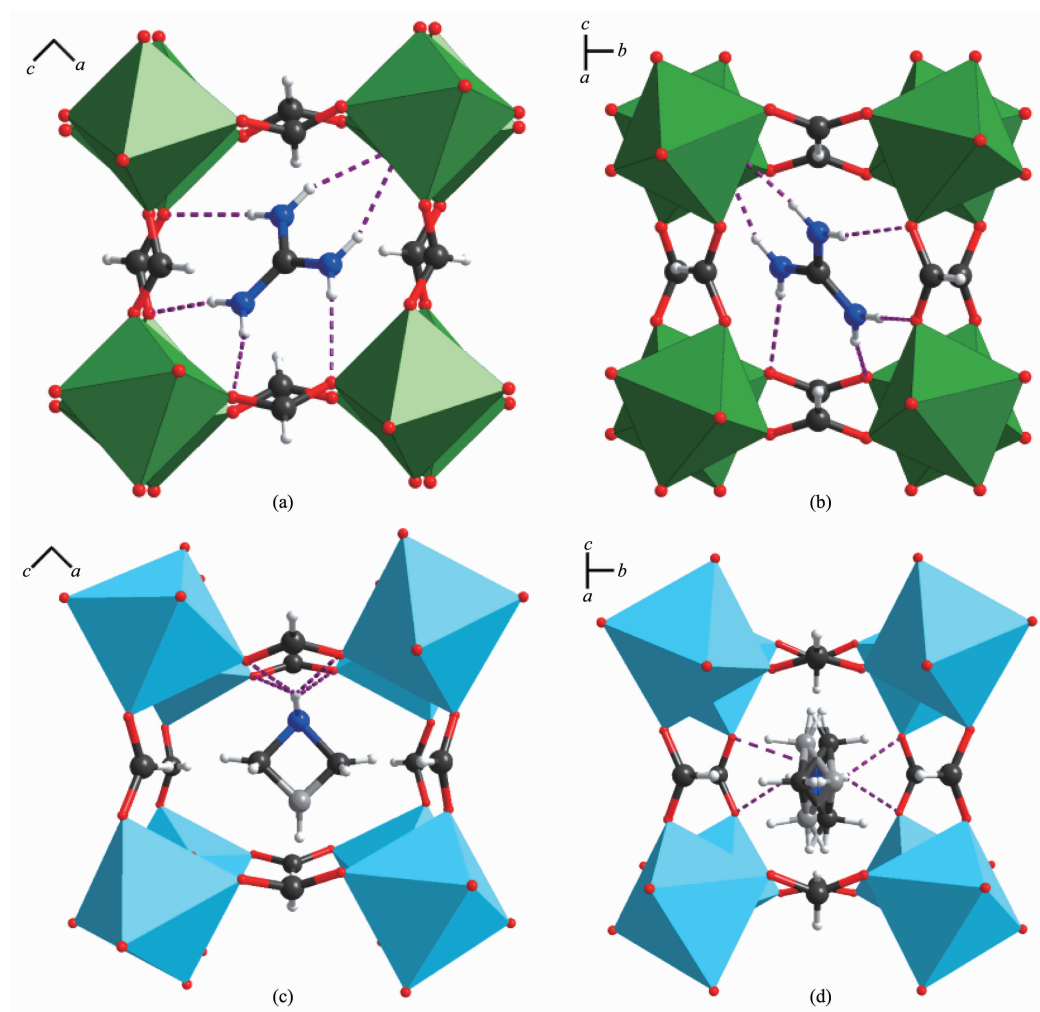
1 样品的制备与表征方法

变温单晶 X-射线衍射 (VT-SCXRD) 实验数据 (含晶体结构的 CIF 文件) 取自我们前期的研究工作,详见参考文献^[18]。透射电镜 (TEM) 实验采用 Philips (FEI) CM30 透射电子显微镜,框架 **1** 和 **2** 的制备方法以及实验的具体操作说明见附件。

