

金属有机框架@介孔分子筛复合材料的构建和性质

马苗苗 李梅 柯福生*

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 通过蒸汽诱导内部水解法(VIH)在介孔分子筛 SBA-15 孔壁上引入 Al_2O_3 , 合成得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 复合物, 随后与对二苯甲酸配体反应, 从而制备得到金属有机框架化合物(MIL-53)与介孔分子筛(SBA-15)复合材料(MIL-53@SBA-15)。采用粉末 X 射线衍射(PXRD)、 N_2 吸附-脱附测试、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等技术证明成功合成了 MIL-53@SBA-15 复合材料。染料吸附实验结果表明, MIL-53@SBA-15 复合材料相比于 SBA-15、MIL-53 及其物理混合样品, 表现出对丁基罗丹明染料更高效吸附特性。

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 复合物; MIL-53@SBA-15 复合物; 染料吸附

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)09-1663-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.176

Fabrication and Properties of Metal-Organic Framework@Mesoporous Composites

MA Miao-Miao LI Mei KE Fu-Sheng*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Metal-organic framework@mesoporous composites were obtained via introducing H_2BDC into the composite materials $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$, which was synthesized through vapor-induced internal hydrolysis (VIH) method. The structure of MIL-53@SBA-15 composites was confirmed by combination of different characterization techniques, such as powder X-ray diffraction (PXRD), N_2 adsorption-desorption isotherm test, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Through dye adsorption experiment, MIL-53@SBA-15 compound demonstrated the best adsorptivity performance of butyl rhodamine B dye compared to SBA-15, MIL-53, and physical mixed samples.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ composite; MIL-53@SBA-15 composite; dye adsorption

0 引言

金属有机框架化合物 (metal-organic framework, MOF)作为一类新型的晶态孔材料, 因其具有超高比表面积、多孔性、结构可调和易于官能化等特性, 近年来在客体分子的存储^[1]、分离^[2]、释放^[3]、催化^[4-5]及电化学储能^[6]等领域被广泛应用。然而其孔径相对较小及稳定性较差仍是制约其商品化应用的主要因素^[7]。介孔分子筛 SBA-15, 因具有高度有序的介

孔结构及良好的水、热和机械稳定性而倍受科研工作者的关注^[8-10], 但是 SBA-15 的孔道环境单一且活性位点少, 限制其进一步的应用^[11-12]。因此, 将 MOF 材料与介孔分子筛 SBA-15 相结合从而构建具有丰富化学环境和机械性能稳定的多级孔结构的复合材料, 不仅可以避开 MOF 材料的劣势(机械强度、热稳定性及化学稳定性差^[13-14]), 而且可以更好地发挥其优良的物理和化学性能^[15], 为 MOF 的应用提供更多可能。

收稿日期: 2018-04-30。收修改稿日期: 2018-05-22。

国家自然科学基金(No.21403157, 21773176)资助项目。

*通信联系人。E-mail: kefs@whu.edu.cn

溶剂热法是合成 MOF 与介孔分子筛复合物的常用方法,然而该方法存在复合不均一、结合力差和晶体生长难以调控等问题^[16-18]。此外,通过“固态”合成法也可以得到 MOF 与介孔分子筛复合材料^[19-20],然而存在不易操作、步骤繁琐和原材料昂贵等缺点。因此,针对上述问题,本文将发展一种新型的 MOF@SBA-15 复合材料制备方法,此方法操作简便且能得到复合均匀的 MOF@SBA-15 复合材料。首先通过蒸汽诱导内部水解法(VIH)^[21],即利用氨水溶液在高温条件下挥发及 SBA-15 孔道的毛细吸附作用,诱导 SBA-15 内部的金属盐水解,再经过灼烧得到 SBA-15 孔道内壁均匀分布金属氧化物的复合物,随后引入有机配体与孔壁的金属氧化物反应,从而在介孔分子筛孔壁上形成均匀的 MOF 层,即得到 MOF@SBA-15 复合材料。

本文以 MIL-53@SBA-15 复合材料为例,首先将 Al_2O_3 均匀负载到 SBA-15 的孔壁,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 复合材料,随后引入对苯二甲酸有机配体与孔壁的 Al_2O_3 反应,从而合成得到 SBA-15 孔壁均匀覆盖 MIL-53 的复合物(MIL-53@SBA-15)。研究结果表明该复合材料对丁基罗丹明染料具有优良的吸附特性,同时该合成方法可以推广到其他 MOF 与介孔分子筛的体系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

