



引用格式:陈迪明. 多尺度孔道型金属-有机框架材料气体储存与分离功能研究进展[J]. 轻工学报, 2017, 32(5): 32-41.

中图分类号: O658 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.005

文章编号: 2096-1553(2017)05-0032-10

多尺度孔道型金属-有机框架材料 气体储存与分离功能研究进展

Research progress of multi-scale porous metal-organic frameworks materials for
gas storage and separation

陈迪明

CHEN Di-ming

郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001

Key Laboratory of Surface & Interface Science of He'nan Province, Zhengzhou University of Light
Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

多尺度孔道型材料;
金属-有机框架; 气
体储存; 气体分离

Key words:

multi-scale porous
material; metal-organic
framework;
gas storage;
gas separation

摘要: 综述了具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型金属-有机框架(MOFs)材料的研究背景及其在 CO_2 储存、分离和 C_2H_2 气体储存方面的应用。指出, 具有不同孔道性质的 MOFs 材料对 CO_2 的储存与分离及 C_2H_2 气体储存方面的影响不同, 可以通过控制 MOFs 材料孔道的尺寸、形状、孔道内的官能团来准确地控制其性能; 同时, 借助单晶衍射技术与原位表征手段(例如原位粉末衍射及红外光谱)可以考察合成材料的构效关系, 从而指导 MOFs 材料的性能优化。然而, 部分 MOFs 材料的水稳定性较差, 如果使用含有疏水基团的有机配体及高价态的金属簇(例如 Cr^{3+} , Zr^{4+} 等)作为 MOFs 分子基构筑单元的方式, 有望增强 MOFs 材料的水稳定性; MOFs 材料对专一气体的吸附选择性还有待提升, 或可通过设计合成具有动态吸附行为的 MOFs 材料得以实现。此外, 利用分子模拟技术, 未来有望真正地将材料的结构与功能提到设计层面, 以节约研究成本。

收稿日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21601160)

作者简介: 陈迪明(1987—), 男, 山东省临沂市人, 郑州轻工业学院讲师, 博士, 主要研究方向为功能金属-有机框架材料。

Abstract: The research progress of porous metal-organic frameworks (MOFs) materials that target for the gas storage and separation was introduced, and its application in CO_2 storage/separation and C_2H_2 gas storage was summarized. It was pointed out that MOFs materials with different pore properties had different effects on CO_2 storage and separation and C_2H_2 gas storage, the performance of the composites could be controlled by controlling the size, shape and functional groups of the MOFs materials. At the same time, the structure-activity relationship of the synthesized material by means of single crystal diffraction technique and in situ characterization so as to optimize the performance of MOFs materials. However, most MOFs materials have poor water stability, which could be improved by using an organic ligand containing a hydrophobic group and a high-valent metal cluster (e. g., Cr^{3+} , Zr^{4+} , etc.) as a molecular-based building unit of MOFs materials. The adsorption selectivity of MOFs materials to specific gas had a large room for improvement, and this problem could be achieved by designing and synthesizing MOFs materials with dynamic adsorption behavior. In addition, the use of molecular simulation technology could really put the structure and function of the material to the design level in the future, thus saving experimental costs.

0 引言

多尺度孔材料在能源、化工生产与环保等众多领域均发挥着重要的作用,是化学、材料和化工及其交叉学科研究的重要领域,因此,各类不同孔径分布的多孔材料引起了研究者的广泛关注^[1]. 金属-有机框架 MOFs (metal-organic frameworks) 材料是近 20 年发展起来的一种无机-有机杂化的超分子材料,是由无机次级构筑单元 SBUs (secondary building units, 包括金属或金属簇单元) 与有机连接子通过配位自组装构建的具有长程有序结构的晶态材料^[2]. 作为一种新的晶态材料,MOFs 材料具有结构可精确确定、较大的比表面积、结构可设计性和孔结构可修饰性等特点,它涉及无机化学、配位化学、物理化学、有机化学、晶体工程学、超分子化学、材料化学、生物化学和拓扑学等多个学科,是这些学科交叉的产物^[3]. 该材料在许多领域具有潜在的应用前景,包括能源气体的存储与分离、环境相关的(光)催化和污染物的吸附,无机离子和有机小分子的识别、荧光发光材料与光电智能响应器件的制备等^[4]. 因此,设计合成具有新颖结构和功能的金属-有机框架是当前研究的热点之一. 本文拟对具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型 MOFs 材料的研究背

景和其在 CO_2 储存与分离及 C_2H_2 气体储存方面的应用进行综述,以期 MOFs 材料性能的优化及进一步拓展 MOFs 材料的功能应用提供指导方向.