2 结果与讨论

2.1 框架 **1** 和 **2** 的晶体结构

图 1 是框架 **1** 和 **2** 的晶体结构示意图。如图 1(a)(b) 所示,在框架 **1** 中,框架通过胍阳离子 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 实现电荷平衡,**1** 为正交晶系,对应空间群 $Pnna$, 晶格常数 $a=0.852\ 11(3)\text{ nm}$, $b=1.197\ 79(4)\text{ nm}$, $c=0.905\ 93(3)\text{ nm}$ ^[20]。如图 1(c)(d) 所示,在框架 **2** 中,框架通过环丙基铵阳离子 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]^+$ 实现电荷平衡,**2** 为正交晶系,对应空间群 $Pnma$, 晶格常数 $a=0.868\ 8(2)\text{ nm}$, $b=1.230\ 3(3)\text{ nm}$, $c=0.887\ 5(2)\text{ nm}$ ^[21]。在 **1** 和 **2** 中,每一个 MnO_6 八面体通过 *anti-anti* 桥连 HCOO^- 配体连接到相邻的 6 个八面体,进而形成 1 个三维 ReO_3 型腔,胍阳离子或环丙基铵阳离子位于腔的中心,2 种框架的晶体结构相似,都是 ABX_3



Color scheme: Mn^{2+} , green or teal; O, red; C, black; N, blue; H, white; N-H $\cdots$ O bonds are represented as dashed purple lines; Azetidium in **2** is equally disordered at two positions, as illustrated in grey and black colors

图 1 框架 **1**(a) (b)和 **2**(c) (d)沿 $\{010\}$ (a) (c)和 $\{101\}$ (b) (d)方向的晶体结构示意图

Fig.1 Framework structures of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**1**) (a, b) and $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) (c, d) showing the perovskite unit cell: (a)(c) $\{010\}$; (b) (d) $\{101\}$

型钙钛矿结构,即 A 为铵阳离子,B 为锰离子,X 为甲酸配体,但各自也有不同的结构特点。在 **1** 中,胍阳离子 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ 和 $[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]^-$ 框架在三维方向形成 6 条 N-H $\cdots$ O 氢键;而在 **2** 中,每个环丙基铵阳离子 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]^+$ 只和 $[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]^-$ 立方单元的一个面形成四条悬垂的 N-H $\cdots$ O 氢键。

2.2 VT-SCXRD 实验结果分析

对框架 **1** 和 **2** 进行 VT-SCXRD 测试时,设定温度范围为 293~413 K,温度间隔为 20 K。图 2(a)(c)分别是框架 **1** 和 **2** 的晶格常数随温度增加而变化的示意图。图 2(b)(d)是基于 VT-SCXRD 实验得到的晶格常数并利用 PASCAL 程序^[22]分析得到的框架 **1** 和 **2** 沿轴向热膨胀的三维示意图。观察发现:**1** 在升温

时沿 a 和 b 轴方向膨胀,而沿 c 轴方向收缩,并且晶格常数 a 和 b 分别变化 0.52%、0.36%,表现为正的热膨胀,然而 c 随温度的增加变化为 -0.15%,表现为负的热膨胀。**2** 在升温时沿轴 a 和 b 方向膨胀,而沿 c 轴方向压缩,且晶格常数 a 和 b 分别变化 0.77%、0.37%,表现为正的热膨胀,然而 c 随温度的增加变化为 -0.73%,表现为负的热膨胀。

基于不同温度下的晶格常数,利用 PASCAL 程序计算可得框架 **1** 沿轴向的平均热膨胀系数分别为: $\alpha_a=4.42(3)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_b=2.85(11)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_c=-1.2(1)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$,体积热膨胀系数为: $\alpha_v=6.1(1)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。框架 **2** 沿轴向的平均热膨胀系数分别为: $\alpha_a=6.81(26)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_b=3.41(18)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_c=-6.1(11)\times$

