

低成本季铵盐类多孔材料的合成及 氨气吸附性能

杨玉婷^{1,2}, 丛明晓², 景晓飞², 刘佳¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

2. 东北师范大学多酸与网格材料化学教育部重点实验室, 长春 130024)

摘要 氨气是雾霾的主要污染源之一, 开发高效的氨气吸附材料是一种有效的防治方法. 本文选用4,4'-联吡啶、 α, α' -二溴-对二甲苯和1,2,4,5-四(溴甲基)苯作为构筑单元, 利用无需催化剂且操作简便的季铵化反应, 原位合成了具有路易斯酸活性位点的多孔材料PAF-C1和PAF-C2. 得益于骨架中路易斯酸位点的存在, 这两种材料均具有良好的氨气吸附性能. 其中, PAF-C2骨架中含有更多的路易斯酸位点, 因此具备更优异的氨气吸附性能, 在298 K和 1×10^5 Pa条件下其氨气吸附量可达5.5 mmol/g. 此外, 探究了材料的合成条件(温度、溶剂和保护气体)、原料用量及合成方式的影响. 结果表明, 以上不同反应条件制备的材料均保持优良的氨气吸附性能, 从而使实现工业化合成高效氨气吸附材料成为可能.

关键词 多孔材料; 季铵化反应; 路易斯酸位点; 机械球磨法; 氨气吸附

中图分类号 O611

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230438

Synthesis of Low-cost Quaternary Ammonium Porous Materials and Their Ammonia Adsorption Performance

YANG Yuting^{1,2}, CONG Mingxiao², JING Xiaofei², LIU Jia^{1*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Key Laboratory of Polyoxometalate and Reticular Material Chemistry, Ministry of Education, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract Ammonia (NH_3) is a primary source of haze pollution, and developing NH_3 adsorbent materials with high-efficiency is an effective way to address this problem. In this work, 4,4'-dipyridyl, α, α' -dibromo-*p*-xylene and 1,2,4,5-tetrakis (bromomethyl) benzene were selected as the building units, *via* a catalyst-free and mild *in situ* quaternarization reaction, resulting in PAF-C1 and PAF-C2 with abundant Lewis acid active sites synthesized. Benefiting from the presence of Lewis acid active sites in the skeleton, both PAF-C1 and PAF-C2 exhibited excellent NH_3 adsorption performance. Compared to PAF-C1, PAF-C2 possessed more Lewis acid sites, thus exhibited superior adsorption capacity with an NH_3 adsorption capacity of 5.5 mmol/g at 298 K and 1×10^5 Pa. Additionally, the synthetic conditions (including temperature, solvent and gas atmosphere), the amounts of monomers and synthetic methods were explored, respectively. The results showed that all the materials obtained under different reaction conditions maintained good NH_3 adsorption activities, suggesting the potential for industrial-scale production of highly efficient NH_3 adsorption materials.

Keywords Porous material; Quaternarization reaction; Lewis acid site; Mechanical ball milling; Ammonia adsorption

收稿日期: 2023-10-12. 网络首发日期: 2023-11-22.

联系人简介: 刘佳, 女, 博士, 副教授, 主要从事多孔材料的合成研究. E-mail: jia@jlu.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研专项资金(批准号: 2412019FZ008)资助.