1 金属-有机框架研究背景

金属离子或金属簇与有机配体自组装而形成的一类具有一维、二维或三维的高度长程有序且具有一定空洞结构的化合物被称为金属-有机框架(见图 1). 金属-有机框架在最早的时候也被称为配位聚合物,是从配位化学和沸石化学衍生而来的. 1964 年, J. C. Bailar 教授发表的一篇关于金属离子与有机配体构筑的聚合物结构的文献中最早使用了配位聚合物这一概念^[5]. 1972 年,通过 X-射线单晶衍射确定的普鲁士蓝(Prussian Blue)被认为是第一个具有三维结构的网格型配位聚合物^[6]. 1989 年, B.

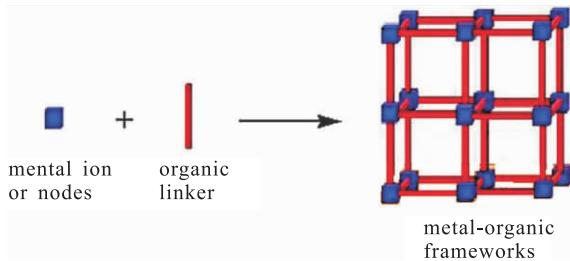


图 1 金属-有机框架的组成

Fig. 1 The composing of MOFs

F. Hoskins 等^[7]首次将“构筑模块”在无机网络结构中的理论拓展到有机、金属有机化合物和配位聚合物领域,开创了设计配位聚合物晶体工程的先河,为配位聚合物的发展奠定了基础。

1995 年, O. M. Yaghi 等^[8]首次提出了 MOFs 的概念. 1998 年, S. Kitagawa 等^[9]对配位聚合物进行了系统的综述,并提出了“三代论”的观点,将动态金属有机框架称为第三代配位聚合物,也叫做柔性配位聚合物 (soft coordination polymer)、智能型配位聚合物 (smart coordination polymer) 或者刺激响应的配位聚合物 (stimulus-response coordination polymer), 这是动态配位聚合物概念的首次亮相. 具有动态结构的金属 - 有机框架材料开始引起人们的关注. 最具有里程碑意义的工作是 1999 年关于两个配位聚合物的报道: 1) 香港大学的 S. S. Y. Chui 等^[10]在 Science 上报道了一个由均苯三酸 (tma) 和铜离子构筑的三维多孔金属 - 有机框架化合物 HKUST - I: $[\text{Cu}_3(\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, 该化合物含有孔径为 1 nm 左右的三维孔道体系; 2) O. M. Yaghi 等^[11]报道了孔径为 $12.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的金属 - 有机框架化合物 MOF - 5: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3(\text{DMF})_8]$, ($\text{BDC} = 1, 4 - \text{dicarboxybenzene}$, $\text{DMF} = \text{N, N} - \text{Dimethylformamide}$) 在空

气中加热到 300°C , 结构的高度刚性使得它在脱除客体分子后仍能保持主体框架的稳定, Langmuir 比表面积高达 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. 金属 - 有机框架化合物 HKUST - I 和 MOF - 5 凭着其坚固而较大的孔隙率、很高的比表面积引起了科学家们极大的研究兴趣. 至此, 金属 - 有机框架作为一种新材料, 引发的研究日益增多.

与其他传统的多孔材料 (如沸石、活性炭、分子筛等) 相比, 金属 - 有机框架材料具有更高的合成可设计性和性能可调节性 (见图 2)^[12-19]. 这可以归因于以下几点: 1) MOFs 材料通常是由金属节点与有机连接子构成的, 而金属节点与配体的选择是无穷的, 因此可以根据功能的需求来选择合适的构筑模块; 2) 由于金属 - 有机框架材料可以通过多种合成方法获得, 因此, 可以利用该优势来制备一系列具有不同形貌与颗粒尺寸的 MOFs 材料, 例如 MOFs 纳米材料、MOFs 膜材料, 以及制备具有核壳结构的 MOFs 材料等; 3) 可以利用拓扑导向合成法, 使用具有特定几何构型的金属簇, 通过改变有机配体的长度和所含有的功能基团来制备具有相同或相似拓扑构型的 MOFs 材料; 4) 可以通过原位金属/配体交换法、后修饰合成法和原位复合法来制备功能复合化的 MOFs 材料.