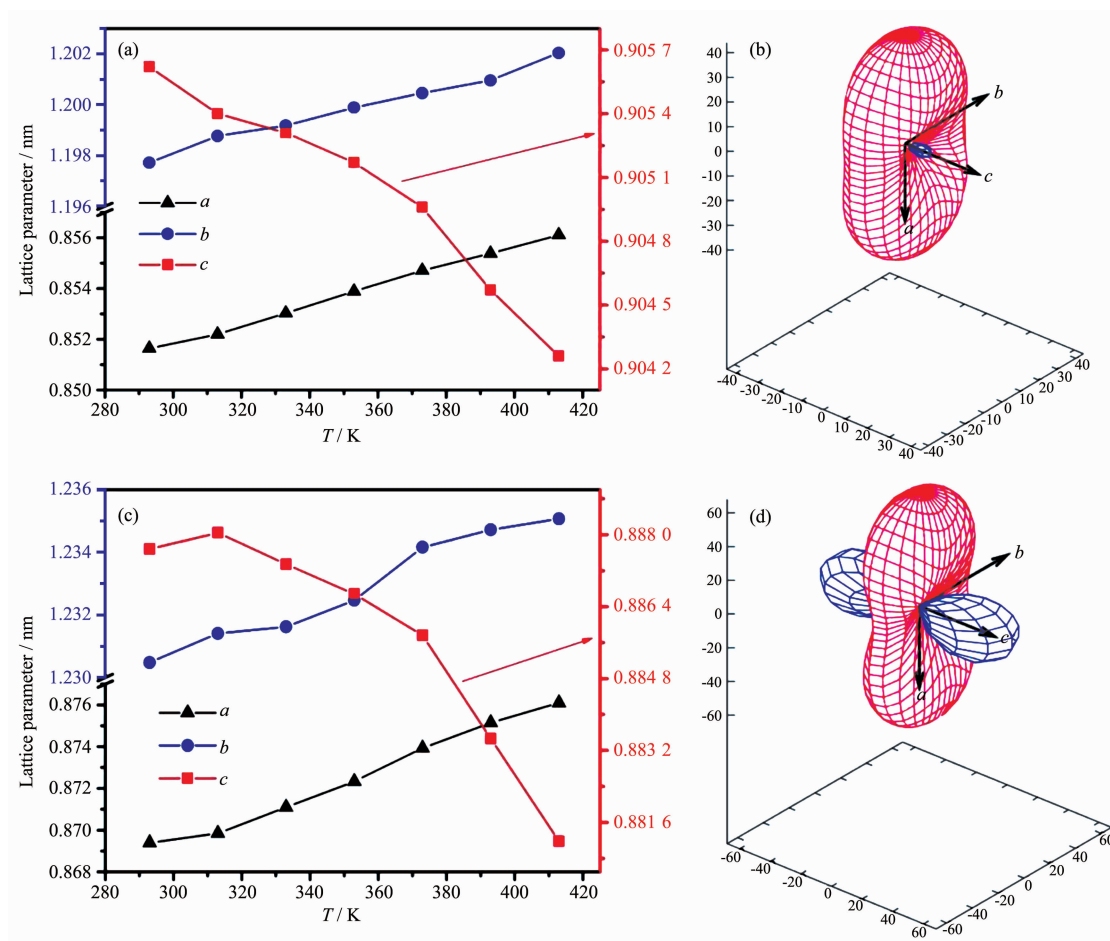


图2 框架1 (a)和2 (c)的晶格常数随温度的变化; 利用PASCAL程序^[22]计算得到的框架1 (b)和2 (d)沿不同方向的热膨胀示意图, 正负热膨胀分别用红色和蓝色网格表示

