

生物金属有机框架 ZnBTCA 对 CO₂ 的选择性吸附性能

才 红^{*1} 吴光伟¹ 赖佳丽¹ 陈锦萍¹ 陈燕飞¹ 李 丹^{*2}

(¹ 韩山师范学院化学与环境工程学院, 潮州 521041)

(² 暨南大学化学与材料学院, 广州 510632)

摘要: 采用溶剂热法制备的生物金属有机框架 ZnBTCA, 在 CO₂ 的吸附过程中表现出有趣的主客体化学现象, 通过计算发现随着 CO₂ 吸附量的增加, 吸附焓逐渐增大。采用 4 种模型分别对其进行拟合, 并通过理想吸附溶液理论模拟预测 ZnBTCA 对二元混合气体的选择性, 试图找到 ZnBTCA 反常吸附行为的合理解释; ZnBTCA 带有氨基和 N-活性位点, 且孔道内含有大量的客体离子。虽然 ZnBTCA 孔径较大, 但由于其本身的阴离子框架, 孔道中的 (CH₃)₂NH₂⁺ 抗衡离子并未完全去除而降低了可接触的微孔体积, 在吸附过程中存在分子筛效应, 在二元混合气体中对 CO₂ 具有很高的吸附选择性。

关键词: 金属有机框架; 主客体化学; 气体吸附; 分子筛效应

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2083-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.236

Selective Adsorption of CO₂ by Biological Metal-Organic Framework ZnBTCA

CAI Hong^{*1} WU Guang-Wei¹ LAI Jia-Li¹ CHEN Jin-Ping¹ CHEN Yan-Fei¹ LI Dan^{*2}

(¹ School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanchuan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041, China)

(² College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A biological metal-organic framework (BioMOF) ZnBTCA was prepared by the solvent-thermal method, which showed interesting host-guest chemistry in CO₂ gas adsorption process. It was found that the adsorption enthalpy of CO₂ increased with the increase of adsorption capacity. Using four models to fit the adsorption isotherm of CO₂, we modeled and predicted the binary mixture selectivity by the ideal adsorbed solution theory (IAST), and tried to find a reasonable explanation for the abnormal adsorption behavior of ZnBTCA. ZnBTCA has high adsorption selectivity for CO₂ in CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ binary systems due to the molecular sieve effect. This is attributed to the fact that ZnBTCA has NH₂, N-active site, and a large number of guest cations in the pores. The counterbalancing (CH₃)₂NH₂⁺ could not be evacuated through thermal activation, and the accessible micropore volume was reduced as a result.

Keywords: metal-organic framework; host-guest chemistry; gas absorption; molecular sieve effect

自 1995 年金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOF) 的概念提出以来, MOF 以其高孔隙率、大比表面积, 特别是可调的结构和可修饰的孔道, 在 CO₂ 的捕获、分离和催化转化等方面受到了广泛的关注^[1-3]。对于 CO₂ 的捕获和分离, 仅仅具有较高

的吸附量是不够的, 最重要的是能在混合气体中具有较强的吸附选择性^[4]。目前 MOF 选择性吸附 CO₂ 的主要机理有 2 种: 一种是热力学机理, 例如[Zn₂(btr)₂·4H₂O], 通过 2 个未配位的 N 原子与 CO₂ 分子之间的强作用力^[5], 提高了 CO₂/N₂ 选择性; 另一种

收稿日期: 2019-09-12。收修稿日期: 2019-09-27。

国家自然科学基金重点项目(No.21731002)和国家自然科学基金青年项目(No.21701038)资助。

*通信联系人。E-mail: tiddychen@163.com, danli@jnu.edu.cn

是动力学机理,如 bio-MOF-14^[6]和 SIFSIX-3-Zn^[7]通过控制 MOF 的孔径大小,实现对 CO₂ 的优先选择性,这是由于分子筛效应导致,属于动力学范畴。基于这 2 种机理,研究人员不断寻找提高 MOF 材料对 CO₂ 吸附选择性的合成策略^[8-11]。