P123 (EO20PO70EO20), Sigma-Aldrich), 正硅酸四乙酯、浓盐酸(质量分数 37%)、八水合氯化铝、九水合硝酸铝、浓氨水(质量分数 25%~28%)、对苯二甲酸、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇和二氯甲烷(国药化学试剂)。

粉末 X 射线衍射(PXRD)采用日本理学 Rigaku-Smart Lab X 射线粉末仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 管电压为 45 kV, 管电流 200 mA, 扫描速率 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描步长 0.01° , 低角度扫描范围 $2\theta=0.5^\circ \sim 6^\circ$, 高角度扫描范围 $2\theta=2^\circ \sim 50^\circ$ 。 N_2 吸附-脱附测试采用美国康塔公司的 Autosorb iQ2 和 Quadrasorb evo 气体吸附仪, 孔径计算采用的是 BJH 模型, 比表面积的计算是采用多层物理吸附方法。由于 SBA-15 导电性很差,一般测试需要溅射导电层,但是该导电层的存在可能会干扰其真实的表面形貌,因此采用低电压高分辨的扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI verios 460, 工作电压为 350 V)。透射电子显微镜采用日本

电子 JEM-2100, 工作电压 200 kV。紫外-可见光谱吸收(UV-Vis)测试采用日本岛津公司 UV765 紫外可见分光光度计, 检测光谱范围是 200~800 nm。

1.2 介孔分子筛 SBA-15 的制备

由于较长的孔道不利于客体分子的传递和运输^[22], 因此本实验选择片状短孔道的 SBA-15^[23]。具体合成方法如下: 称取 3 g P123 表面活性剂于 20 mL 去离子水中搅拌至溶液澄清, 加入 90 g $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 搅拌 4 h 后加入 0.42 g 八水合氯化铝, 继续搅拌 2 h 后加入 6.2 g 正硅酸四乙酯(TEOS), 同时强力搅拌 24 h。随后将溶液转移至 50 mL 反应釜中, 120 ℃烘箱中恒温 48 h。待冷却至室温, 用去离子水和乙醇多次交替洗涤至 pH=7, 于 80 ℃烘箱中隔夜干燥后转移至 550 ℃马弗炉中焙烧 6 h, 升温速率为 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 即得到介孔分子筛 SBA-15。

1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 的制备

分别称取 0.08 g SBA-15 及一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 4 mL 无水乙醇中, 室温搅拌均匀后置于 60 ℃条件下至溶剂挥发完全, 然后将固体粉末置于 100 ℃烘箱中干燥 12 h, 冷却至室温后再转移至 10 mL 玻璃瓶中。将该玻璃瓶转移至盛有 10 mL 氨水溶液($V_{\text{NH}_3} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:1$)的 50 mL 反应釜内胆中, 随后将反应釜转移至 100 ℃烘箱中恒温 7 h, 取出自然冷却至室温, 再将样品在 100 ℃烘箱中干燥 8 h, 转移至 500 ℃马弗炉中焙烧 5 h, 升温速率为 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 。以 Al_2O_3 质量百分数对复合物样品命名, 如负载量为 40% (*w/w*) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$, 命名为 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15-40\%}$ 。

1.4 MIL-53 的制备

MIL-53 的合成步骤如下: 分别称取 1.3 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.29 g 对苯二甲酸和 15 mL 去离子水于 20 mL 玻璃瓶中, 超声 5 min, 之后将玻璃瓶中的混合分散液全部转移于 25 mL 反应釜中, 在 220 ℃烘箱中恒温 3 d。取出自然冷却至室温后, 将产物转移至离心管, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 每天交换 3 次, 连续交换 3 d, 之后再以二氯甲烷为溶剂每天交换 3 次, 连续交换 2 d, 最后用双排管去除溶剂, 即可得到 MIL-53。

1.5 MIL-53@SBA-15 的制备

称取适量干燥的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 及相应量的对苯二甲酸配体和去离子水于 50 mL 反应釜内, 100 ℃下反应 14 h, 冷却后用 *N,N*-二甲基甲酰胺和二氯甲烷多次溶剂交换, 最后用双排管去除溶剂, 即

