

乙二胺改性轻金属铝-金属有机骨架材料用于 CO₂/CH₄ 分离

张飞飞 尚 华 杨江峰* 欧阳坤 李晋平

(太原理工大学化学化工学院精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 胺类分子在 CO₂ 的捕获中可以起到选择性提升的作用, 本文选择小尺寸的乙二胺分子对具有不饱和金属位点的轻金属铝基金属有机骨架(Al-MOFs)材料 MIL-100Al 进行改性, 利用 XRD、N₂ 吸附和 FT-IR 等对改性材料的结构进行表征, 测试了不同浓度的乙二胺改性的 MIL-100Al 对 CO₂ 和 CH₄ 吸附性能。结果表明, 与原始的 MIL-100Al 材料相比, 改性后的材料对 CO₂ 吸附量有明显提高, CH₄ 的吸附量却降低, 从而进一步提高了材料的 CO₂/CH₄ 吸附选择性, 提升了吸附分离的效果。

关键词: 轻金属; 改性; 吸附; CO₂; CH₄

中图分类号: O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1611-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.206

Ethylenediamine Modified Light Metal Aluminum-Metal-Organic Framework Material for CO₂/CH₄ Separation

ZHANG Fei-Fei SHANG Hua YANG Jing-Feng* OUYANG Kun LI Jin-Ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Research Institute of Special Chemicals,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Amine molecule plays a role of improving selectivity on the CO₂ capture. Small size ethylenediamine molecules were selected to modify the light metal Al-based metal-organic framework (MOFs) MIL-100Al with unsaturated metal sites in this work, the structure of the materials was characterized by XRD, N₂ adsorption and FT-IR. The adsorption properties of MIL-100Al modified with different concentrations of ethylenediamine on CO₂ and CH₄ were tested. Compared with the original MIL-100Al sample, the amount of CO₂ adsorbed by MIL-100Al modified with ethylenediamine is significantly improved, while CH₄ adsorption decreases. The CO₂/CH₄ adsorption selectivity of the material therefor is further improved, and the performance of adsorption separation is enhanced.

Keywords: light metal; modified; adsorption; CO₂; CH₄

0 引 言

清洁燃料是目前能源发展的大势所趋。以常规天然气以及非常规天然气作为清洁的低碳能源是全球能源开发的重点。沼气富含 60%~70% 的甲烷, 属于非常规天然气, 同时其原料来源于生物质, 故也可称为可再生能源^[1]。我国年产生物质沼气量可以达到 $1.5 \times 10^7 \text{ m}^3$, 若有效处理达标天然气

的管输条件, 完全可以作为常规天然气的有效补充。分离除去沼气中的含量约在 30% 的二氧化碳气体是提高沼气热值和达到管输条件的重要步骤。目前, 沼气中二氧化碳的捕获方法主要是用胺溶液通过化学吸收的方法实现的^[2], 具有高效且脱除彻底的优点, 但胺溶剂的再生不仅会消耗大量的能量, 而且因为胺的强碱性, 会对设备和管道有强烈的腐蚀作用, 这无疑加大了处理的成本。近年