在之前的报道中,发现利用生物分子作为配体制备的生物金属有机框架 (Biological metal-organic frameworks, BioMOF),可以保留其固有的特异性^[12-14]。因此利用 BioMOF 的功能位点以及生物分子专一性识别的属性,结合 2 种机理,吸附分离某些混合气体可能是一种行之有效的方法。ZnBTCA 是含有腺嘌呤的 BioMOF,有 3 种相互连通的空腔,未配位的嘧啶 N 以及环外的 -NH₂ 形成了 Watson-Crick 活性位点,在液相中可以实现特定的分子识别^[15]。在本文中,采用理想吸附溶液理论 (IAST) 来评价 ZnBTCA 吸附 CO₂ 以及对其他气体 (N₂、CH₄ 和 CO) 的吸附选择性,旨在阐明气体介质中有趣的吸附行为,同时也为研究主客化学提供一些思路。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

所有试剂均为市售分析纯。所用仪器有德国布鲁克 D8 粉末 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$; 美国 Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪, 测试气体为 N₂、CO₂、CH₄、CO, 测试温度分别为 77 K (N₂), 195 K (CO₂), 273 K (N₂、CO₂、CH₄、CO), 298 K (N₂、CO₂), 303 K (CO₂)。在进行气体吸附测试之前, 150 mg 样品需经过 40 °C 活化约 10 h。

1.2 ZnBTCA 的合成

采用文献报道的方法合成 ZnBTCA^[15]: 分别将 0.06 mmol 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O, 0.04 mmol 的 1,3,5-均苯三羧酸 (H₃BTC), 0.02 mmol 的腺嘌呤 (A) 以及 280 μL 的 HNO₃ (0.68 mmol·L⁻¹), 4 mL 的 DMF 溶剂加入到内径为 8 mm 的硬质玻璃管中, 封管后加热到 120 °C 并保持 72 h, 然后以 5 °C·h⁻¹ 的速率冷却到室温, 得到无色柱状晶体, 过滤并用 DMF 洗涤, 备用。

1.3 气体吸附热力学研究^[16-19]

1.3.1 等量吸附焓的计算

吸附焓 (Q_{st}) 的计算方法: 利用 273、298、303 K 下 CO₂ 吸附等温数据进行多项式拟合, 主要采用以下 2 种方法。

(1) 直接法 (direct): 通过 Clausius-Clapeyron 方程计算得到 Q_{st} , 方程为

$$\ln p_N = -\frac{Q_{\text{st}}}{R} \frac{1}{T} + C \quad (1)$$

p 为吸附量为 N 时对应的压力, T 为测试温度, R 为理想气体常数, C 为常数。

(2) 维里法 (Virial): 吸附等温线通过维里方程 (2) 拟合, 根据 Clausius-Clapeyron 方程对维里方程进行偏微分, 采用方程 (3) 计算得到 Q_{st} 。

$$\ln p = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{j=0}^n b_j N^j \quad (2)$$

$$Q_{\text{st}} = -R \sum_{i=0}^m a_i N^i \quad (3)$$

a_i, b_j 是维里系数, m, n 是采用适当拟合所需的系数。

1.3.2 吸附等温线拟合模型

分别采用单点 Langmuir 模型 (SSL)、单点 Langmuir-Freundlich 模型 (SSLF)、双点 Langmuir 模型 (DSL) 和双点 Langmuir-Freundlich 模型 (DSLFL), 对 CO₂、N₂、CH₄、CO 在 273 或 298 K 时实验测得的吸附等温线拟合, 通过比较筛选出最佳的拟合方法, 试图找到 ZnBTCA 对 CO₂ 反常的吸附行为的合理解释。以下为 4 种模型的拟合公式:

$$\text{SSL}: q = \frac{q_{\text{m},1} b_1 p}{1 + b_1 p} \quad (4)$$

$$\text{SSLF}: q = \frac{q_{\text{m},1} b_1 p^{c_1}}{1 + b_1 p^{c_1}} \quad (5)$$

$$\text{DSL}: q = \frac{q_{\text{m},1} b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{q_{\text{m},2} b_2 p}{1 + b_2 p} \quad (6)$$

$$\text{DSLFL}: q = \frac{q_{\text{m},1} b_1 p^{c_1}}{1 + b_1 p^{c_1}} + \frac{q_{\text{m},2} b_2 p^{c_2}}{1 + b_2 p^{c_2}} \quad (7)$$

p 为平衡压力, 单位为 kPa; q 为单位样品吸附气体的量, 单位为 mmol·g⁻¹; $q_{\text{m},1}$ 和 $q_{\text{m},2}$ 分别为单位样品中作用位点 1 和作用位点 2 对气体的饱和吸附量, 单位为 mmol·g⁻¹; b_1 和 b_2 分别为位点 1 和位点 2 的亲系数; c_1 和 c_2 是对 2 个位点偏离理想均相平面的校正系数。