可得到 MIL-53@SBA-15。

1.6 丁基罗丹明染料吸附实验

将 SBA-15、MIL-53、物理混合的 MIL-53 和 SBA-15(MIL53+SBA-15) 及 MIL-53@SBA-15 在 100 °C 条件下脱气 12 h。分别称取 10 mg 分散于 50 mL 丁基罗丹明的染料水溶液中($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，室温下避光搅拌。在一定的时间间隔内，取上层澄清液用于紫外可见吸收光谱仪测试。

2 结果与讨论

2.1 粉末 X 射线衍射分析

通过小角 PXRD 对不同负载量的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15$ 进行测试，考察负载后的 SBA-15 衍射峰的变化。图 1(a) 中 3 个衍射峰归属于 SBA-15，其峰位置与文献报道的二维六方介孔二氧化硅 SBA-15 一致^[7]。其中位于 $2\theta=0.8^\circ$ 的强衍射峰对应(100)晶面，位于 1° ~ 2° 之间的 2 个较弱的衍射峰，分别归属于(110)和(200)晶面，表明制备得到的 SBA-15 是有序的二维六方结构。此外，从小角 PXRD 可以得到，负载 Al_2O_3 后 SBA-15 的 3 个特征衍射峰仍然存在，表明负载金属氧化物后，SBA-15 保留了其有序的介孔结构。随着金属氧化物负载量的增加，相应的 3 个

衍射峰的强度均减弱并且向高角度方向移动，可能是由于 SBA-15 孔壁负载了 Al_2O_3 层所致而并非孔结构的坍塌^[24-26]。从图中可以得到在 Al_2O_3 载量在 40% 时(110)和(200)晶面对应的峰形保持完好，而载量为 50% 和 60% 时(200)晶面峰基本消失，因此我们选择载量相对较高，各晶面又保持完好的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15-40\%$ 做后续 MIL-53@SBA-15 复合材料的研究。

广角 PXRD 图表明 MIL-53@SBA-15 复合材料的衍射峰与模拟的 MIL-53 一致，说明采用该方法可得到 MIL-53(图 1(b))。衍射峰的强度相对较弱，可能是由于合成的 MIL-53 晶体颗粒较小或 MOF 层较薄所致。从小角 PXRD 可知， Al_2O_3 转化成 MIL-53 后，仍观察到 SBA-15 (100)晶面的强衍射峰，表明该复合材料仍保留 SBA-15 的有序介孔结构。然而，MIL-53@SBA-15 复合材料中 SBA-15 的 3 个衍射峰强度均有所减弱并且向高角度方向移动，该现象与上述的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15$ 类似，是由于 SBA-15 孔壁形成比 Al_2O_3 层更厚的 MIL-53 层。对比分析 MIL-53@SBA-15、SBA-15 和 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15-40\%$ 的 PXRD 图，可以推断成功合成 MIL-53@SBA-15 复合材料。

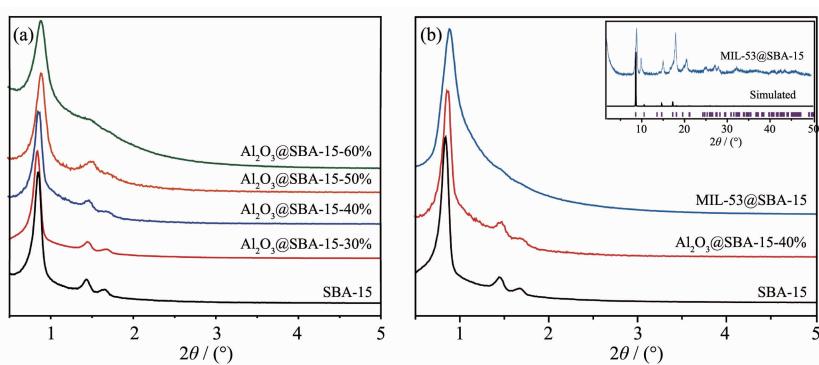


图 1 (a) SBA-15 和不同负载量 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15$ 的 PXRD 图；(b) SBA-15, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15-40\%$ 和 MIL-53@SBA-15 的 PXRD 图

Fig.1 (a) PXRD patterns of SBA-15 and SBA-15 materials with different loadings of Al_2O_3 ; (b) PXRD patterns of SBA-15, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15-40\%$ and MIL-53@SAB-15 materials

