



(10) 授权公告号 CN 113272043 B

(45) 授权公告日 2023.01.31

(21) 申请号 201980085904.X

(22) 申请日 2019.11.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113272043 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(30) 优先权数据
62/771537 2018.11.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/063442 2019.11.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/112899 EN 2020.06.04

(73) 专利权人 加利福尼亚大学董事会
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 O·M·亚吉 N·哈尼克尔 H·吕

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

专利代理师 郭广迅

(51) Int.Cl.
B01D 53/22 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106029674 A, 2016.10.12
CN 107722290 A, 2018.02.23
CN 102639540 A, 2012.08.15
JP 2018080146 A, 2018.05.24
CN 106029674 A, 2016.10.12
US 2018171604 A1, 2018.06.21
CN 106890659 A, 2017.06.27
Weigang Lu et al..Tuning the
structure and function of.《Chemical
Society Reviews》.2014,

审查员 季小菊

权利要求书3页 说明书18页 附图20页

(54) 发明名称

多元和其他金属-有机骨架及其用途

(57) 摘要

包含多元金属-有机骨架和其他单连接体金属-有机骨架的组合物用于容纳和储存气体或流体,或者用于集水或水纯化应用。

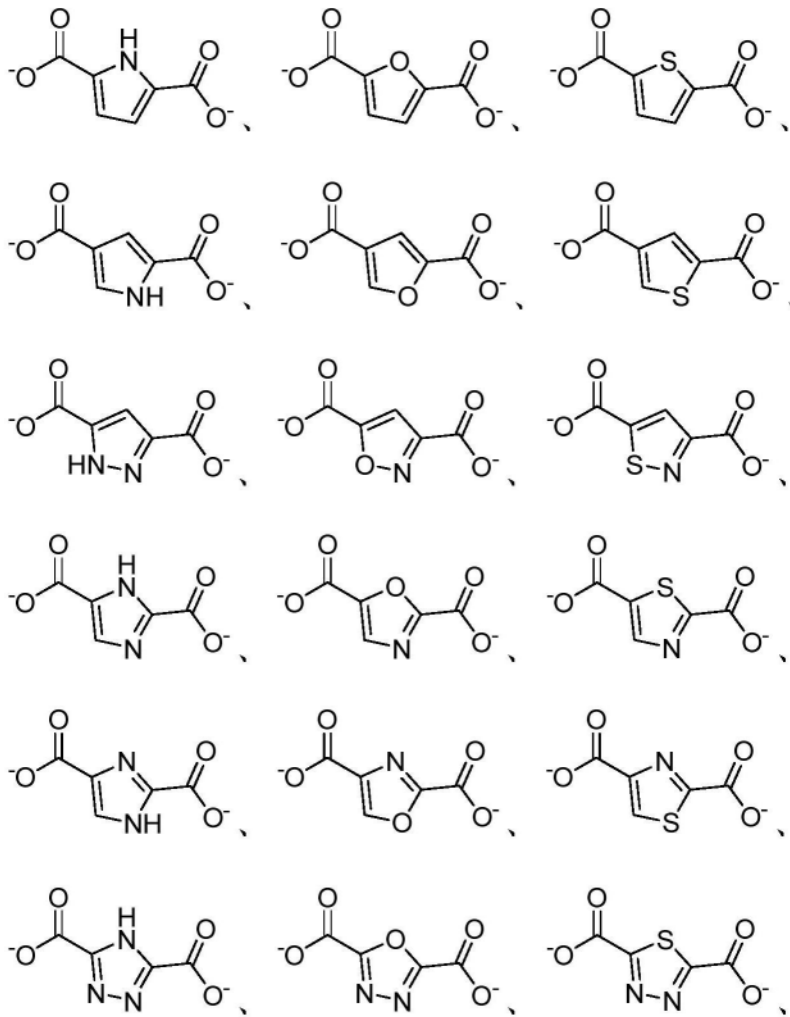
1. 一种金属-有机骨架(MOF),其包含重复核,其中,所述核包含连接至有机配体的二级结构单元,

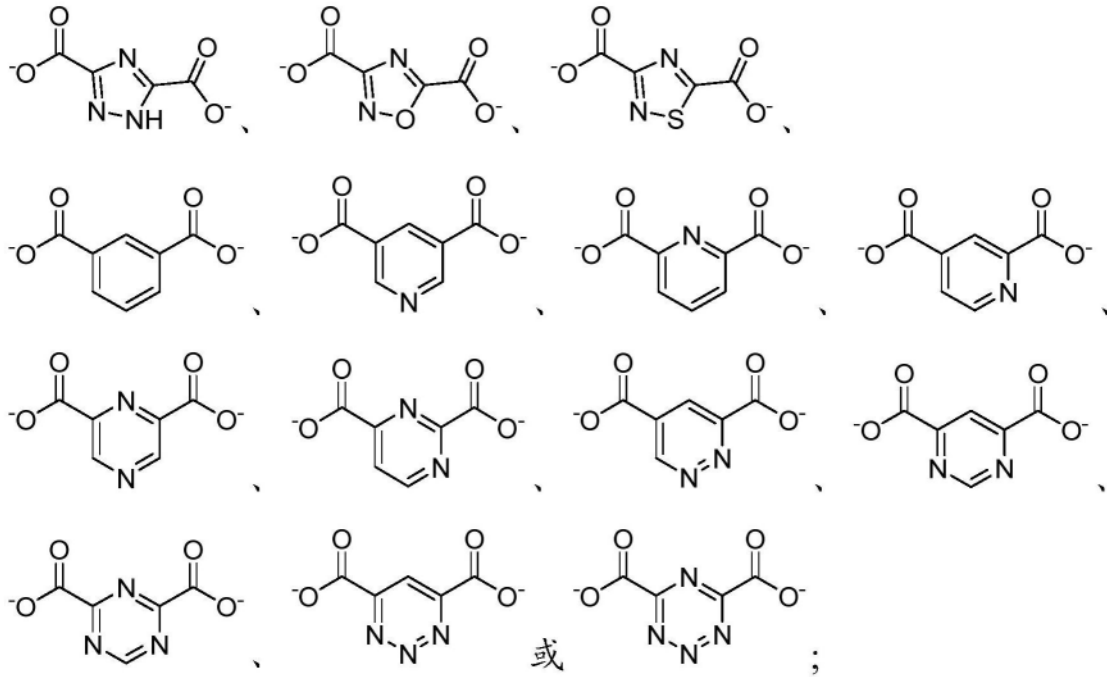
其中所述二级结构单元包含一种或多种金属或含金属的络合物,

其中所述有机配体包含一个或多个线性二齿部分、V形二齿部分、三角形三齿部分、正方形或矩形四齿部分或四面体四齿部分,其中所述部分包含被至少两个羧酸根基团取代的5元或6元环,和

其中所述二级结构单元通过所述有机配体中的羧酸根基团的氧原子连接至所述有机配体;

其中所述有机配体包含一个或多个以下的部分:



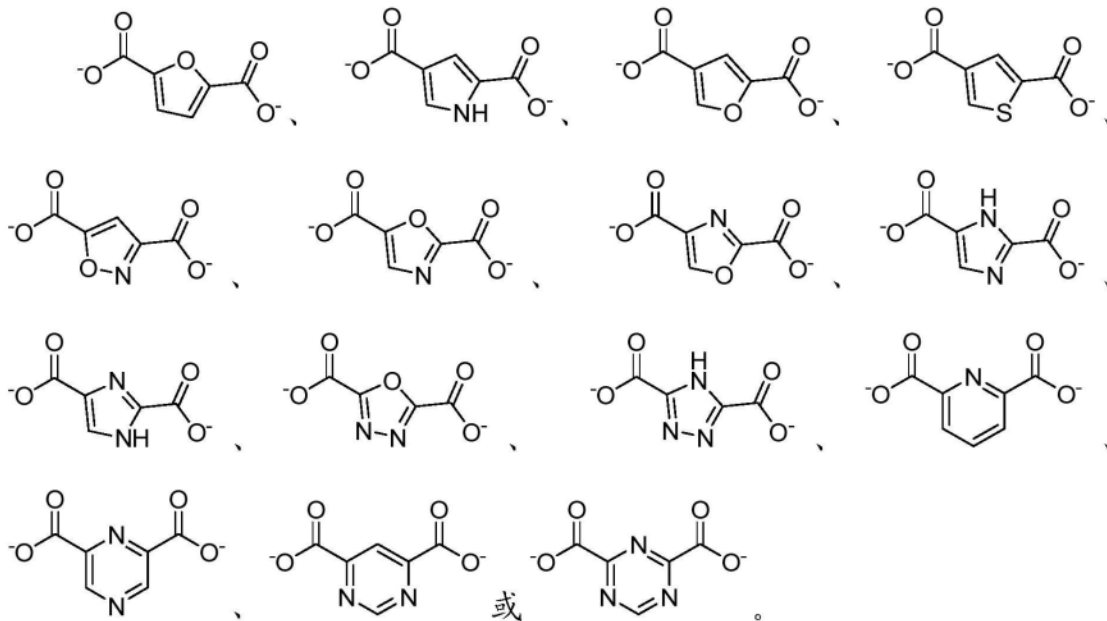


其中每个二级结构单元包含氢氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述二级结构单元形成一维棒状链或不同的多核金属簇。

3. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述MOF是单连接体金属-有机骨架。

4. 根据权利要求1或2所述的MOF, 其中, 每个有机配体包含:



5. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述MOF是MOF-313、MOF-314或MOF-323; MOF-313是Al(OH)(2,5-Py1DC), MOF-314是Al(OH)(2,4-Py1DC)并且MOF-323是Al(OH)(2,4-TDC)。

6. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述MOF是多元金属-有机骨架(MTV-MOF)。

7. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述MOF是Al(OH)(2,5-FDC)_w(2,4-TDC)_v, 其中w+v=1; 或Al(OH)(3,5-PynDC)_m(IPA)_n, 其中m+n=1。

8. 根据权利要求1所述的MOF, 其中, 所述二级结构单元形成一维棒状链, 并且所述有机配体

包含一个或多个V形二齿部分。

9. 权利要求8所述的MOF,其中,所述二级结构单元通过所述有机配体中的羧酸根基团的氧原子经由顺式-边缘-共享的八面体几何形状或反式-边缘-共享的八面体几何形状连接至所述有机配体。

10. 一种集水方法,其包括:

使用集水系统从周围大气中吸附水,其中所述集水系统包含一种或多种权利要求1至9中任一项所述的MOF;

从一种或多种MOF中解吸蒸气;和

从蒸气中收集水。

11. 权利要求10所述的方法,其中,使用冷凝器从蒸气中收集水。

12. 一种集水系统,其包括吸附剂层,所述吸附剂层包含一种或多种权利要求1至9中任一项所述的MOF。

13. 权利要求12所述的系统,其还包括与所述吸附剂层相邻的冷凝器。

14. 权利要求12所述的系统,其中,所述系统是无源集水系统。

15. 权利要求1至9中任一项所述的MOF在集水或水纯化中的用途。

16. 权利要求1至9中任一项所述的MOF在热泵、除湿器、吸附式冰箱、太阳能冷却系统、干燥器、有机发光装置或二次电池装置中的用途。

17. 一种使用权利要求1至9中任一项所述的MOF的方法,其包括在MOF中容纳、储存和/或从MOF中提取预定的气体或流体。

18. 权利要求17所述的方法,其中,所述气体或流体是 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 或 C_2H_2 或其任何组合。

多元和其他金属-有机骨架及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年11月26日提交的第62/771,537号美国临时专利申请的优先权,将其整体通过引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本公开内容一般地涉及集水,更具体地涉及使用各种类型的金属-有机骨架从周围空气中收集水的系统和方法。

[0005] 背景

[0006] 世界经济论坛在最近的《2018年全球风险报告》中指出缺水是不不断演变的主要全球风险之一¹。大约三分之二的全球人口每年中的至少一个月面临缺水²。预计水供应危机将随着人口增长和持续的气候变化而加剧³。因此,提出并实施了不同的策略来应对这一全球挑战⁴。

[0007] 可能的解决方案的一个领域依赖于使用大气湿度作为普遍存在的水资源⁵。这包括集雾⁶,通过结露的水收集⁷或通过干燥剂的水蒸气收集⁸。然而,这些技术要求出现非常高的相对湿度(RH \approx 100%)或高能量投资以再生所用吸附剂⁹。

[0008] 最近,才发现金属-有机骨架(MOF)是克服上述从空气中集水的挑战的一类有前景的材料⁹。具体地,MOF对干旱条件下的集水应用表现出理想的性能,即,在低RH下吸附大量大气水,并连续进行高能效解吸,而不损失孔隙率。

[0009] 尽管近来已经实现了MOF在集水方面的实际应用¹⁰,但据报道仅很少的MOF适合在干旱条件下进行集水¹¹。本发明提供了采用由两个或更多个结构块构成的金属-有机骨架,通常可将其称为多元(MTV)MOF微调和改善吸水性能的指南¹²。这种方法不仅将极大地扩展集水系统的种类,而且还将允许调整水吸附性质用于各种应用。

[0010] 简述

[0011] 本发明提供了用于集水和其他用途的多元和其他金属-有机骨架(MOF)。在一些变型中,多元金属-有机骨架(MTV-MOF)可以在二级结构单元中具有混合金属和/或具有混合的有机配体。

[0012] 在一些方面,提供了一种包含重复核的MOF,其中所述核包括连接至有机配体的二级结构单元(SBU)。在一些变型中,二级结构单元包含一种或多种金属或含金属的络合物。在一种变型中,二级结构单元形成一维棒状链或不同的多核金属簇。在某些变型中,有机配体包含一个或多个线性二齿部分、V形二齿部分、三角形三齿部分、正方形或矩形四齿部分或四面体四齿部分。在一种变型中,这样的部分包含被至少两个羧酸根基团取代的5元或6元环。

[0013] 一方面,本发明提供了一种无机金属簇(二级结构单元,SBU)和两种或更多种不同的有机单元/配体(连接体)的组合的多元金属-有机骨架(MTV-MOF)。

[0014] 另一方面,提供一种由二级结构单元和一种类型的有机配体组成的MOF。

[0015] 在前述的一些实施方案中,有机配体是线性二齿、V形二齿、三角形三齿、正方形或矩形四齿或四面体四齿。在一种变型中,如本文所公开的,至少一种有机配体是V形的。

[0016] 在一些变型中,二级结构单元是金属簇,或包含金属或含金属的络合物。在某些变型中,二级结构单元形成一维棒状链或不同的多核金属簇。

[0017] 在一些实施方案中,二级结构单元中的金属选自锆、镍、铁、铜、锰和铝、和/或选自镁、钙、锶、钡、钛、锌、镉、镉、钪、铅、钴和铬。

[0018] 一方面,本发明提供一种装置如集水器,其包括水分吸附单元,该水分吸附单元包含本文所述的一种或多种MOF。

[0019] 一方面,本发明提供了一种使用本文所述的一种或多种MOF的方法,该方法包括在所述组合物中容纳、储存和/或从所述组合物中提取预定的气体或流体如CO₂、H₂O、H₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₂等。

[0020] 一方面,本发明提供了一种使用一种或多种本文所述的MOF的方法,其包括将所述组合物用于集水或水纯化应用。

[0021] 另一方面,本发明提供了一种集水器,其包括水分吸附单元,该水分吸附单元包含式Al(OH)(2,5-Py1DC)的MOF,其中2,5-Py1DC是2,5-吡咯二羧酸酯。

[0022] 一方面,本发明提供了一种使用集水器的方法,该方法包括用于集水或水纯化应用。

[0023] 本发明包括本文记载的具体实施方案的所有组合,如同每个组合已被费力地记载。

附图说明

[0024] 可以通过参考以下结合附图的描述理解本申请。

[0025] 图1A和图1B描绘了可用于形成连接至本文所述的MOF中的二级结构单元的有机配体的化合物的不全面的列表。这些连接体也可以组合在用于集水的系统中,以扩展用于集水的MOF材料的领域。

[0026] 图2和图3描绘了Al(OH)(2,5-Py1DC)的结构模型。图2示出了沿a轴和c轴的视图。图3示出了MOF的二级结构单元的摘录(excerpt)。氧原子位于八面体的顶点处,与八面体的中心处的铝原子配位。

[0027] 图4描绘了实验获得的MOF Al(OH)(2,5-Py1DC)及其提出的结构模型的粉末X射线衍射(PXRD)数据的比较。

[0028] 图5描绘了在77K下对Al(OH)(2,5-Py1DC)进行的氮吸附分析(BET表面积=1051m²/g)。

[0029] 图6描绘了在25°C下进行的Al(OH)(2,5-Py1DC)的水吸附等温线。

[0030] 图7描绘了Al(OH)(2,4-Py1DC)的结构模型:沿a轴(左)和c轴(右)的视图。氧原子位于八面体的顶点处,与八面体的中心处的铝原子配位。

[0031] 图8描绘了实验获得的MOF Al(OH)(2,4-Py1DC)及其提出的结构模型的粉末X射线衍射(PXRD)数据的比较。

[0032] 图9描绘了在77K下对Al(OH)(2,4-Py1DC)进行的氮吸附分析(BET表面积=912m²/g)。

[0033] 图10描绘了在25°C下进行的Al(OH)(2,4-Py1DC)的水吸附等温线。

[0034] 图11描绘了Al(OH)(2,4-TDC)的结构模型:沿a轴(左)和c轴(右)的视图。氧原子位

于八面体的顶点处,与八面体的中心处的铝原子配位。

[0035] 图12描绘了实验获得的MOF A1(OH)(2,4-TDC)及其提出的结构模型的粉末X射线衍射(PXRD)数据的比较。

[0036] 图13描绘了在77K下对A1(OH)(2,4-TDC)进行的氮吸附分析(BET表面积=1101m²/g)。

[0037] 图14描绘了在25℃下进行的A1(OH)(2,4-TDC)的水吸附等温线。

[0038] 图15描绘了2,5-呋喃二甲酸(H₂(2,5-FDC))和2,4-噻吩二甲酸(H₂(2,4-TDC))的化学结构。

[0039] 图16描绘了对A1(OH)(2,5-FDC)、MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}和MOF-323进行的粉末X射线衍射(PXRD)分析的比较。

[0040] 图17描绘了对连接体H₂(2,5-FDC)(顶部)和H₂(2,4-TDC)(底部)以及对经消化(即,如以下实施例4中所述处理)的MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}(中心)的¹H-核磁共振(NMR)分析。数字表示通过积分确定的各个峰的相对信号强度。

[0041] 图18描绘了MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}的代表性扫描电子显微镜(SEM)显微照片。

[0042] 图19A-E描绘了MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}的各种代表性扫描电子显微镜(SEM)显微照片和能量色散X射线光谱(EDS)分析。

[0043] 图20描绘了在25℃下对A1(OH)(2,5-FDC)、MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}和MOF-323的水吸附分析(P:部分蒸气压,P_{饱和}:25℃时的饱和蒸气压)。