1.3.3 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 和 CO₂/CO 吸附选择性的计算

IAST 是由单一气体的吸附等温实验数据来预测二元混合气体吸附选择性的理论, 方程如下:

$$S = \frac{x_a/y_a}{x_b/y_b} \quad (8)$$

x_a, y_a 分别为 a 气体组分在吸附剂相和气相中的物质的量分数。 x_b, y_b 分别为 b 气体组分在吸附剂相和气相中的物质的量分数。

2 结果与讨论

2.1 ZnBTCA 的稳定性

对于 ZnBTCA 来说,均苯三羧酸上未配位的羧酸氧与腺嘌呤 Watson-Crick 上的氨基和 N-位点都

朝向孔道(图 1a),有助于与四极矩较大的 CO₂ 形成吸附位点^[3],且主体框架的孔洞率为 68.5%,这些特征使 ZnBTCA 可能对 CO₂ 有很好的吸附作用。样品在 DMF 中浸泡 3 个月仍能保持其 PXRD 图基本不变(图 1b),但如果通过加热的方法除掉客体分子,则框架会发生改变甚至坍塌。因此采用较温和的方法对其活化,有可能去除其表面溶剂,部分客体分子仍保留其中。

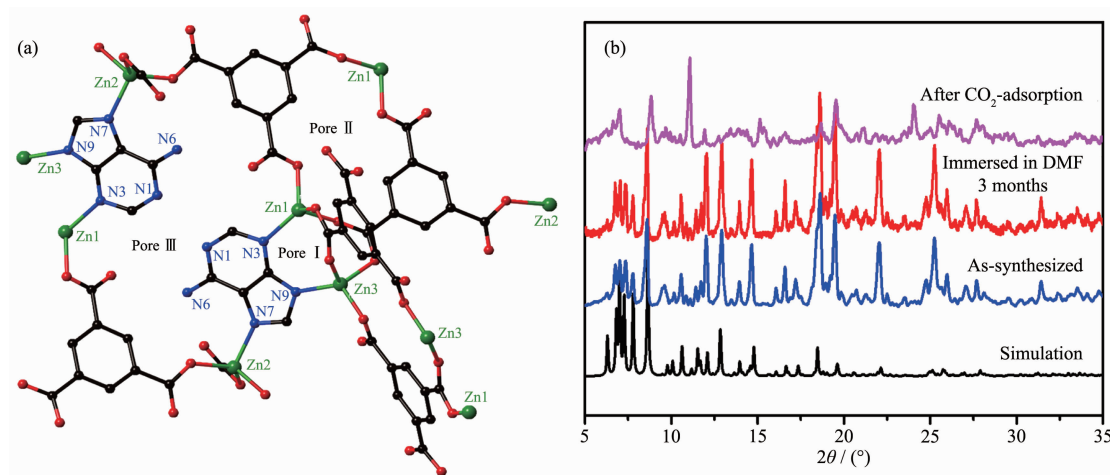


图 1 (a) ZnBTCA 的具有 3 种不同类型空腔的结构; (b) ZnBTCA 的 PXRD 图

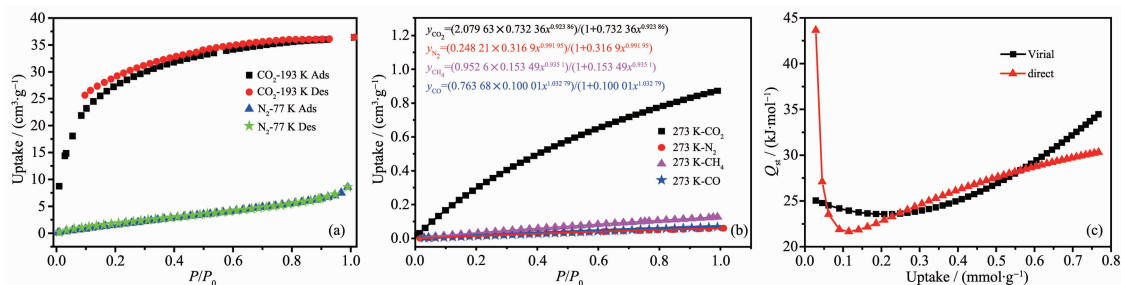
Fig.1 (a) Structure of ZnBTCA with three types of cavities; (b) PXRD patterns of ZnBTCA