2.2 N_2 吸附-脱附测试分析

对 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15$ 复合材料在 77 K 用 N_2 进行吸附-脱附测试，并通过 BJH 模型进行孔径分布计算，观察负载 Al_2O_3 之后 SBA-15 的比表面积、孔隙率及孔径变化。图 2 为 SBA-15 和不同负载量的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA}-15$ 的 N_2 吸附-脱附曲线及相应的孔径分布图。测试结果显示，SBA-15 为典型的 Langmuir IV 类型等温线，在相对压力达到一定值(0.7~0.9)时，

出现明显的毛细凝聚现象，同时吸附量陡增，观察到 H1 滞后环，表明样品是高度有序的柱状介孔孔道^[27]。在负载不同量的 Al_2O_3 后，其吸附曲线与 SBA-15 吸附曲线类似，但是 N_2 吸附量有所降低，出现回滞环的 P/P_0 相对压力也相应减小(0.5~0.8)，仍属于 H1 滞后环，进一步说明负载不同量的 Al_2O_3 后，SBA-15 仍保持有序的介孔孔道。从 BJH 平均孔径分布图可以得到，SBA-15 的孔径约为 9 nm，并且随

着 Al_2O_3 负载量的增加, 孔径出现明显的减小, 当负载量为 40% 时孔径为 4.7 nm, 负载量进一步增加至 60% 时, 孔径为 3.3 nm, 且孔径分布较为均一。上述结果进一步证明 Al_2O_3 覆盖在 SBA-15 孔壁上。

图 3 为 SBA-15、 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40% 及将其转化为 MIL-53@SBA-15 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线和相应的孔径分布图。结果显示, 该复合材料为典型的 Langmuir IV 类型等温线且有明显的 H1 滞后环, 表明样品保持了柱状介孔结构, 同时该复合材料的吸附曲线也具有明显的微孔吸附曲线特征, 表明该复合材料中有 MOF。测得 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40%、SBA-15 和 MIL-53@SBA-15 材料的 BET 比表

面积分别为 370、480 和 $790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时 MIL-53@SBA-15 复合材料的 N_2 吸附量有所增加, 其主要原因是 SBA-15 孔壁形成了比表面积更高的 MIL-53。同时, 用 BJH 法由脱附曲线计算孔径分布, 由图 3(b) 可知, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40%、SBA-15 和 MIL-53@SBA-15 的孔径分别为 4.7、9.0 和 7.6 nm, 相比于 SBA-15, MIL-53@SBA-15 的孔径变小, 而比 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40% 的孔径稍大, 可能是由于致密的 Al_2O_3 层转化成多孔结构的 MIL-53。该结果进一步证明 MIL-53 覆盖在 SBA-15 孔壁, 从而形成 MIL-53@SBA-15 复合材料。

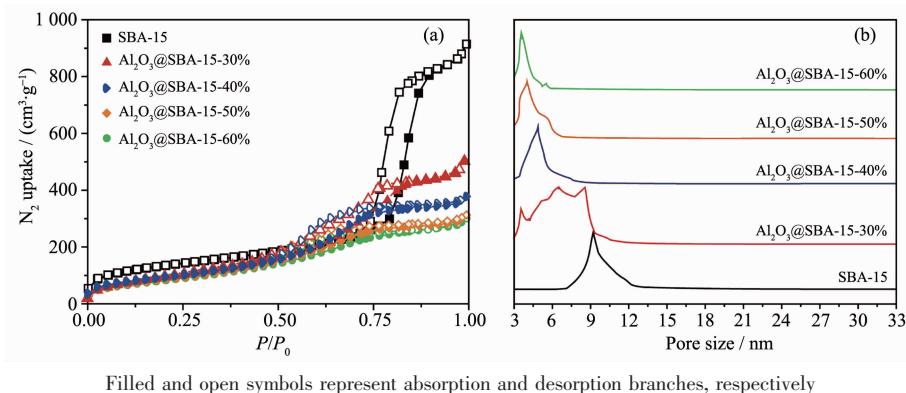


图 2 SBA-15 和不同载量 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 的(a) N_2 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布图

Fig.2 (a) N_2 absorption-desorption and (b) pore size distribution of SBA-15 and $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ with different loadings of Al_2O_3