[0044] 图21描绘了在25℃下对A1(OH)(2,5-FDC)、MTV-MOF A1(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}和MOF-323的水吸附分析的低压区域(P:分蒸气压,P_{饱和}:在25℃下的饱和蒸气压)。

[0045] 图22描绘了间苯二甲酸(H₂IPA)和3,5-吡啶二甲酸(H₂(3,5-PynDC))的化学结构。

[0046] 图23描绘了对A1(OH)(3,5-PynDC)、MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}和A1(OH)IPA进行的粉末X射线衍射(PXRD)分析的比较。

[0047] 图24描绘了对连接体H₂(3,5-PynDC)(顶部)和H₂IPA(底部)以及对经消化(即,如以下实施例5中所述处理)的MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}进行的¹H-核磁共振(NMR)分析。数字表示通过积分确定的各个峰的相对信号强度。

[0048] 图25描绘了MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}的代表性扫描电子显微镜(SEM)显微照片。

[0049] 图26A-E描绘了MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}的代表性扫描电子显微镜(SEM)显微照片和能量色散X射线光谱(EDS)分析。

[0050] 图27描绘了在25℃下对A1(OH)(3,5-PynDC)、MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}和A1(OH)IPA的水吸附分析(P:部分蒸气压,P_{饱和}:25℃时的饱和蒸气压)。

[0051] 图28描绘了在25℃下对A1(OH)(3,5-PynDC)、MTV-MOF A1(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(2,4-TDC)_{0.44}和A1(OH)IPA的水吸附分析的低压区域(P:部分蒸气压,P_{饱和}:在25℃时的饱和蒸气压)。

[0052] 详述

[0053] 以下描述阐述了示例性方法、参数等。然而,应当认识到,这样的描述并非旨在限制本公开内容的范围,而是作为示例性实施方案的描述而提供。

[0054] 除非另有禁忌或另外说明,否则在这些描述和整个说明书中,术语“一”和“一个”是指一个或多个,术语“或”是指和/或。应当理解,本文描述的实施例和实施方案仅用于说明目的,并且鉴于其的各种修改或改变将被建议给本领域技术人员,并且将被包括在本申请的精神和范围以及所附权利要求的范围之内。

[0055] 一方面,本文提供一种有机-无机杂化材料,特别是金属-有机骨架(MOF),其由一种或多种有机结构块构成,特别是用于集水应用。已显示MOF在干旱条件下表现出对集水应用的期望性质。例如,MOF可用于在低相对湿度下吸附大量的大气水,并在不损失孔隙率的情况下进行连续的高能效解吸。本发明确定了特别适用于在干旱条件下的集水的报道的MOF以及新的MOF。此外,本发明提供了通过采用多元(MTV)MOF来调节和改善集水性质的技术。这样的金属-有机骨架可以由两种或更多种有机单元/配体的组合构成。

[0056] 所描述的用于调节水吸附性质的方法可以应用于基于MOF的集水装置中。收集的水可用于人类消费或农作物灌溉。

[0057] 另外,通过采用本文所述的MOF的水吸附性质的调节可用于其他基于水吸附的应用中,如用于热泵、除湿器、吸附式冰箱、太阳能冷却系统、干燥器、有机发光装置和二次电池装置。

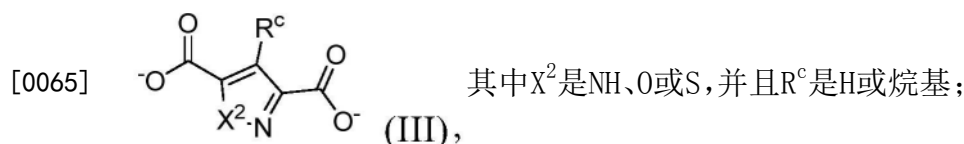
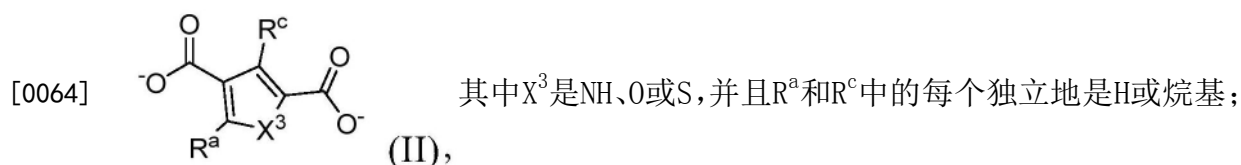
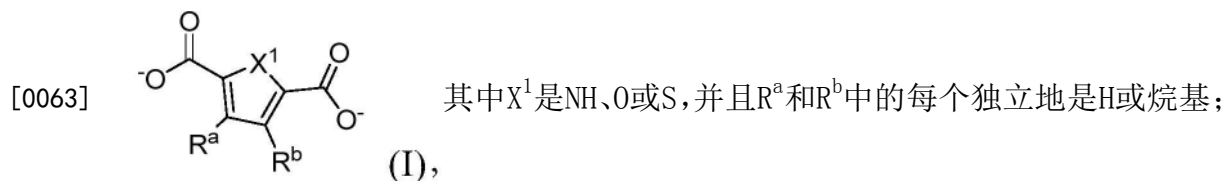
[0058] 以下描述描述了用于水吸附应用,特别是集水的包括单连接体MOF和MTV-MOF的各种类型的MOF。

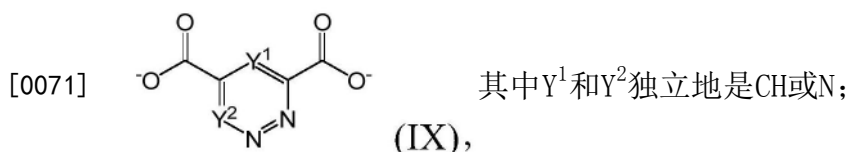
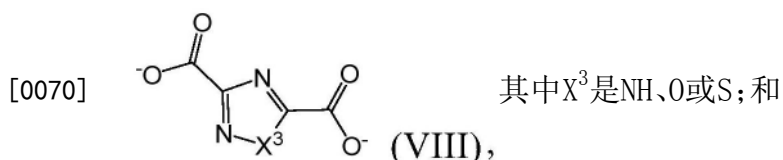
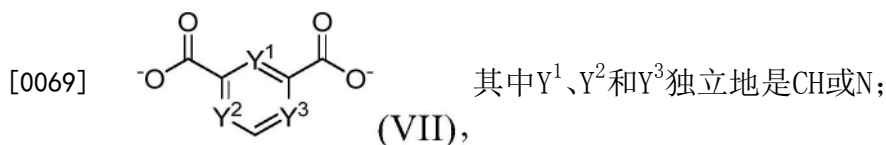
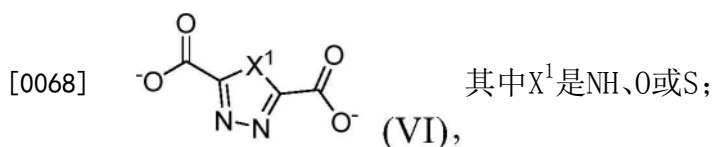
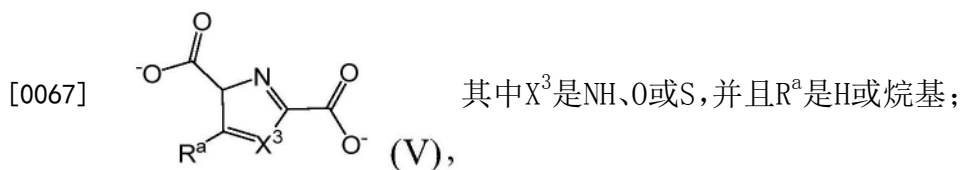
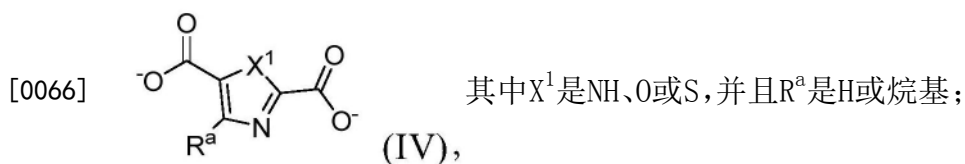
[0059] 在一些方面,提供了一种包含重复核的MOF,其中所述核包含连接至有机配体的二级结构单元。

[0060] 在一些实施方案中,有机配体包含一个或多个线性二齿部分、V形二齿部分、三角形三齿部分、正方形或矩形四齿部分或四面体四齿部分。在一种变型中,有机配体包含V形二齿部分。

[0061] 在有机配体的一些变型中,这样的部分包含被至少两个羧酸根基团取代的5元或6元环。在一种变型中,这样的部分包含被两个羧酸根基团取代的5元或6元环。

[0062] 在某些变型中,有机配体包含一个或多个式I-IX的部分:





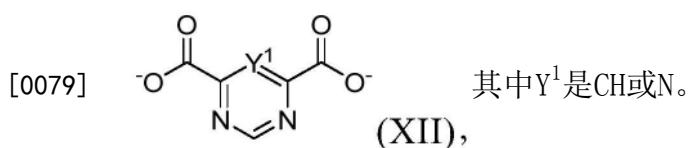
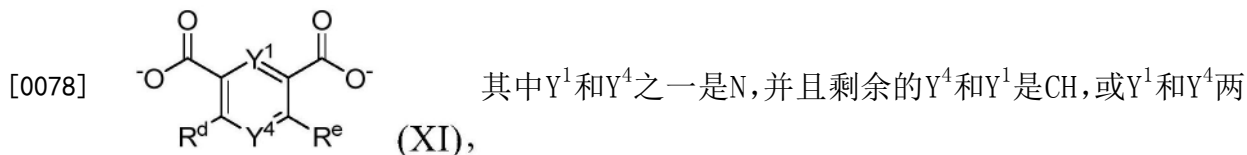
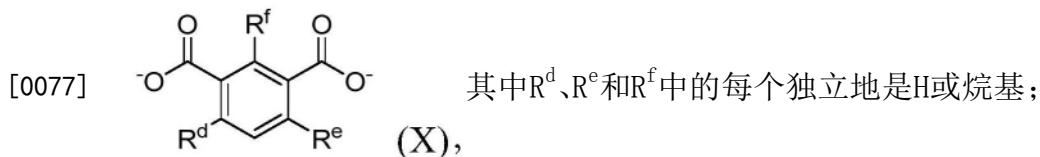
[0072] 在式(III)的部分的一种变型中,X²为NH或O,且R^c为H或烷基。

[0073] 在式(IV)的部分的一种变型中,X¹为NH或O,且R^a为H或烷基。

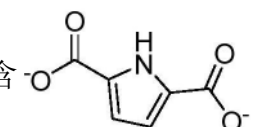
[0074] 在式(V)的部分的一种变型中,X¹为NH或O,且R^a为H或烷基。

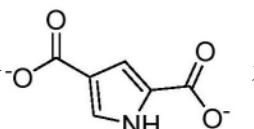
[0075] 在式(VI)的部分的一种变型中,X¹为NH或O。

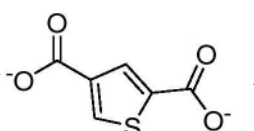
[0076] 在某些变型中,有机配体包含一个或多个式(X)、(XI)或(XII)的部分:

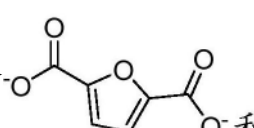
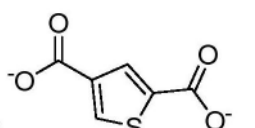


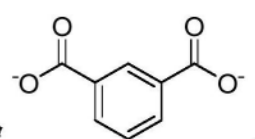
[0080] 在所述的一些变型中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自为H。

[0081] 在一些变型中, 每个有机配体包含  在所述的另一变型中, 每个二级结构单元包含氢氧化铝。例如, 在一种变型中, MOF是MOF-313。

[0082] 在一些变型中, 每个有机配体包含  在所述的另一变型中, 每个二级结构单元包含氢氧化铝。例如, 在一种变型中, MOF是MOF-314。

[0083] 在一些变型中, 每个有机配体包含  在所述的另一变型中, 每个二级结构单元包含氢氧化铝。例如, 在一种变型中, MOF是MOF-323。

[0084] 在一些变型中, 有机配体包含  和  在所述的另一变型中, 每个二级结构单元包含氢氧化铝。例如, 在一种变型中, MTV-MOF是Al(OH)(2,5-FDC)(2,4-TDC)。在某些变型中, MTV-MOF是Al(OH)(2,5-FDC)_w(2,4-TDC)_v, 其中w+v=1。在某些变型中, MTV-MOF是Al(OH)(2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}。

[0085] 在一些变型中, 有机配体包含  和  在所述的另一变型中, 每个二级结构单元包含氢氧化铝。例如, 在一种变型中, MTV-MOF是Al(OH)(3,5-PynDC)(IPA)。在某些变型中, MTV-MOF是Al(OH)(3,5-PynDC)_m(IPA)_n, 其中m+n=1。在某些变型中, MTV-MOF为Al(OH)(3,5-PynDC)_{0.56}(IPA)_{0.44}。

[0086] 图1A和图1B提供了可用于形成连接至本文所述的MOF中的二级结构单元的有机配体的化合物的不全面列表。这些连接体也可以组合在用于集水的系统中, 以显著扩展用于集水的MOF材料的领域。

[0087] 在其他实施方案中, 二级结构单元包含一种或多种金属或含金属的络合物。在一些变型中, 二级结构单元形成一维棒状链或不同的多核金属簇。在一种变型中, 每个二级结构单元包含一种金属或含金属的络合物。

[0088] 在某些变型中, 每个二级结构单元均包含锆、镍、铁、铜、锰、铝、镁、钙、锶、钡、钛、锌、镉、镉、钪、钪、钪、钪、钪或铬, 或其络合物。在一种变型中, 每个二级结构单元包含铝或含铝络合物。

[0089] 由于MOF中水冷凝的协同(cooperative)性质⁹, 本文所述的包括MTV-MOF的MOF的使用可以使P/P₀值偏移, 在该P/P₀值处在水蒸气吸附等温线中观察到陡峭的台阶。此外, 由于导致的MTV系统的孔体积的增加, 可以通过用较小体积的配体“掺杂”MOF来提高含大量配

体的MOF的总吸水率。而且,否则不形成MOF的连接体可以被包括在MTV-MOF中,因此极大地扩展集水材料的范围。

[0090] 该方法可以用于系统的微调,使得可以实现期望的水吸附应用的最佳性质。因此,所描述的发明使能够按需合成集水材料。

[0091] 在一些变型中,本文提供了A1-MOF,其表现出由V形分子构成的一维棒状SBU。这种MTV方法也可以用于其他基于MOF的集水系统,该集水系统由其他金属阳离子和具有其他几何形状的连接体构成。

[0092] 在某些变型中,二级结构单元通过顺式-边缘-共享的八面体几何形状或反式-边缘-共享的八面体几何形状通过有机配体中的羧酸根基团的氧原子连接至有机配体。

[0093] 在其他方面,提供了制造本文所述的MOF的方法。在一些实施方案中,该方法包括在碱性条件下在高温下将一种或多种图1A和1B所示的化合物与金属溶液结合。在一些变型中,金属溶液包含本文所述的用于MOF的金属中的任一种。在其他变型中,将图1A和图1B中的化合物和金属溶液与碱性溶液如氢氧化钠结合。从反应混合物中获得固体,并将其分离。然后可以使用本领域已知的任何合适的方法或技术,包括例如通过X射线衍射(例如粉末X射线衍射),来表征分离的产物。

[0094] 在其他方面,提供了使用本文所述的一种或多种MOF进行集水的方法和系统。一方面,提供了一种集水方法,其包括:使用集水系统从周围大气中吸收水,其中,所述集水系统包括一种或多种本文所述的MOF;从一种或多种MOF中解吸蒸气;并从蒸气中收集水。在另一方面,提供了一种集水系统,其包括包含一种或多种本文所述的MOF的吸附剂层。在前述用于集水的方法和系统的一些变型中,所使用的MOF是MTV-MOF。

[0095] 在前述的一些变型中,集水系统是无源装置,其中阳光驱动的水的解吸导致在封闭环境中的饱和,这因此导致水冷凝。在其他变型中,集水系统是有源装置,其中需要冷凝器来收集水。冷凝器可以例如与集水系统中的吸附剂层相邻。

[0096] 列举的实施方案

[0097] 以下列举的实施方案代表本发明的一些方面。

[0098] 1.一种组合物,其包含无机金属簇(二级结构单元,SBU)的多元金属-有机骨架(MTV-MOF)和两种或更多种不同有机单元(连接体)的组合。

[0099] 2.实施方案1所述的组合物,其中所述连接体选自V形、三角形或三齿连接体;或正方形/矩形四齿连接体;或四面体四齿连接体。

[0100] 3.实施方案1所述的组合物,其中至少一个连接体是本文公开的V形连接体。

[0101] 4.实施方案1所述的组合物,其中金属簇是无限的一维棒状链或不同的多核金属簇。

[0102] 5.实施方案1至4中任一项所述的组合物,其中所述MOF金属选自锆、镍、铁、铜、锰和铝,和/或选自镁、钙、锶、钡、钛、锌、镉、镉、镉、铅、钴和铬。

[0103] 6.一种装置,例如集水器,其包括水分吸附单元,所述水分吸附单元包含实施方案1至5中任一项所述的组合物。

[0104] 7.一种使用实施方案1至6中任一项所述组合物的方法,其包括在所述组合物中容纳、储存和/或从所述组合物中提取预定的气体或流体如 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等。

