

海外纵横

美国沸石咪唑酯骨架结构材料的研究进展

刘漫, 鲁晓明, 冯俊鹤, 韩丽
(首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘要:介绍了美国新一代沸石咪唑酯骨架结构材料的组装和吸附二氧化碳性能方面的研究进展。新一代沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是一类具有可调整孔洞大小及化学性质的多孔材料,具有高度稳定性和结构多样性,可选择性地高效捕获和存储二氧化碳。

关键词:ZIFs;多孔;二氧化碳;吸附

中图分类号:TQ330.389

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0081-04

Research advances in zeolitic imidazolate frameworks(ZIFs) in America

LIU Man, LU Xiao-ming, FENG Jun-he, HAN Li

(Chemical Department, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: The recent progress in the assembly and carbon dioxide adsorption of a new generation zeolitic imidazolate frameworks is briefly reviewed. The new generation zeolitic imidazolate frameworks belong to a kind of microporous material with tunable apertures and chemical property. And they have extraordinary thermal and chemical stability and high porosity composition, which exhibit unusual selectivity for carbon dioxide capture from some gas mixture and extraordinary capacity for storing carbon dioxide.

Key words: zeolitic imidazolate frameworks; microporous; carbon dioxide; adsorption

大气中少量温室气体的存在和恰到好处的温室效应,对人类是有益的。近几十年来由于人口增加、工业发展、城市增多、森林砍伐等原因,大气中的二氧化碳、甲烷和氟利昂等温室气体显著增加,并因此导致包括气温升高、冰山融化、海平面上升、海岸退后、雨量改变导致林相生态变化、洪水频率增加等后果,对社会和经济发展产生严重的影响。至此,许多人开始对 CO₂ 吸收进行研究。为了找到一些有效的 CO₂ 吸收和封存方法,世界各国的学者更加致力于二氧化碳科学的开发和研究,提出了物理吸收法、化学吸收法、膜吸收法和燃烧法等方法^[1-3]。

除上述捕获吸收方法外,多孔配位聚合物作为一种很有研究潜力和发展前途的二氧化碳吸附材料正在受到全球范围的极大关注。研究不同结构和吸附性能的多孔材料一直是科学家们研究的热点^[4-10]。美国的 Yaghi 研究小组率先在这方面获得了引人注目的研究成果。近期, Yaghi 分别于《自然》和《科学》杂志上发表最新研究^[11-12],研发出一种新型的多孔晶体材料——沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs),是一种结构更为复杂的 MOFs(metal organic

frameworks)材料。这种材料可以吸收 80 倍体积的 CO₂ 量,这为通过廉价途径捕获从发电站排出的温室气体提供了很大的发展可能性。利用这种新材料吸收 CO₂ 后,可以通过改变压力释放,然后经过压缩后再长期储存到地下。本文将美国相关科研小组对该骨架结构材料的构筑及其吸附二氧化碳性能的研究进展进行报道。

1 ZIFs 的构筑

近些年来 Yashi, Chen 和 Tian 等研究组在研发具有沸石拓扑结构的 MOFs(metal organic frameworks)材料领域取得了一系列的成果和突破。Yashi 小组成功合成了一系列 ZIFs 多孔晶体材料(ZIF 1~100)。在其中,有机咪唑酯络合到金属离子上,形成一种四面体框架,其结构的规模和复杂程度都是前所未有的。很多 ZIFs 的不同结构是通过简单调整配体或配体间的相互作用就可以形成。这种材料在一定程度上克服了 MOFs 材料的热稳定性和化学稳定性差的缺点,并且与传统的分子筛沸石体系相比,它具有产率较高、微孔尺寸和形状可调、结构和功能

收稿日期:2008-05-20

作者简介:刘漫(1982-),女,硕士生,liuman.cn@hotmail.com;鲁晓明(1955-),女,博士,教授,从事钨钼氧转移酶结构活性因子钨钼配合物的仿生合成、晶体结构、谱学、抗癌抗肿瘤活性研究与药物开发与超分子器件材料的开发与研究,xiaoming-lu@126.com。