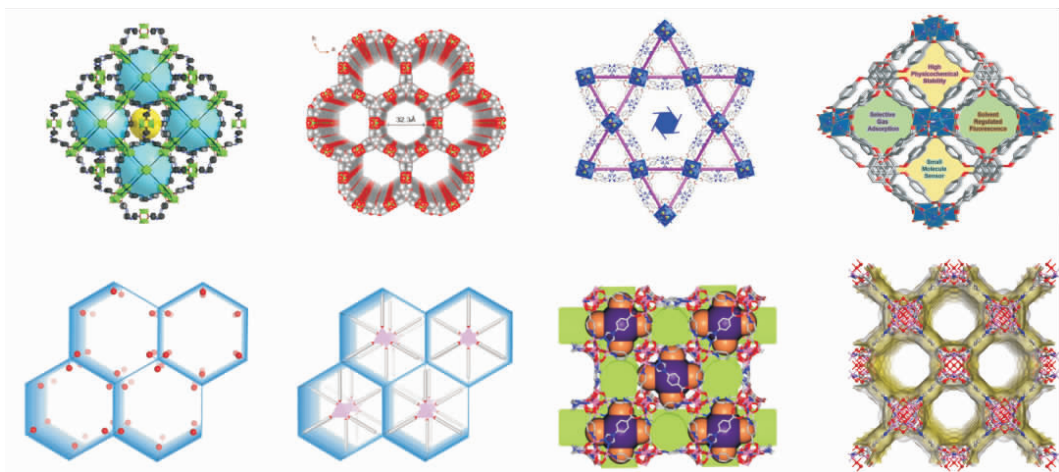


图 2 具有多尺度孔道型金属 - 有机框架材料^[12-19]

Fig. 2 The multi-scale porous MOFs^[12-19]

2 多尺度孔道型金属-有机框架在气体吸附与分离领域的应用

2.1 CO₂ 的储存与分离

近些年来,随着全球经济的快速增长和工业的迅速发展,大量的 CO₂ 被排放到大气中,导致大气中 CO₂ 浓度急剧升高. CO₂ 被称为温室气体,是全球气候变暖的罪魁祸首. 全球气候变暖将会导致海平面上升和世界范围内的气候变化,因此,怎样降低大气中 CO₂ 的浓度成为一个世界性的难题. 另外,减少天然气中 CO₂ 含量也具有十分重要的意义,因为大量 CO₂ 的存在会导致天然气不能完全燃烧. 而 CO₂ 的捕获与封装是一种减少 CO₂ 排放量的可行性策略. 基于上述考虑,有必要开发出一种新型的吸附材料,以实现 CO₂ 气体的捕获与储存^[20].

M. Du 等^[21] 采用 4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)benzoate (tba) 作为有机桥连配体,通过溶剂热法得到了一个微孔 MOF 材料 [Cu(tba)₂]_n,与以往报道的 MOFs 材料相比,此化合物吸附 CO₂ 较 CH₄/H₂/O₂/Ar/N₂ 等多种气体展现出广谱的、更高的选择性 (IAST 计算 CO₂/N₂ 分离结果: 41 ~ 68, 273 K; 33 ~ 51, 293 K). 通过超临界法,CO₂ 分子能够成功地被固定在 [Cu(tba)₂]_n 的一维孔道中,在低温条件下获得了其单晶结构,第一次从实验和理论上验证了 CO₂ 在 MOFs 材料孔道中的吸附机理 (通过 Cδ + —H···Oδ—氢键和 CO₂ 分子之间

CO₂δ—···δ + CO₂ 偶极联合相互作用,见图 3). 该研究表明,合适的孔道尺寸与孔壁环境对于 CO₂ 气体的选择性吸附分离具有至关重要的作用.

M. Chen 等^[22] 以 4,4',4''-(苯基-1,3,5-三氧代)-苯甲酸为配体,与 CoCl₂·6H₂O 反应,通过调节反应溶剂的种类得到了两个层状的互为超分子异构体的多孔配位聚合物 470-MOF 和 471-MOF (结构示意图见图 4). 它们具有相同的组分,却展现出不同的多孔结构. 吸附结果表明,470-MOF 和 471-MOF 在不同温度下表现出对 CO₂ 气体吸附的选择性差异,在 273 K 条件下,470-MOF 对 CO₂ 具有较高的选择性,而在 293 K 条件下,471-MOF 对 CO₂ 具有较高的选择性. 该研究表明,不同的孔道环境对不同温度下 CO₂ 的选择性分离有着重要的影响.

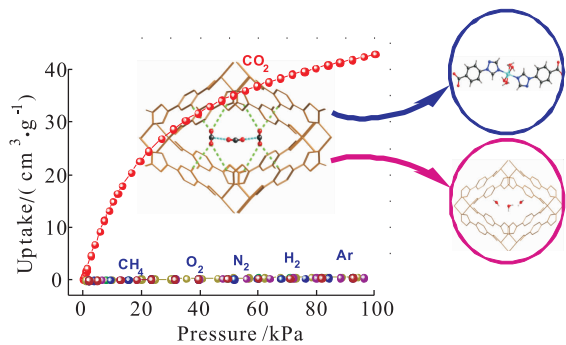


图 3 [Cu(tba)₂]_n 的结构与其吸附等温线^[21]
Fig. 3 The structure for the [Cu(tba)₂]_n and its sorption isotherms^[21]