[0105] 8.一种使用实施方案1至6中任一项所述组合物的方法,其包括将所述组合物用于

集水或水纯化应用。

[0106] 9. 一种集水器, 其包括包含式A1(OH)(2,5-Py1DC)的MOF的水分吸附单元, 其中2,5-Py1DC是2,5-吡咯二羧酸酯。

[0107] 10. 一种使用实施方案9所述的收集器的方法, 用于集水或水纯化应用。

[0108] 11. 一种金属-有机骨架(MOF), 其包含重复的核, 其中所述核包含连接至有机配体的二级结构单元,

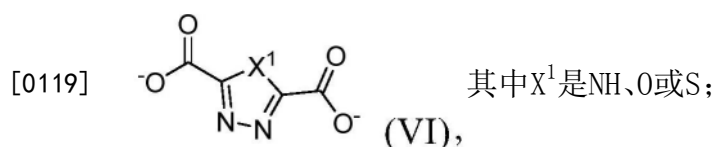
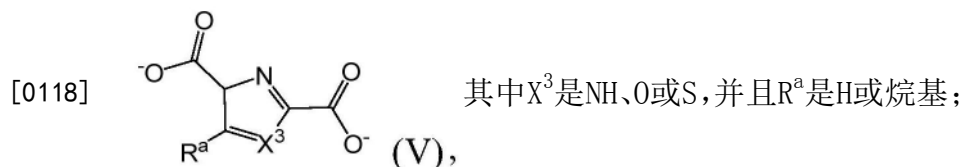
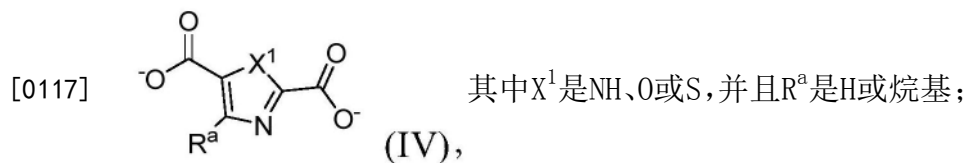
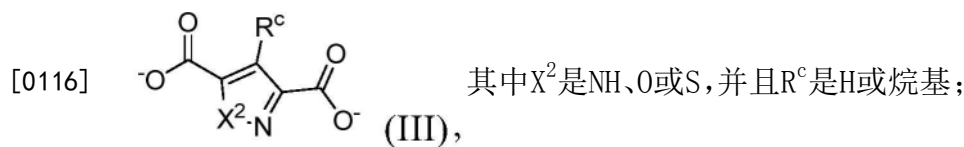
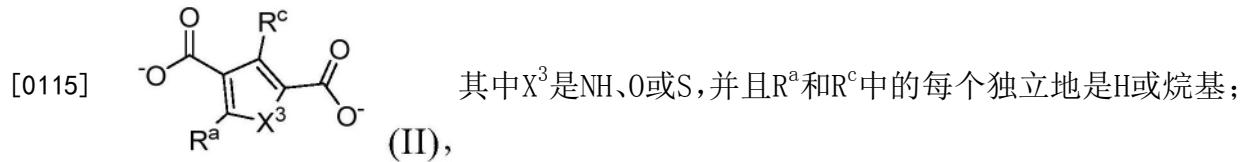
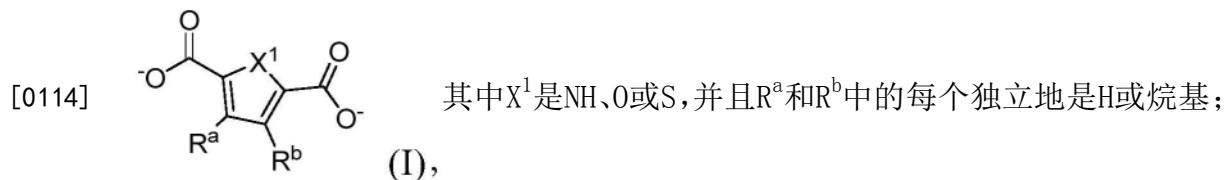
[0109] 其中所述二级结构单元包含一种或多种金属或含金属的络合物,

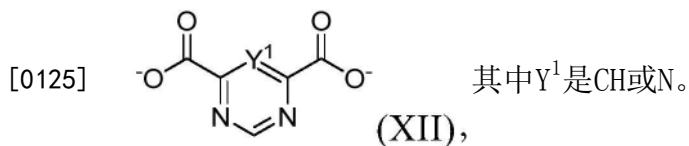
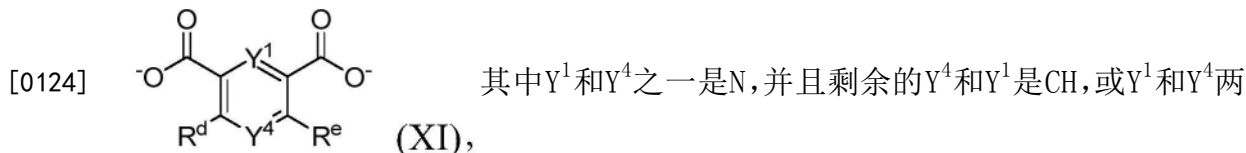
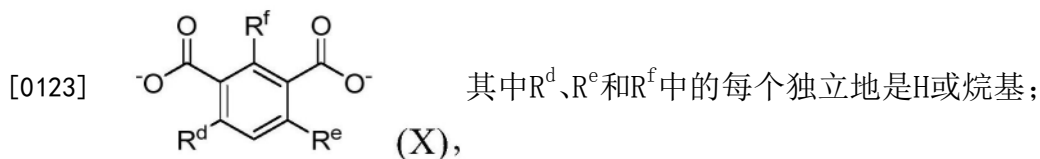
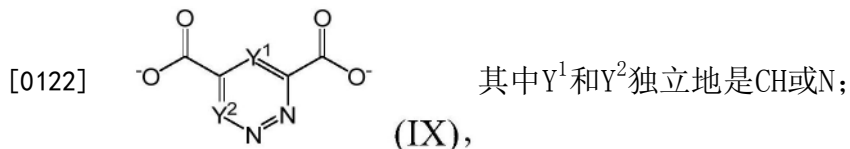
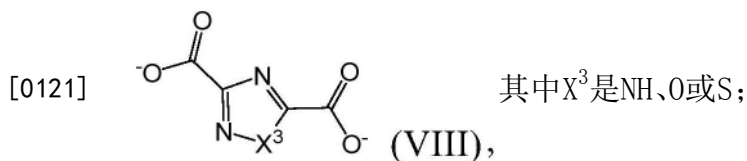
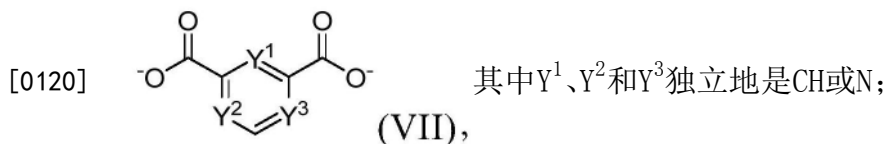
[0110] 其中所述有机配体包含一个或多个线性二齿部分、V形二齿部分、三角形三齿部分、正方形或矩形四齿部分或四面体四齿部分, 其中所述部分包含被至少两个羧酸根基团取代的5元或6元环, 和

[0111] 其中所述二级结构单元通过所述有机配体中的羧酸根基团的氧原子连接至所述有机配体。

[0112] 12. 实施方案11所述的MOF, 其中, 所述二级结构单元形成一维棒状链或不同的多核金属簇。

[0113] 13. 实施方案11或12所述的MOF, 其中所述有机配体包含一个或多个式(I)-(XII)的部分:





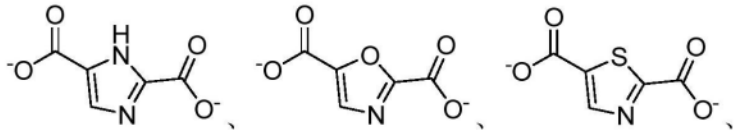
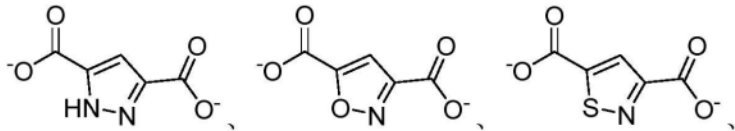
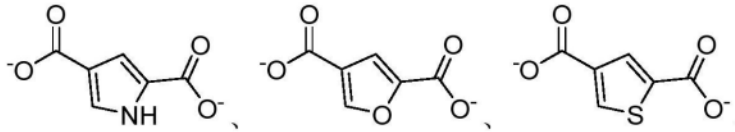
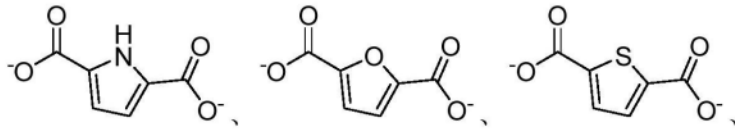
[0126] 14. 实施方案13所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个式(I) - (VII)的部分。

[0127] 15. 实施方案13所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个式(VIII)或(IX)的部分。

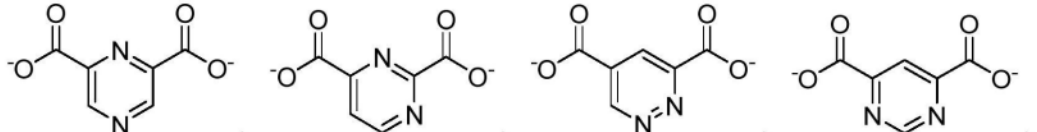
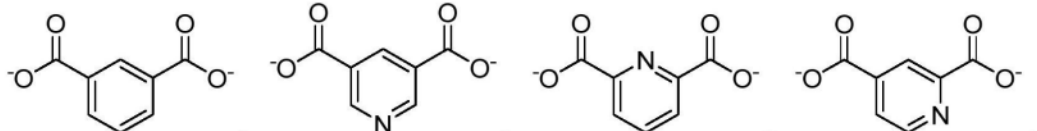
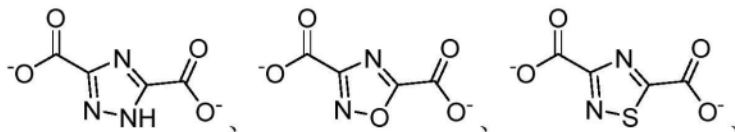
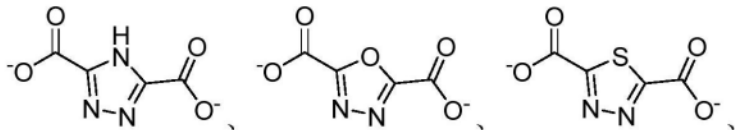
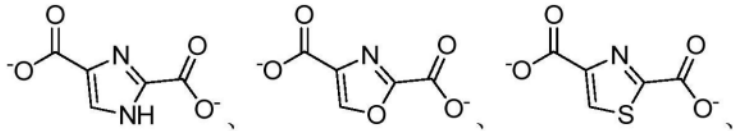
[0128] 16. 实施方案13所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个式(X)、(XI)或(XII)的部分。

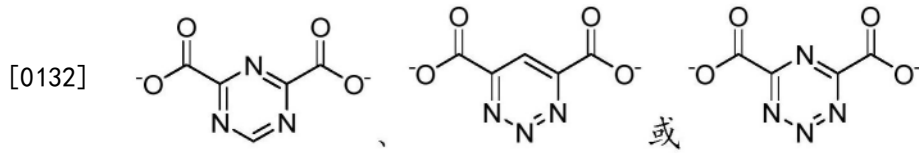
[0129] 17. 实施方案13至16中任一项所述的MOF,其中,R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自为H。

[0130] 18. 实施方案11或12所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个部分:

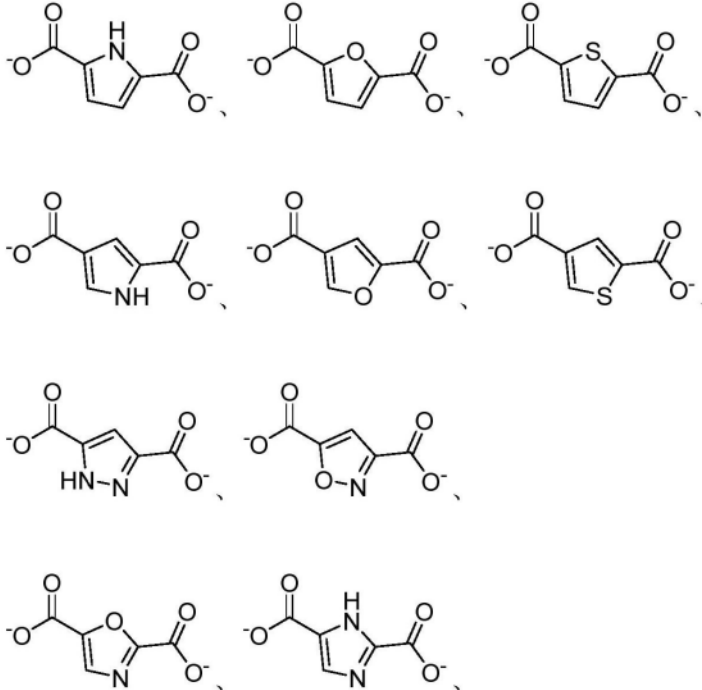


[0131]

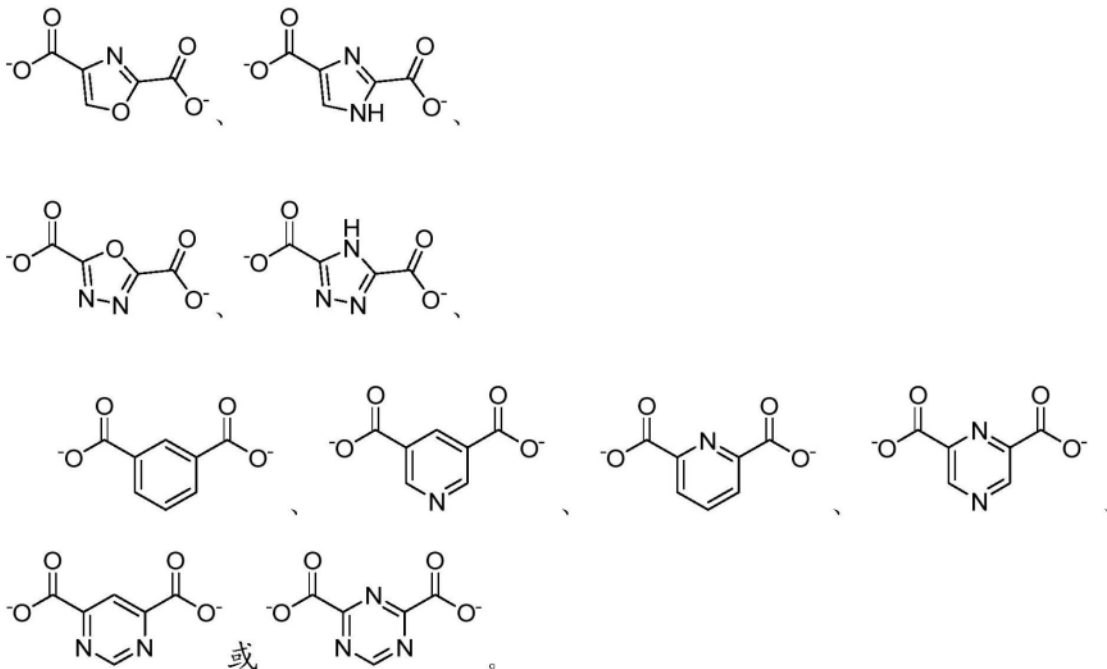




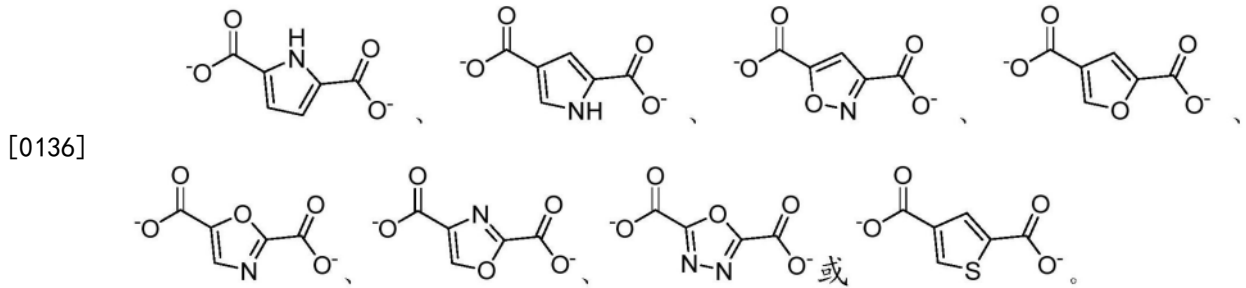
[0133] 19. 实施方案11或12所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个部分:



[0134]



[0135] 20. 实施方案11或12所述的MOF,其中所述有机配体包含一个或多个部分:



[0137] 21. 实施方案18至20中任一项所述的MOF,其中所述有机配体包含一个部分。

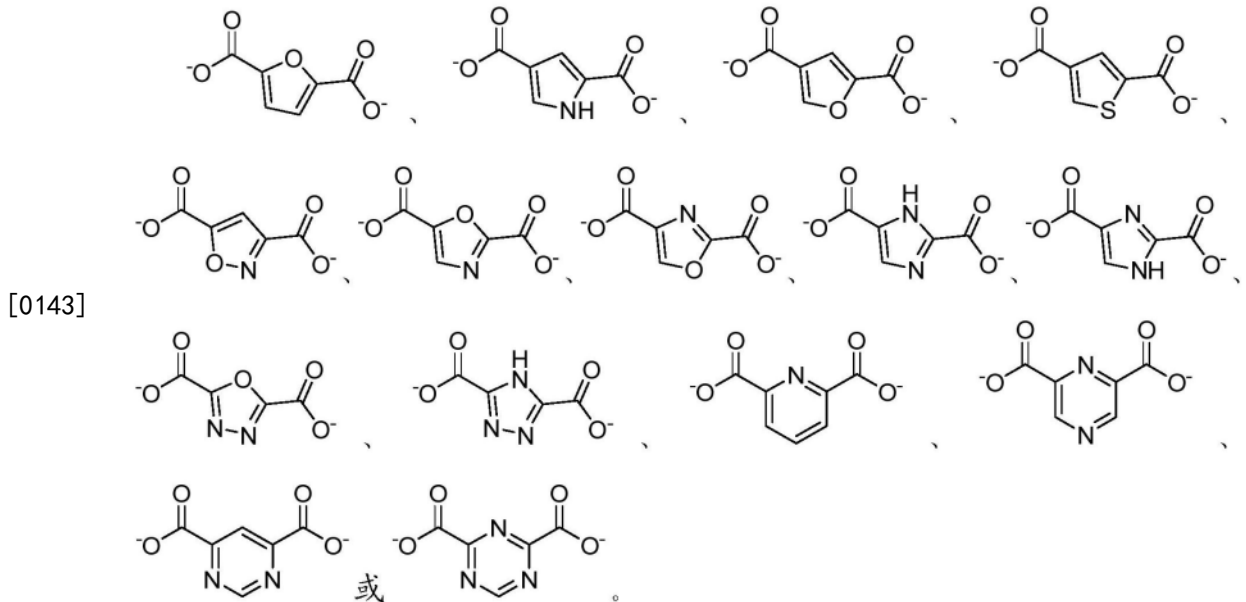
[0138] 22. 实施方案18至20中任一项所述的MOF,其中所述有机配体包含两个部分。

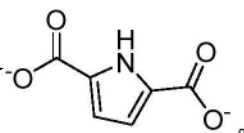
[0139] 23. 实施方案18至20中任一项所述的MOF,其中所述有机配体包含多个部分。

[0140] 24. 实施方案11至17中任一项所述的MOF,其中每个有机配体包含一个式(I) - (XII)的部分,并且所述MOF是单连接体金属-有机骨架。

[0141] 25. 实施方案24所述的MOF,其中每个有机配体包含一个式(I) - (VII)的部分,并且所述MOF是单连接体金属-有机骨架。

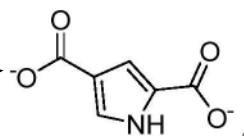
[0142] 26. 实施方案24所述的MOF,其中每个有机配体包含:



[0144] 27. 实施方案24所述的MOF,其中每个有机配体包含 

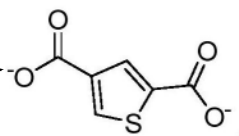
[0145] 28. 实施方案27所述的MOF,其中,每个二级结构单元包含氢氧化铝。