变化多样等特点。

ZIFs 在构筑模式上不同于传统的多孔材料(如沸石分子筛),传统意义上的沸石分子筛是指以硅氧四面体 SiO_4 和铝氧四面体 AlO_4 为基本结构单元,通过桥氧连接,在平面上显示为多种封闭环状结构,有四元环、五元环、六元环、八元环、十二环、十八环等;在三维空间上可形成多种形状的规则多面体,构成沸石的孔穴或笼,如立方体笼、六角柱笼、八角柱笼、a 笼、B 笼、7 笼和八面沸石笼。迄今,已发现有 170 多种不同的沸石骨架结构^[10],不同结构类型沸石分子筛的组成有一定的范围。当沸石分子筛的硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)不同时,其性质如热稳定性、催化性质等也有所改变。ZIFs 材料就是把传统的沸石中的硅元素和铝元素用锌离子和钴离子等取代,而桥氧用咪唑酯取代。这类化合物可以用这样的公式来表示: $\text{M}(\text{IM})_2$, M 表示四面体中的金属离子,IM 表示咪唑及其衍生物(见图 1)。它们与硅酸盐类沸石中 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 结构类似。尤其是 M—IM—M 键角(145°)与沸石中 Si—O—Si 键角相近(见图 2)。研究人员在研究过程中发现沸石拓扑结构类型中 RHO 和 SOD 的都是使用苯并咪唑酯作为桥联配体得到仅含有一种类型的笼状孔道的相同骨架结构^[13]。于是推断出有机配体的选择对于孔洞材料的构型起着关键性的作用,在构筑新 ZIFs 时,可以通过拓展二级结构单元(SBU)^[14]来实现。即对配体咪唑或苯并咪唑进行化学修饰,以及在关键位置用适合与金属离子配位的 N 原子取代 C 原子,得到一系列衍生物,从而构筑不同类型的笼状孔道材料。这种有效的合成途径是将特定的刚性分子构筑基块来设计固体结晶材料,这样不仅可以控制材料的结构,还可以调控材料的功能。

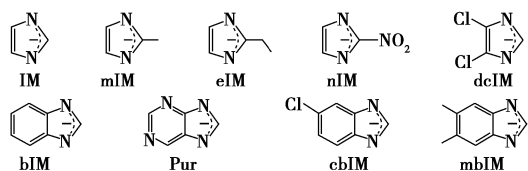


图 1 9 个不同的 IM 桥联配体^[14]

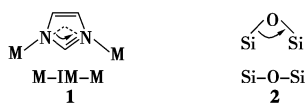


图 2 金属与配体(1)和沸石(2)的桥联角^[15]

ZIFs 材料合成的方法主要有 3 种:溶剂热法、液相扩散法和模板法。其中以溶剂热法最为强大和

有效。

(1) 溶剂热法

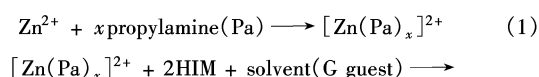
一般来说,ZIFs 材料通常是通过溶剂热法^[13]制得高质量的结晶态固体配合物。把锌或者钴的硝酸盐与上述 9 个配体(IM)中 1 或 2 个放到含有机溶剂如 DMF(*N,N*-dimethylformamide)、DEF(*N,N*-diethylformamide)的反应体系中,将溶液加热到 $85 \sim 150^\circ\text{C}$,反应 $48 \sim 96$ h 后得到 ZIFs 沉淀,然后从 ZIFs 沉淀中挑选出适合于单晶体衍射的晶体。

最近报道的一种改进后的高通量的溶剂热合成方法^[11]是按照 1:(1~12)的金属与配体的比例,将浓度为 $0.075 \sim 0.200$ mol/L 的系列储液分别按浓度梯度依次加入 100 块 96 孔板中,每孔 $0.3 \mu\text{L}$ 反应体系,混合后用聚四氟乙烯的薄片密封,加热到 $65 \sim 150^\circ\text{C}$,反应 $48 \sim 100$ h 就可以得到 ZIFs 晶体。实验结果表明反应物浓度在 0.2 mol/L,反应时间为 72 h,恒温条件为 85°C 或者 100°C 的反应条件最适合于 ZIFs 的合成与结晶^[11]。