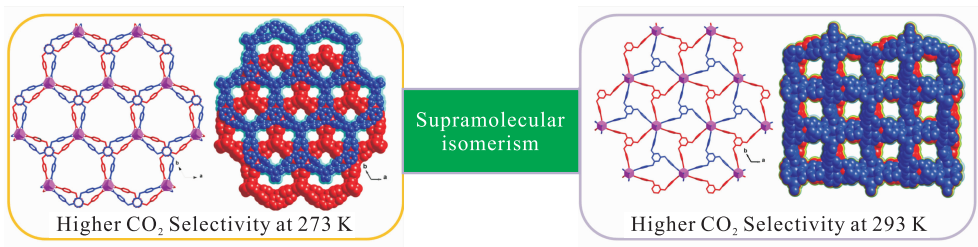


图 4 470-MOF 和 471-MOF 的结构示意图^[22]

Fig. 4 The structural representation for the 470-MOF and 471-MOF^[22]

D. M. Chen 等^[23]利用混合配体策略构筑了一例对湿气稳定的多孔荧光金属-有机框架材料. 该材料具有较好的水热稳定性和化学稳定性, 且可以在脱除客体分子之后保持永久的孔性. 由于具备独特的微孔结构, 该材料在低温条件下表现出独特的动态 CO_2 吸附行为. 利用 IAST 理论对其气体的吸附选择性进行计算, 结果显示, 该材料在室温条件下表现出极高的 CO_2/N_2 (127) 和 CO_2/CH_4 (131) 的吸附选择性 (见图 5). 空气放置实验与吸附循环实验结果表明, 该材料具有较好的水气抵御能力和循环能力. 作者通过蒙特卡罗模拟对该化合物的 CO_2 吸附机理进行了理论计算, 结果显示, 孔道中的二甲胺阳离子能够在低吸附量时对 CO_2 分子产生较强的束缚作用, 而孔道内裸露的氮原子对 CO_2 的储存容量具有较大的贡献.

X. Wang 等^[24]利用两个具有不同功能基团但结构相似的三羧酸配体构筑了两例具有相同晶体学参数的金属-有机框架材料 476-MOF 和 477-MOF (见图 6). BET 测试结果显示, 两个化合物具有相同的比表面积和孔体积, 但二者对 CO_2 的吸附能力差异显著. 三嗪环修饰的

477-MOF 在室温条件下有着更高的 CO_2 吸附量 ($43.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ vs $37.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) 和吸附焓值 (22 kJ/mol vs 20 kJ/mol), 同时也具有更高的 CO_2 选择吸附能力. 该研究表明, 金属-有机框架中裸露的氮原子可以显著地提高对 CO_2 气体的储存量和选择性吸附能力.

D. M. Chen 等^[25]设计合成了一个具有三氮唑羧酸官能团共存的有机配体 HCPT (见图 7), 通过溶剂调控的溶剂热反应构筑了两例具有新型结构的 Zn-MOFs 超分子异构体, 并对其结构及部分性质进行了研究. 他们发现, MOFs 体系的能量与其框架的柔性和动态 CO_2 吸附行为有着密切的关系. 具有较高能量的 MOFs 结构能在溶剂的诱导下向低能量的中间体发生可逆的结构转变, 并且该中间体可以发生动态的 CO_2 吸附行为; 而具有较低能量的 MOFs 异构体既不能发生溶剂诱导的结构转变, 也不能发生动态的 CO_2 吸附行为.