[0146] 29. 实施方案28所述的MOF,其中所述MOF是MOF-313。

[0147] 30. 实施方案24所述的MOF,其中每个有机配体包含 

[0148] 31. 实施方案30所述的MOF,其中,每个二级结构单元包含氢氧化铝。

[0149] 32. 实施方案31所述的MOF,其中所述MOF是MOF-314。

[0150] 33. 实施方案24所述的MOF,其中每个有机配体包含 

[0151] 34. 实施方案33所述的MOF,其中,每个二级结构单元包含氢氧化铝。

[0152] 35. 实施方案34所述的MOF,其中所述MOF是MOF-323。

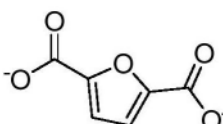
[0153] 36. 实施方案11至20中任一项所述的MOF,其中所述MOF是多元金属-有机骨架(MTV-MOF)。

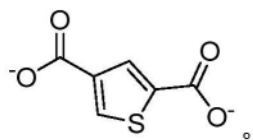
[0154] 37. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含多个式(I)-(VII)的部分。

[0155] 38. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含两个式(I)-(VII)的部分。

[0156] 39. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含多个式(I)-(XII)的部分。

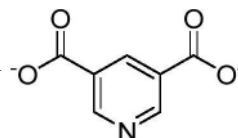
[0157] 40. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含两个式(I)-(XII)的部分。

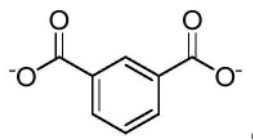
[0158] 41. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含  和



[0159] 42. 实施方案41所述的MOF,其中,每个二级结构单元包含氢氧化铝。

[0160] 43. 实施方案42所述的MOF,其中所述MOF是 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(2,4\text{-TDC})$;或 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$,其中 $w+v=1$;或 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 。

[0161] 44. 实施方案36所述的MOF,其中所述有机配体包含  和



[0162] 45. 实施方案44所述的MOF,其中每个二级结构单元包含氢氧化铝。

[0163] 46. 实施方案45所述的MOF,其中所述MOF是 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})(\text{IPA})$,或任选的 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$,其中 $m+n=1$;或 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 。

[0164] 47. 实施方案1至46中任一项所述的MOF,其中,每个二级结构单元包括锆、镍、铁、铜、锰、铝、镁、钙、锶、钡、钛、锌、镉、镓、铅、钴或铬或其络合物。

[0165] 48. 实施方案11至47中的任一项所述的MOF,其中,每个二级结构单元包含铝或含铝的络合物。

[0166] 49. 实施方案11至48中任一项所述的MOF,其中所述二级结构单元形成一维棒状链,并且所述有机配体包含一个或多个V形二齿部分。

[0167] 50. 实施方案49所述的MOF,其中所述二级结构单元通过所述有机配体中的羧酸根基团的氧原子经由顺式-边缘-共享的八面体几何形状或反式-边缘-共享的八面体几何形状连接至所述有机配体。

- [0168] 51.一种集水方法,其包括:
- [0169] 使用集水系统从周围大气中吸收水,其中所述集水系统包括实施方案11至50中任一项所述的一种或多种MOF;
- [0170] 从一种或多种MOF中解吸蒸气;和
- [0171] 从蒸气中收集水。
- [0172] 52.实施方案51所述的方法,其中使用冷凝器从蒸气中收集水。
- [0173] 53.一种集水系统,其包括吸附剂层,所述吸附剂层包含实施方案11至50中任一项所述的一种或多种MOF。
- [0174] 54.实施方案53所述的系统,其还包括与所述吸附剂层相邻的冷凝器。
- [0175] 55.实施方案53所述的系统,其中,所述系统是无源集水系统。
- [0176] 56.实施方案11至50中任一项所述的MOF,其用于集水或水纯化。
- [0177] 57.实施方案11至50中任一项所述的MOF,其用于热泵、除湿器、吸附式冰箱、太阳能冷却系统、干燥器、有机发光装置或二次电池装置。
- [0178] 58.一种使用实施方案11至50中任一项所述的MOF的方法,其包括在MOF中容纳、储存和/或从MOF中提取预定的气体或流体。
- [0179] 59.实施方案58所述的方法,其中所述气体或流体是 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 或 C_2H_2 或其任何组合。

实施例

- [0180] 以下实施例是仅说明性的,并不意味着以任何方式限制本公开内容的任何方面。
- [0181] 实施例1
- [0182] MOF-313的合成与表征
- [0183] 为了说明合成基于一维棒状SBU的MOF的示例性方法,在此对一种适用于水吸附应用的MOF Al(OH)(2,5-Py1DC)(2,5-Py1DC=2,5-吡咯二羧酸酯)的合成和表征进行了描述。该化合物也被称为MOF-313。
- [0184] 合成:
- [0185] 在加热下,将77.5mg的2,5-吡咯二羧酸(0.5mmol)溶解在4.5mL NaOH水溶液(0.139M)中。然后,加入500 μL AlCl_3 水溶液(1M)。将所得沉淀物在加热下溶解,并将溶液置于预热至100 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中。两小时后,将沉淀物滤出。将该固体在一天中用水洗涤五次,在另一天中用甲醇洗涤五次。减压除去溶剂得到15mg Al(OH)(2,5-Py1DC)。
- [0186] PXRD表征:
- [0187] 基于粉末X射线衍射(PXRD)分析(图4)验证了合成的MOF的结构(图2和3)。该结构显示为由通过2,5-吡咯二羧酸酯连接体配体连接的一维棒状SBU构成。
- [0188] 孔隙率和表面积:
- [0189] 为了分析金属-有机骨架的孔隙率和表面积,收集了77K下的氮等温线(图5)。根据BET模型,估计表面积为1051 m^2/g 。
- [0190] 吸水性质:
- [0191] 在 $P/P_0=0.12$ 时,水吸附等温线表现出陡峭的台阶(图6)。水蒸气的吸收在 $P/P_0=0.15$ 时开始趋于稳定,并在材料完全饱和时达到约480 cm^3/g (STP)。重要的是,观察到仅最

少或在最佳情况下没有磁滞现象。

[0192] 实施例2

[0193] MOF-314的合成与表征

[0194] 为了说明合成基于一维棒状SBU的MOF的示例性方法,在此对一种适用于水吸附应用的MOF Al(OH)(2,4-Py1DC)(2,4-Py1DC=2,4-吡咯二羧酸酯)的合成和表征进行了介绍。该化合物也被称为MOF-314。

[0195] 合成:

[0196] 将2,4-吡咯二羧酸[H₂(2,4-Py1DC);75.0mg]完全溶解在NaOH水溶液(0.43M,14.517mL)中。然后,加入AlCl₃水溶液(1M,0.483mL),这导致白色沉淀。将所得的悬浮液在预热的烘箱中加热至100℃,并在几分钟后溶液变得澄清。6小时后停止反应。过滤得到的灰白色固体,并分别在一天时间内用H₂O洗涤3次和用甲醇洗涤3次。在真空(~10⁻³mbar)下于120℃加热6小时后,得到活化的MOF-314[Al(OH)(2,4-Py1DC);35mg]。

[0197] PXRD表征:

[0198] 基于粉末X射线衍射(PXRD)分析(图8)验证了合成的MOF的结构(图7)。该结构显示为由通过2,4-吡咯二羧酸酯连接体配体连接的一维棒状SBU构成。

[0199] 孔隙率和表面积:

[0200] 为了分析金属-有机骨架的孔隙率和表面积,收集了77K下的氮等温线(图9)。根据BET模型,估计表面积为912m²/g。

[0201] 吸水性质:

[0202] 在P/P₀=0.1时水吸附等温线表现出陡峭的台阶(图10)。水蒸气吸收率开始在P/P₀=0.2时趋于稳定,并在材料完全饱和时达到约535cm³/g(STP)。重要的是,观察到仅最少或在最佳情况下没有磁滞现象。

[0203] 实施例3

[0204] MOF-323的合成与表征

[0205] 为了说明合成基于一维棒状SBU的MOF的示例性方法,在此对一种适用于水吸附应用的MOF Al(OH)(2,4-TDC)(2,4-TDC=2,4-噻吩二羧酸酯)的合成和表征进行了描述。该化合物也被称为MOF-323。

[0206] 合成:

[0207] 将2,4-噻吩二羧酸(H₂(2,4-TDC);98.9mg)溶解在KOH溶液(0.139M,6.187mL)和乙醇(3.239mL)中。然后,添加AlCl₃水溶液(1M,0.574mL)。将所得的澄清溶液在预热的烘箱中加热至100℃。24小时后,将得到的白色沉淀物过滤,并分别在一天时间内用H₂O洗涤三次和用甲醇洗涤三次。在真空(~10⁻³mbar)下于60℃加热6小时后,得到活化的MOF-323[Al(OH)(2,4-TDC);60mg]。

[0208] PXRD表征:

[0209] 基于粉末X射线衍射(PXRD)分析(图12)验证了合成的MOF的结构(图11)。该结构显示为由通过2,4-噻吩二羧酸酯连接体配体连接的一维棒状SBU构成。

[0210] 孔隙率和表面积:

[0211] 为了分析金属-有机骨架的孔隙率和表面积,收集了77K下的氮等温线(图13)。基于BET模型,估计表面积为1101m²/g。

[0212] 吸水性质:

[0213] 在 $P/P_0=0.16$ 时水吸附等温线表现出陡峭的台阶(图14)。水蒸气吸收率在 $P/P_0=0.21$ 时开始趋于稳定,并在材料完全饱和时达到约 $470\text{cm}^3/\text{g}$ (STP)。重要的是,观察到仅最少或在最佳情况下没有磁滞现象。

[0214] 实施例4

[0215] MTV-MOF的合成与表征

[0216] 为了说明合成示例性MTV-MOF系统的示例性方式,在此对一种适合于水吸附应用的MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ ($2,5\text{-FDC}=2,5\text{-咪喃二羧酸酯}; 2,4\text{-TDC}=2,4\text{-噻吩二羧酸酯};$ 图15)进行了描述。

[0217] MTV-MOF的合成:

[0218] 将2,5-咪喃二羧酸($\text{H}_2(2,5\text{-FDC}); 44.9\text{mg}$)和2,4-噻吩二羧酸($\text{H}_2(2,4\text{-TDC}); 49.5\text{mg}$)溶解在KOH水溶液($0.139\text{M}, 6.187\text{mL}$)和乙醇(3.239mL)中(图15)。然后,添加 AlCl_3 水溶液($1\text{M}, 0.574\text{mL}$)。将所得溶液在预热的烘箱中加热至 100°C 。24小时后,将得到的白色沉淀物过滤,并分别在一天时间内用 H_2O 洗涤三次和用甲醇洗涤三次。在真空($\sim 10^{-3}\text{mbar}$)下于 120°C 加热6小时后,得到活化的MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (35mg)。

[0219] 用于比较的单连接体MOF的合成:

[0220] 通过将 $\text{H}_2(2,5\text{-FDC})(78.0\text{mg})$ 溶解在KOH水溶液($0.079\text{M}, 9.5\text{mL}$)中并加入 AlCl_3 水溶液($1\text{M}, 0.5\text{mL}$),合成 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$ (也称为MIL-160)。将所得溶液在 100°C 加热过夜。过滤得到的白色沉淀物,并分别在一天时间内用 H_2O 洗涤3次和用甲醇洗涤3次。在真空($\sim 10^{-3}\text{mbar}$)下于 120°C 加热6小时后,得到活化的 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(40\text{mg})$ 。如上所述合成 $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-TDC})(\text{MOF}-323)$ 。

[0221] PXRD表征:

[0222] 基于粉末X射线衍射(PXRD)分析验证了合成的MTV-MOF,并将其与 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$ 和MOF-323进行比较(图16)。

[0223] NMR分析:

[0224] 在核磁共振(NMR)分析之前,将洗涤和活化的样品经受NaOD溶液(5%,在 D_2O 中)。在这些条件下,铝MTV-MOF溶解在其组分中,并采用基于溶液的 ^1H -NMR分析来分析其连接体分子组成(图17)。

[0225] 扫描电子显微镜(SEM)显微照片:

[0226] MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (图18)的SEM显微照片中的总体晶体形状和形态表明相纯度。

[0227] 扫描电子显微镜(SEM)显微照片和能量色散X射线光谱(EDS)分析:

[0228] MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (图19A-E)的SEM显微照片和EDS分析表明所有晶体中的碳元素(C)、氧(O)元素、铝(Al)元素和硫(S)元素的平均分布。这连同NMR数据表明两个连接体均存在并均匀分布在所有晶体中。

[0229] 水吸附性质:

[0230] 在 25°C 下对 $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$ 、MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ 和MOF-323的水吸附分析(图20和21)表明MTV系统可用于调节MOF的水吸附性质。

[0231] 实施例5

[0232] MTV-MOF的合成与表征

[0233] 为了说明合成另一示例性MTV-MOF系统的示例性方式,在此对一种适用于水吸附应用的MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ ($3,5\text{-PynDC}=3,5\text{-吡啶二羧酸酯}$;IPA=间苯二甲酸酯;图22)的合成和表征进行描述。

[0234] MTV-MOF的合成:

[0235] 将间苯二甲酸(H_2IPA ;41.5mg)和3,5-吡啶二羧酸($\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$;41.8mg)溶于 H_2O (4mL)和乙醇(5mL)中(图22)。然后,加入 AlCl_3 水溶液(1M,0.5mL)和尿素水溶液(2M,0.5mL)。将所得溶液在预热的烘箱中加热至 100°C 。24小时后,将得到的白色沉淀物过滤,并分别在一天时间内用 H_2O 洗涤三次和用甲醇洗涤三次。在真空($\sim 10^{-3}\text{mbar}$)下于 120°C 加热6小时后,得到活化的MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ (70mg)。

[0236] 用于比较的单连接体MOF的合成:

[0237] 为了合成 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$ (也称为CAU-10-吡啶),将3,5-吡啶二羧酸($\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$;83.5mg)溶解在 H_2O (4mL)和乙醇(5mL)中。然后,加入 AlCl_3 水溶液(1M,0.5mL)和尿素水溶液(2M,0.5mL)。将所得溶液在预热的烘箱中加热至 100°C 。24小时后,将得到的白色沉淀物过滤,并分别在一天时间内用 H_2O 洗涤三次和用甲醇洗涤三次。在真空($\sim 10^{-3}\text{mbar}$)下于 120°C 加热6小时后,得到 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$ (70mg)。 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ (也称为CAU-10)是根据先前报道的程序合成的¹⁶。

[0238] PXRD表征:

[0239] 基于粉末X射线衍射(PXRD)分析验证了合成的MTV-MOF,并将其与 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$ 和 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ 进行了比较(图23)。

[0240] NMR分析:

[0241] 在核磁共振(NMR)分析之前,将洗涤和活化的样品经受 NaOD 溶液(5%,在 D_2O 中)。在这些条件下,铝MTV-MOF溶解在其组分中,因此可以采用基于溶液的 $^1\text{H-NMR}$ 分析来分析其连接体分子的组成(图24)。

[0242] 扫描电子显微镜(SEM)显微照片和能量色散X射线光谱(EDS)分析:

[0243] MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ (图25和图26A-E)的SEM显微照片和EDS分析表明所有晶体中的碳元素(C)、氧(O)元素、铝(Al)元素和硫(S)元素的均匀分布。这连同NMR数据表明两个连接体均存在并均匀分布在所有晶体中。

[0244] 水吸附性质:

[0245] 在 25°C 下对 $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})$ 、MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})\text{IPA}$ 的水吸附分析(图27和图28)表明MTV系统可用于调节MOF的水吸附性质。

[0246] 参考文献

[0247] (1)World Economic Forum.The Global Risks Report 2018,13th Edition; 2018.

[0248] (2)Mekonnen,M.M.;Hoekstra,A.Y.Four Billion People Facing Severe Water Scarcity.Sci.Adv.2016,2(2),e1500323-e1500323.

[0249] (3)Vorosmarty,C.J.Global Water Resources:Vulnerability from Climate Change and Population Growth.Science(80-.).2000,289(5477),284-288.

- [0250] (4) Wada, Y.; Gleeson, T.; Esnault, L. Wedge Approach to Water Stress. *Nat. Geosci.* 2014, 7 (9), 615-617.
- [0251] (5) Wahlgren, R. V. Atmospheric Water Vapour Processor Designs for Potable Water Production: A Review. *Water Res.* 2001, 35 (1), 1-22.
- [0252] (6) Klemm, O.; Schemenauer, R. S.; Lummerich, A.; Cereceda, P.; Marzol, V.; Corell, D.; Van Heerden, J.; Reinhard, D.; Gherezghiher, T.; Olivier, J.; et al. Fog as a Fresh-Water Resource: Overview and Perspectives. *Ambio* 2012, 41 (3), 221-234.
- [0253] (7) Tomaszewicz, M.; Abou Najm, M.; Beysens, D.; Alameddine, I.; El-Fadel, M. Dew as a Sustainable Non-Conventional Water Resource: A Critical Review. *Environ. Rev.* 2015, 23 (4), 425-442.
- [0254] (8) Cells, B. S.; Johansson, M. B.; Johansson, E. Accepted Article. No. Iv.
- [0255] (9) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (11), 4369-4381.
- [0256] (10) Fathieh, F.; Kalmutzki, M. J.; Kapustin, E. A.; Waller, P. J.; Yang, J.; Yaghi, O. M. Practical Water Production from Desert Air. *Sci. Adv.* 2018, 4 (6), eaat3198.
- [0257] (11) Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. *Adv. Mater.* 2018, 1704304, 1704304.
- [0258] (12) Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). 2010, 327 (5967), 846-850.
- [0259] (13) Reinsch, H.; Van Der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; De Vos, D.; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* 2013, 25 (1), 17-26.
- [0260] (14) Cadiau, A.; Lee, J. S.; Damasceno Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C. H.; et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* 2015, 27 (32), 4775-4780.
- [0261] (15) Tschense, C. B. L.; Reimer, N.; Hsu, C. W.; Reinsch, H.; Siegel, R.; Chen, W. J.; Lin, C. H.; Cadiau, A.; Serre, C.; Senker, J.; et al. New Group 13MIL-53 Derivates Based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 2017, 643 (21), 1600-1608.
- [0262] (16) Lenzen, D.; Bendix, P.; Reinsch, H.; **Fröhlich, D.**; Kummer, H.; **Möllers, M.**; **Hügenell, P. C.**; **Gläser, R.**; Henninger, S.; Stock, N.; Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers. *Adv. Mater.* 30, 1705869 (2018).