收稿日期: 2017-04-18。收修改稿日期: 2017-06-19。

国家自然科学基金项目(No.21676175, 51672186)和山西省煤基重点科技攻关项目(No.MQ2014-10)资助。

*通信联系人。E-mail: yangjiangfeng@tyut.edu.cn

来,基于多孔材料的吸附法具有高效、经济、环境友好等优势,已被广泛认为是一种十分可行的方法而备受关注^[3]。

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料^[4-5]是由金属离子或金属簇和有机配体通过自组装而形成的一类新型纳微结构的多孔功能材料。MOFs 材料因为具有较大的比表面积和可调控的空间结构使得它在气体储存、分离与净化^[6-8]、液体分离^[9]、催化^[10]和药品输送^[11]等方面都得到了很大的应用。在众多的 MOFs 材料中, MIL-101 结构因为具有金属不饱和金属位点^[12-13],在 CO₂ 的吸附分离中受到广泛的关注^[14]。梁方方等^[15]通过溶剂热的方法在 MIL-101Cr 的不饱和金属位点上嫁接乙二胺(ED),使得 MIL-101Cr 在 25 °C、100 kPa 下 CO₂ 吸附量从 2.1 mmol·g⁻¹ 提高到 2.5 mmol·g⁻¹,在原来的基础上提高了 14.6%。Wang 等^[16]用同样的方法把四乙烯五胺(TEPA)嫁接到 MIL-101Cr 的不饱和金属位点上,使其在 25 °C、100 kPa 下 CO₂ 的吸附量从 2.5 mmol·g⁻¹ 提高到 3.5 mmol·g⁻¹,在原来的基础上提高了 40.0%。Lin 等^[17]把聚醚酰亚胺(PEI)嫁接到 MIL-101Cr 上,25 °C、100 kPa 下 CO₂ 的吸附量从 1.5 mmol·g⁻¹ 提高到 4.0 mmol·g⁻¹,在原来的基础上提高了 170.0%。可见,嫁接氨基后的 MIL-101Cr 材料 CO₂ 吸附性能都有一定的提升,而且随着所嫁接氨基分子尺寸的增大,改性后吸附材料吸附 CO₂ 的效果越明显。然而,尺寸大的分子功能化时一方面需要克服较大的空间阻力,另一方面功能化后造成吸附空间变小,压力提升后吸附容量可能会受限。

基于 MIL-101 结构中孔笼的开口尺寸超过 1 nm(1.2~1.6 nm)^[18],利用尺寸较小的分子(乙二胺)改性效果并不明显,说明 MIL-101 并不适合空间阻力小的小分子氨基的嫁接。与 MIL-101 结构相比, MIL-100 结构也是由 2 种大小不同的孔笼堆积而成,而且同样有不饱和金属位点^[19-20],其唯一的区别就是孔笼的开口尺寸相差较大, MIL-100 结构中孔笼的开口尺寸只有 0.52~0.88 nm^[21],这就导致了尺寸较大的氨基不能成功进入 MIL-100 孔笼,而乙二胺的分子尺寸(0.52 nm)刚好小于 MIL-100 孔笼的开口尺寸,适合对 MIL-100 进行改性。另一方面 MIL-100 较小的孔笼开口尺寸可能会使得材料在改性后具有较强的吸附势能,从而使得改性后 MIL-100 具有较好的吸附效果。基于以上的分析我们选择尺寸较小的乙二胺作为胺源,来研究氨基对 MIL-100 材

料的改性及其性能。

MIL-100 系列材料比较典型的有 MIL-100Al、V、Cr、Mn、Fe 等^[22-26],在这 5 种金属元素中心中, Al 是唯一的轻金属元素。在同构的金属有机骨架材料中,金属中心的密度决定了骨架的密度,而氨基改性本来就会增加金属骨架材料的密度,密度大的吸附剂会间接造成吸附量偏低,不适用于 PSA 的工况需求,所以选择密度较大的金属骨架进行改性并不利于提高气体的吸附性能。本文选择密度较小的轻金属铝基金属有机骨架材料 MIL-100Al 作为母体进行氨基修饰,利用溶剂热法将乙二胺嫁接到 MIL-100Al 的不饱和金属位点上(原理如图 1 所示),考察了不同量的乙二胺改性的 MIL-100Al 的 CO₂ 吸附性能,进而,研究其对 CO₂/CH₄ 混合气体的吸附选择性的影响。

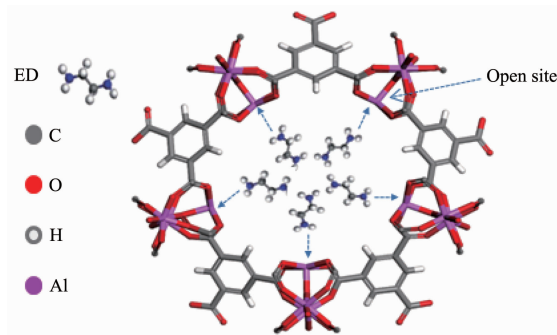


图 1 MIL-100Al 不饱和金属位点嫁接乙二胺原理图

Fig.1 Schematic of ethylenediamine grafted in unsaturated metal sites of MIL-100Al