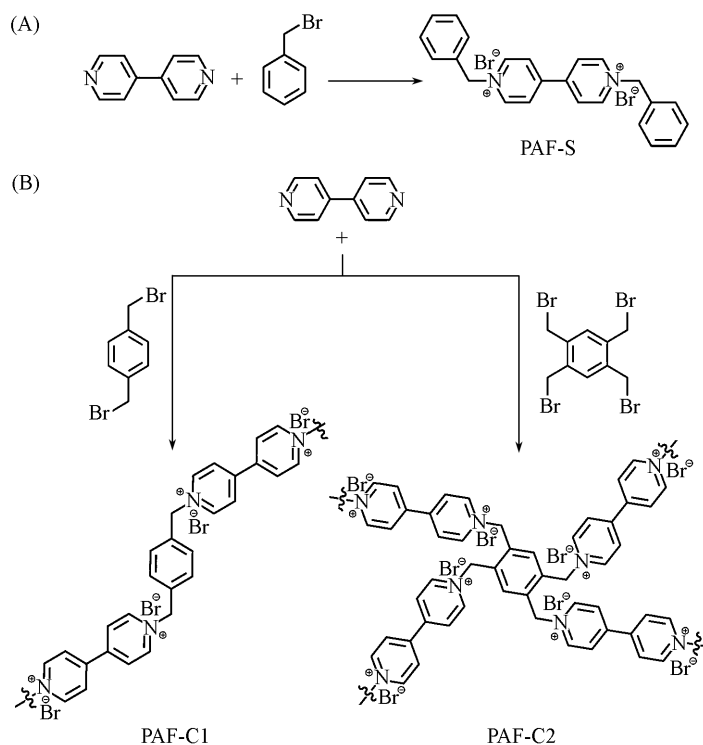
Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(No. 2412019FZ008).

自2013年以来,全国多地在入冬后频繁出现雾霾天气,影响气候、环境以及居民的生命健康.雾霾主要是由二氧化硫、氮氧化物和可吸入颗粒物组成,而其中的细颗粒物(PM_{2.5})是加重雾霾天气的主要原因.大部分PM_{2.5}是前体污染物在大气中通过化学反应从气态转变成成为固态的二次颗粒物^[1,2],其中氨气是形成PM_{2.5}的主要前体污染物.对氨气的处理方法通常是利用吸附材料对其进行吸附,随后进行转移脱附处理,再将其作为原料用于制造复合肥料、铵盐等工业产品.多孔材料开放的骨架结构及易功能化的特性使其具有高效吸附氨气的潜质,其丰富的孔道结构可提供大量的客体接触面积,从而达到吸附氨气的目的^[3-6].此外,氨气分子既属于路易斯碱也属于布朗斯特碱,向多孔材料的孔道内引入含有特定官能团的位点将使其与氨气分子形成较强的相互作用力,进而实现氨气吸附能力的提升^[7,8].

活性炭等常见的传统吸附材料对氨气的吸附能力不够理想,通常采用对其进行改性的方法来提高对氨气的吸附能力^[9].大多数氨气吸附材料是利用其自身特有的活性位点与氨气分子产生相互作用以达到吸附效果.金属有机骨架(MOFs)是可设计性较强的一类多孔材料,通过调节金属节点的种类及配位方式,选择具有特定功能性的配体分子,可以增强MOFs与氨气分子之间的相互作用^[10-14].Dincă等^[15]合成了一类氮唑基MOFs材料用于氨气吸附性能研究,其中含有Mn金属的MOF材料在298 K, 1×10⁵ Pa条件下对氨气的吸附量高达15.47 mmol/g.此外,一些多孔有机骨架(COFs)也展现出较优异的氨气吸附性能^[16-18].Yaghi等^[19]设计合成了一种含有路易斯酸位点的材料COF-10,材料骨架中的B中心与氨气分子具有较强的相互作用,其氨气吸附量可以达到15 mmol/g.虽然这些材料在氨气吸附方面具有优异的表现,但是在实际应用中仍存在一些问題,如在苛刻条件下不稳定、合成成本高等,这些都限制了材料在实际生产中的应用.

特定功能化多孔材料的合成通常有2种方式:原位合成法和后修饰法^[20,21].其中,原位合成法是通过选择含有特定活性位点的构筑单元,采用适当的合成手段获得含有特定性质的功能化材料;后修饰法是在已合成的多孔材料骨架上或孔道中引入活性位点或客体,从而使多孔材料功能化.相对于后修饰法,原位合成法具有较少的反应步骤,节省了反应过程中物质和能源的消耗,是一种更简单、经济的合成方法.季铵化反应是单体中苄基溴上的亚甲基碳原子与吡啶上的氮原子形成C—N键的一类反应.该反应无需催化剂参与^[22-24],聚合过程中形成的吡啶盐位点呈路易斯酸性,可以直接作为吸附氨气的活性位点^[25],这使得季铵化反应可应用于含路易斯酸位点多孔材料的原位合成.