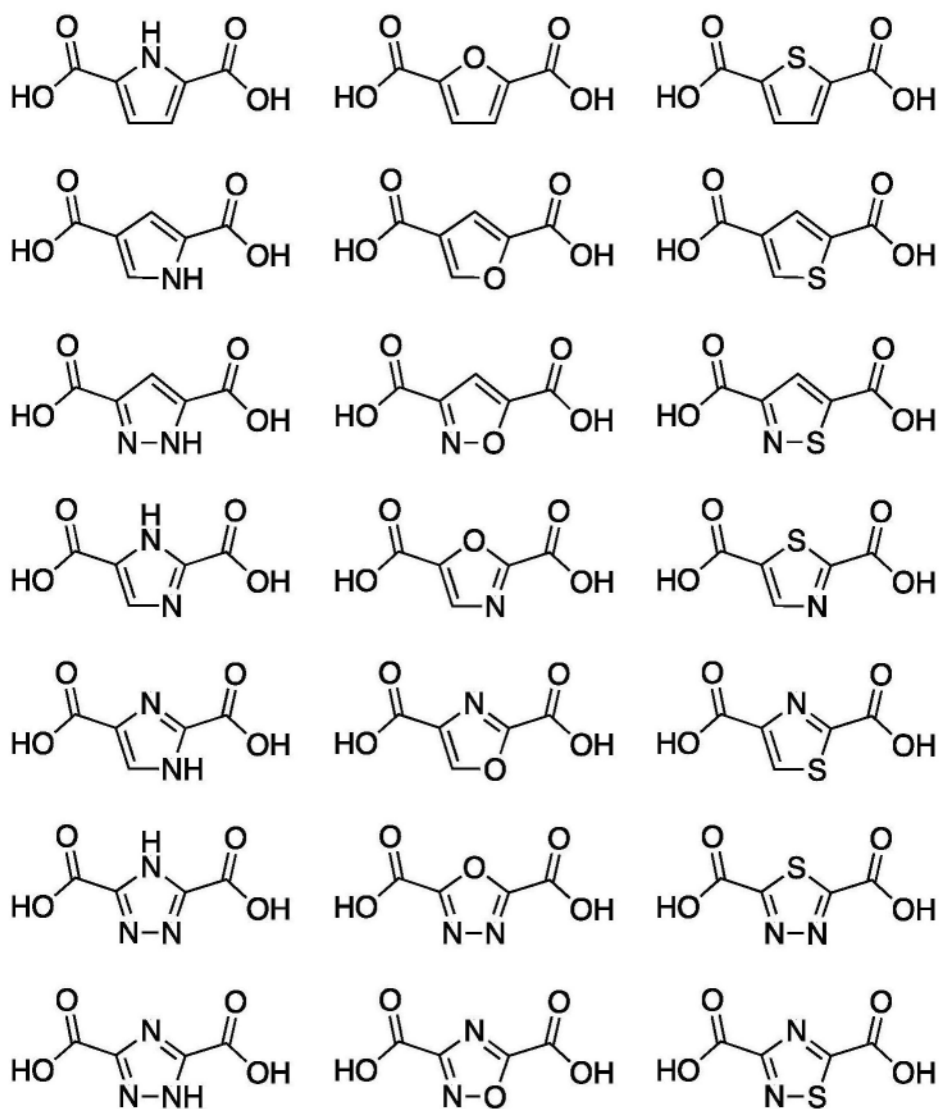


图1A

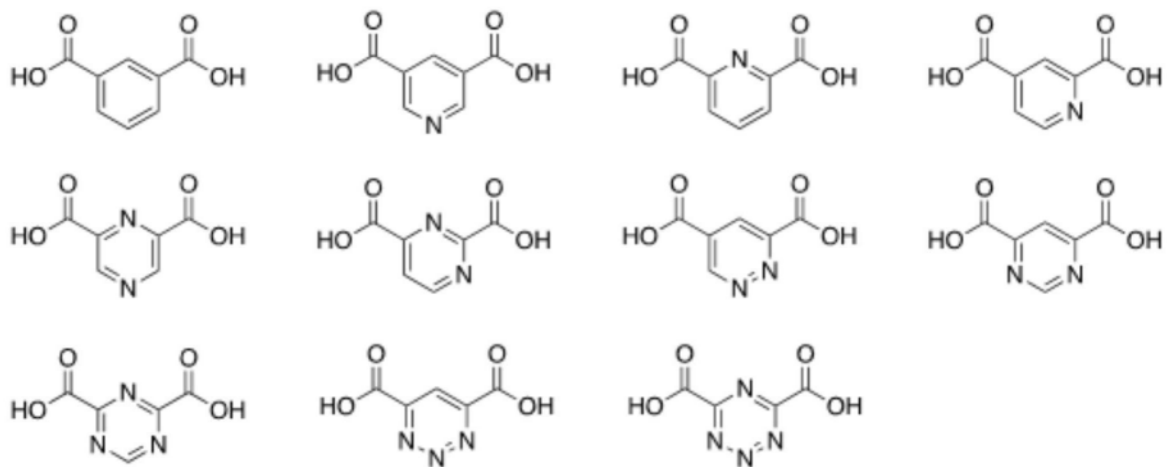


图1B

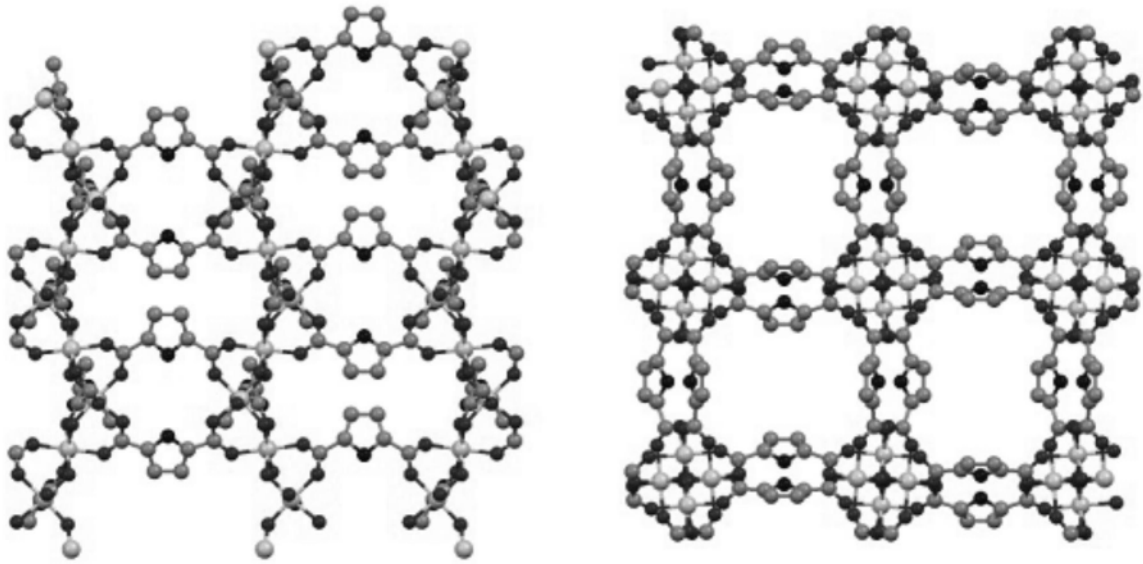


图2

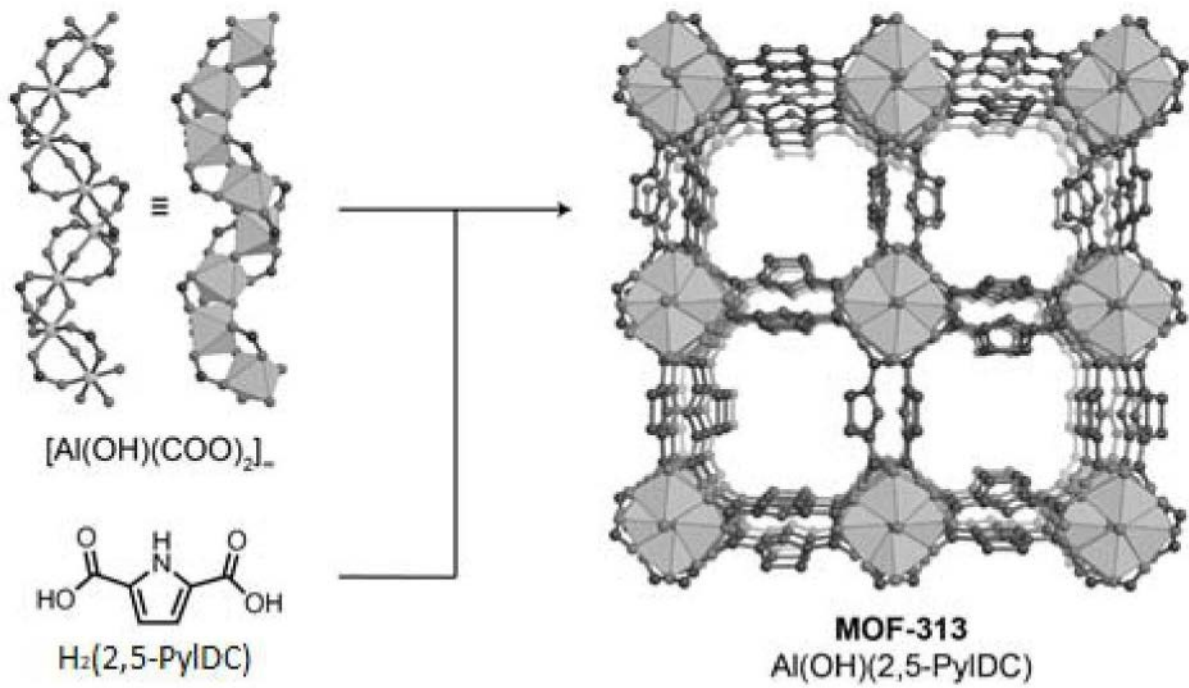


图3

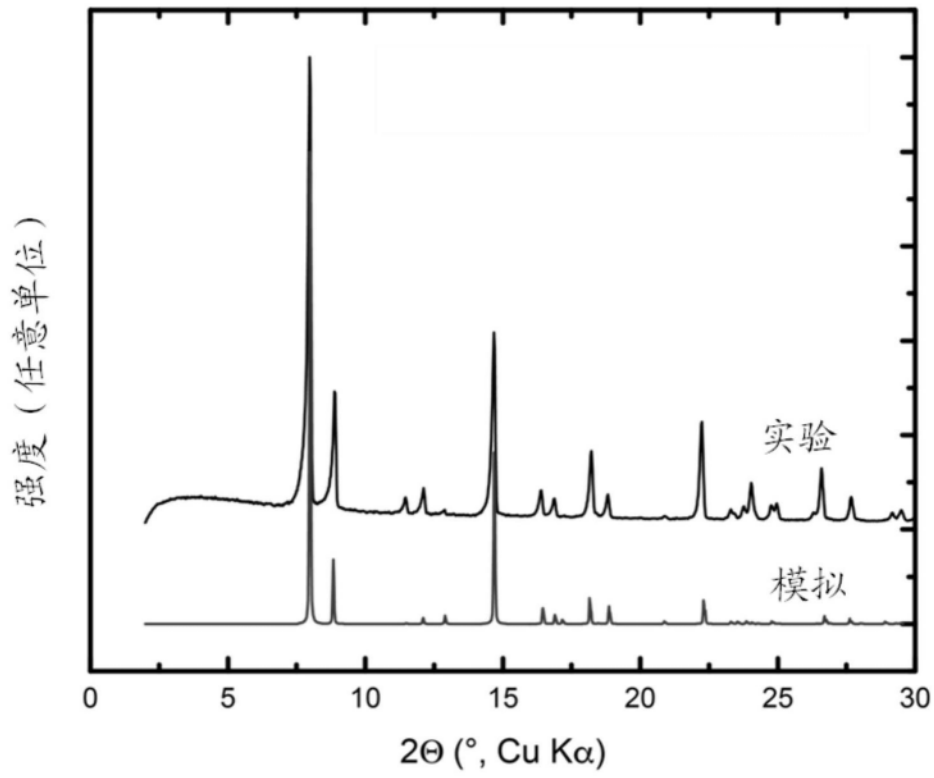


图4

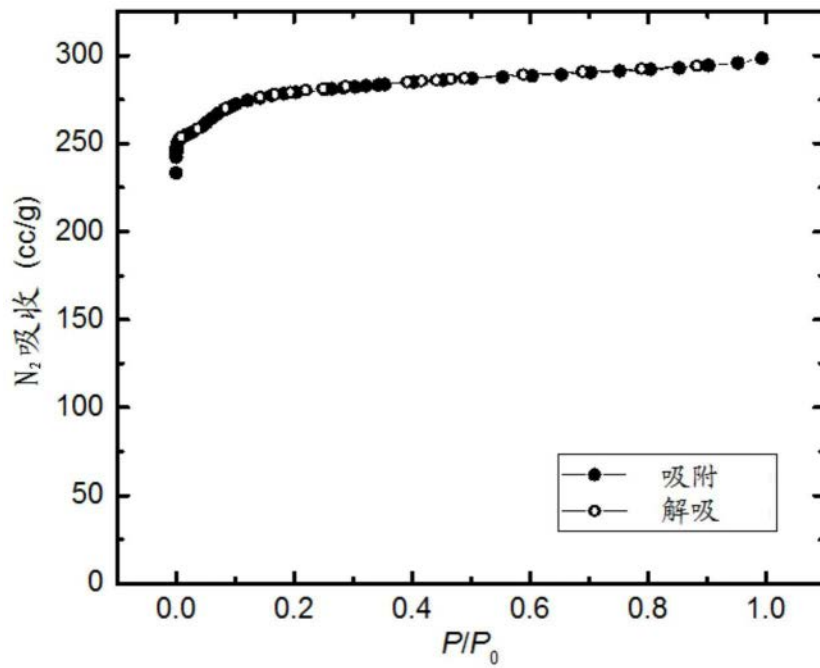


图5

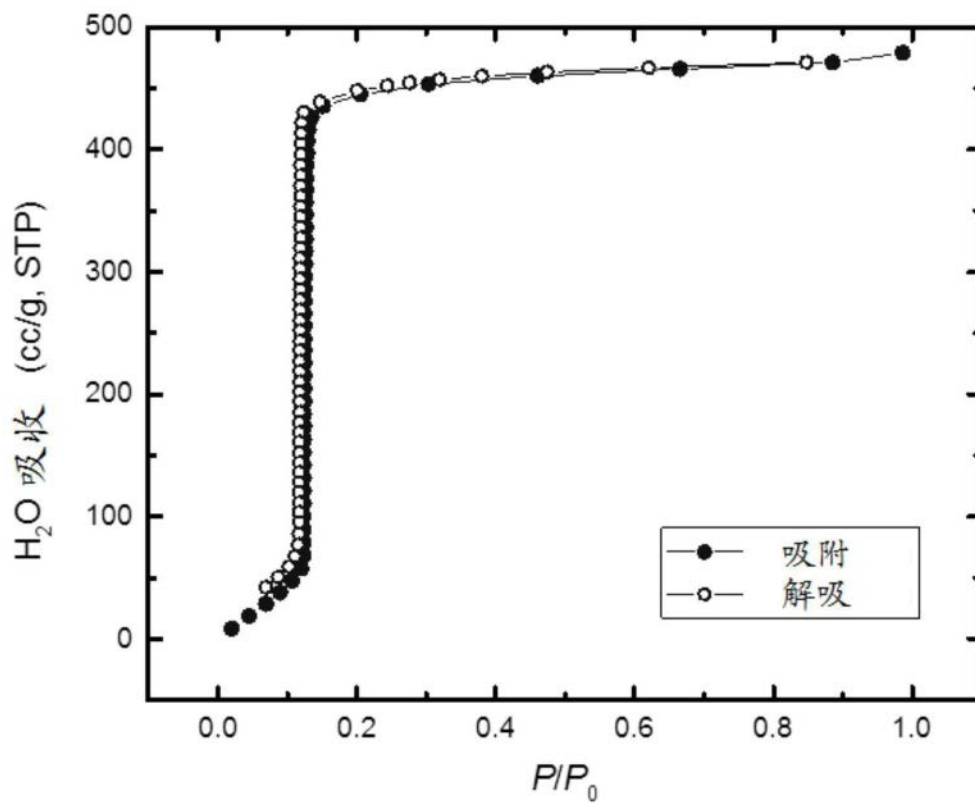


图6

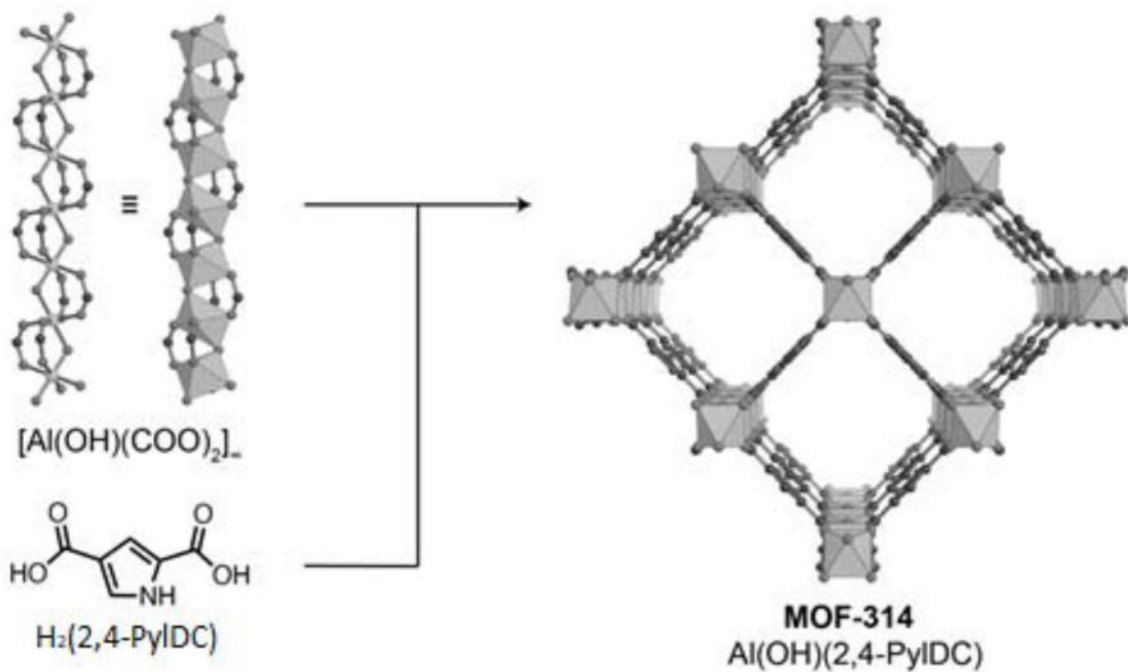


图7

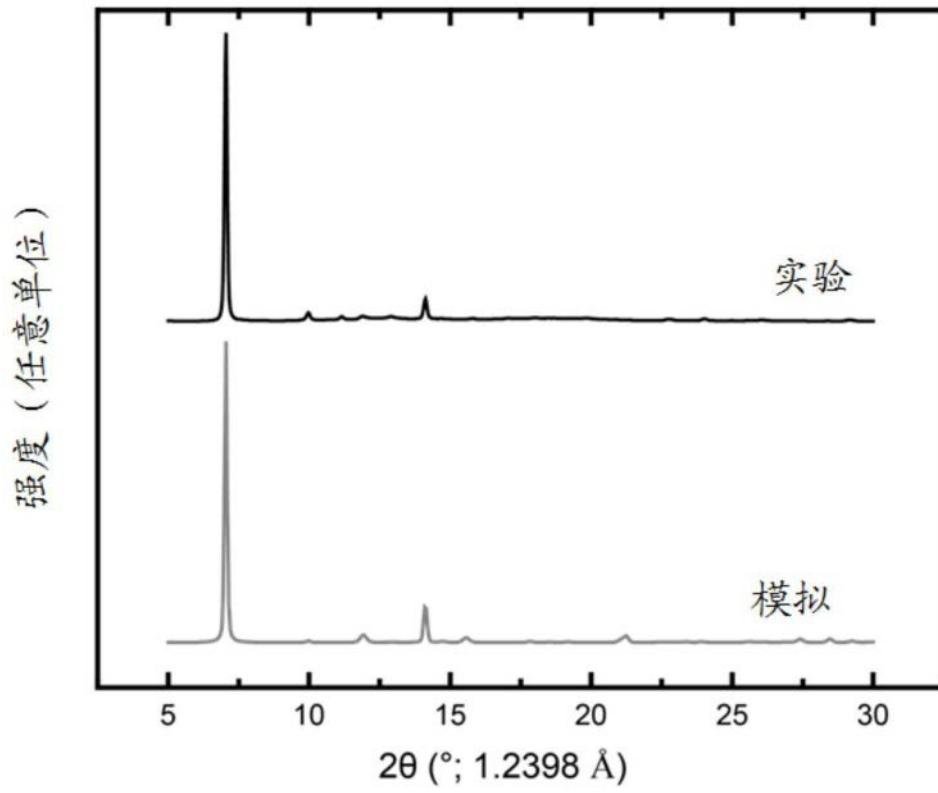


图8