1 实验部分

1.1 试剂

Al(NO₃)₃·9H₂O(纯度不低于 99.0%,天津市化学试剂三厂),均苯三甲酸(C₆H₆O₆,纯度不低于 98.0%, Aladdin),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,纯度不低于 99.5%,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(CH₃CH₂OH,纯度不低于 99.7%,国药集团化学试剂有限公司),乙二胺(H₂NCH₂CH₂NH₂,纯度不低于 99.0%,天津市化学试剂三厂),实验用水为蒸馏水。

1.2 样品制备

MIL-100Al 参照本研究组以前的工作合成^[27-28]。称取 0.707 g Al(NO₃)₃·9H₂O(1.88 mmol)、0.347 g 均苯三甲酸(1.67 mmol)溶解于 10 mL 蒸馏水中,在上述溶液中加入 0.15 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 0.17 mL(65%,*w/w*)浓硝酸,将混合物置于 23 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,放入 200 °C 的烘箱中反应 12

h. 待反应釜冷却至室温后过滤得到原始样品,然后将原始样品以 1 g/250 mL 的比例分别在 150 ℃ 的 DMF 和 100 ℃ 的蒸馏水中浸泡 5 h, 过滤, 自然干燥。将干燥后的样品在 250 ℃ 下真空脱水 3 h, 得到 MIL-100Al 样品备用。

乙二胺改性 MIL-100Al 的制备: 称取 0.25 g MIL-100Al 样品溶于 50 mL 的无水乙醇中, 搅拌 30 min, 然后分别加入 0.20, 0.40, 0.60 mL 的乙二胺, 持续搅拌 2 h, 将溶液转至 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 封闭后在 85 ℃ 反应 12 h, 冷却至室温, 离心分离, 用无水乙醇洗涤 3 遍, 在 100 ℃ 下真空干燥 12 h, 即得改性后的 MIL-100Al 样品, 根据加入乙二胺量的不同, 分别标记为 MIL-100-ED-0.20, MIL-100-ED-0.40, MIL-100-ED-0.60。

1.3 表征与分析方法

XRD 采用日本 Rigaku Mini Flex II 型 X 射线衍射仪测定, 测定的条件为 Cu K α 靶($\lambda=0.154$ 18 nm), 工作电压 30 kV, 工作电流 15 mA, 步长 0.02°, 扫描速度 8°·min⁻¹, 扫描范围 2°~20°; 红外光谱通过岛津 FT-IR8400s 傅里叶红外光谱仪测定, 测试前样品与 KBr 在 80 ℃ 烘箱中干燥 2 h; -196 ℃ N₂ 吸附-脱附曲线在美国麦克多通道气体吸附仪(Tristar II 3020)上测定, 测试前样品需要在 150 ℃ 下真空脱气 3 h; CO₂ 和 CH₄ 的吸附曲线使用 Quantachrome Autosorb IQ 全自动物理吸附仪测定, 样品测试前需要在 100 ℃ 下活化 2 h 脱除客体分子, 吸附材料的循环使用性能采用相同方法测定, 重复测定 5 次; TG 曲线使用德国 Netzsch STA449 F5 差热分析仪在 N₂ 气氛下测定, 温度测试范围: 25~800 ℃, 升温速率 5 ℃·min⁻¹。

CO₂ 和 CH₄ 的分离系数采用理想吸附理论 IAST 进行计算^[29-30], 计算过程中涉及到的公式如下:

