

MOF/聚合物复合膜基底的研究进展

张宁, 肖峰, 曹源清, 赵辉

(天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300222)

摘要: **目的** 对国内外 MOF/聚合物复合膜的基底种类进行综述, 并总结聚合物基底的表面改性或修饰方法的研究进展, 从而在一定程度上丰富 MOF/聚合物复合膜的种类。**方法** 总结和分析 MOF/聚合物复合膜的基底, 即选择聚酯、聚酰胺、聚乙烯醇、聚苯乙烯和聚砜等聚合物材料作为基底的最新研究成果; 对聚合物基底的表面改性或修饰方法及主要机理进行阐述; 展望 MOF/聚合物复合膜的应用前景。**结果** MOF/聚合物复合膜的基底种类以及基底表面的改性或修饰方法虽呈现多样化趋势, 但 MOF/聚合物复合膜制备的简便性、普遍性还有待进一步提高。**结论** 总结了现有 MOF/聚合物复合膜的基底种类, 并分析了其表面改性或修饰方法, 为进一步开发 MOF/聚合物复合膜的应用潜能打下了良好基础。

关键词: MOF 晶体薄膜; 金属有机框架材料; 基底; 表面改性

中图分类号: TB333; TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)03-0138-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.021

Research Progress of MOF/Polymer Composite Film Substrates

ZHANG Ning, XIAO Feng, CAO Yuan-qing, ZHAO Hui

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to review the substrate types of MOF/polymer composite films at home and abroad, and summarize the research progress of surface modification or embellishment method of polymer substrates, so as to enrich the types of MOF/polymer composite films to a certain extent. The substrates of MOF/polymer composite films were summarized and analyzed, that is, the latest research results were obtained by selecting polyester, polyamide, polyvinyl alcohol, polystyrene and polysulfone as substrates. The methods of surface modification or embellishment of polymer substrates and their main mechanisms were described. The application of MOF/polymer composite films was also prospected. The substrate types of MOF/polymer composite films, and the modification or embellishment method of the substrate surface showed a trend of diversification, but the simplicity and universality of the preparation of MOF/polymer composite films needed to be further improved. After summarizing the existing substrate types of MOF/polymer composite films and analyzing their surface modification or embellishment method, a good foundation has been laid for further developing the application potential of MOF/polymer composite films.

KEY WORDS: MOF crystal film; metal-organic frameworks; substrate; surface modification

金属有机框架材料 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 也称为多孔配位聚合物 (Porous Coordination Polymers, PCPs), 是以过渡金属离子为节点、以有机配体为连接链, 通过配位键自组装作用得到的具

有三维多孔网络的晶体材料^[1]。早在 1998 年, Yaghi 等^[2-3]就合成了金属有机框架材料, 证明了该材料具有类似于沸石的刚性多孔框架结构, 并命名该材料的英文缩写为“MOF”。与大多数微孔无机材料相比, 金

收稿日期: 2019-10-29

作者简介: 张宁 (1996—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻食品包装材料的安全控制与评价。

属框架材料具有较均一的孔径、多样化的结构、极高的孔隙率和比表面积,以及较高的热稳定性和化学稳定性。更重要的是,金属有机骨架(MOFs)材料具有高渗透率和高选择性等优点,这使得 MOFs 材料在过去的 20 多年里已被广泛应用于分离^[4]、催化^[5]和传感^[6-7]等诸多领域。就分离领域而言,MOFs 晶体粉末虽具有吸附和分离染料分子的能力,但晶体易碎且很容易分解成细粉末,且在工业应用中,这些微小的颗粒会在分离过程中堵塞管道,用液体冲洗时不可避免地会造成严重的材料损失^[8]。综上所述,有必要在传统膜分离方法的基础上,制备以 MOFs 与柔性多孔的聚合物为基底的复合膜或混合基质膜,并应用于过滤分离领域,因此连续多孔的 MOF 晶体薄膜材料的出现,不仅弥补了晶体颗粒的不易回收、难处理等缺陷,还为 MOFs 材料扩展了新的应用领域。