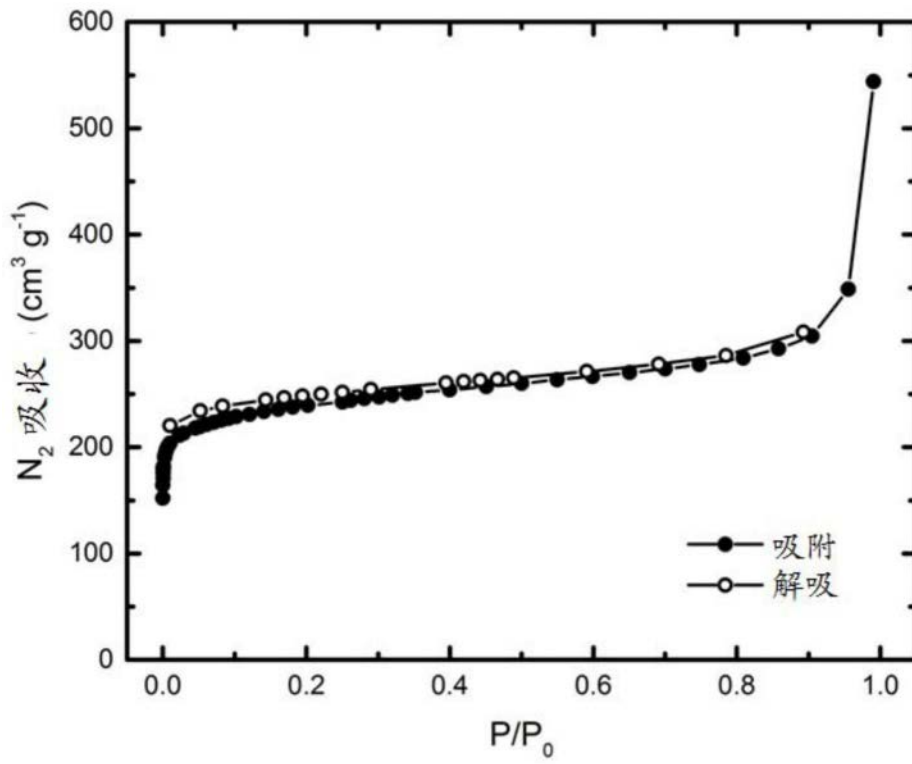


图9

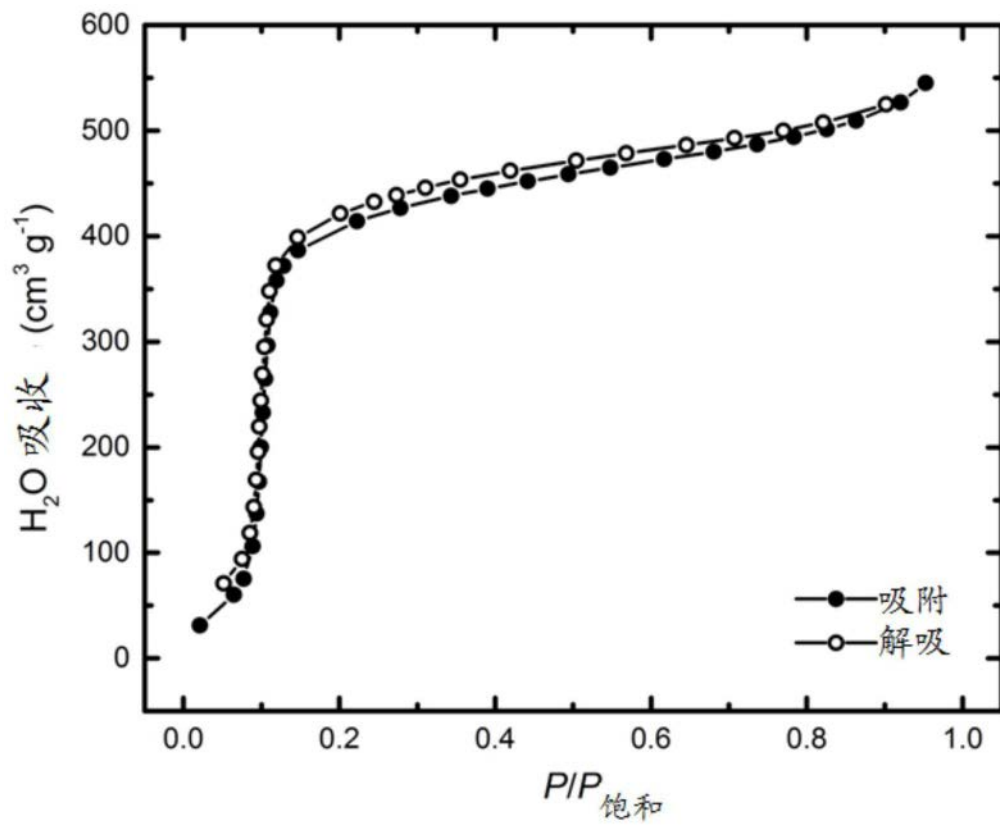


图10

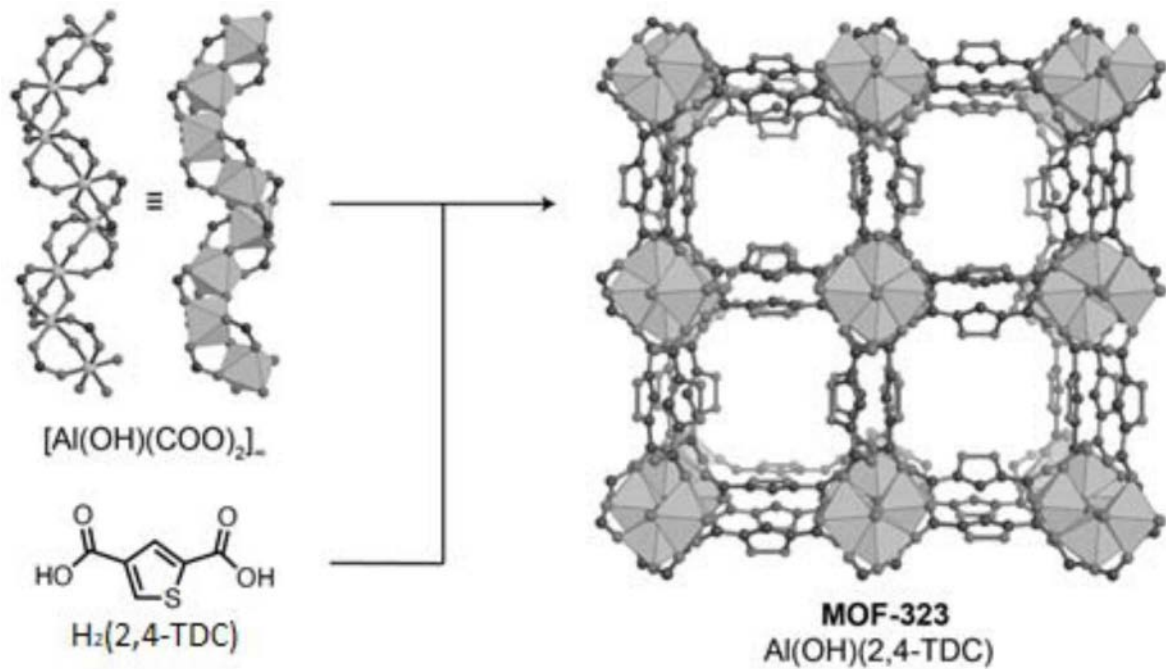


图11

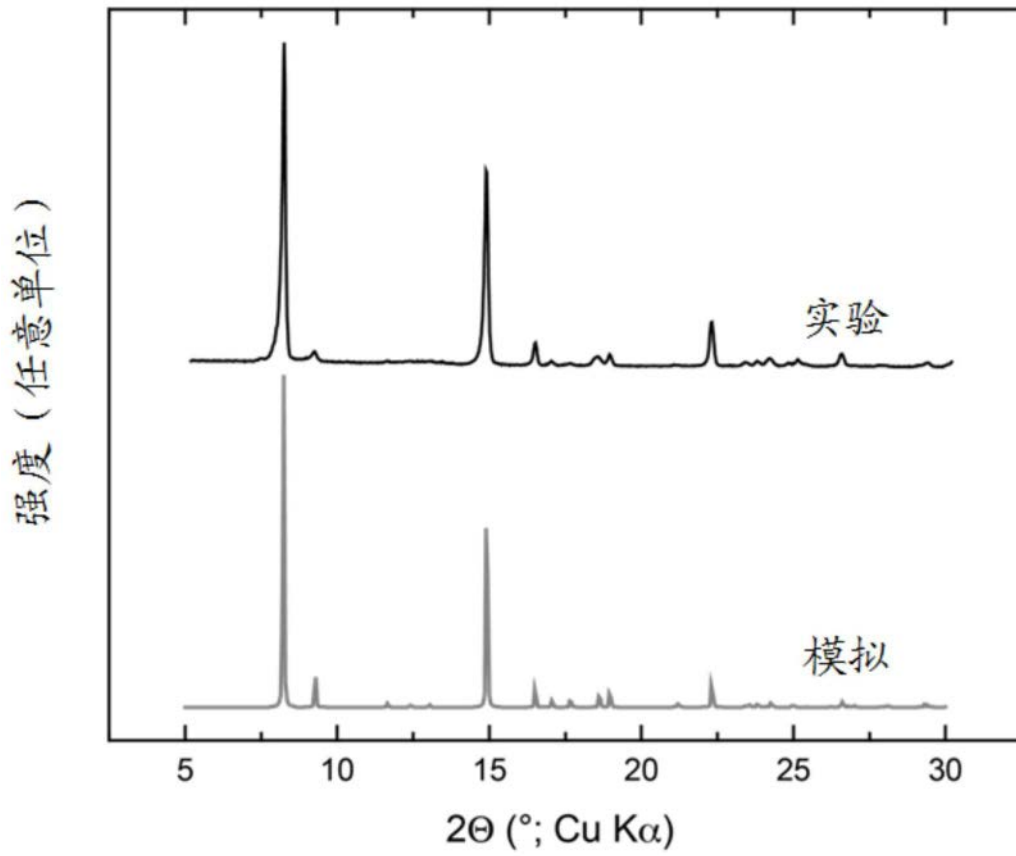


图12

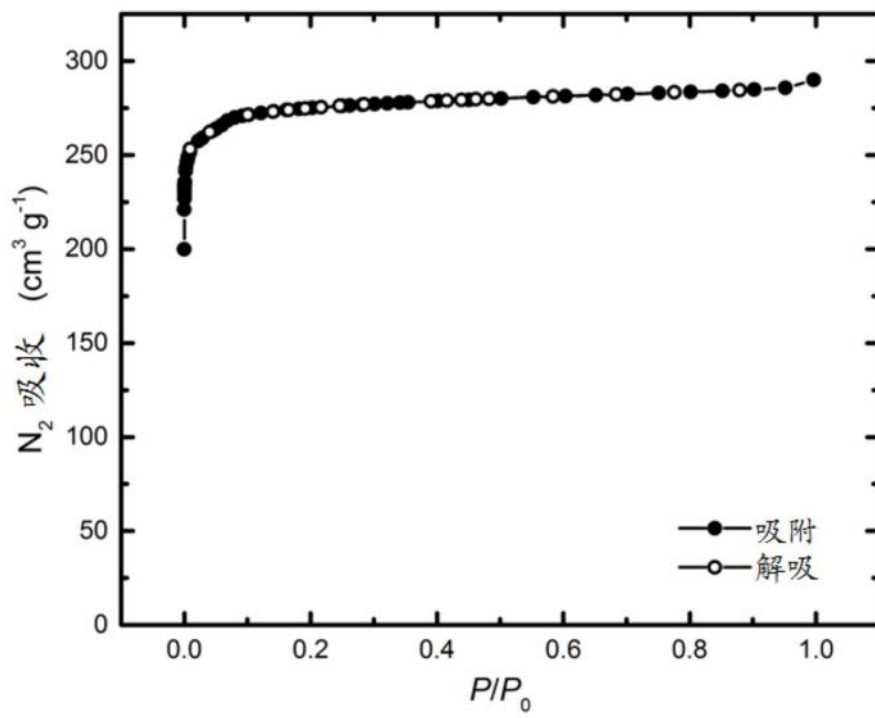


图13

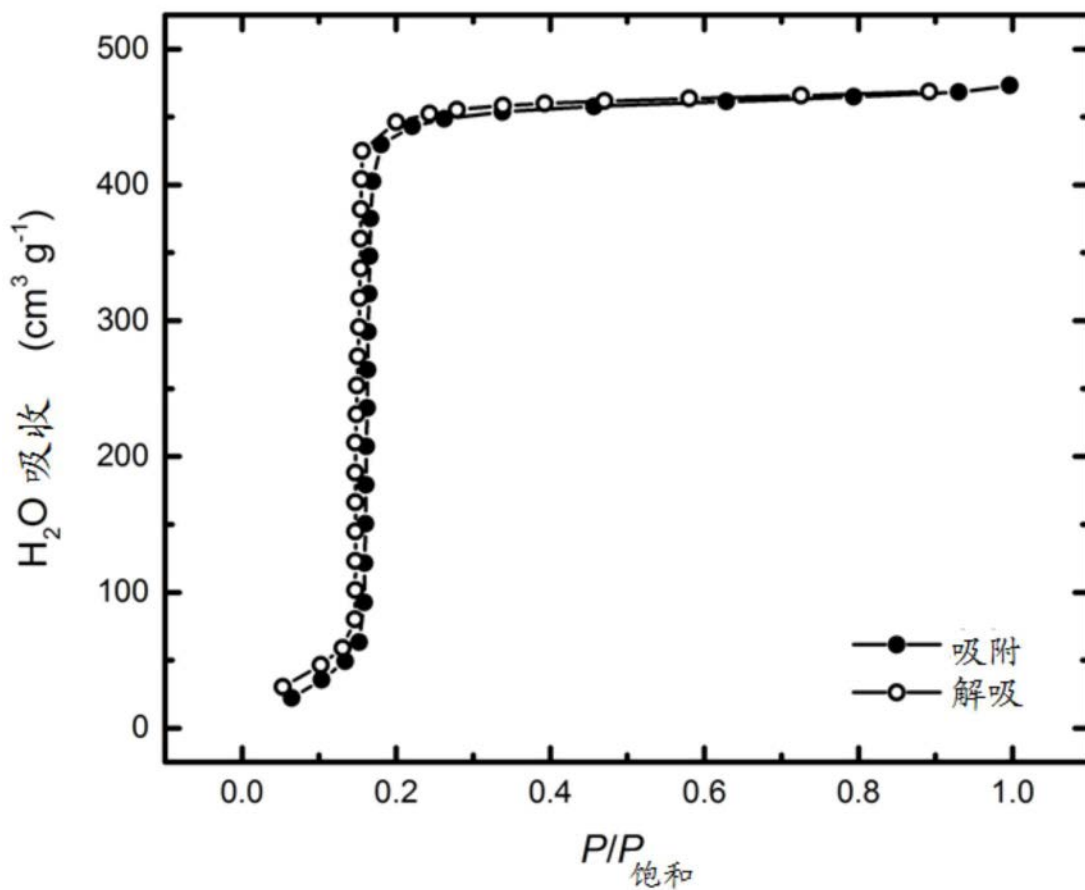


图14

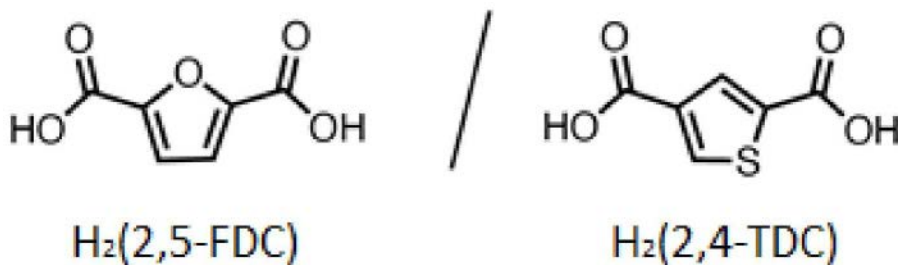


图15

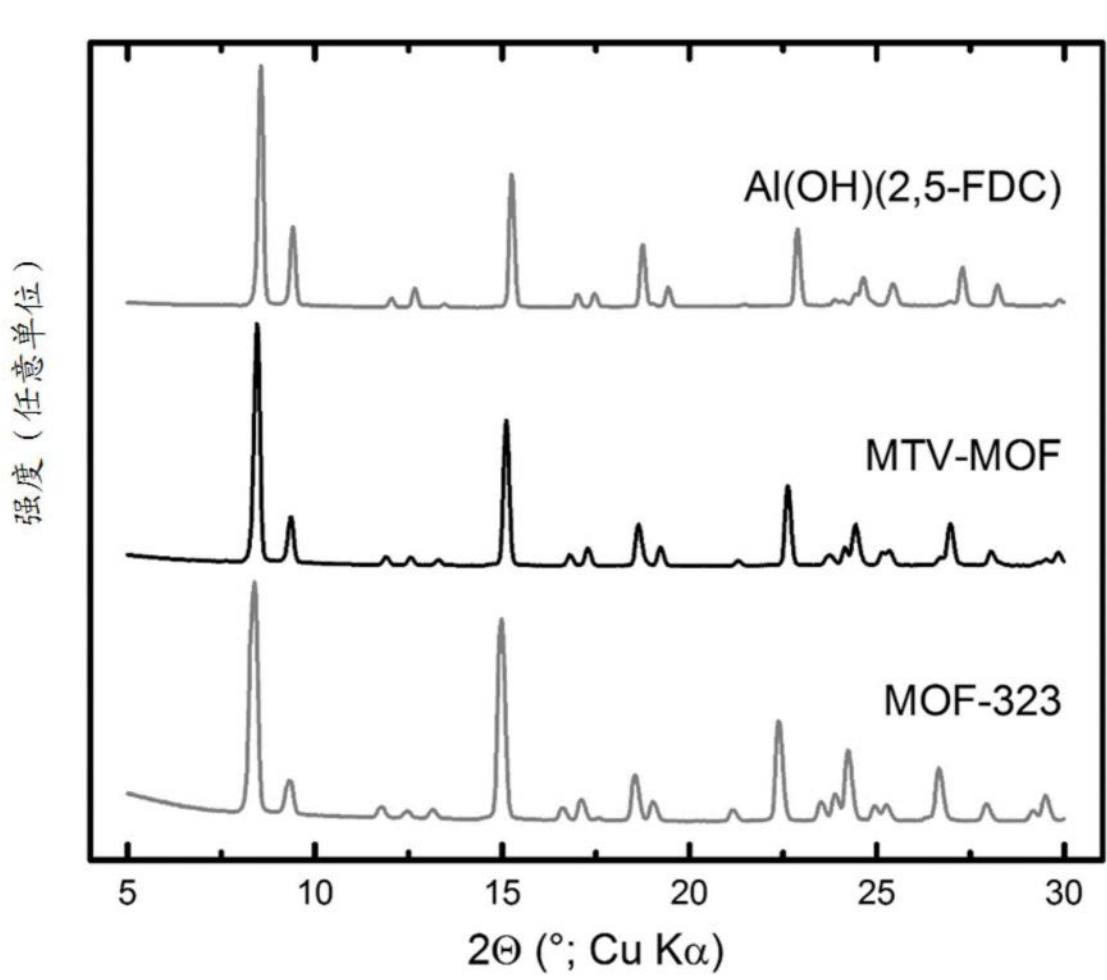


图16

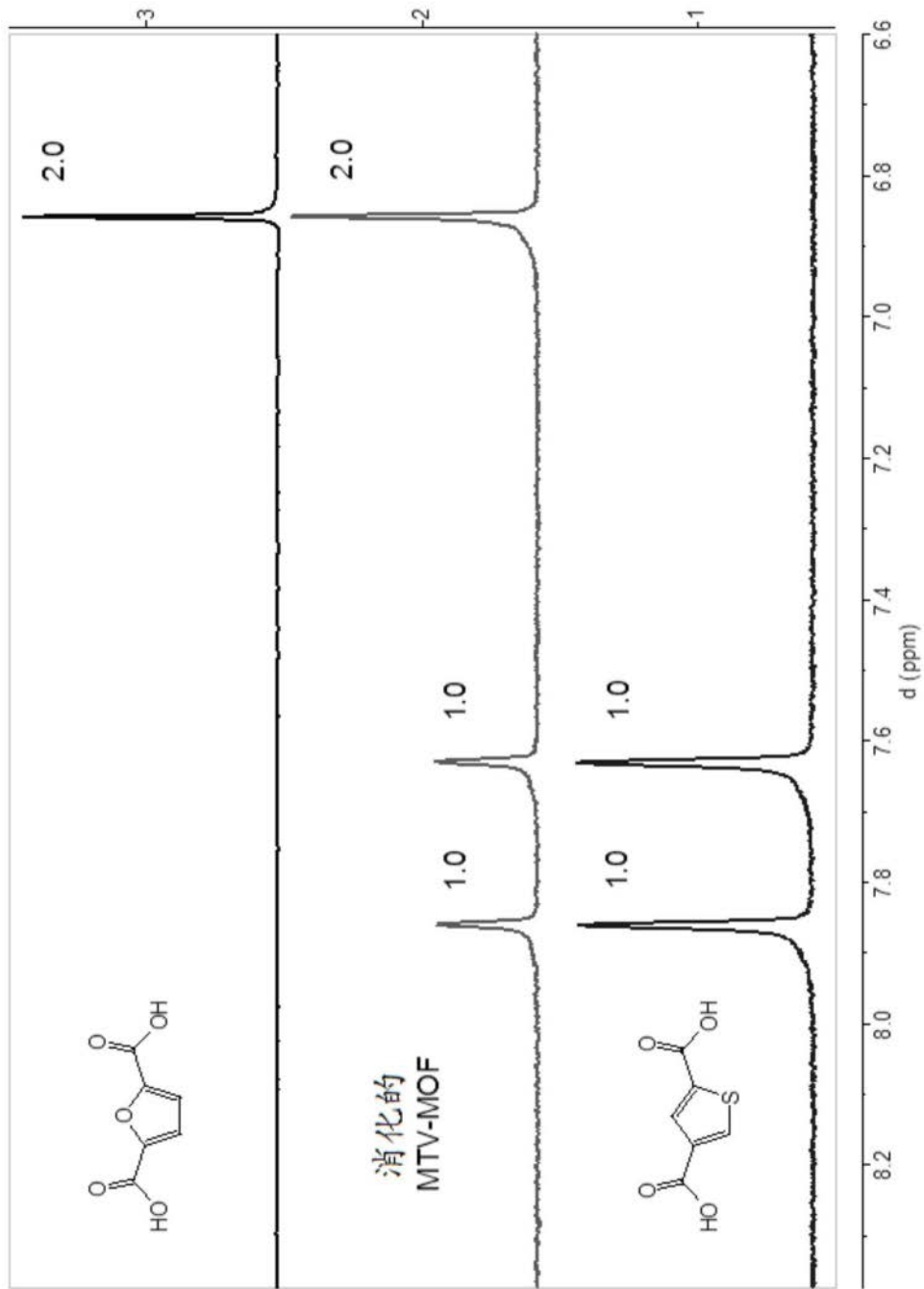


图17

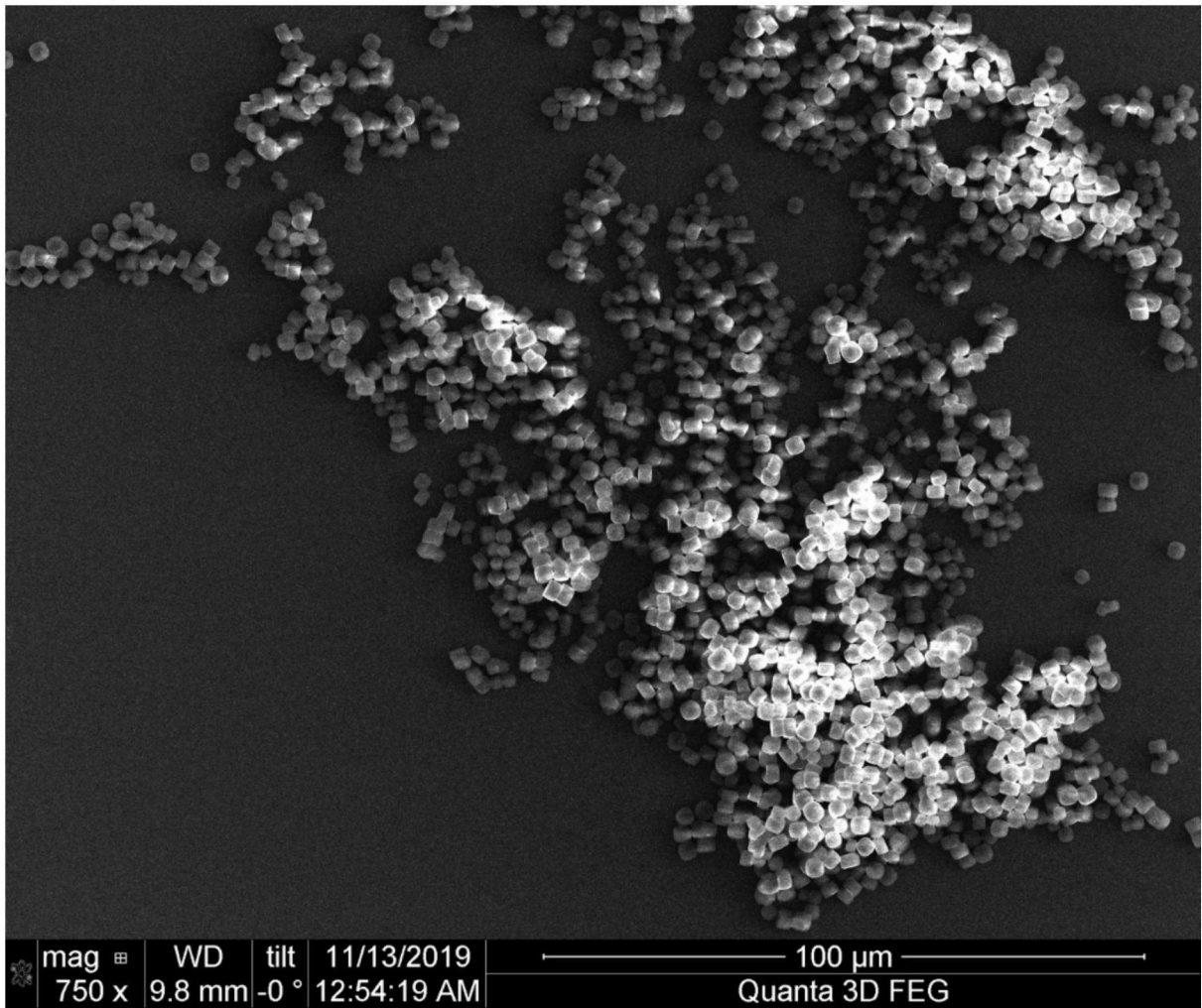