本文选择 α, α' -二溴-对二甲苯、1,2,4,5-四(溴甲基)苯及4,4'-联吡啶作为构筑单元,通过季铵化反应合成了具有路易斯酸位点的多孔材料PAF-C1和PAF-C2(Scheme1).为了验证季铵化反应在该体系中可成功进行,利用季铵化反应同时合成了小分子片段PAF-S.对合成的材料进行表征,验证了多孔材料PAF-C1和PAF-C2已被合成.探究了材料的氨气吸附性能,并对比了多孔材料PAF-C1、PAF-C2和小分子片段PAF-S的氨



Scheme 1 Synthetic route of PAF-S(A) and schematic diagram for the synthesis of PAF-C1 and PAF-C2(B)

气吸附性能。其中, PAF-C2骨架中具有更多吡啶盐活性位点, 因此在相同的吸附条件下比PAF-C1和PAF-S具备更优异的氨气吸附性能。同时, 发现不同的反应条件及反应量对聚合过程未造成显著影响, 不同手段下合成的多孔材料对氨气的吸附性能差别不大。这种低成本、温和条件下的一锅法合成具有特定氨气吸附位点的季铵盐类多孔材料的设计策略, 显著降低了反应能耗, 符合绿色化学合成的理念, 为工业化合成氨气吸附材料奠定了一定的研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-联吡啶、溴化苄、 α,α' -二溴-对二甲苯和1,2,4,5-四(溴甲基)苯, 纯度均为98%, 均购于阿拉丁化学试剂有限公司; 1,4-二氧六环(纯度99.8%)购于麦克林化学试剂有限公司; 其它有机溶剂购于北京化工试剂有限公司, 所有试剂使用前未经进一步纯化。

Nicolet IS50型傅里叶变换红外光谱(FTIR, 德国Bruker公司), 溴化钾压片法测试; Bruker Avance III model 400 MHz型固体核磁共振波谱仪(^{13}C CP/MAS NMR, 德国Bruker公司), MAS速度为5 kHz; METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+型热重分析仪(TGA, 美国Mettler-Toledo公司), 空气条件, 测试温度30~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Perkin Elmer 2400 Series IICHHNS/O型元素分析仪(美国Perkin Elmer公司), 用于测试材料中C, H, N, S的元素含量; Rigaku SmartLab型X射线粉末衍射仪(PXRD, 日本Rigaku公司); JSM 670型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司); JEOL 3010型透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司); Quantachrome Autosorb-iQ2型气体吸附分析仪, 奥地利Anton Paar公司, 脱气条件: 100 $^{\circ}\text{C}$, 12 h; MocromeriticsAutoChem II2920型化学吸附仪(美国麦克公司), 用于氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)测试, 脱气条件: 120 $^{\circ}\text{C}$, 6 h。

1.2 实验过程

1.2.1 PAF-C1, PAF-C2及PAF-S的合成 以合成PAF-C1为例: 称量 α,α' -二溴-对二甲苯(1 mmol, 0.246 g)和4,4'-联吡啶(1 mmol, 0.156 g)置于100 mL两口瓶中。通过抽真空充氮气方式使反应体系处于氮气保护状态, 并向反应装置中加入20 mL 1,4-二氧六环溶剂, 在加热回流下搅拌反应48 h, 过滤得到固体产物, 用四氢呋喃(THF)及二氯甲烷(DCM)清洗后, 用THF进行索氏提取。将固体于80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12 h, 获得固体产物PAF-C1(产率94.08%)。

1.2.2 PAF-C2-RT系列材料的合成 在空气氛围下, 称量1,2,4,5-四(溴甲基)苯(0.5 mmol, 0.225 g)和4,4'-联吡啶(1 mmol, 0.156 g)加入100 mL两口瓶中。通过注射器向反应体系中加入10 mL 1,4-二氧六环。室温下反应3 d, 过滤并用THF和DCM洗涤, 经真空干燥得到黄色固体PAF-C2-RT(产率81.7%)。实验中尝试分别使用甲醇(MeOH), THF, DCM, 三氯甲烷(TCM), 乙醇(EtOH), 丙酮(DMK), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)及二氯乙烷(DCE)作为溶剂, 得到产物分别为PAF-C2-1(产率75.6%), PAF-C2-2(产率88.4%), PAF-C2-3(产率93.3%), PAF-C2-4(产率100%), PAF-C2-5(产率67.3%), PAF-C2-6(产率100%), PAF-C2-7(产率100%)和PAF-C2-8(产率91%)。