2.2 C_2H_2 气体的储存

C_2H_2 是一种非常重要的工业气体原料, 它在精细化学品的生产, 以及电镀行业都有着广泛的用途. 但它的高活性 (高纯 C_2H_2 的安全压

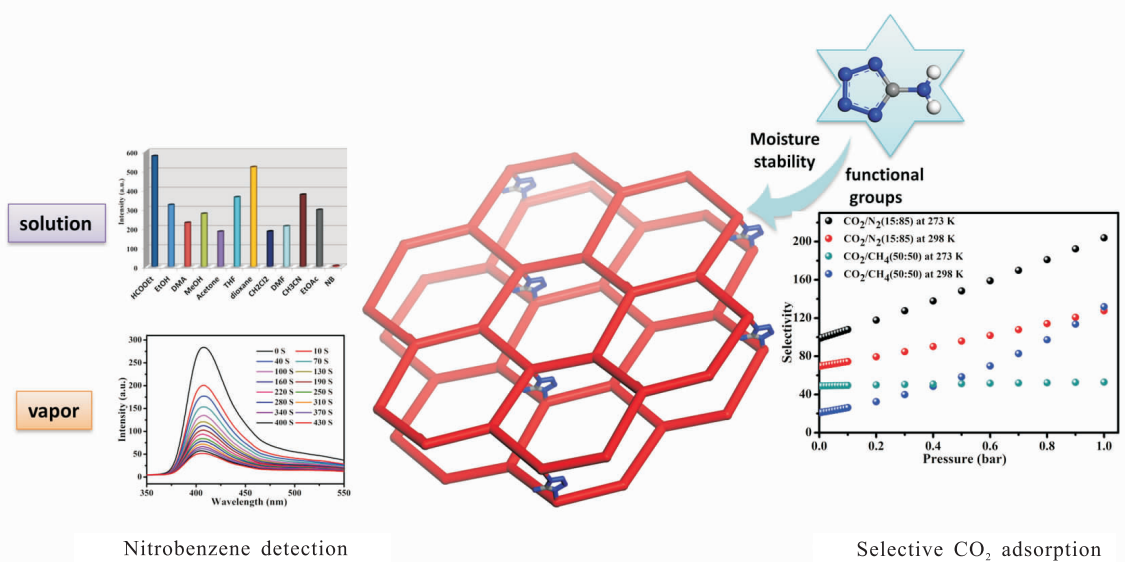


图 5 湿气稳定 MOFs 的拓扑简化图及其吸附分离比^[23]

Fig. 5 The topological simplifications for the moisture-stable MOFs and its gas adsorption separation ratio^[23]

缩压力小于 2.02×10^5 Pa) 限制了其存储与运输. 目前 C_2H_2 通常储存在含有丙酮或 DMF 的钢瓶中, 但该方法存在原料纯度低、储存容量低和储存效率低等缺点. 利用金属-有机框架材料在低压下实现 C_2H_2 的高效吸附和储存被证

实是一个可行的策略. 实验结果表明, 含有金属空位点和碱性氮原子的多孔金属-有机框架材料可以对 C_2H_2 气体产生较强的吸附作用力, 甚至在常温和低压条件下也可以达到对 C_2H_2 的饱和吸附^[26].

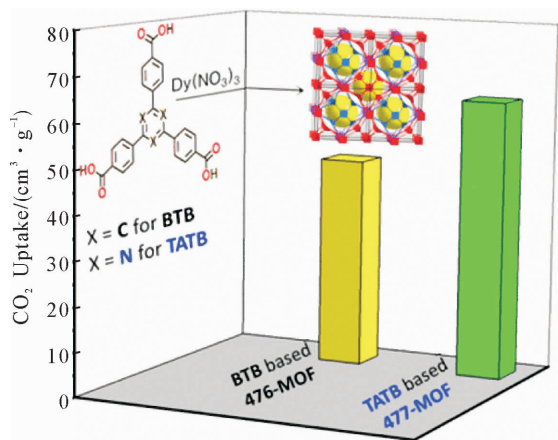


图6 476-MOF和477-MOF的拓扑简化图与 CO_2 吸附量(273 K)对比^[24]

Fig. 6 The topological simplifications for the 476-MOF and 477-MOF and their corresponding CO_2 adsorption (273 K) isotherms^[24]

J. Pan 等^[27] 设计合成了一例树枝状的四羧酸配体, 并选用双核铜作为金属单元, 得到了一例多孔的 MOFs 材料 FJI-H8 (见图8). 该多孔材料在室温常压条件下对 C_2H_2 具有极高的吸附量 ($224 \text{ cm}^3/\text{g}$, 295 K 和 1.01×10^5 Pa 条件下), 优于以往报道的所有 MOFs 材料. 蒙特卡罗计算结果显示, 开放的金属位点与合适的孔道环境的协同作用使该材料具有极高的对 C_2H_2 的储存容量和较强的与 C_2H_2 结合的能力.

D. M. Chen 等^[28] 利用两个具有不同电荷的双官能团有机配体构筑了两个具有相同晶体学参数的与拓扑学等同的金属-有机框架材料, 并系统地研究了它们对 H_2 , C_2H_2 , CO_2 等气体的吸附行为 (见图9). 结果表明, 含有硝酸根阳离子的 MOFs 材料具有更好的气体吸附能力,