2.2 气体吸附分析

通过最近建立起来的评估 MOF 材料气体选择性常用的方法对 ZnBTCA 进行计算,如图 2 所示。

由图 2a 可知,77 K 时 ZnBTCA 对 N₂ 的吸附量极低,且吸附等温线并没有表现出典型的 type-I 型,这可能是由于主体框架是阴离子型,内部的 (CH₃)₂NH₂⁺抗衡离子没有完全除掉,占据了空腔中大部分空间从而降低了 N₂ 可接触的孔体积所致。然

而在 195 K 时对于 CO₂ 的吸附量却较为适中,并表现出典型的 type-I 型吸附。CO₂ 具有较小的分子动力学尺寸(CO₂:0.330 nm;N₂:0.364 nm)且具有比 N₂ 更高的临界温度(CO₂:304.12 K;N₂:126.20 K)。这一结果表明 ZnBTCA 对 N₂ 和 CO₂ 的吸附存在分子筛效应。此外,273 K 时 CO₂/N₂/CH₄/CO 的吸附等温线进一步提供了支持(图 2b),显示了 CO₂ 的优先吸附性,这与动力学直径和临界温度的数据一致(CH₄:



Dots are experimental data; lines are fitting curves

图 2 (a) ZnBTCA 在 195 K 吸附 CO₂ 和 77 K 吸附 N₂ 的等温线比较; (b) 273 K 时 ZnBTCA 的 CO₂、N₂、CH₄ 和 CO 吸附等温线及拟合方程; (c) 通过直接法和维里法计算得到的 CO₂ 的吸附热

Fig.2 (a) Comparison of the CO₂ (at 195 K) and N₂ (at 77 K) adsorption isotherms for ZnBTCA; (b) Adsorption isotherms and the curve fitting equation with SSFL model for CO₂, N₂, CH₄, and CO at 273 K; (c) Q_{st} of CO₂ calculated by the Virial method and direct method

0.376 nm, 190.56 K; CO: 0.369 nm, 132.85 K)^[20]。如图 2c 所示, 在接近零点覆盖的吸附焓为 25 kJ·mol⁻¹ 左右, 接近于 CO₂ 的液化吸附焓 17.5 kJ·mol⁻¹, 之后吸附焓逐渐增大, 这一现象有点反常。一般来说, 随着压力增大, 吸附量逐渐增多而吸附焓减少。推测其可能是由于在吸附 CO₂ 的过程中, CO₂-CO₂ 的偶极作用以及 CO₂ 与 ZnBTCA 的主客体作用导致结构框架变化 (吸附 CO₂ 后样品的 PXRD 图发生了改变也支持了这一观点), 孔道内的 (CH₃)₂NH₂⁺ 暴露出来, 有利于 CO₂ 的吸附, 同时导致吸附的活性位点增多, 吸附焓增大。

2.3 CO₂、N₂、CH₄ 和 CO 吸附等温线的拟合

为了更好的理解 ZnBTCA 对 CO₂ 反常的吸附

行为, 并评估其吸附选择性, 采用 SSL、SSLF、DSL、DSLF 四种模型分别对 CO₂、N₂、CH₄ 和 CO 在 273 K 时的吸附等温线进行拟合, 数据见表 1~4。

表 1 中 SSLF 和 DSLF 两种模型的拟合度 (R^2) 均为 1, 从标准误差上分析, DSLF 要比 SSLF 具有更大的误差, 且参数中 $q_{m1}=q_{m2}$ 、 $b_1=b_2$, 从另一个侧面也说明了 273 K 时, ZnBTCA 的 CO₂ 吸附等温线采用单点模型拟合更适合。

从表 2 中可以看出, SSL、SSLF 模型 R^2 都是 0.999 81, 虽然与 DSL (0.999 8) 和 DSLF (0.999 79) 的拟合度都很接近, 但 DSL 和 DSLF 的标准误差明显要比 SLF 和 SSLF 大得多, 而且在 DSL 模型中参数 $q_{m1}=q_{m2}$ 、 $b_1=b_2$ 。为了比较 CO₂/N₂ 吸附的选择性, 采用