图18

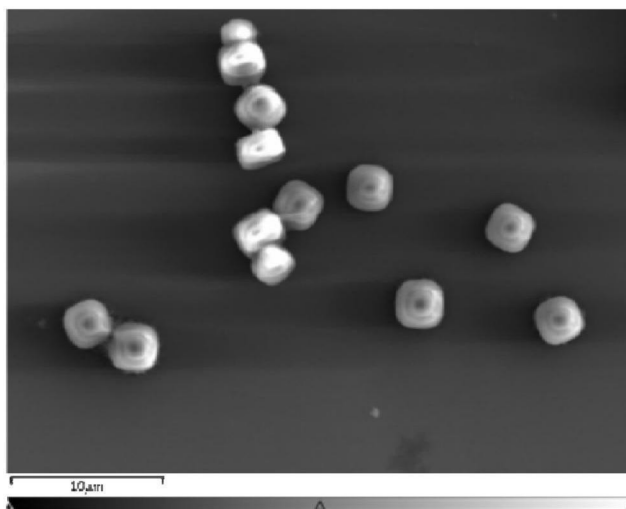


图19A

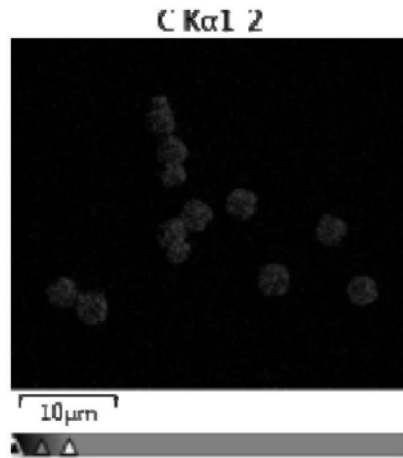


图19B

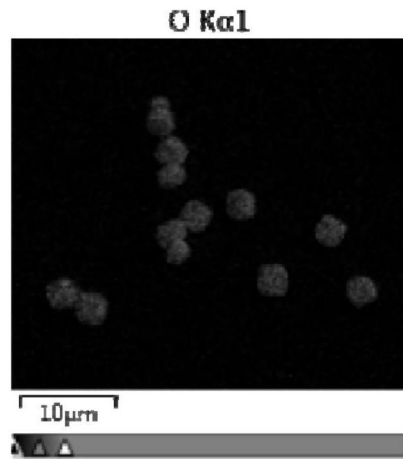


图19C

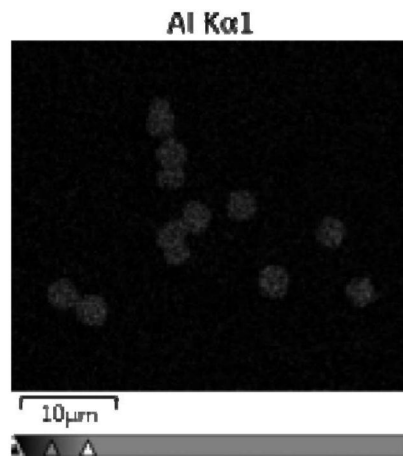


图19D

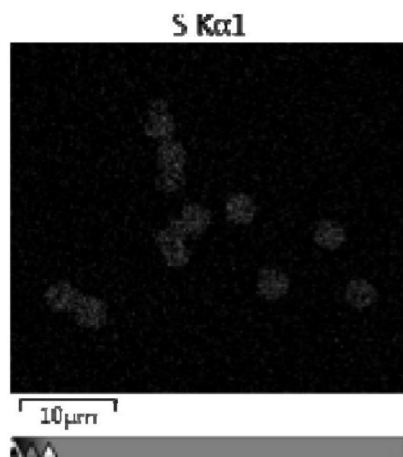


图19E

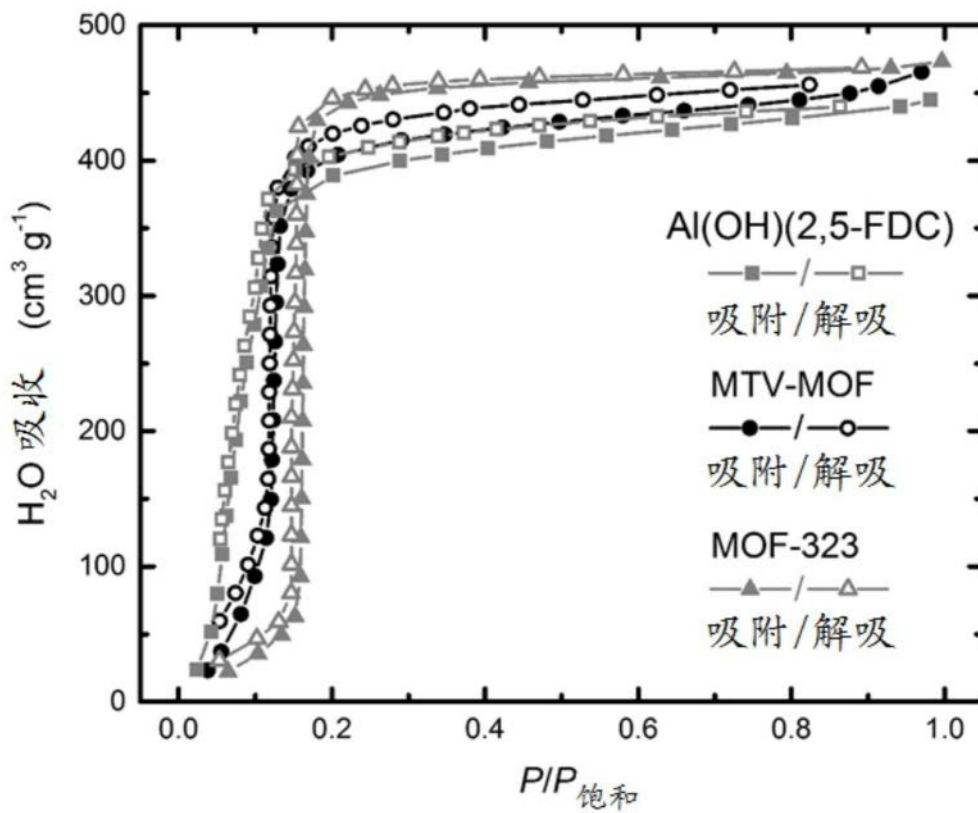


图20

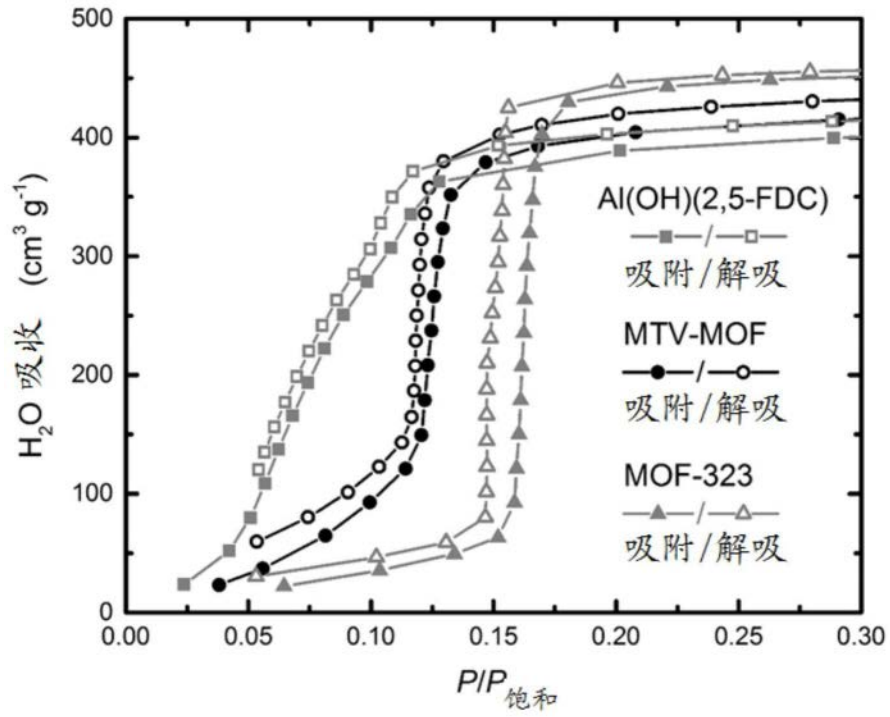


图21

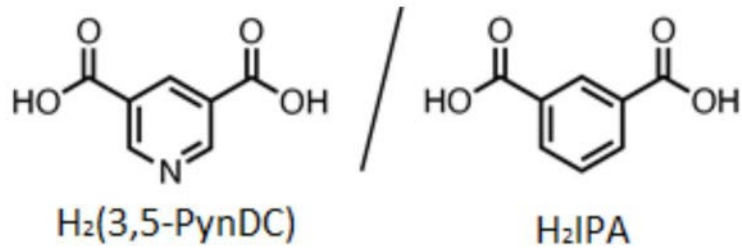


图22

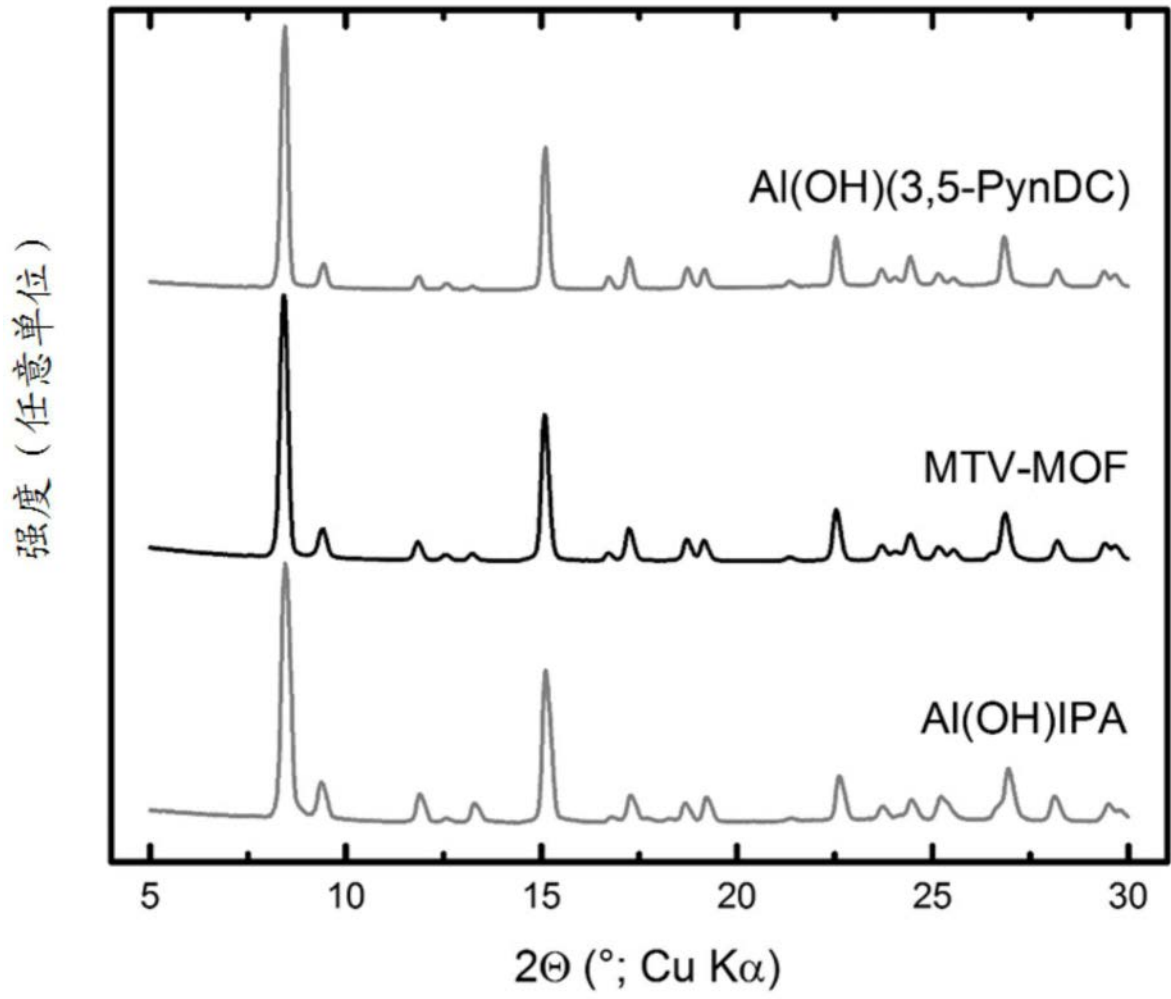