1.2.3 球磨法制备PAF-C2-ball milling材料 向球磨罐中加入1,2,4,5-四(溴甲基)苯(0.5 mmol, 0.225 g)和4,4'-联吡啶(1 mmol, 0.156 g), 将球磨罐置于球磨机中, 在435 r/min转速下球磨1 h, 用THF洗涤, 经真空干燥得到固体PAF-C2-ball milling(产率85.3%)。

1.2.4 氨蒸汽吸附测试 在玻璃干燥器的隔板下加入过量的饱和氨水, 将样品瓶置于玻璃干燥器的隔板上。称量100 mg样品倒入干燥器的样品瓶中, 盖上干燥器的盖子使其密封。每隔一段时间取出样品瓶称量, 记录称量时间及样品质量, 计算出吸附百分比。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PAF-C1, PAF-C2及PAF-S的红外光谱图(图S1, 见本文支持信息)表明, 3000 cm^{-1} 处存在可归属于

苯环的振动峰, 1600 cm^{-1} 处出现新的归属于C—N键的伸缩振动峰, 并且单体中位于约600 cm^{-1} 处归属于C—Br键的振动峰在多孔材料的谱图中消失. C—Br键的断裂及C—N键的形成表明单体间发生了季铵化反应, 从而得到目标材料PAF-C1, PAF-C2以及PAF-S. 不同合成条件下制备的PAF-C2-1~8及利用球磨法制备的PAF-C2-ball milling的红外光谱图(图S2和S3, 见本文支持信息)显示, PAF-C2-1~8和PAF-C2-ball milling的特征峰与PAF-C2一致, 初步表明不同合成条件下的PAF-C2系列材料均已合成, 也证明了这种低成本、温和条件下合成季铵盐类多孔材料设计策略的可行性.

2.2 固体碳核磁共振波谱分析

为了进一步探究材料的结构, 对合成的多孔材料进行了 ^{13}C 固体碳核磁共振波谱测试. 如图1所示, 在PAF-C1与PAF-C2的谱线上可以观察到 δ 146和120处的特征峰, 可分别归属于多孔材料骨架中芳环上取代的碳原子与非取代的碳原子. 同时, δ 62处出现的特征峰可归属于C—N键中的碳原子. 由此可以进一步证明构筑单元之间通过形成吡啶盐进而构筑得到多孔材料的骨架结构.

2.3 稳定性能分析

为了探究材料的稳定性能, 分别对其进行了热稳定性及化学稳定性测试. 首先, 从几种材料的热重分析曲线(图S4, 见本文支持信息)可以看出, 小分子片段材料PAF-S的分解温度(200 $^{\circ}\text{C}$)低于多孔材料PAF-C1和PAF-C2的分解温度(300 $^{\circ}\text{C}$), 表明多孔材料的热稳定性比小分子片段的高. 对于化学稳定性测试, 称量相同质量的PAF-C1, PAF-C2及PAF-S分别置于 H_2O , EtOH, THF, DMK, MeOH和DCM中, 经超声处理后, 可以观察到PAF-C1微溶于水但不溶于其它有机溶剂中, 而PAF-C2不溶于上述任何溶剂, 但是PAF-S可溶于 H_2O , MeOH和EtOH. 说明PAF-C1和PAF-C2在大多数有机溶剂中的稳定性高. 材料优秀的稳定性是奠定其在实际应用环境中仍保持高效吸附性能的基础.

2.4 电子显微镜与粉末X射线衍射分析

通过扫描电子显微镜以及透射电子显微镜表征, 可以得到合成的多孔材料的微观形貌特征. 从图S5(见本文支持信息)中可以看到, PAF-C1呈棒状形貌, 而PAF-C2由表现出规则球形的形貌特点, 可见这2种材料展现出无定形结构的特征.