此法具有高效性和快速筛选性。Yaghi 等人较短时间内就完成了 9 600 个微化学反应。最初他们每天只能进行几个反应,现在能 1h 内能实现 200 多个化学反应。而且此次合成得到了 25 种新 ZIF 结构,所有结构均为开放型的四面体。其中 9 种 Zn(ZIF 1~4, 6~8, 10~11), Co(ZIF-9, 12) 在 2007 年就用溶剂热法合成过^[7]。而另外 16 种结构 ZIF 60~77 是新结构,ZIF 68~70 是金属有机配合物中没有合成过的 gme 沸石结构,另外还有 5 种四面体的结构(dia, cag, frl, lcs, zni)在沸石结构里都没有出现过。这些 ZIFs 拥有大于 10\AA ($1\text{\AA} = 0.1$ nm) 的孔径,这也为他的应用提供了可行性。高通量的制备方法都是克级以上的,所制得的 ZIFs 均具有多孔性、热稳定、化学稳定性和良好的气体吸附-脱附功能,并且通过实验证实了其中的 ZIF-68、ZIF-69 和 ZIF-70 这 3 种结构的材料能够高选择性地分离和捕获二氧化碳。

(2) 液相扩散法

Tian 等人为了得到低密度的 ZIFs 材料提出了这种方法^[5]。此方法最主要的特点是在常温或低温下进行,使用有机胺或铵的水溶液作为缓冲体系(正丙胺最佳)。有机胺在这里提供咪唑去质子化的基础,是迅速释放的金属离子的缓冲配体,该法合成的机理为:





这种方法最大的缺陷就是很难得到单晶,经常得到的是一些无定型沉淀。

(3) 模板法

Tian 和 Chen 研究小组^[16-17]在制备的 Co 与 IM 配合物系列时,把合适的金属盐与配体按 1:1 的比例放入含模板剂的胺溶液中,搅拌后放入聚四氟乙烯的反应釜,温度控制为 130 ~ 160℃,反应 80 h 即可获得单晶或固体沉淀。此法主要特点是使用不同尺寸大小的模板剂分子如甲醇、甲苯、二甲苯、3-甲基-1-丁醇、环己烷、3-甲基-1-己醇、嘧啶、哌嗪、三乙醇胺等相应的获得不同大小尺寸的聚合物。模板剂的大小、结构形状及性质(如疏水性)等直接影响合成多孔材料的结构和孔性能。模板剂分子越大,可能得到的晶化产物种类就越少,然而这些很少的产物一旦完全成核晶化,往往产物具有新结构。模板剂主要起:①空间填充作用;②结构导向作用;③模板作用。因此,模板剂通常又被称为结构导向剂(SDA)。

在所有这些 ZIFs 中,金属离子 Zn 和 Co 与周围 4 个 IM 配体构成四面体。在三维沸石结构中,这些四面体共角相连。Zn 与 N 桥联构成 Zn_xN_y 簇,然后再与有机配体形成配位聚合物,在 Zn_4N 结构单元中,Zn 处于四面体顶角位置,而四面体的中心由 N 原子占据。在形成配合物之后,四面体顶角位置的 Zn 则通过 IM 配体的配位与相邻的 Zn_4N 簇纵横交错连接形成三维骨架结构。在这些系列中,孔洞大小的变化增量小于 1Å。如此特别的可调性孔洞结构对气体的吸收和分离十分有效。它就类似于旋转门的薄盖,能够让大小合适的分子进入并将其存储,并且阻碍较大或形状不同的分子,控制能够进入的物质。

2 ZIFs 的吸附二氧化碳性能研究

多孔材料最重要的性质是对气体的吸附。吸附等温线是用来测定化合物对不同气体的吸附程度的。一般来说,多孔配位聚合物显示为第 1 类型(即 Langmuir 型)吸附。多孔材料对不同气体(CH_4 , N_2 , CO_2 , Ar, Kr 和 Xe)的吸附性能的研究表明,气体的亲合力首先与孔洞大小有关^[17],此外,还受其他如亲合力、空间位阻等因素的影响。多孔 ZIFs 材料具有非常大的比表面积,结构和性能非常特殊,能够选择性的吸收氢气、甲烷、二氧化碳等气体,这使得这种材料在其他存储方面有广泛的应用前途^[18]。

2.1 ZIFs 材料的吸附性能测定

微孔配位聚合物的吸附实验通常要测定氮气和氢气的吸附。测得的吸附数据可用于理论计算聚合物的孔径大小和比表面积。常见的测量配合物吸附量的方法主要有体积法和重量法。体积法需要的样品量大,而且体系的气密性和温度对测量结果有很大的影响。Kiyobayashi^[19]对体积法进行了改进,提高了该方法的测量精度。重量法是通过测量吸脱附过程中的重量变化来实现的,该方法需要的样品量少、灵敏度高^[20]。测量气体吸附量通常在液氮温度 77K 和室温 2 个温度不同压力条件下测量。为了使实验制得的样品结构与考察吸附气体后样品结构一致,研究人员首先进行热重分析(thermal gravimetric analysis, TGA),用于样品热稳定性分析和程序升温脱附分析。