MOF 晶体薄膜分为有基底和无基底 2 种。Gao 等^[9]通过在 MOFs 母液中加入醋酸钠,在一定条件下得到了乳状胶体 Ln-MOFs 晶体溶液,将该溶液沉积在氧化铟锡玻璃上,随后干燥,制备出了尺寸大、均匀连续的晶体薄膜。单一晶体薄膜的力学性能较差,存在不能弯曲折叠、脆性大等缺点,因此目前研究制备的 MOF 晶体薄膜通常要借助于基底成型,也就是制备 MOF/基底复合膜。目前用于制备 MOF 晶体薄膜的基底材料有很多种,包括多孔铜板^[10]、铝箔^[11]、聚合物^[12]等。相比于其他基底材料,聚合物材料虽具有价廉易得、可弯曲、力学性能和化学性能都较稳定等优点,但不经修饰的聚合物基底表面存在较少的活性位点,与 MOFs 材料的界面结合力差,且直接生长的 MOF 晶体薄膜也存在不均匀、不致密等问题。综上所述,为了改善 MOF 薄膜与基底的结合力,研究者选用对基底进行表面修饰或改性的方法增加基底表面的活性位点,从而促进 MOF 晶体薄膜的成核生长。以柔性聚合物材料为基底制备的 MOF 晶体复合膜在传感^[13-15]、荧光粉^[16]、气体分离^[17-18]和催化^[19]等领域的应用有很大的前景。

1 MOF/聚合物复合膜的基底种类

1.1 聚酯

聚酯(PET)是一种合成纤维,其中对苯二甲酸酯质量分数占 85%,其结构见图 1。聚酯表面经酸水解后会生成大量的羧酸官能团,这些官能团可固定金属节点,从而为 MOF 晶体薄膜的生长提供金属源,进一步增强基底与 MOF 膜的结合力。由此可见,作为 MOF 晶体薄膜基底材料,PET 是良好的选择。

Deleu 等^[20]把 PET 片和完整的 PET 塑料瓶作为 MOF 晶体薄膜的基底,将其表面用 HNO₃ 水解,随后加入到 UiO-66 或 MIL-53(AI) 前驱体溶液中,在

一定温度下加热 1 周后,MOF 晶体在表面生长成膜。由于未经水解的聚酯纤维表面只有极少量的活性羧基,因此除了水解这种方法外,还可以对聚酯材料定向修饰或改性。Meilikhov 等^[21]通过聚乙烯胺与聚酯材料表面的羧基反应来增加基底表面的活性官能团(-NH₂),随后进一步与溴乙酸(BAA)发生反应,使溴乙酸上的羧基(-COOH)络合 MOF 母液中的 Cu(II)离子,逐渐沉积形成[Cu₃(BTC)₂]晶体薄膜。由于 MOFs 末端基团与基底表面发生化学结合,因此生长的薄膜与聚酯表面之间有更好的结合力,力学性能稳定。

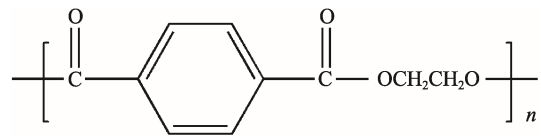


图 1 聚酯的结构式

Fig.1 Structural formula of polyethylene (PET)

1.2 聚酰胺

聚酰胺(PA),俗称尼龙,其大分子主链是以酰胺基团为重复单元的一种高聚物,主要品种是聚己内酰胺(PA6)和聚己二酰己二胺(PA66),结构见图 2。PA 具有良好的综合性能,包括优异的力学性能、耐热性、耐磨损性、电绝缘性、耐化学药品性和自润滑性,且摩擦系数低,有一定的阻燃性,易于加工和改性,因此聚酰胺材料被广泛应用于反渗透膜^[22]、纳米滤膜^[23]、纺织品^[24]和生物组织工程^[25]等研究领域。

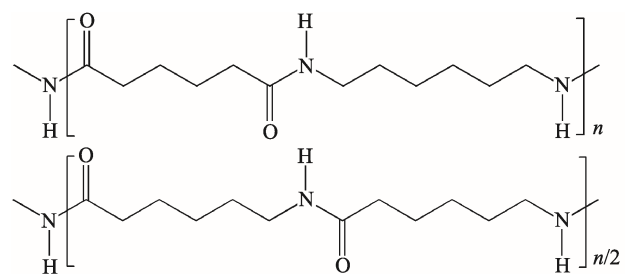


图 2 尼龙 6,6 (上)和尼龙 6 (下)的结构式

Fig.2 Structural formula of Nylon 6,6 (Up) and Nylon 6 (Down)

Yao 等^[26]首次以柔性多孔尼龙膜为基底,采用反扩散法在膜两侧制备了连续致密的 ZIF-8 晶体薄膜,见图 3。该方法有效且简便,主要是利用多孔尼龙膜两侧溶液不同的渗透作用,使膜两侧生长了不同厚度的晶体薄膜,并提出了重复生长是制备均匀致密 MOF 晶体膜的有效方法之一。Kalaj 等^[27]通过界面聚合技术制备了以共价作用复合的尼龙-MOF 聚合物复合材料。在该界面聚合过程中,改性的 UiO-66-NH₂ MOF 与正在生长的聚酰胺纤维(PA-66)共聚,最终形成 MOF 质量分数达 29%的复合材料。Echaide-