从PAF-C1, PAF-C2和PAF-S的粉末X射线衍射谱图(图S6, 见本文支持信息)可以看出, PAF-C1和PAF-C2没有出现特征衍射峰, 说明材料骨架不具有结晶性, 为无定形材料. 而PAF-S的谱图中出现的衍射峰表明PAF-S是具有一定结晶性的小分子片段.

2.5 孔道结构分析

通过77 K条件下氮气的吸附-脱附测试, 探究了多孔材料的孔道结构. 从PAF-C1及PAF-C2的吸附等温曲线(图S7, 见本文支持信息)可以看出, 合成的吡啶盐类多孔材料对氮气的吸附量较低. 利用Brunauer-Emmett-Teller模型计算得出PAF-C1和PAF-C2的比表面积分别为16和28 m^2/g . 通常由季铵化反应聚合而成的材料骨架为阳离子骨架, 孔道中填充着平衡电荷的阴离子, 因此材料的比表面积不高, 这与文献[25~28]报道的结果一致. PAF-C1和PAF-C2的孔径分布如图S8(见本文支持信息)所示, 根据非局域密度泛函理论(NLDFT)计算得出PAF-C1和PAF-C2的孔径分布在2.18 nm左右.

2.6 氨气吸附性能

首先, 采用氨蒸汽吸附测试方法对材料的氨气吸附性能进行了探究. 选取2个传统的吸附材料活性炭和5A分子筛作为对比. 从图2所示的PAF-C1、PAF-C2、PAF-S、活性炭和5A分子筛氨蒸汽吸附量与吸附时间的曲线图中可以看出, 活性炭和5A分子筛的吸附量远低于吡啶盐类多孔材料的吸附量.

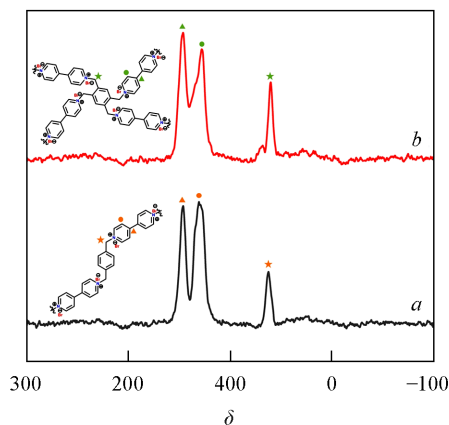


Fig. 1 ^{13}C CP/MAS NMR spectra for PAF-C1(a) and PAF-C2(b)

同时,在整个吸附过程中PAF-C1和PAF-C2的氨蒸汽吸附量都高于小分子片段PAF-S的吸附量,说明多孔材料的吸附效果优于小分子片段的吸附效果.由于PAF-C2中含N量(7.8%)高于PAF-C1中的含N量(7.0%),而骨架中N含量均来自作为氨气吸附活性位点的吡啶盐,因此PAF-C2氨蒸汽的吸附量和趋势高于PAF-C1的吸附量和趋势,在吸附时间为444 h时,PAF-C2的氨蒸汽吸附量达到287.4 g/g,此吸附量高于先前报道的磷酸钛多孔材料氨蒸汽吸附量(Ti-DTP2: 177.0 g/g)^[29].随后,又对PAF-C2的氨蒸汽循环吸附性能进行了探究.每次循环测试后,用水、THF和DCM依次对材料进行超声清洗,并在80 °C真空条件下对材料进行干燥.经过4次循环吸附测试,发现在吸附24 h时,PAF-C2每轮的氨蒸汽吸附量都在74 g/g左右(图S9,见本文支持信息).由此可以证明,具有丰富路易斯酸活性位点的PAF-C2具有良好的氨蒸汽循环吸附性能.