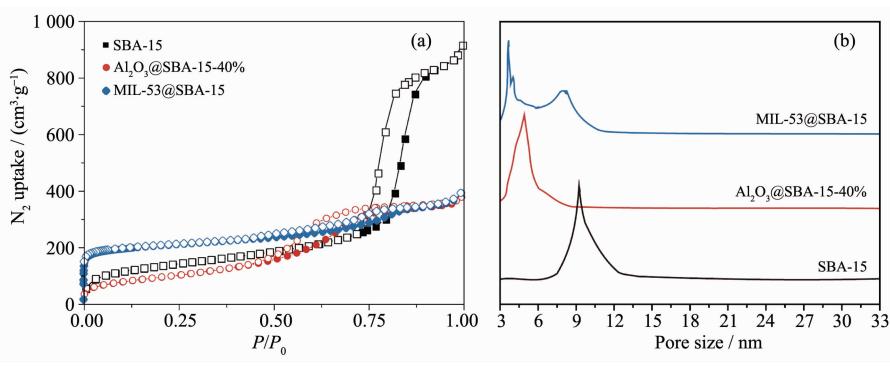


图 3 (a) SBA-15、 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40% 和 MIL-53@SBA-15 在 77 K 的 N_2 吸附-脱附等温线图; (b) 对应的孔径分布图

Fig.3 (a) N_2 absorption-desorption isotherms of SBA-15, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40% and MIL-53@SBA-15 at 77 K;
(b) Corresponding pore size distribution

2.3 形貌结构分析

采用 SEM 对 SBA-15 的形貌结构及颗粒大小进行分析。图 4 为 SBA-15 不同放大倍数的 SEM 图。低倍 SEM 图表明 SBA-15 为颗粒大小较为均匀的单分散六边形柱状结构, 其边长约为 200 nm, 厚度约为 200 nm。高倍 SEM 图结果显示颗粒表面具

有许多孔洞和一些孔道结构。

为了考察颗粒内部的孔道结构变化, 运用 TEM 分别观察 SBA-15、 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ -40% 及将其转化为 MIL-53@SBA-15 的孔道结构。图 5(a,d) 分别为介孔 SBA-15 沿着孔道方向和垂直于孔道方向的 TEM 图, 从图中可以得到, 介孔 SBA-15 是高度有序的二

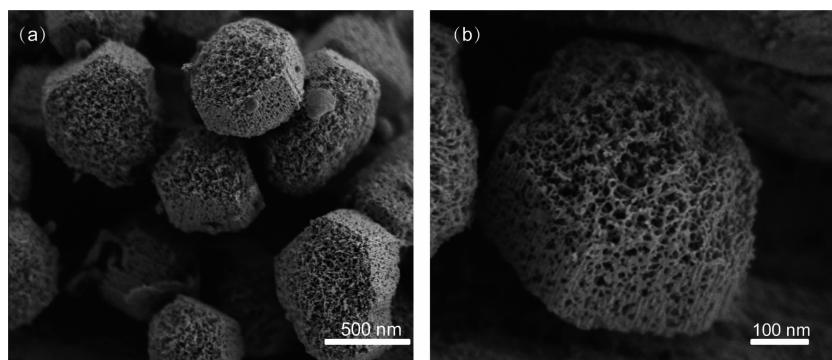
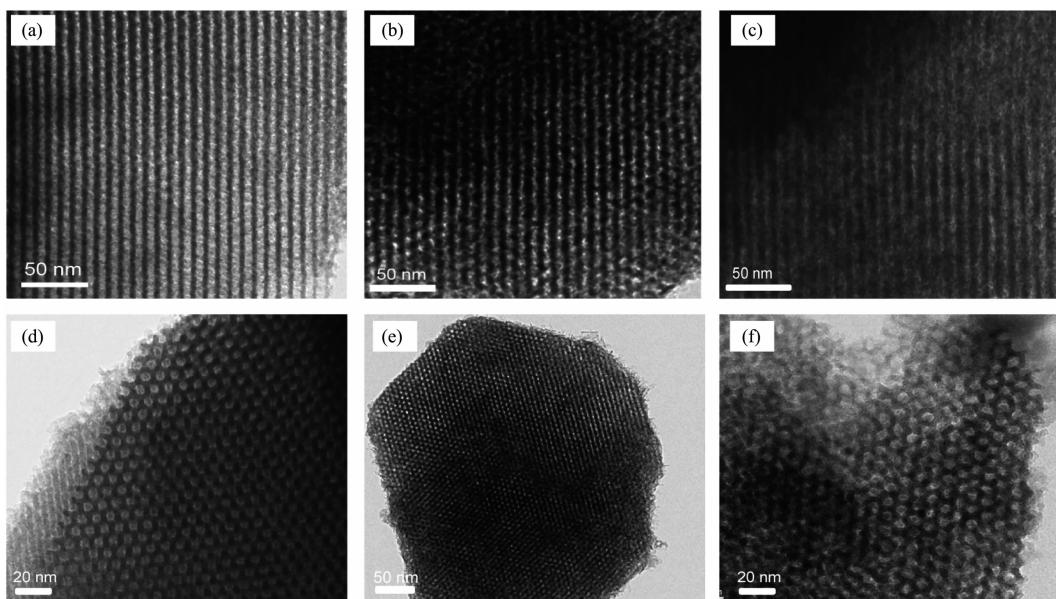