表 1 273 K 时 ZnBTCA 对 CO₂ 吸附等温线的四种拟合模型参数

Table 1 Four models fitting parameters for CO₂ adsorption by ZnBTCA at 273 K

	SSL	Standard error	SSLF	Standard error	DSL	Standard error	DSLF	Standard error
q_{m1}	1.743 08	0.012 36	2.079 63	0.005 12	0.871 55	78 813.499 2	1.039 8	34 476.038
q_{m2}	—	—	—	—	0.871 55	78 813.499 2	1.039 8	34 476.039 9
b_1	1.004 37	0.011 81	0.732 36	0.003 01	1.004 35	136 776.343 8	0.732 38	32 030.777 11
b_2	—	—	—	—	1.004 35	136 776.343 8	0.732 38	32 030.777 11
$c1$	—	—	0.923 85	$8.633\ 2\times 10^{-4}$	—	—	0.923 86	22 550.731 03
$c2$	—	—	—	—	—	—	0.923 86	22 550.731 03
R^2	0.999 76		1		0.999 74		1	

表 2 273 K 时 ZnBTCA 对 N₂ 吸附等温线的四种拟合模型参数

Table 2 Four models fitting parameters for N₂ adsorption by ZnBTCA at 273 K

	SSL	Standard error	SSLF	Standard error	DSL	Standard error	DSLF	Standard error
q_{m1}	0.237 64	0.004 4	0.248 21	0.018 3	0.118 8	11 798.547 73	0.107 86	21.157 59
q_{m2}	—	—	—	—	0.118 8	11 798.547 73	0.272 26	34.689 08
b_1	0.335 5	0.007 72	0.316 95	0.030 27	0.335 57	67 416.739 98	0.487 3	33.342 75
b_2	—	—	—	—	0.335 57	67 416.739 98	0.098 43	37.292 81
$c1$	—	—	0.991 95	0.012 85	—	—	1.061 52	12.841 46
$c2$	—	—	—	—	—	—	0.892 99	18.466 54
R^2	0.999 81		0.999 81		0.999 8		0.999 79	

表 3 273 K 时 ZnBTCA 对 CH₄ 吸附等温线的四种拟合模型参数

Table 3 Four models fitting parameters for CH₄ adsorption by ZnBTCA at 273 K

	SSL	Standard error	SSLF	Standard error	DSL	Standard error	DSLF	Standard error
q_{m1}	0.558 44	0.01132	0.952 6	0.063 62	0.279 22	44 453.133 8	0.857 5	0.067 3
q_{m2}	—	—	—	—	0.279 22	44 453.133 8	$3.162\ 2\times 10^{-4}$	$1.513\ 29\times 10^{-4}$
b_1	0.291 79	0.00719	0.1534 9	0.011 74	0.291 79	60 570.970 76	0.173 36	0.015 86
b_2	—	—	—	—	0.291 79	60 570.970 76	4.2973×10^{-21}	$5.661\ 98\times 10^{-19}$
$c1$	—	—	0.935 1	0.005 57	—	—	0.945 53	0.007 94
$c2$	—	—	—	—	—	—	-22.810 44	59.039 73
R^2	0.999 82		0.999 96		0.999 8		0.999 96	

表 4 273 K 时 ZnBTCA 对 CO 吸附等温线的四种拟合模型参数
Table 4 Four models fitting parameters for CO adsorption by ZnBTCA at 273 K

	SSL	Standard Error	SSLF	Standard Error	DSL	Standard Error	DSLF	Standard Error
q_{m1}	1.728 68	0.253 35	0.763 68	0.171 36	0.864 34	30 358.351 17	0.049 99	0.159 67
q_{m2}	—	—	—	—	0.864 34	30 358.351 17	0.222 51	1.038 48
b_1	0.041 96	0.006 34	0.100 01	0.024 55	0.041 96	77.915 98	0.829 66	1.616 79
b_2	—	—	—	—	0.041 96	77.915 98	0.262 56	1.203 49
$c1$	—	—	1.032 79	0.013 22	—	—	2.084 95	0.986 99
$c2$	—	—	—	—	—	—	0.907 36	0.048 24
R^2	0.999 8		0.999 83		0.999 79		0.999 96	

SSLF 模型对其进行拟合以减小误差。

表 3 中 SSLF 和 DSLF 两种模型的 R^2 都是 0.99996, 但值得注意的是, 在 DSLF 模型中 q_{m1} (0.857 5) 和 b_1 (0.173 36) 与 q_{m2} (3.162×10^{-4}) 和 b_2 (4.297×10^{-21}) 相比, q_{m2} 和 b_2 显得微不足道, 因此采用 SSLF 模型对其进行拟合。