Fig.2 (a) (b) Evolution of lattice parameters a , b and c of frameworks 1 and 2 in dependence on the temperature (the solid lines are there to guide the eye); (b) (d) Different direction thermal expansion of frameworks 1 and 2 basing on PASCAL programme^[22] calculation; Note: Positive and negative thermal expansion are illustrated in red and blue grid

10^{-5} K^{-1} 。体积热膨胀系数为: $\alpha_v = 5.8(10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。

2.3 材料的负热膨胀特性总结

表1为框架1和2以及其它典型材料的负热膨胀系数总结。

比较表1中材料的负热膨胀系数, 发现框架1的负热膨胀系数略高于典型的立方材料 ZrW_2O_8 ; 同时与典型的金属-有机框架材料相比较, 略高于 MOF-5, 但显著低于柔性的 silver(I) 2-methylimid-

表1 框架1和2与典型材料的负热膨胀系数

Table 1 Negative thermal expansion (NTE) coefficients of frameworks 1, 2 and other typical materials

Material	NTE coefficient / K^{-1}	Reference
ZrW_2O_8	$\alpha = -9 \times 10^{-6}$	[23]
MOF-5	$\alpha = -9 \times 10^{-6}$	[24]
silver(I) 2-methylimidazolate	$\alpha_c = -2.45 \times 10^{-5}$	[25]
$[\text{Zn}_2(\text{fu-L})_2\text{dabco}]$	$\alpha_c = -9.43 \times 10^{-5} \sim -1.29 \times 10^{-4}$	[26]
$\text{CdI}_2[\text{meso-tetra}(4\text{-pyridyl})\text{porphine}]$	$\alpha_b = -2.1 \times 10^{-5}$	[27]
$\text{InD}(\text{BDC})_2$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate)	$\alpha_c = -3.5 \times 10^{-5}$	[28]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (1)	$\alpha_{1c} = -1.2 \times 10^{-5}$	
$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2)	$\alpha_{2c} = -6.1 \times 10^{-5}$	

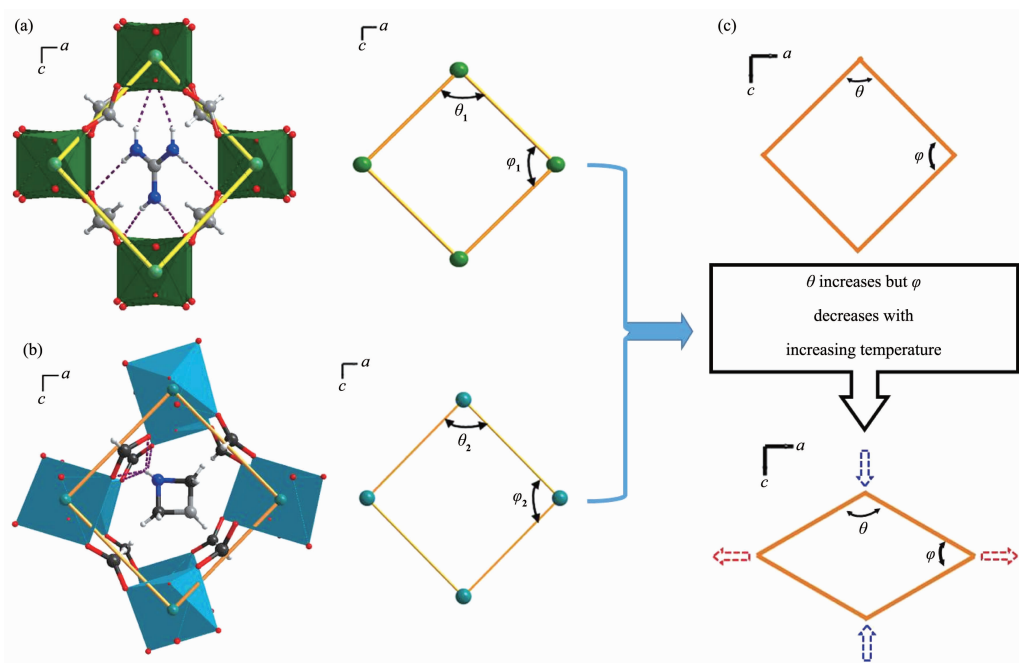
azolate, $[\text{Zn}_2(\text{fu-L})_2\text{dabco}](\text{fu-L}=\text{alkoxy functionalized 1,4-benzenedicarboxylate, dabco}=1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane})$, $\text{CdI}_2[\text{meso-tetra (4-pyridyl)porphine}]$ 以及 $\text{InD}(\text{BDC})_2(\text{BDC}=1,4\text{-benzenedicarboxylate})$ 。另外框架 2 的负热膨胀系数很高, 高于柔性的 silver(I) 2-methylimidazolate, $\text{CdI}_2[\text{meso-tetra (4-pyridyl)porphine}]$, $\text{InD}(\text{BDC})_2$, 但仍低于 $[\text{Zn}_2(\text{fu-L})_2\text{dabco}]$ 。