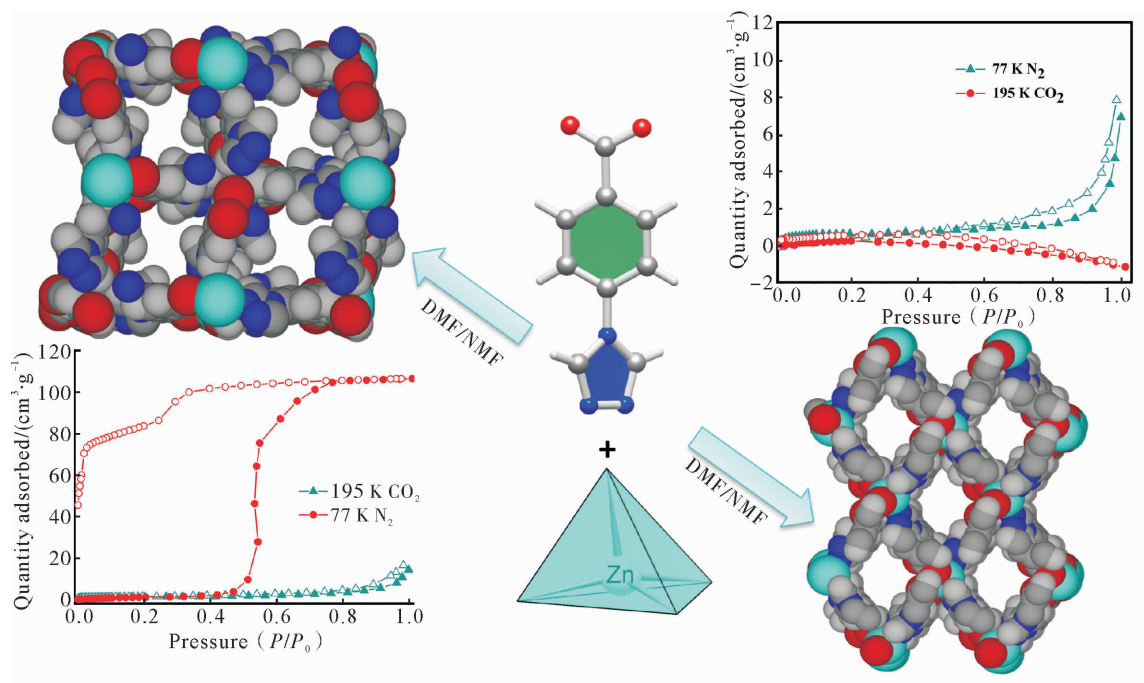


图7 由 HCPT 配体构筑的一对超分子异构体及其吸附等温线^[25]

Fig. 7 The supramolecule isomers constructed from the HCPT ligand and their corresponding adsorption isotherms^[25]

特别是对于酸性的 C_2H_2 气体分子. 值得注意的是, 虽然同构的阴离子 MOFs 材料具有更多的裸露氮原子, 但阳离子 MOFs 材料在室温条件下能够提高 88% 的 C_2H_2 吸附量. 利用 GCMC 理论模拟上述实验现象进行理论计算分析, 计算结果成功地对实验结果进行了预测和解释.

此外, D. M. Chen 等^[29-33] 选择一个具有 MIL-88 拓扑结构的化合物作为初始结构模型, 通过在其孔道内插入不同的分子基支撑模块得到两个具有不同孔道尺度和官能团的 MOFs 材料, 并实现了对其水热稳定性与吸附性能的调控(见图 10). 研究结果表明, 在孔道

内修饰不饱和金属空位点虽然能提高气体分子与框架的作用力, 但较差的水热稳定性(在水中浸泡 1 min 之内框架即可完全垮塌)限制了其进一步研究的空间. 而利用三嗪三吡啶修饰孔道的 MOFs 材料则具有较好的水热稳定性与 C_2H_2 储存能力. 同时, 该材料具有较小的 C_2H_2 吸附焓值, 这说明该材料在 C_2H_2 释放过程中所需要的能耗较低, 因此在 C_2H_2 储存方面有着潜在的应用价值.

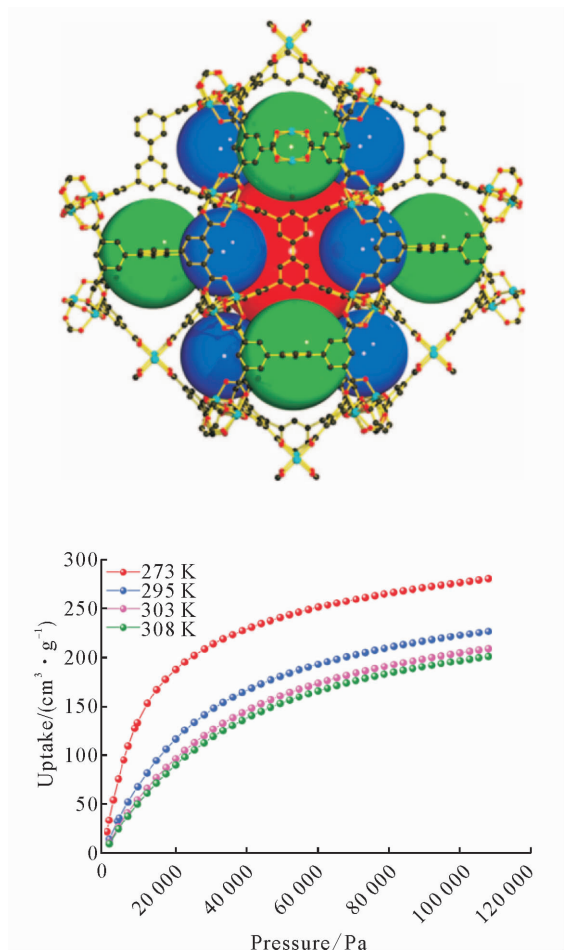


图 8 FJI-H8 的结构及其 C_2H_2 吸附等温线^[27]