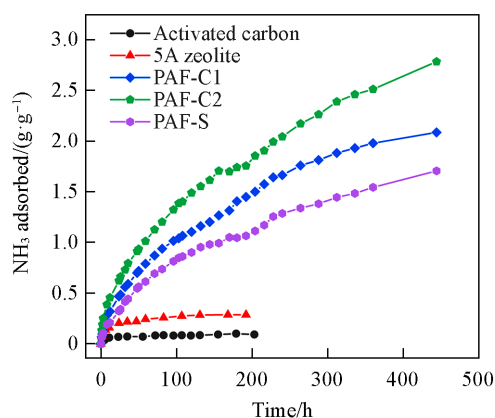


Fig. 2 Time-dependent NH_3 vapor adsorbed capacity for PAF-C1, PAF-C2, PAF-S, activated carbon and 5A zeolite

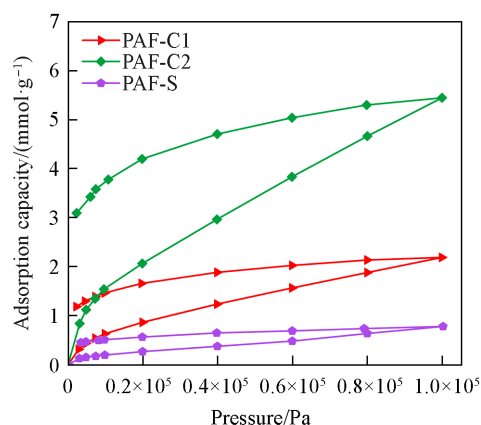


Fig. 3 NH_3 adsorption-desorption isotherms of PAF-C1, PAF-C2 and PAF-S at 298 K

在298 K下对PAF-C1, PAF-C2和PAF-S进行了氨气吸附-脱附测试(图3),其吸附趋势与氨蒸汽的吸附趋势相同,进一步证明了上述结论. PAF-C2在298 K, 1×10^5 Pa条件下的吸附量达到5.5 mmol/g,此吸附量高于与其具有相似比表面积的材料^[8],并与比表面积为1400 m^2/g 的PAF-1- NH_2 吸附效果相当^[30].为了使材料具有实际应用价值,扩大了PAF-C2的合成规模.当合成1 g(产率98.8%)和10 g(产率99.8%)的样品时,产率随着合成规模扩大而有所提高.从图S10(见本文支持信息)可以看出,扩大合成规模后并未影响材料的吸附效果,298 K, 1×10^5 Pa条件下吸附量仍保持在约5.5 mmol/g.

为了进一步探究季铵化反应合成多孔材料的条件,降低了反应的严苛程度,尝试在室温、空气条件下进行聚合反应.在室温及空气氛围下分别合成了0.3, 1和10 g的PAF-C2-RT材料,当合成10 g材料时,其产率达到92%.由此可见,温和的反应条件不会影响反应产率.将PAF-C2和室温条件下合成的PAF-C2-RT-0.3 g, PAF-C2-RT-1 g和PAF-C2-RT-10 g的氨蒸汽吸附量与吸附时间绘制吸附曲线(图S11,见本文支持信息),可见,室温条件下合成的材料比加热合成的多孔材料吸附氨蒸汽的量略有降低,表明扩大合成量没有明显影响材料的吸附性能.

此外,还探究了室温条件下更换不同反应溶剂对聚合反应及材料性能的影响,以此获得经济高效的材料合成方法(表1).合成的系列材料的产率及氨蒸汽吸附量如图4所示,除了在醇类溶剂下合成材料的产率稍有降低外,在其它溶剂下均有较高的产率.在吸附257 h时,不同溶剂室温合成的材料吸附

Table 1 Synthesis of PAF-C2 in different solvents at room temperature

Sample	Solvent	Sample	Solvent
PAF-C2-1	MeOH	PAF-C2-5	EtOH
PAF-C2-2	THF	PAF-C2-6	DMK
PAF-C2-3	DCM	PAF-C2-7	DMF
PAF-C2-4	TCM	PAF-C2-8	DCE