2.4 框架 1 和 2 的负热膨胀机理

为了说明 2 种材料的负热膨胀机理, 我们对这 2 种材料在不同温度下的晶体学结构数据进行分析, 进而可以得到潜在的晶体结构变化信息^[15-16]。框架 1 和 2 的负热膨胀机理都可由一种类似“铰链”

结构(hinge-strut)^[7]的模型来解释。图 3(a)(b)分别表示 1 和 2 对应的铰链结构, 在这种 hinge-strut 模型中, 甲酸配体和 $\text{Mn}(\text{II})$ 分别代表“hinge”(图中用黄色杆表示)和“strut”, 铰链夹角分别用 θ 和 φ 表示。

如图 3(a)(b)所示, 在这种“铰链”结构模型中, 随着温度升高, 框架 1 和 2 中主体和客体铰基之间的氢键长度及氢键角都会发生改变 (见附件中表 A1 和 A2), 由此引起钙钛矿框架结构发生变形; 这种变化同时也导致 2 种框架中铰链夹角 θ 增加, 随之引起沿 a 和 b 轴方向的拉伸, 即正的热膨胀; 同时夹角 φ 的减小导致沿铰链对角线方向(c 轴方向)的收缩, 即负的热膨胀。框架 1 和 2 的铰链夹角 θ 、 φ 随



Color scheme: Mn^{2+} , green or teal; O, red; C, black; N, blue; H, white; $\text{N-H}\cdots\text{O}$ bonds are represented as dashed purple lines

图 3 框架 1 (a) 和 2 (b) 与对应的铰链结构(hinge-strut)模型; (c) 框架 1 和 2 的热膨胀机理

Fig.3 (a) (b) Hinge-strut like structure models for the frameworks 1 and 2; (c) Thermal expansion mechanism of frameworks 1 and 2

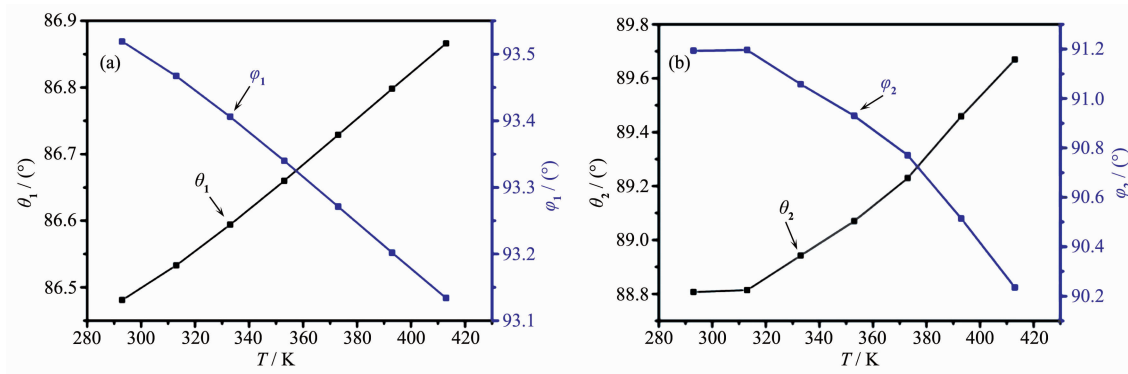


图 4 框架 1 (a) 和 2 (b) 的铰链夹角 θ 、 φ 随温度的变化

Fig.4 Change of hinge angle θ and φ of frameworks 1 and 2 as a function of temperature