从 ZIFs 材料热重分析 TGA 结果来看,ZIFs 材料具有高度的热稳定性。它们第 1 次失重是在 25 ~ 168℃,第 1 个峰是脱水,脱有机模板剂,有机模板剂分解氧化,对应于骨架塌陷,150 ~ 550℃ 进入平台期,第 2 个峰对应于重结晶生成的致密相。它们的热稳定性能达到 390 ~ 550℃。其化学稳定性的测定,是把样品放入苯、甲醇和水中煮沸 7 天,仍然能保持相对稳定的结构,粉末衍射观察的结果也证实了这一点。因此,正是这样特殊的稳定性使得二氧化碳能从混合气体中分离出来成为可能。

2.2 ZIFs 的吸附二氧化碳的结果和机理研究

Yaghi 等人^[7]在 2007 年报道了 ZIF-8、ZIF11、ZIF20 具有很好的气体吸附功能,它们的比表面积分别为 1 810(Langmuir 型)、1 630 m^2/g (Brunauer-Emmett-Tell, BET 型)和 800 m^2/g (Langmuir 型),有良好的储氮储氢功能。其中 ZIF-20 还能有效地把 CO_2 从 CH_4 中分离出来。

高通量方法合成的 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-70 这 3 种开放式结构以及近期合成的巨型笼状结构^[12] ZIF-95、ZIF-100 都能够更高选择性地捕获二氧化碳,这是因为 ZIF-68、ZIF-69、ZIF-70 具有相同的拓扑结构,却有更大的孔径,它们的孔径为 7.2、10.2、15.9Å,可调孔洞直径为 4.4、7.5、13.1Å,比表面积为 1 220、1 070、1 970 m^2/g 。ZIF-95、ZIF-100 比表面积 1 240、780 m^2/g ,其中的大孔孔径分别为 24、35.6Å,小孔的孔径为 3.65、3.35Å。这些 ZIFs 材料的表面积是大部分多孔沸石的表面积 2 倍多。当通入体积比为 1:1 的二氧化碳与其他气体的混合气体时,二氧化碳能够完全被捕获。每升的 ZIF-100 在 0℃ 和

常压下,能储存 28 L 二氧化碳,ZIF-68 的吸附能力更是惊人,每升的 ZIF-68 能够捕获和存储 82.6 L 的二氧化碳。其存储能力超出当前广泛应用于工业上的具有解吸附和再生功能的多孔碳材料 BPL 的 2~5 倍。这为天然气的纯化、燃烧和垃圾掩埋提供了可行的途径。

这些气体分离的原理可能是 ZIFs 材料与二氧化碳分子之间存在强烈的相互作用。ZIFs 材料中的未配位的 N 原子促使极性的孔洞表面提供与二氧化碳的结合位点。因此,当混合气体通过孔洞时,二氧化碳分子能被牢牢的捕获。而选择性吸附的原理可以通过比较微孔尺寸和吸附质分子动力学半径解释, H_2 分子动力学半径 2.89\AA , N_2 分子动力学半径 3.64\AA , CO_2 分子动力学半径 3.30\AA 。当配合物的微孔孔径小于分子大小时,就不能发生吸附。这种选择性吸附性质,加上配位聚合物孔径大小可调节的性质,使得该类物质在筛分分子上有十分重要的使用价值。

然而如何使 ZIFs 具有更大、更开放的空间结构,其孔径尺寸及形状与气体存储能力的关系如何,其化学成分如何影响分子的扩散,以及其可能的气体存储与分离能力怎样应用到实际中去等问题都有待解决。

3 总结与展望

ZIFs 是一种极具发展前途的新型的多孔材料,正逐渐成为引人注目的研究热点。它具有无机沸石的高稳定性和金属有机配合物的多孔性和有机功能,其大的比表面积和高的热稳定性是其他 MOFs 材料所不能匹及的^[21],能广泛地应用于催化和气体分离。