Fig. 8 The crystal structure for FJI-H8 and C_2H_2 adsorption isotherms^[27]

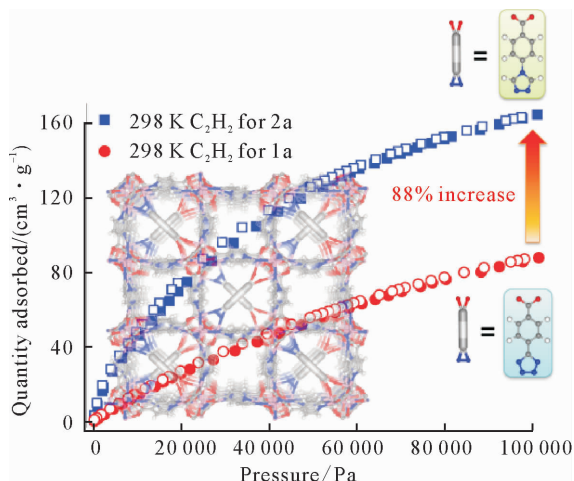


图 9 不同电荷配体构筑的具有相同结构的多孔材料及其相同条件下的吸附等温线^[28]

Fig. 9 The porous materials building from different charged ligands with similar structure and their corresponding adsorption isotherms^[28]

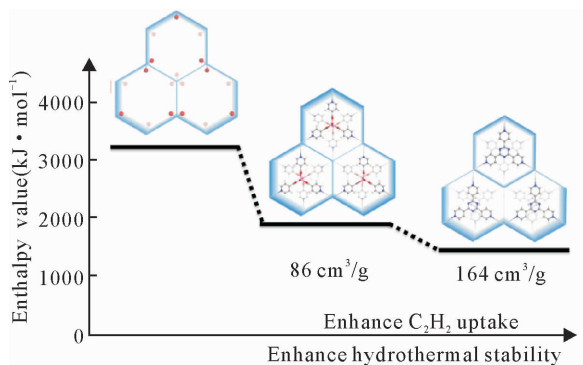


图 10 通过复合不同的支撑模块来提高 C_2H_2 的吸附量^[29-33]

Fig. 10 Enhancing the C_2H_2 uptake through incorporating different brackets^[29-33]

3 结论与展望

本文综述了具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型 MOFs 材料研究背景及其在 CO_2 的储存与分离、 C_2H_2 气体储存方面的应用. 现有研究表明, MOFs 具有结构多样性、高度可调节性和可剪裁性等特点, 可以简单地通过控制 MOFs 材料孔道的尺寸、形状与孔道内的官能团来准确地控制其性能; 基于 MOFs 的高度有序与晶态特性, 利用单晶衍射技术与原位表征手段(例如原位粉末衍射及红外光谱)可以考察合成材料的构效关系, 从而为 MOFs 材料的性能优化提供指导.

MOFs 材料在气体的储存与分离领域有着独特的优越性, 开展 MOFs 材料在能源气体的储存与分离方面的应用, 不仅有助于进一步拓展 MOFs 材料的功能应用, 对能源的合理储存与利用也具有重要意义. 基于已有研究, 笔者认为有些研究方向尚需进一步探讨: 一是目前大部分 MOFs 材料的水稳定性较差, 大大限制了其在气体储存与分离方面的应用, 如果使用含有疏水基团的有机配体及高价态的金属簇(例如 Cr^{3+} , Zr^{4+} 等)作为 MOFs 分子基构筑单元的方式, 或有望增强 MOFs 材料的水稳定性; 二是 MOFs 材料对专一气体的吸附选择性尚有较大的提升空间, 而这一问题或可通过设计合成具有动态吸附行为的 MOFs 材料得以实现; 三是随着分子模拟技术的发展, 未来可以真正地将材料的结构与功能提到设计层面, 做到模拟先于实验, 利用拓扑学原理与量化计算模拟来对设计材料的结构与性质进行预测, 从而避免繁琐的实验过程, 节省实验时间, 避免实验耗材的浪费.