图23

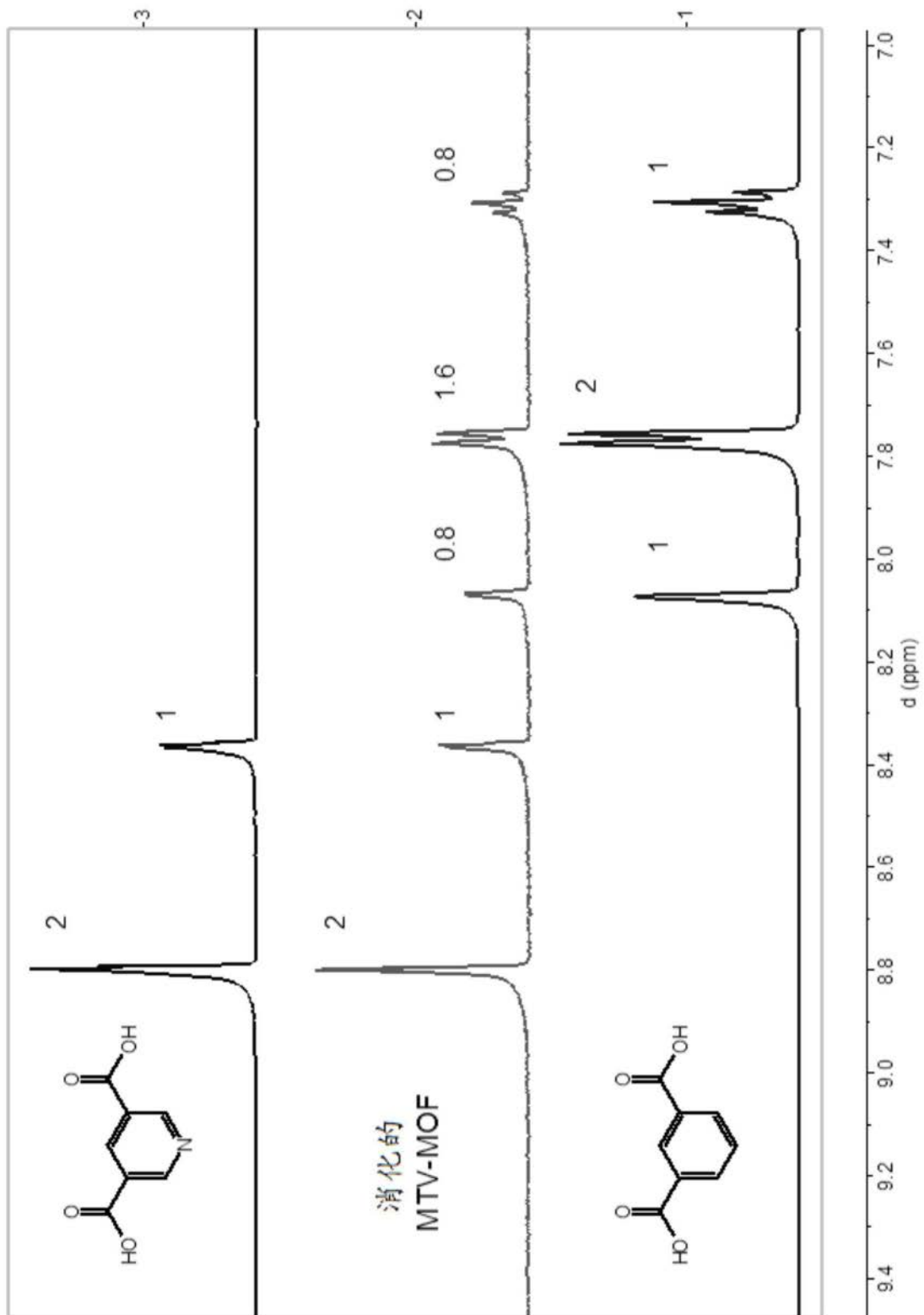


图24

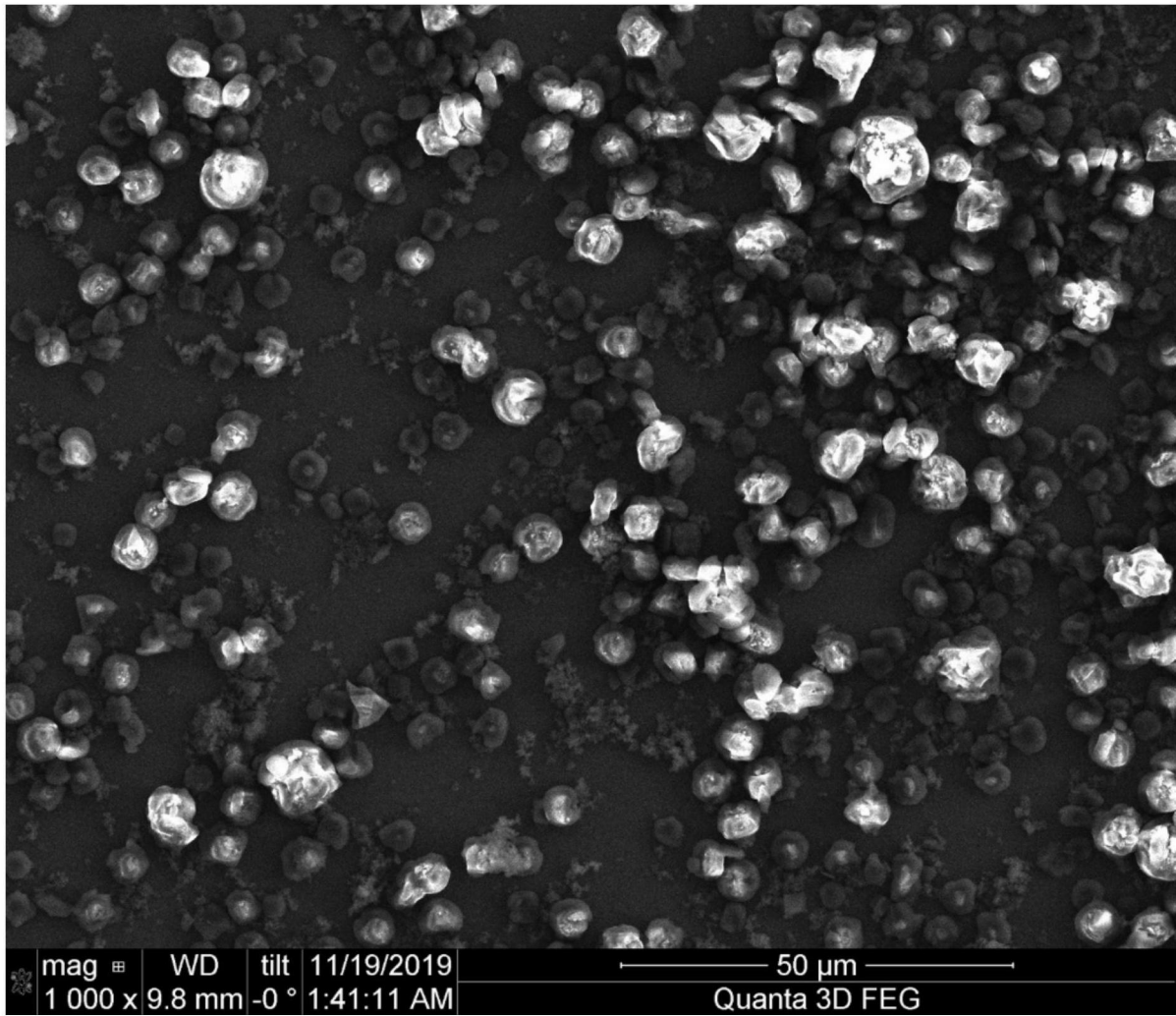


图25

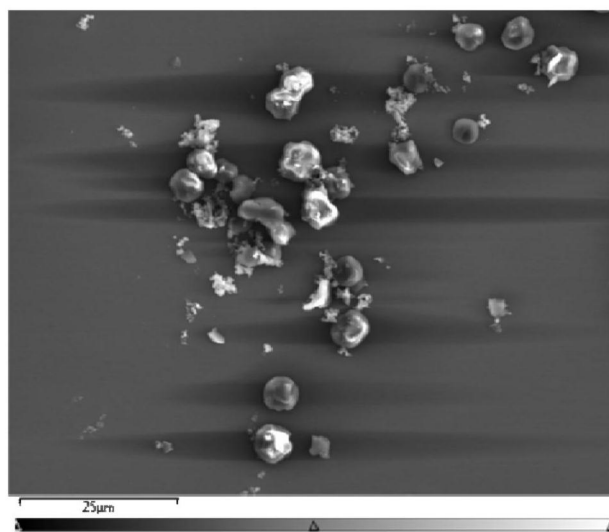


图26A

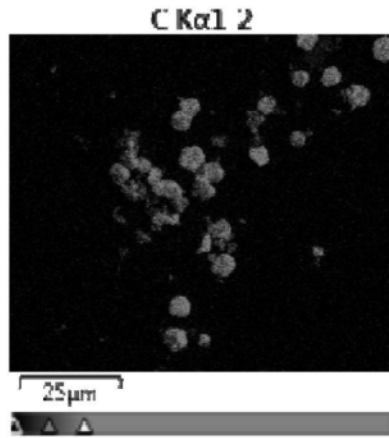


图26B

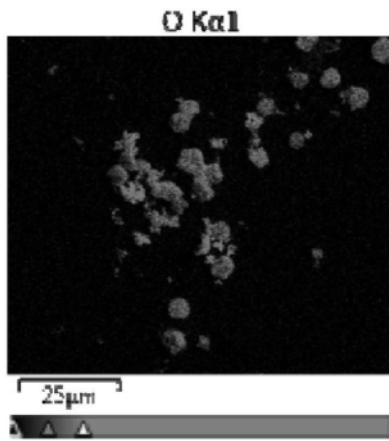


图26C

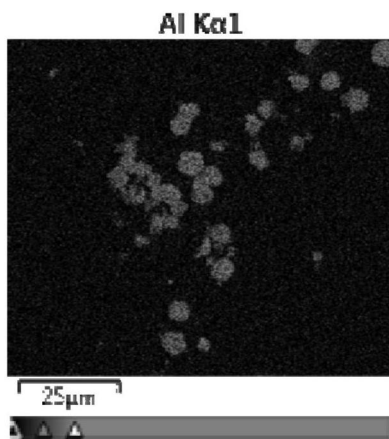


图26D

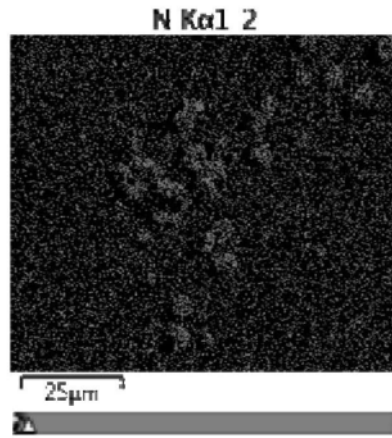


图26E

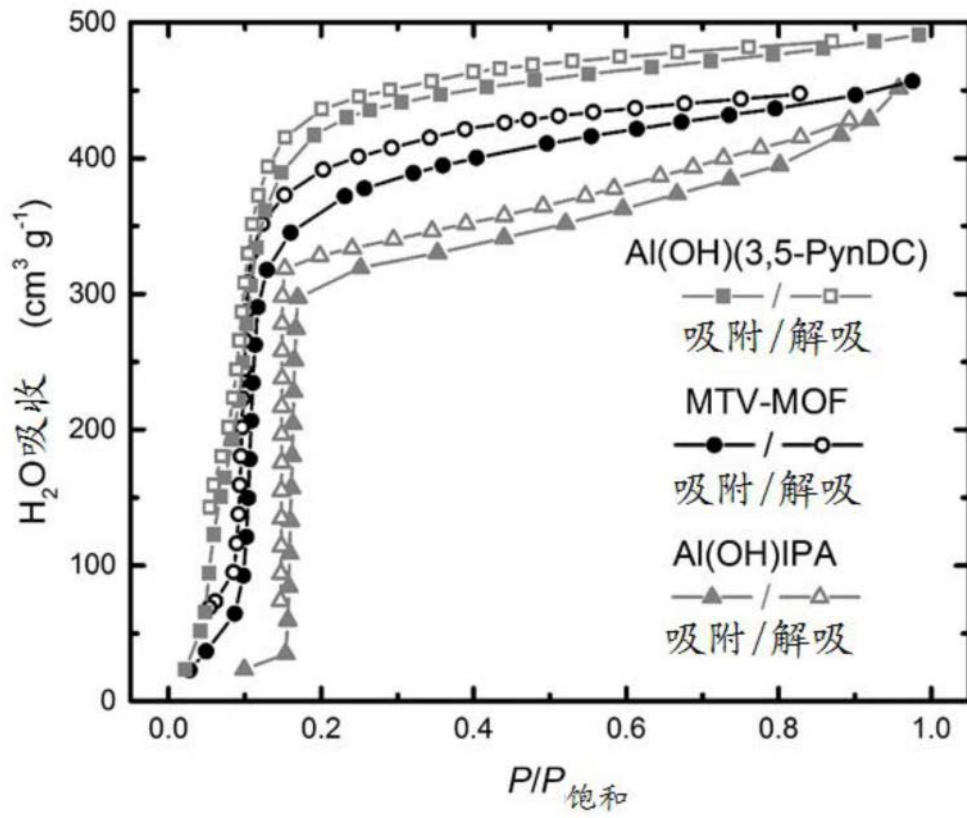


图27

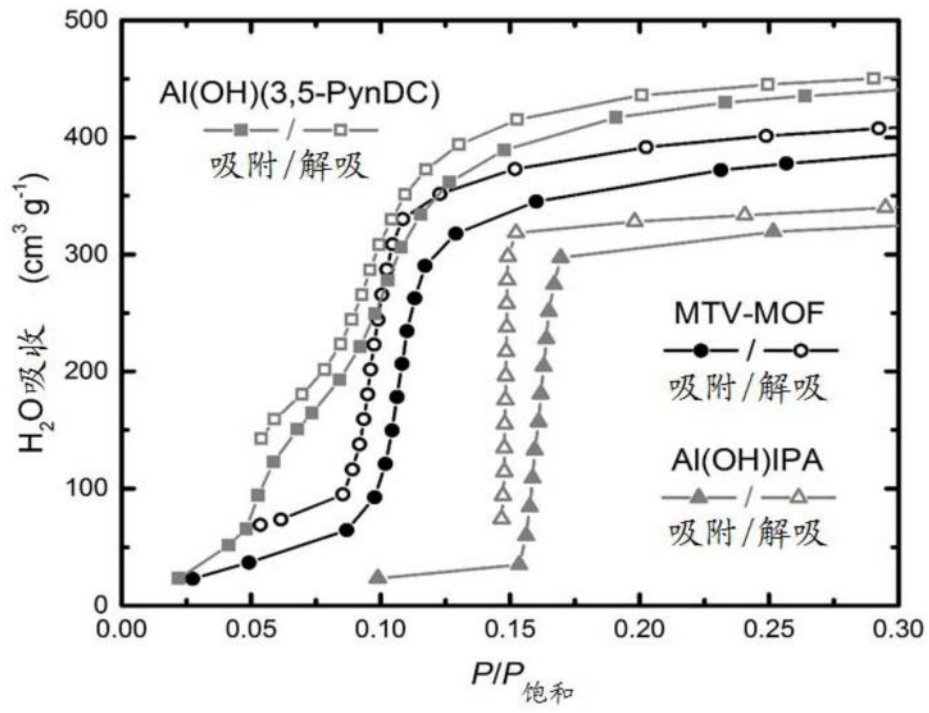


图28