温度的升高其变化规律分别如图4(a)(b)所示(具体数据见附件中表A3和A4),这种热膨胀机理如图3(c)所示。

值得强调的是,同为 ABX_3 型钙钛矿立方结构的框架1和2,其晶格常数相似,但2种材料的结构有差异,主要体现在:其一,框架中氢键数目的不同,框架1有6条氢键,框架2有4条氢键;其二,比较框架1和2中的氢键取向可以发现,1中的胍阳离子被6条桥连型氢键连接在立方框架上,因而氢键的作用较强;而2中的环丙基铵阳离子被4条悬垂型氢键连接在立方框架上,氢键的作用相比1而言较弱。因此这两种不同的氢键连接导致了框架1相比于框架2在热膨胀过程中沿 c 轴方向上的位移受到的限制更大,这也使得框架1和2负热膨胀系数差异很大,即框架1的 $\alpha_{c1}=-1.2(1)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$,而框架2的 $\alpha_{c2}=-6.1(11)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。

2.5 透射电镜(TEM)实验分析

正如前面所述,在框架1和2中,框架的热膨胀受不同氢键强弱的影响。相比于框架2中弱的氢键,框架1中强的氢键作用表现出较低的热膨胀,即在温度为293~413 K范围内,框架2的3个正交轴的热膨胀系数大约是框架1的1.2~5.1倍。如图5分别是框架材料1和2在温度为293 K时沿[101]方向的透射电镜电子衍射花样。对比发现,相对于框架2,如图5(a)(b)所示,框架1沿[101]方向的电子衍射花样更稳定,这说明在框架1中胍阳离子与钙钛矿框架的强氢键作用对框架有很强的限制,从而表现出较为尖锐的电子衍射花纹;而在框架2中,由于环丙基铵阳离子与钙钛矿框架弱的氢键作用,晶格振动较大,使得晶格原子与入射电子束产生较强的漫散射,从而表现出较模糊的电子衍射花纹。以上分析也可通过VT-SCXRD实验结论可得到证

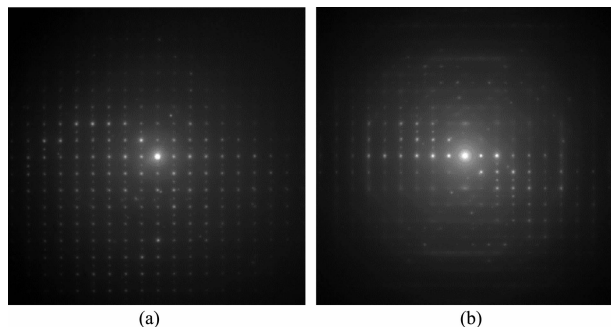


图5 框架1(a)和2(b)沿[101]方向的电子衍射花样

Fig.5 Electron diffraction patterns obtained along [101] orientation of 1 (a) and 2 (b)

实,在293~413 K的温度范围内,框架1中锰原子的各向同性的等效平均位移 U_{iso} 是框架2的一半^[8],这表明相比于框架2,框架1中这些锰原子的平均位置因较强的框架刚度而受到更强的限制,因此在TEM测试中晶格原子与入射电子束产生的漫散射小,在相同的入射波作用下框架1表现出稳定且更尖锐的电子衍射花纹。TEM实验结果进一步说明在两种框架中不同的氢键数目及取向对材料的物理性质有较大的影响。