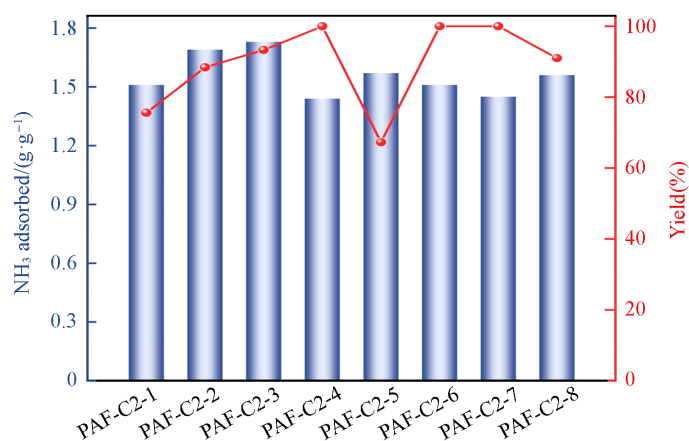


Fig. 4 NH_3 vapor adsorption(257 h) and yields for the synthetic PAF-C2-1(MeOH), PAF-C2-2(THF), PAF-C2-3(DCM), PAF-C2-4(TCM), PAF-C2-5(EtOH), PAF-C2-6(DMK), PAF-C2-7(DMF) and PAF-C2-8 (DCE) in different solvents at room temperature

氨蒸汽能力相当, 略低于加热条件下合成的 PAF-C2 的吸附能力。

以上实验结果表明, 构筑单元在室温和空气条件下, 在不同的反应溶剂中均可聚合得到材料. 基于此, 推测该反应可以通过无溶剂参与的机械球磨法制备得到多孔材料. 该方法不仅无需反应溶剂且反应时间短、操作简单, 可以提高合成的效率. 以合成 PAF-C2 为例, 将单体加入球磨机的玛瑙罐中, 以 435 r/min 转速反应 1 h, 得到多孔材料 PAF-C2-ball milling (产率 85.3%). 对该材料进行了氨蒸汽吸附测试, 发现 325 h 时吸附量 >200 g/g. 通过对比 PAF-C2, PAF-C2-RT 和 PAF-C2-ball milling 的氨蒸汽吸附量(图 S12, 见本文支持信息), 发现 PAF-C2 的吸附性能略高于 PAF-C2-ball milling. 在相同的吸附时间下, 与室温条件下使用有机溶剂合成的系列 PAF-C2-RT 材料相比, PAF-C2-ball milling 吸附氨气的性能稍高.

3 结 论

通过无催化剂参与、操作简单的季铵化反应合成了含有吡啶盐活性位点的多孔材料 PAF-C1 和 PAF-C2, 两者均表现出优异的氨气吸附性能. 其中, PAF-C2 骨架含有更丰富的作用位点, 对氨气的吸附量可达 5.5 mmol/g (298 K, 1×10^5 Pa). 降低反应条件的苛刻程度, 在室温和空气条件下仍可制备目标产物, 且扩大产量合成的材料对氨气的吸附性能保持不变. 为了减少反应能耗及成本, 同时探究了不同的反应溶剂以及无溶剂的球磨法对产物吸附性能的影响. 结果表明, 多种温和反应条件下均可合成 PAF-C2 多孔材料, 从而实现了简便、低成本及低能耗合成高氨气吸附性能材料的目标.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230438>.

参 考 文 献

- [1] Bishoi B., Prakash A., Jain V. K., *Aerosol Air Qual. Res.*, **2009**, 9(1), 1—17
- [2] Tao J., Cao J. J., Zhang R. J., Zhu L., Zhang T., Shi S., Chan C. Y., *Adv. Atmos. Sci.*, **2012**, 29, 359—368
- [3] DeCoste J. B., Peterson G. W., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(11), 5695—5727
- [4] Kang S., Chun J., Park N., Lee S. M., Kim H. J., Son S. U., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(59), 11814—11817
- [5] Sun J. S., Chen P., Jing L. P., Sun F. X., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(10), 20220171 (孙金时, 陈鹏, 景丽萍, 孙福兴, 刘佳. 高等学校化学学报, **2022**, 43(10), 20220171)
- [6] Xia L. X., Zhang H. C., Feng B., Yang D. Q., Bu N. S., Zhao Y. B., Yan Z. J., Li Z. N., Yuan Y., Zhao X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(12), 2456—2464 (夏立新, 张红翠, 冯彬, 杨东奇, 布乃顺, 赵云波, 闫卓君, 李樟楠, 元野, 赵晓君. 高等学校化学学报, **2019**, 40(12), 2456—2464)
- [7] Chen C., Cai L. X., Tan B., Zhang Y. J., Yang X. D., Zhang, J., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(38), 8189—8192
- [8] Barin G., Peterson G. W., Crocellà V., Xu J., Colwell K. A., Nandy A., Reimer J. A., Bordiga S., Long J. R., *Chem. Sci.*, **2017**,