用 Freundlich 等温线模型分别对 MIL-100Al 和 MIL-100-ED-0.40 的 CO₂, CH₄ 气体吸附等温线进行拟合:

$$q=Kp^{1/n} \quad (1)$$

其中: q 代表气体的吸附量, 单位是 mmol·g⁻¹, p 代表压力, 单位是 kPa, K 和 n 是 Freundlich 方程系数。

吸附平衡选择性的计算:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (2)$$

其中: q_1, q_2 代表混合物中气体的吸附分量 (mmol·g⁻¹), p_1, p_2 代表混合气体的吸附分压 (kPa)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 展示了标准图、未改性和不同量乙二胺改性 MIL-100Al 的 XRD 图。从图中可以看出, 我们得到样品的 XRD 图与标准图能够很好地契合, 说明成功地合成了 MIL-100Al。从图还可以看出, 当乙二胺加入量小于 0.60 mL 时, 随着乙二胺加入量增加, 特征峰强度略微下降, 但是当乙二胺加入量提高到 0.60 mL 时, 特征峰出现了比较明显的下降, 表明在加入量小于 0.60 mL 时, MIL-100Al 仍能良好的保持原有的孔道结构; 过多负载乙二胺分子后, 乙二胺分子占据了 MOFs 骨架中较多的孔道导致 XRD 峰强度明显下降。

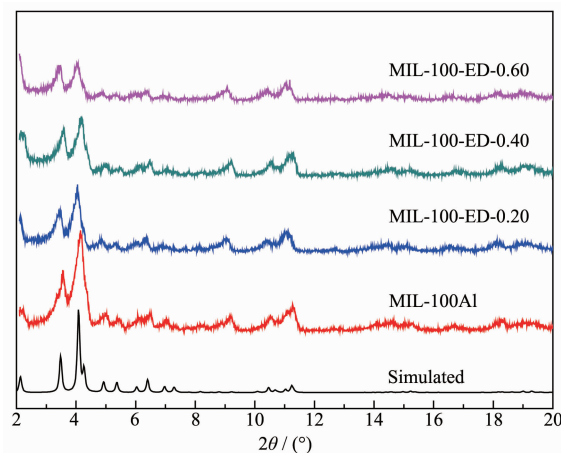


图 2 未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al

2.2 N₂ 吸附-脱附分析

测定了未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 在 -196 ℃ 下的 N₂ 吸附-脱附等温线, 如图 3 所示。样品比表面积随着乙二胺加入量增加而下降, 因为随乙二胺的加入量增多, 改性材料表面的氨基碱性位点增加, 样品内部孔道随着氨基在不饱和金属位上嫁接逐渐被占据, 最终导致样品的孔隙率降低, 比表面积下降, 这也进一步验证了 XRD 分析的结果。

2.3 红外光谱分析

为了验证乙二胺在 MIL-100Al 嫁接效果, 对样品进了红外光谱分析, 如图 4 所示。可以看出, 经乙二胺改性的 MIL-100Al 在 1 550 cm⁻¹ 出现了 N-H 的振动吸收峰, 在 1 350 cm⁻¹ 处出现了 C-N 的伸缩