图4 SBA-15的(a)低倍和(b)高倍SEM图

Fig.4 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images of SBA-15

图5 (a, d) SBA-15, (b, e) Al_2O_3 @SBA-15-40% 和 (c, f) MIL-53@SBA-15 复合物的 TEM 图Fig.5 TEM images of (a, d) SBA-15, (b, e) Al_2O_3 @SBA-15-40% and (c, f) MIL-53@SBA-15 composites

维六方相结构。图5(b,e)为 Al_2O_3 @SBA-15-40%两个孔道方向的TEM。结果显示 Al_2O_3 均匀分布在SBA-15的孔壁内,同时负载 Al_2O_3 后的介孔SBA-15,其孔道结构仍然完整,没有出现坍塌现象,保持了原有的二维六方有序结构。由MIL-53@SBA-15的两个方向的TEM(图5(c,f)),可观察得到MIL-53均匀分布在SBA-15的孔壁内,进一步证明MOF成功引入到SBA-15的孔道内部。TEM结果也表明MIL-53@SBA-15复合物仍然保持SBA-15完整的孔道结构。

2.4 染料吸附性能研究

MIL-53@SBA-15复合材料同时具备MIL-53和SBA-15的优点,即拥有稳定的介孔结构和丰富的三维活性位点。为了体现该复合材料独特的性

能,我们研究了SBA-15、MIL-53、由 Al_2O_3 @SBA-15-40%转化的MIL-53@SBA-15复合材料及SBA-15与MIL-53物理混合(7:3,w/w)的SBA-15+MIL-53对丁基罗丹明(BRB)染料吸附性能。图6为4种材料对丁基罗丹明的染料吸附曲线,其中纵坐标物理量 C_0 为BRB的初始浓度, C 为材料加入后不同时间下BRB的浓度。从图中可以得到,相同投入量的SBA-15、MIL-53、MIL-53+SAB-15和MIL-53@SBA-15吸附3 h后,对BRB的吸附百分数分别为35%、10%、28%和87.5%,而延长到8 h后对染料的吸附百分含量分别为55%、12%、36%和95%。由此可见相比于SBA-15、MIL-53、MIL-53+SAB-15、MIL-53@SBA-15复合材料可以在较短时间内将大部分的染料分子去除,表现出优异的吸附性能。其原因在于SBA-

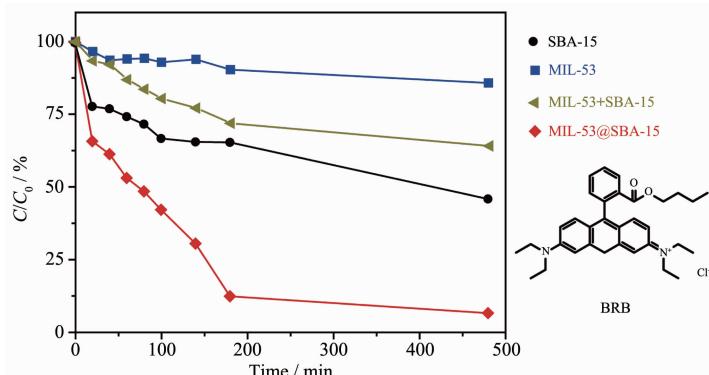


图 6 SBA-15、MIL-53、MIL-53+SBA-15 和 MIL-53@SBA-15 对丁基罗丹明的染料吸附曲线

Fig.6 Concentration changes of BRB versus time of SBA-15, MIL-53, MIL-53+SBA-15 and MIL-53@SBA-15