- 8(6), 4399—4409
- [9] Huang C. C., Li H. S., Chen C. H., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 159(2/3), 523—527
- [10] Chen Y., Wang Y., Yang C., Wang S., Yang J., Li J., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(6), 5082—5089
- [11] Zhang J., Ouyang J., Ye Y., Li Z., Lin Q., Chen T., Zhang Z., Xiang S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(32), 27465—27471
- [12] McHugh L. N., Terracina A., Wheatley P. S., Buscarino G., Smith M. W., Morris R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(34), 11747—11751
- [13] Han G., Liu C., Yang Q., Liu D., Zhong C., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126106
- [14] Khanpour Matikolaie M., Binaeian E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(23), 27159—27168
- [15] Rieth A. J., Dincă M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(9), 3461—3466
- [16] Yang Y., Faheem M., Wang L., Meng Q., Sha H., Yang N., Yuan Y., Zhu G., *ACS Cent. Sci.*, **2018**, 4(6), 748—754
- [17] Han Y.-S., An S., Dai J., Hu J., Xu Q., Song F., Li M., Peng C., Liu H., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(9), 4534—4542
- [18] Jung D., Chen Z., Alayoglu S., Mian M. R., Goetjen T. A., Idrees K. B., Kirlikovali K. O., Islamoglu T., Farha O. K., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(8), 10409—10415
- [19] Doonan C. J., Tranchemontagne D. J., Glover T. G., Hunt J. R., Yaghi O. M., *Nat. Chem.*, **2010**, 2(3), 235—238
- [20] Guo Z. B., Zhang Y. Y., Feng X., *Acta Chim. Sinica*, **2020**, 78(5), 397—406(郭振彬, 张媛媛, 冯霄. 化学学报, **2020**, 78(5), 397—406)
- [21] Ren H., Zhu G. S., *Acta Chim. Sinica*, **2015**, 73(6), 587—599(任浩, 朱广山. 化学学报, **2015**, 73(6), 587—599)
- [22] Zhang P., Qiao Z. A., Jiang X., Veith G. M., Dai S., *Nano Lett.*, **2015**, 15(2), 823—828
- [23] Zhang P., Li M., Yang B., Fang Y., Jiang X., Veith G. M., Sun X. G., Dai S., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(48), 8088—8094
- [24] Raja A. A., Yavuz C. T., *RSC Adv.*, **2014**, 4(104), 59779—59784
- [25] Tan B., Chen C., Cai L. X., Zhang Y. J., Huang X. Y., Zhang J., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(7), 3456—3461
- [26] Leng Y., Lu D., Zhang C., Jiang P., Zhang W., Wang J., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(24), 8368—8375
- [27] Chen G., Zhou Y., Wang X., Li J., Xue S., Liu Y., Wang Q., Wang J., *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 11236
- [28] Shi Y. Q., Zhu J., Liu X. Q., Geng J. C., Sun L. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(22), 20340—20349
- [29] Shao G. S., Lu L. G., Zhang Y. D., *Fire Sci. Technol.*, **2014**, 33(2), 124—127(邵高聳, 卢林刚, 张义铎. 消防科学与技术, **2014**, 33(2), 124—127)
- [30] Van Humbeck J. F., McDonald T. M., Jing X., Wiers B. M., Zhu G., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(6), 2432—2440

(Ed.: X, N, K)