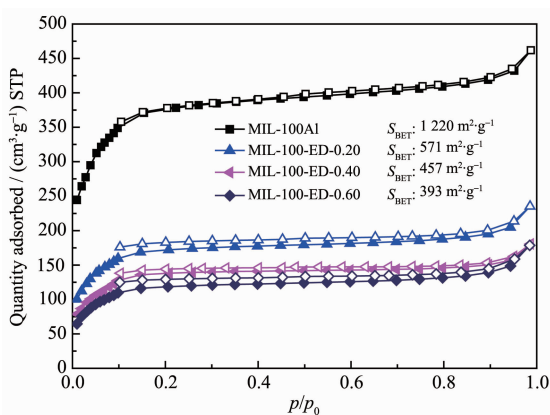


图 3 未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

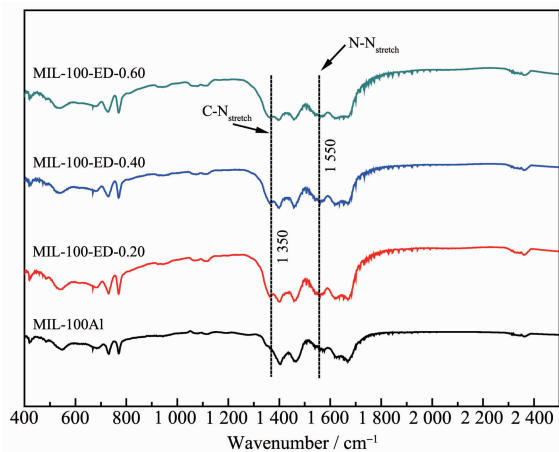


图 4 未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的红外光谱

Fig.4 IR spectra of unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al

振动吸收峰,相比于乙二胺改性的 MIL-100Al,未改性的 MIL-100Al 并未出现这 2 个伸缩振动峰,存在 N-H 和 C-N 的伸缩振动吸收峰表明乙二胺成功改性 MIL-100Al。

2.4 热重分析

图 5 中,未改性的 MIL-100Al 有 3 次主要的失重,第一次发生在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,主要是样品中水分的脱除;第二次失重发生在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后,部分不稳定的晶体开始分解;第三次失重发生在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,此时样品开始坍塌。而改性后的 MIL-100Al 主要有 4 次失重,第一次失重发生在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,与未改性的 MIL-100Al 热重曲线比较,在这个温度之前样品脱除的主要是样品中的水分和孔道中残留

的乙二胺;第二次失重发生在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,应该是不饱和金属位点上乙二胺的脱除;改性后的 MIL-100Al 同样在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后部分不稳定的晶体开始分解,在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,样品开始坍塌。另外,从改性后样品在 250 到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的失重可以看出, MIL-100-ED-0.20 (6.13%) < MIL-100-ED-0.40 (6.80%) < MIL-100-ED-0.60 (7.60%),说明样品中不饱和金属位点上乙二胺的量随着乙二胺加入量的增多而增加;另外,失重后最终量 MIL-100-ED-0.20 (47.89%) > MIL-100-ED-0.40 (42.38%) > MIL-100-ED-0.60 (39.65%) 也同样验证了上述结论。从热重分析的结果可以看出,嫁接到 MIL-100Al 上的乙二胺在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下仍然是稳定的,表明其具有良好的热稳定性。

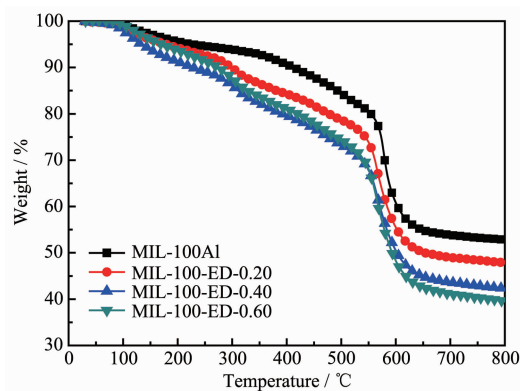


图 5 未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的热重曲线

Fig.5 TG curves of unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al

2.5 CO_2 的吸附等温线

图 6 比较了在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的 CO_2 的吸附等温线。由图可以看出在 100 kPa 条件下,未改性 MIL-100Al 的 CO_2 吸附量为 $1.39\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,而 MIL-100-ED-0.20, MIL-100-ED-0.40 分别达到了 1.56 和 $1.86\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明,随着乙二胺加入量的增多,更多的乙二胺嫁接到了金属不饱和位点上,材料的碱性位点增多,使得 CO_2 的吸附量得到提高。但是当乙二胺的加入量达到 0.60 mL 时, MIL-100-ED-0.60 的 CO_2 吸附量却降到了 $1.71\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,这可能是由于过多负载乙二胺分子后,乙二胺分子占据了 MOFs 骨架中较多的孔道,MOFs 的孔隙率降低,必然使其吸附能力降低,这也与 XRD 和 N_2 吸附-脱附测试的结果相吻合。综上所述,我们通过用乙二胺改性 MIL-