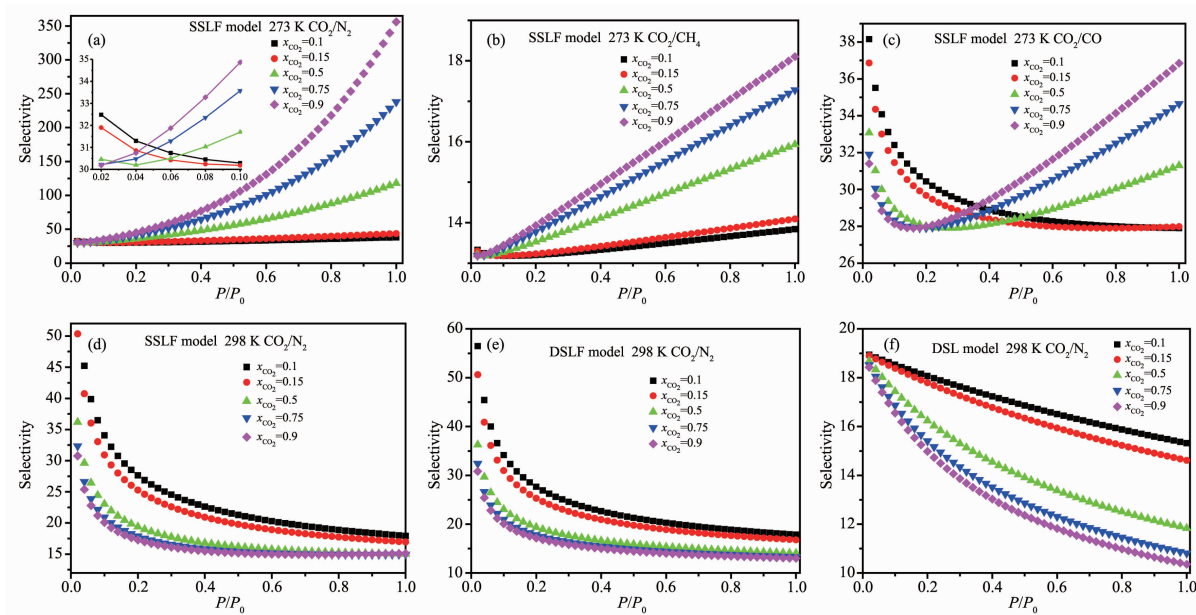
表 4 中 4 种模型的 R^2 非常接近。在 DSL 模型中参数 $q_{m1}=q_{m2}$ 、 $b_1=b_2$, 意味着采用单点模型更合适。为了与 CO₂ 的吸附等温线进行比较, 273 K 时 ZnBTCA 对 CO 的吸附等温线采用 SSLF 模型进行拟合。

综上所述, 考虑到 $(CH_3)_2NH_2^+$ 抗衡离子在气体吸附中未确定的作用, 遵循 MOF 气体吸附热力学的

以下几点共识: 第一, Langmuir 模型假定均匀单层覆盖, 而 Freundlich 修正后考虑了表面的异质性; 第二, 吸附位点数(即单点或双点)由等温线方程表示; 第三, IAST 可以很好地模拟二元混合物的选择性。根据以上数据, ZnBTCA 在 273 K 时 CO₂、N₂、CH₄ 和 CO 吸附等温线采用 SSLF 模型拟合最合适, 其曲线拟合方程在图 2b 中给出, 利用所得到的参数对混合气体进行吸附选择性预测。

2.4 气体吸附的选择性

通过 IAST 预测了 273 K 时 CO₂/N₂ 二元混合气体中 CO₂ 在不同物质的量分数条件下 ZnBTCA 的吸附选择性, 如图 3a 所示。当混合气体中 CO₂ 的物质的量分数 $x_{CO_2} < 0.5$ 时, 在低压区 ($P/P_0 < 0.1$) 的选择



x_{CO_2} denotes the molar fraction of CO₂ in the bulk phase; Inset: x-axis of P/P_0 from 0 to 0.1 is magnified for clarity

图 3 273 K 时采用 SSLF 模型预测 ZnBTCA 对 CO₂/N₂ (a), CO₂/CH₄ (b), CO₂/CO (c) 的选择性; 298 K 时采用 SSLF 模型 (d), DSLF 模型 (e), DSL 模型 (f) 预测 ZnBTCA 对 CO₂/N₂ 的选择性