参考文献:

- [1] SEO J S, WHANG D, LEE H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. *Nature*, 2000, 404(6781): 982.
- [2] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 869.
- [3] SONG L, ZHANG J, SUN L, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6): 7508.
- [4] JUAN-ALCAÑIZ J, GASCON J, KAPTEIJN F. Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(20): 10102.
- [5] SPOKOYNY A M, KIM D, SUMREIN A, et al. Infinite coordination polymer nano-and microparticle structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1218.
- [6] BUSER H J, SCHWARZENBACH D, PETTER W, et al. The crystal structure of Prussian blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16(11): 2704.
- [7] HOSKINS B F, ROBSON R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111(15): 5962.
- [8] YAGHI O M, LI H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(41): 10401.
- [9] KITAGAWA S, KONDO M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, 71(8): 1739.
- [10] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous

- material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 1999, 283(5405):1148.
- [11] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. *Nature*, 2003, 423(6941):705.
- [12] DU M, LI C P, LIU C S, et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(7):1282.
- [13] DU M, CHEN M, WANG X, et al. Versatile mesoporous DyIII coordination framework for highly efficient trapping of diverse pollutants [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(14):7074.
- [14] DU M, WANG X, CHEN M, et al. Ligand symmetry modulation for designing a mesoporous metal-organic framework; dual reactivity to transition and lanthanide metals for enhanced functionalization[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2015, 21(27):9713.
- [15] CHEN M, ZHAO H, SAÑUDO E C, et al. Two isostructural coordination polymers showing diverse magnetic behaviors: weak coupling (niii) and an ordered array of single-chain magnets (CoII) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(8):3715.
- [16] LI C P, CHEN J, LIU C S, et al. Dynamic structural transformations of coordination supramolecular systems upon exogenous stimulation [J]. *Chem Commun*, 2015, 51:2768.
- [17] DU M, CHEN M, YANG X G, et al. A channel-type mesoporous In (III)-carboxylate coordination framework with high physicochemical stability for use as an electrode material in supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25):9828.
- [18] CHEN M, SAÑUDO E C, JIMÉNEZ E, et al. Lanthanide-organic coordination frameworks showing new 5-connected network topology and 3D ordered array of single-molecular magnet behavior in the Dy case[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(13):6708.
- [19] LIU C S, CHEN M, TIAN J Y, et al. Metal-organic framework supported on processable polymer matrix by in situ copolymerization for enhanced iron (III) detection[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2017, 23(16):3885.
- [20] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):869.
- [21] DU M, LI C P, CHEN M, et al. Divergent kinetic and thermodynamic hydration of a porous Cu (II) coordination polymer with exclusive CO₂ sorption selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31):10906.
- [22] CHEN M, ZHAO H, LIU C S, et al. Template-directed construction of conformational supramolecular isomers for bilayer porous metal-organic frameworks with distinct gas sorption behaviors [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(27):6014.
- [23] CHEN D M, TIAN J Y, CHEN M, et al. Moisture-stable Zn (II) metal-organic framework as a multifunctional platform for highly efficient CO₂ capture and nitro pollutant vapor detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28):18043.
- [24] WANG X, CHEN M, DU M. A clear insight into the distinguishing CO₂ capture by two isostructural DyIII-carboxylate coordination frameworks[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(13):6352.
- [25] CHEN D M, TIAN J Y, FANG S M, et al. Two isomeric Zn-based metal-organic frameworks constructed from a bifunctional triazolate-carboxylate tecton exhibiting distinct gas sorption behaviors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18

- (14):2579.
- [26] WU H, GONG Q, OLSON D H, et al. Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2):836.
- [27] PANG J, JIANG F, WU M, et al. A porous metal-organic framework with ultrahigh acetylene uptake capacity under ambient conditions [J]. Nature Communications, 2015(6):7575.
- [28] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S, et al. Inside back cover: charge control in two isostructural anionic/cationic coordination frameworks for enhanced acetylene capture [J]. Chemistry – A European Journal, 2016, 22(42):15151.
- [29] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S, et al. A bracket approach to improve the stability and gas sorption performance of a metal-organic framework via in situ incorporating the size-matching molecular building blocks [J]. Chemical Communications, 2016, 52(54):8413.
- [30] CHEN D M, ZHANG N N, TIAN J Y, et al. Pore modulation of metal-organic frameworks towards enhanced hydrothermal stability and acetylene uptake via incorporation of different functional brackets [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(10):4861.
- [31] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S. Ligand symmetry modulation for designing mixed-ligand metal-organic frameworks: gas sorption and luminescence sensing properties [J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55(17):8892.
- [32] CHEN D M, ZHANG N N, LIU C S, et al. A mixed-cluster approach for building a highly porous cobalt (II) isonicotinic acid framework: gas sorption properties and computational analyses [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(5):2379.
- [33] CHEN D M, ZHANG N N, TIAN J Y, et al. Quest for the Ncb-type metal-organic framework platform: a bifunctional ligand approach meets net topology needs [J]. Inorg Chem, 2017, 56(13):7328.