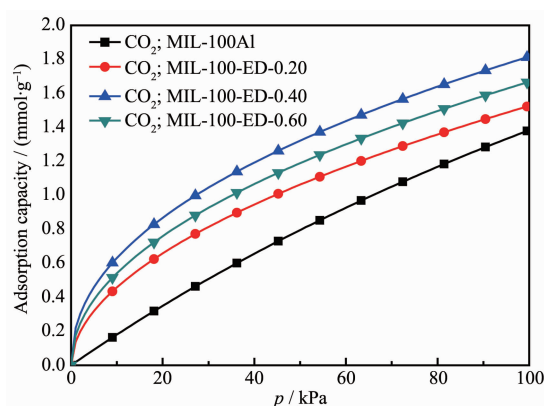


图6 在 25 °C 下 CO₂ 在未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 上的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms of CO₂ on unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al at 25 °C

100Al 的方法,使得改性后材料的 CO₂ 吸附量得到了普遍的提高,其中 MIL-100-ED-0.40 在 25 °C、100 kPa 条件下具有最大的 CO₂ 吸附量。

2.6 CH₄ 的吸附等温线

图 7 列出了未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 在 25 °C 下的 CH₄ 吸附等温线。可以看出,在 100 kPa 条件下,未改性 MIL-100Al 的 CH₄ 吸附量为 0.36 mmol·g⁻¹,而随着乙二胺加入量的增多 CH₄ 吸附量逐渐下降,MIL-100-ED-0.60 的 CH₄ 吸附量仅为 0.22 mmol·g⁻¹,在原来的基础上下降了 39%,这也与样品 BET 比表面随着乙二胺加入量的增多而下降的测试结果相吻合。

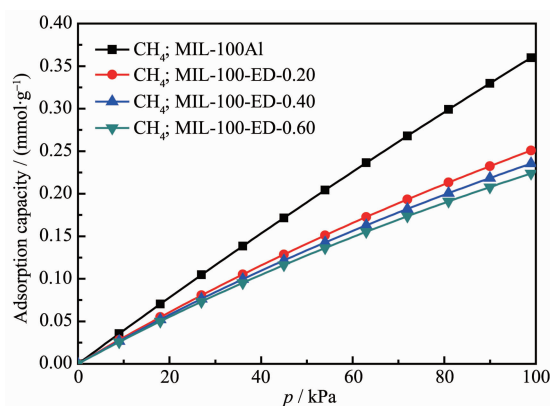


图7 在 25 °C 下 CH₄ 在未改性和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 上的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of CH₄ on unmodified and different amounts of ethylenediamine modified MIL-100Al at 25 °C

2.7 CO₂/CH₄ 的吸附选择性

用 Freundlich 模型对 CO₂ 和 CH₄ 在 25 °C 下的吸附等温线进行拟合,所得拟合参数根据理想溶液吸附理论(IAST)计算材料对二元 CO₂/CH₄ 混合气体的吸附选择性,拟合的相关参数见表 1。图 8 为 MIL-100Al 和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 在 25 °C 下的吸附选择性比较。从图 8 可以看出,随着压力的升高 MIL-100Al 的 CO₂/CH₄ 的选择性系数基本不变,而不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的 CO₂/CH₄ 的选择性系数在 50 kPa 之前随着压力的上升下降较快,在 50~100 kPa 逐渐趋于平稳。总体上,不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的 CO₂/CH₄ 的选择性系数

表 1 在 25 °C 下 CH₄ 和 CO₂ 在未改性和乙二胺改性 MIL-100Al 上的 Freundlich 吸附等温参数及对 CH₄/CO₂ 的吸附分离选择性系数

Table 1 Freundlich adsorption isotherm parameters of CH₄ and CO₂ on unmodified and ethylenediamine modified MIL-100Al and CH₄/CO₂ adsorption separation selectivity coefficient at 25 °C