Fig.3 Predicted selectivity of CO₂/N₂ for ZnBTCA at 273 K with SSLF model (a), 298 K with SSLF model (d), with DSLF model (e) and with DSL model (f); Predicted selectivity of CO₂/CH₄ (b) and CO₂/CO (c) for ZnBTCA at 273 K with SSLF model

性呈现先降低后逐渐上升的趋势。当 $x_{\text{CO}_2} > 0.5$ 时,随着压力的增大选择性急剧升高。当 $x_{\text{CO}_2} = 0.9$, CO_2 的吸附选择性最高可达到 350 以上,具有如此高的选择性,这与之前预测的分子筛效应的结果一致,而且文献报道的 bio-MOF-14 和 SIFSIX-3-Zn 也已证明存在这种分子筛效应。同时可以预测 CO_2/CH_4 和 CO_2/CO 二元混合气体 273 K 时的选择性都会随着压力的增加呈现先下降后缓慢上升的趋势,如图 3b 和 3c 所示。

采用相同的方法,计算 298 K 时 ZnBTCA 对 CO_2/N_2 吸附选择性(图 3d)。与 273K 时的情况完全不同, CO_2/N_2 吸附选择性随着总大气压的增大而降低,在低压区尤为明显。采用了 DSL 模型和 DSLF 模型进行模拟后再计算其选择性,发现虽然吸附选择性大小略有不同,但总体趋势不变(图 3e 和 3f)。这可能是由于主客体之间存在多个吸附位点,不同温度下的协同作用略有差异。在低温、高压混合气体中,当 $x_{\text{CO}_2} > 0.5$ 时,ZnBTCA 具有良好的选择性。而在室温条件下,低浓度、低压条件更有利于 CO_2 的分离。

3 结 论

ZnBTCA 是一种带有生物分子活性位点的金属有机框架,具有合适的孔径大小和较强的 CO_2 亲和力,吸附焓随着吸附量的增大而增大,273 和 298 K 条件下 CO_2 气体吸附选择性呈现相反的变化趋势。通过拟合吸附等温线,讨论 Langmuir 模型和 Freundlich 模型在方法上的相似性和差异性,推测 ZnBTCA 主体框架与四极矩较大、动力学尺寸较小的 CO_2 分子之间存在温和的化学吸附,且分子筛效应在 CO_2 吸附中起到十分重要的作用。此外,这种有趣的吸附现象还有很多问题有待解决,例如 BioMOF 的孔道形状、金属活性位点以及生物分子活性位点在吸附过程中扮演具体的角色、哪些是主要影响因素、协同效应在高温和低温下为什么会产生不同的作用等等,都需要进一步深入的探索。

参考文献:

- [1] Luo Y H, Dong L Z, Liu J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **390**:86-126
- [2] Ding M, Flaig R W, Jiang H L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, **48**:2783-2828
- [3] Lin R B, Xiang S, Xing H, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **378**:87-103
- [4] Addicoat M, Bennett T, Chapman K, et al. *Faraday Discuss.*, **2017**, **201**:175-194
- [5] Liao P Q, Zhou D D, Zhu A X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:17380-17383
- [6] Li T, Chen D L, Sullivan J E, et al. *Chem. Sci.*, **2013**, **4**:1746-1755
- [7] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd S D, et al. *Nature*, **2013**, **495**:80-84
- [8] Emerson A J, Chahine A, Batten S R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **365**:1-22
- [9] Li J R, Ma Y, McCarthy M C. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, **255**:1791-1823
- [10] Li H, Wang K, Sun Y, et al. *Mater. Today*, **2018**, **21**:108-121
- [11] Lin R B, Xiang S, Li B, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **384**:21-36
- [12] Cai H, Huang Y L, Li D. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **378**:207-221
- [13] Cai H, Lu W, Yang C, et al. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, **7**:1801149
- [14] CAI Hong(才红), XU Li-Li(许丽丽), LI Mian(李冕), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2016**, **16**:1762-1773
- [15] Cai H, Li M, Lin X R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **54**:10454-10459
- [16] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:724-781
- [17] Cessford N F, Seaton N A, Düren T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**:4911
- [18] Li R J, Li M, Zhou X P, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**:4047-4049
- [19] Li R J, Li M, Zhou X P, et al. *CrystEngComm*, **2014**, **16**:6291-6295
- [20] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1477-1504