15 开放的介孔结构不能有效束缚染料分子, 而 MIL-53 的孔径尺寸为 0.8 nm ^[28] 左右, 小于 BRB 的分子尺寸 ($1.27\text{ nm} \times 1.64\text{ nm} \times 1.75\text{ nm}$)^[29], 因此染料分子只能吸附在 MIL-53 表面。MIL-53@SBA-15 复合材料对该染料分子的优异吸附性能在于 BRB 分子不仅可以进入复合材料孔道内部, 而且可以与孔壁上的 MIL-53 发生强相互作用, 即在介孔结构与 MOF 的协同作用下, MIL-53@SBA-15 复合材料表现出对染料分子具有高效吸附特性。同时, 该实验结果进一步证明了 MIL-53 成功与 SBA-15 孔壁复合, 形成多级孔结构, 而不是简单的物理混合。

3 结 论

首次提出了通过合成金属氧化物与介孔分子筛的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ 复合材料, 进而引入对二苯甲酸配体得到 $\text{MIL-53}@\text{SBA-15}$ 复合材料。采用粉末 X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附测试、扫描电镜和透射电镜等表征手段, 证明了该合成方法可以在保持 SBA-15 晶型的基础上构筑结构均一和负载量高的 $\text{MIL-53}@\text{SBA-15}$ 复合材料。研究表明具有多级孔结构的 $\text{MIL-53}@\text{SBA-15}$ 复合材料在对丁基罗丹明 B 染料的吸附实验中表现出了优异特性。此方法也可以推广到其他 MOF 与介孔分子筛的复合体系, 从而构建具有不同结构与功能的 MOF 与分子筛复合物。MOF@ 介孔分子筛复合材料将在吸附分离、催化、载药及能源存储领域具有较大的应用价值。

参考文献:

- Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**, *300*: 1127-1129
- Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*: 1477-1504
- Dong Z Y, Sun Y Z S, Chu J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*: 14209-14216
- Zhu Q L, Li J, Xu Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*: 10210-10213
- ZHAO Nan(赵楠), DENG Hong-Ping(邓洪平), SHU Mou-Hai(舒谋海). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2010**, *26*: 1213-1217
- Jiang H Q, Liu X C, Wu Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*: 3916-3921
- Czaja A U, Trukhan N, Müller U. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*: 1284-1293
- Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. *Science*, **1998**, *279*: 548-552
- Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*: 6024-6036
- Kruk M, Jaroniec M, Ko C H, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*: 1961-1968
- HAO Shi-You(郝仕油), XIAO Qiang(肖强), ZHU Wei-Dong(朱伟东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2010**, *26*: 982-988
- WEI Qi(韦奇), ZHONG Zhen-Xing(钟振兴), NIE Zuo-Ren(聂祚仁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2008**, *24*: 130-137
- Li Z, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*: 5631-5639
- Wu C M, Rathi M, Ahrenkiel S P, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*: 1223-1225
- Doherty C M, Buso D, Hill A J, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *47*: 396-405
- Ulker Z, Erucar I, Keskin S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, *170*: 352-358
- Zhan G W, Zeng H C. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *320*: 181-192
- Chakraborty A, Maji T K. *APL Mater.*, **2014**, *2*: 124107 (7 Pages)

- [19]Cirujano F G, Luz I, Soukri M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,*129*:13302-13306
- [20]Luz I, Soukri M, Lail M. *Chem. Mater.*, **2017**,*29*:9628-9638
- [21]Krishnan C K, Hayashi T, Ogura M. *Adv. Mater.*, **2008**,*20*:2131-2136
- [22]Han Y, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,*117*:292-296
- [23]MA Li-Qun(马立群), ZHAI Shang-Ru(翟尚儒), LIU Na(刘娜), et al. *Prog. Chem.(化学进展)*, **2012**,*24*:471-482
- [24]Landau M V, Vradman L, Wang X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,*78*:117-129
- [25]Sauer J, Marlow F, Schüth F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**,*3*:5579-5584
- [26]Sauer J, Marlow F, Spliethoff B, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,*14*:217-224
- [27]Li C G, Wang Y Q, Guo Y L, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,*19*:173-178
- [28]Loiseau T, Serre C, Huguenard C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,*10*:1373-1382
- [29]He Y C, Yang J, Kan W Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,*3*:1675-1681