Adsorbent	Gas	Model parameter		$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
		$K / [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{kPa})^{-1/n}]$	n	
MIL-100Al	CO ₂	1.40	1.19	5.00
	CH ₄	0.36	1.06	
MIL-100-ED-0.20	CO ₂	1.53	1.91	17.80
	CH ₄	0.26	1.13	
MIL-100-ED-0.40	CO ₂	1.82	2.18	30.85
	CH ₄	0.24	1.14	
MIL-100-ED-0.60	CO ₂	1.67	2.05	25.30
	CH ₄	0.23	1.15	

$$V_{\text{CO}_2}:V_{\text{CH}_4}=50:50$$

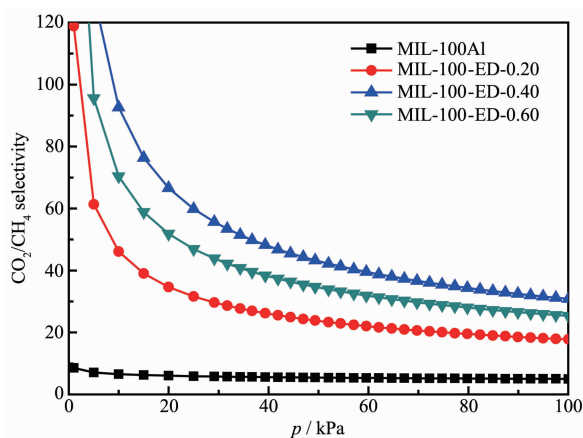


图 8 在 25 °C 下未改性和乙二胺改性 MIL-100Al 的 CO_2/CH_4 选择性系数

Fig.8 CO_2/CH_4 selectivity coefficient for unmodified and ethylenediamine modified MIL-100Al at 25 °C

在 100 kPa 之前都远大于 MIL-100Al 的, 其中 MIL-100-ED-0.40 的 CO_2/CH_4 选择性系数最大, 远大于报道过的 2 种经典的 MOFs 材料: Cu-BTC ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=6\sim 10$)^[31]和 MOF-5 ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=2\sim 3$)^[32]。

2.8 改性材料的再生

循环再生使用性能是衡量吸附剂好坏的一个重要指标, 在 25 °C 下, 我们对 MIL-100-ED-0.40 样品进行 5 次 CO_2 吸附-脱附测试 (再生的条件为在真空条件下 80 °C 脱气 2 h)。如图 9 所示, MIL-100-ED-0.40 样品循环 5 次的 CO_2 吸附量基本保持一致。说明改性后的 MIL-100-ED-0.40 具有良好的循环再生性能。

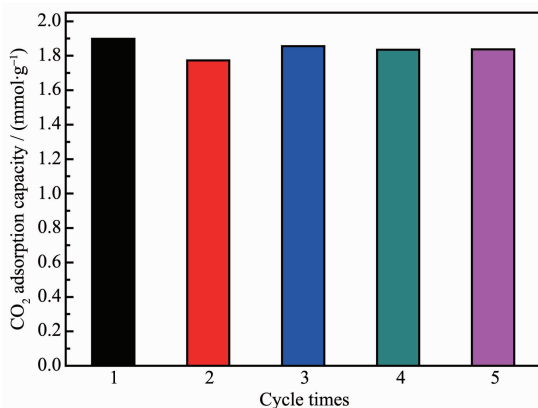


图 9 MIL-100-ED-0.40 的 CO_2 吸附-脱附循环测试

Fig.9 CO_2 adsorption-desorption cycle test of MIL-100-ED-0.40

3 结 论

用乙二胺对合成的轻金属铝-金属有机骨架

(MOFs)材料 MIL-100Al 进行改性, 通过对改性后样品的 XRD、 N_2 吸附-脱附分析表明改性后样品的结构保存完好; FT-IR 分析证明乙二胺被成功嫁接到 MIL-100Al 的不饱和金属空位上。而且 MIL-100-ED-0.40 在 25 °C、100 kPa 下具有最大的 CO_2 吸附量 $1.86 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 比改性前提高了 33.20%。