笼状结构的多孔 ZIFs 材料能选择性地高效捕获和存储二氧化碳,再加上其稳定性和合成方法的简便性,使得新一代 ZIFs 很有希望成为减少二氧化碳排放的候选材料。它能有效地吸附工厂烟囱和汽车排气管排出的二氧化碳。利用其强吸附力,能将二氧化碳固化,阻止其排向大气,然后人们可将这种吸附二氧化碳的材料埋入地下,以减少二氧化碳的污染。新材料的研制成功,也为减少来自发电厂的二氧化碳排放量提供了一个潜在的廉价方式。由于新材料使用的能源较少,因此在降低成本方面,可与目前正在研制中的其他吸收二氧化碳的实验材料相媲美。尽管捕获从烟囱排出的二氧化碳的技术已经存在,但这个过程的能耗是发电站总发电能耗的

15%~20%。这是由于现有的材料如胺排出吸收的二氧化碳时需要加热。美国国家能源技术实验室负责人托马斯·费雷(Thomas Feeley)就提到,实际上利用这些现有的方法捕获和压缩碳会使煤炭发电成本增加 80%~90%。Feeley 提到这种捕碳新材料和其他实验材料相比可以继续发展来帮助降低成本。相信不久的将来,这种材料会广泛的扩大再生产,并且利用到发电站、工厂等来吸收二氧化碳,减少温室效应。

参考文献

- [1] 殷捷,陈玉成. CO_2 的资源化研究进展[J]. 环境科学动态,1999(4):20-23.
- [2] 张晓华. 温室气体 CO_2 的控制和处理研究进展[J]. 环境科学动态,1998(1):31-32.
- [3] 周泽兴. 火电厂排放 CO_2 的分离和回收固定技术的研究开发现状[J]. 环境科学进展,1993(1):56-72.
- [4] Zhang J P, Chen X M. Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks[J]. Chem Commun, 2006, 16: 1689-1699
- [5] Tian Y Q, Zhao Y M, Zhang G M, *et al.* Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): Synthesis and crystal structures of zinc(II) imidazolate polymers with zeolitic topologies[J]. Chem Eur J, 2007, 13: 4146-4154
- [6] Baerlocher C, Meier W M, Olson D H. Atlas of Zeolite Framework Types [M]. 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [7] Hayashi H, Côté A P, Furukawa H, *et al.* Zeolite Aimidazolate frameworks[J]. Nature Mater, 2007(6):501-506.
- [8] Lehnert R, Seel F, Anorg Z. Preparation and crystal structure of the manganese(II) and zinc(II) derivative of imidazole[J]. Allg Chem, 1980, 464:187-194.
- [9] Rettig S J, Sánchez V, Storr A, *et al.* Polybis(4-azabenzimidazolato)-iron(II) and -cobalt(II). 3-D single diamond-like framework materials which exhibit spin canting and ferromagnetic ordering at low temperatures[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 2000, 21:3931-3937.
- [10] Liu Y, Kravtsov V Ch, Larsena R, *et al.* Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities [J]. Chem Commun, 2006, 14: 1488-1490.
- [11] Banerjee R, Phan A, Yaghi O M, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture[J]. Science, 2008, 319:939-943
- [12] Wang Bo, Furukawa Hiroyasu, Yaghi O M, *et al.* Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs[J]. Nature, 2008, 453:207-212.
- [13] Park K S, Ni Z, Yaghi O M, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Proc Natl Acad Sci U. S. A., 2006, 103:10186-10191.
- [14] Bai J F, Leiner E, Seheer M. P_2 Ligand complexes as building blocks for the formation of one-dimensional polymers[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(5):783-786.

(下转第 86 页)

化学、物理(热、光、电磁等)性质方面表现出特异性,会明显改变材料的电学、光学、磁力学、绝缘性甚至超导性。天然纤维素纤维中可以分离得到 2 种纳米纤维素^[10-11]:网状的纤维素微纤丝和棒状的纤维素晶须(CNW)。微纤丝被认为是植物纤维中最小的结构单元,它由成束的高强度和高杨氏弹性模量的纤维素分子链通过氢键组成。一个微纤丝由多个基元原纤丝聚集而成。基元原纤丝由于来源不同直径在 2~20 nm,其中分布着结晶的纤维素晶体和无定型的纤维素高分子。CNW 即基元原纤丝中的结晶区经分离后得到的纳米级晶体,晶体结构高度有序,为天然或合成高分子的最高等级,其机械强度接近于原子的键合力,它所具有的机械性能远远超出使用的绝大多数增强材料。CNW 作为增强相加入有机高聚物基体中复合形成的材料属于分子复合材料,分子复合材料所选择的增强相分子必须是刚性棒状结构,其最重要的特征是硬段分子在柔性基体中的分散横向尺寸一般应小于 5 nm,其性能要有明显的协同增强效果,相应具有高长径比、高强度、高模量等特点,CNW 的特性完全符合分子复合材料增强相的要求。分子复合材料的界面是超微观的,可达到分子水平,消除了增强相与基体的界面粘结,热膨胀系数的不匹配等问题,充分发挥刚棒状分子增强相内在的力学及高温环境稳定等特性^[12]。纳米纤维素作为结构材料而商业化的主要问题是从植物中分离过程中降解现象严重。另外一个问题是如何把纳米纤维素均匀、有效地分散到基体中。