3 结论

采用变温单晶X-射线衍射和透射电镜实验对两种金属-有机钙钛矿材料 $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$ (1)和 $[(CH_2)_3NH_2][Mn(HCOO)_3]$ (2)进行了表征;通过分析晶格常数与温度变化的关系,发现两种材料沿 c 轴方向都表现出负的热膨胀性质,1和2的负热膨胀效应分别为: $\alpha_{c1}=-1.2(1)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $\alpha_{c2}=-6.1(11)\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。针对并结合材料在不同温度下的晶体学结构特点,采用“铰链”结构模型对框架材料的负热膨胀机理进行了解释:当温度升高时,框架中主体和客体之间的氢键长度及键角会发生改变,从而引起钙钛矿框架结构发生变形,进而同时导致“铰链”结构模型中铰链夹角的变化,最终引起框架沿“铰链”对角线方向(c 轴方向)的负热膨胀行为。我们也进一步分析了氢键的条数与取向对框架材料热膨胀性质的影响,研究结果表明:通过化学修饰的方法改变金属-有机框架材料的氢键结构,可以达到对其热膨胀性质进行调控的目的。

参考文献:

- [1] Yamamoto N, Gdoutos E, Toda R, et al. *Adv. Mater.*, **2014**, *26*:3076-3080
- [2] Miller W, Smith C W, Mackenzie D S, et al. *J. Mater. Sci.*, **2009**,*44*:5441-5451
- [3] Francois X C. *Chem. Mater.*, **2015**,*27*:1905-1916
- [4] LIANG Yuan(梁源), ZHOU Hong-Ying(周鸿颖), LIANG Er-Jun(梁二军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,*24*(10):1551-1557
- [5] Goodwin A L, Calleja M, Conterio M J, et al. *Science*, **2008**, *319*:794-797
- [6] Dubbeldam D, Walton K S, Ellis D E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,*46*:4496-4499
- [7] DeVries L D, Barron P M, Hurley E P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,*133*:14848-14851

- [8] Wu Y, Kobayashi A, Halder G J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**120**:9061-9064
- [9] Nanthamathée C, Ling S, Slater B, et al. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**:85-95
- [10] Li W, Henke S, Cheetham A K. *APL Mater.*, **2014**,**2**:123902-123909
- [11] Li W, Wang Z M, Deschler F, et al. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, Doi:10.1038/natrevmats.2016.99
- [12] Zou R Q, Abdel-Fattah A I, Xu H W, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:1337-1353
- [13] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [14] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:5974-5978
- [15] McKinlay A C, Morris R E, Horcajada P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:6260-6266
- [16] Feng G Q, Jiang X X, Wei W J, et al. *Dalton. Trans.*, **2016**,**45**: 4303-4308
- [17] Xu G C, Ma X M, Zhang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:9588-9590
- [18] Li W, Thirumurugan A, Barton P T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:7801-7804
- [19] Zhang Z R, Jiang X X, Feng G Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **2016**,**233**:289-293
- [20] Wang Z M, Zhang B, Otsuka T, et al. *Dalton. Trans.*, **2004**, **7**:2209-2216
- [21] Hu K L, Kurmoo M, Wang Z M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:12050-12064
- [22] Cliffe M J, Goodwin A L. *Appl. Cryst.*, **2012**,**45**:1321-1329
- [23] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. *Science*, **1996**,**272**: 90-92
- [24] Lock N, Wu Y, Christensen M, et al. *Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(39):16181-16186
- [25] Ogborn J M, Collings I E, Moggach S A, et al. *Chem. Sci.*, **2012**,**3**:3011-3017
- [26] Henke S, Schneemann A, Fischer R A. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**:5990-5996
- [27] Devries L D, Barron P M, Hurley E P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:14848-14851
- [28] Collings I, Tucker M G, Keen D A, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**:3498-3506