用 Freundlich 模型对 CO_2 和 CH_4 的吸附等温线进行拟合, 拟合参数根据理想溶液吸附理论 (IAST) 计算出了 MIL-100Al 和不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 在 25 °C 下从低压到常压的 CO_2/CH_4 选择性系数, 通过比较可以看出从低压到常压, 不同量乙二胺改性的 MIL-100Al 的 CO_2/CH_4 选择性系数都大于未改性样品 MIL-100Al, 乙二胺改性使得 MIL-100Al 材料的 CO_2/CH_4 选择性系数得到了普遍的提高。其中 MIL-100-ED-0.40 在 25 °C、100 kPa 时 CO_2/CH_4 的选择性系数为 30.85, 比未改性 MIL-100Al 增大了约 5 倍。对 MIL-100-ED-0.40 进行 5 次 CO_2 吸附循环测试, 其吸附量基本保持不变, 表明乙二胺改性后的 MIL-100Al 是一种稳定的可循环利用的 CO_2 吸附剂。

参考文献:

- [1] Chaemchuen S, ZHOU Kui(周奎), YAO Chen(姚宸), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(3):509-513
- [2] Chen X Y, Vinh-Thang H, Ramirez A A, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(31):24399-24448
- [3] Yang Q, Wiersum A D, Llewellyn P L, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(34):9603-9605
- [4] Férey G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, **37**(1):191-214
- [5] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**(6941):705-714
- [6] Liu Y, Eubank J F, Cairns A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(18):3278-3283
- [7] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**(14):7245-7250
- [8] Hamon L, Serre C, Devic T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(25):8775-8777
- [9] Alaerts L, Maes M, van der Veen M A, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, **11**(16):2903-2911
- [10] Mueller U, Schubert M, Teich F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**(7):626-636
- [11] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, et al. *Angew. Chem.*, **2006**, **118**(36):6120-6124
- [12] Khutia A, Janiak C. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**(3):1338-1347

- [13]Herbst A, Khutia A, Janiak C. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**(14): 7319-7333
- [14]Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**(14):7245-7250
- [15]LIANG Fang-Fang(梁方方), ZHOU Ling-Yun(周凌云), LI Xiang(李想), et al. *Chin. J. Process Eng.*(过程工程学报), **2015**,**15**(6):1069-1074
- [16]Wang X, Li H, Hou X J. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(37): 19814-19821
- [17]Lin Y, Kong C, Chen L. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(39):32598-32614
- [18]Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**(5743):2040-2042
- [19]Huo S H, Yan X P. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(15):7449-7455
- [20]Leclerc H, Vimont A, Lavalley J C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**(24):11748-11756
- [21]Volklinger C, Leclerc H, Lavalley J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(9):5710-5719
- [22]Volklinger C, Popov D, Loiseau T, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(24):5695-5697
- [23]Lieb A, Leclerc H, Devic T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**157**:18-23
- [24]Férey G, Serre C, Mellot-Draznieks C, et al. *Angewandte Chemie*, **2004**,**116**(46):6456-6461
- [25]Reinsch H, Stock N. *CrystEngComm*, **2013**,**15**(3):544-550
- [26]Horcajada P, Surblé S, Serre C, et al. *Chem. Commun.*, **2007**(27):2820-2822
- [27]Yang J, Wang J, Deng S, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52** (4):725-728
- [28]Wang J, Yang J, Krishna R, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(48):19095-19106
- [29]Yang J, Li J, Wang W, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52** (50):17856-17864
- [30]ZHANG Zhuo-Ming(张倬铭), YANG Jiang-Feng(杨江峰), CHEN Yang(陈杨), et al. *CIESC J.*(化工学报), **2015**,**66**(9): 3549-3555
- [31]Yang Q, Zhong C. *ChemPhysChem*, **2006**,**7**(7):1417-1421
- [32]Yang Q, Zhong C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(36):17776-17783