2 纳米纤维素与可降解的生物高聚物基体

生物降解高聚物通常是水基的,很多生物聚合物(或经适当处理后)溶于水或能在水中分散。有些生物分子,能在加工时聚合形成热塑性材料,还可发生交联形成热固性材料。把纳米纤维素加入到各种

生物聚合物基体中,新型的性能优越、可再生、可焚烧、环境友好的绿色复合材料就不断产生。

2.1 淀粉基/纳米纤维素复合材料

在所有生物高聚物中,廉价的淀粉可在空气和水中完全降解,被认为是最有前景的材料之一。通常使用的是经过塑化而成的热塑性淀粉(TPS),但淀粉基材强度低,对湿度敏感。纤维素晶须填充 TPS 体系中^[13],即使含有少量纤维素晶须,复合材料的机械、热以及阻隔性能极大地提高,水敏感度下降。Alemdar 等^[14]将直径为 10~80 nm、长度为数千纳米的纤维素纳米纤丝加入到淀粉基体中(溶剂浇铸法),发现纳米纤丝在处理过程中结晶度提高了 35%,降解温度提高了 38%,纳米纤丝能均匀地分散到淀粉基体中去,复合物和单一淀粉塑料相比,抗张强度和模量有很大程度的增加,玻璃化转变温度(T_g)也大大提高。 T_g 的提高源于 TPS 和纳纤丝的界面交互作用,它决定了复合材料的机械特性、基质的热动力学性能以及材料的热膨胀特性。当纳纤丝加入量为 10%(质量分数),抗张强度由 111 MPa 增加到 271 MPa,抗张模量也增加了 145%,储能模量由 112 MPa 增加到 308 MPa。Takagi 等^[15]将 TPS 和纤维素微纤丝复合,发现复合物力学性能的增加部分是由于材料密度增加造成,其弯曲强度和膜量随着铸造压力的增加而增加,复合技术也对复合物的性能有很大影响。

2.2 纤维素基/纳米纤维素复合材料

纤维经化学改性可以被转变为热塑性材料,利用热压和挤塑技术能够制备出具有一定强度的复合材料,可替代部分传统的热塑性复合材料作为结构材料。由纤维素可以制备单一的聚合物材料,即自我增强复合材料,有望解决增强相纤维与基体化学异质而引起的相容性问题。Gindl 等^[16]把纤维素 I 和 II 的微晶按不同的比率添加到再生纤维素基体中,

(上接第 84 页)

[15] Reineke T M, Eddaoudi M F, Yaghi O M, *et al.* From condensed lanthanide coordination solids to microporous framework having metal sites [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1651 - 1657.

[16] Huang X C, Zhang J P, Chen X M. A New Route to Supramolecular Isomers via Molecular Templating: Nanosized Molecular Polygons of Copper (I) 2-Methylimidazoles [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13218 - 13219.

[17] Tian Y Q, Cai C X, Ren X M, *et al.* The Silica-Like Extended Polymorphism of Cobalt(ii) Imidazolate Three-Dimensional Frameworks: X-ray Single-Crystal Structures and Magnetic Properties [J]. *Chem Eur J*, 2003

(9): 5673 - 5685.

[18] Kondo M, Seki K, Mstuzaka H, *et al.* Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ ($M = Co, Ni, Zn$) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 1725 - 1727.

[19] Kiyobayashi T, Takeshita H T, Tanaka H, *et al.* Hydrogen adsorption in carbonaceous materials-How to determine the storage capacity accurately [J]. *Alloys and Compounds*, 2002, 330/331/332: 666 - 669.

[20] 周亚平, 冯奎, 孙艳, 等. 述评碳纳米管储氢研究 [J]. *化学进展*, 2003, 15: 345 - 350.

[21] Omar M Y, Michael O K, Nathan W O, *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials [J]. *Nature*, 2003, 423: 705 - 714. ■