Górriz 等^[28-29]以 PA 为基底制备了 MOFs/PA 混合基质膜,先分别嵌入不同种类的 MOFs 纳米粒子,确定 MOF 孔隙对有机溶剂的渗透影响,随后在此基础上制备了 MIL-101(Cr)和 ZIF-11 等 2 种 MOF 晶体同时嵌入的混合基质薄膜,可用于制备有机溶剂纳滤膜。

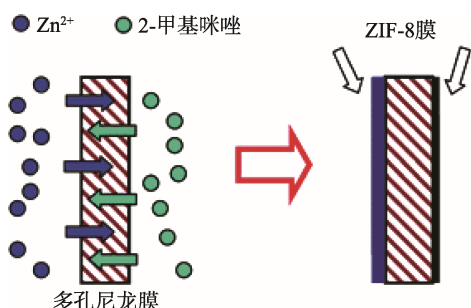


图 3 ZIF-8 薄膜形成原理
Fig.3 Formation principle of ZIF-8 films

1.3 聚乙烯醇

聚乙烯醇 (PVA) 是一种水溶性、可生物降解的高分子材料,其结构中存在大量的亲水性基团羟基,见图 4。PVA 具有良好的化学稳定性和力学性能,并且易成膜,成本低。更重要的是,PVA 结构中的亲水性羟基可以与金属盐离子反应,起到固定 MOF 上的金属离子的作用,从而进一步在其上生长成晶体薄膜,因此是可以作为 MOF/聚合物复合膜的基底。

Dai 等^[30]以聚乙烯醇 (PVA) 为基体,采用溶液法与 HKUST-1 共混,制备了 PVA/HKUST-1 纳米复合薄膜。Zhang 等^[31]以 $Cu_3(BTC)_2$ 为填料,制备了用于分离甲苯/正庚烷混合物的 PVA 基纳米混合基质膜,其中 $Cu_3(BTC)_2$ 中的 Cu^{2+} 的 3d 空轨道可以与芳香族化合物的 π 轨道配位,从而造成膜中脂肪族化合物的溶解差异性。Liang 等^[32]在 PVA 渗透汽化膜中加入高孔隙率的 MIL-53(Al)后,可以有效地提高浓盐水处理的淡水生产效率,脱盐率可高达 99.999%以上,并证明了该膜具有较好的稳定性和一定的防污能力。

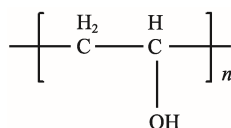


图 4 聚乙烯醇的结构式
Fig.4 Structural formula of polyvinyl alcohol (PVA)

1.4 聚苯乙烯

聚苯乙烯 (PS) 是由苯乙烯单体通过热聚合或自由基聚合而成的,其结构见图 5。

Xu 等^[33]以电纺纳米聚苯乙烯纤维毡为骨架,通过二次生长法制备了具有大孔网状结构的 Zn-MOF/PST 薄膜,利用二次生长的 Zn-MOF 薄膜对二硝基甲苯 (DNT)、2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 等硝基芳香族爆炸物的荧光猝灭灵敏性,进而将其应用于痕量硝基芳香族爆炸物的检测。Moreton 等^[34]将一系列苯乙烯/丁二烯聚合物与 UiO-66 相结合,形成了具有不同物理性质的混合基质膜,该混合基质膜保留了聚合物组分的可加工性和灵活性,以及 MOF 自身的孔隙率和吸附性。

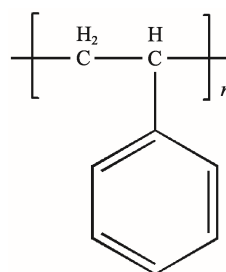


图 5 聚苯乙烯的结构式
Fig.5 Structural formula of polystyrene (PS)

1.5 聚砜

聚砜树脂的结构见图 6,主要品种有双酚 A 聚砜、聚芳砜和聚醚砜等,该材料价格低廉,具有较好的机械和化学稳定性,是用途最为广泛的膜材料之一。此外,由于该材料制备的膜亲水性较差、易结垢,因此可通过物理或化学改性膜表面,进而改善其性能并扩展应用领域^[35]。

Landaverde-Alvarado 等^[36]以多孔铝板为基底,采用水热二次生长法制备了存在结构缺陷的 Zn-MOF 薄膜。为了解决该问题,在不影响晶体薄膜气体渗透性能的前提下,采用低渗透聚合物聚砜树脂涂层密封晶体薄膜的结构缺陷,进而形成了 Zn-MOF/PSF 复合膜。He 等^[37]首次合成了以聚醚砜 (PES) 为基体、不同粒径的 UiO-66 为纳米填料的纳米复合薄膜 (Thin Film Composite, TFN)。由于 UiO-66 晶体具有较小的孔径和较高的亲水性,因此与未含有 UiO-66

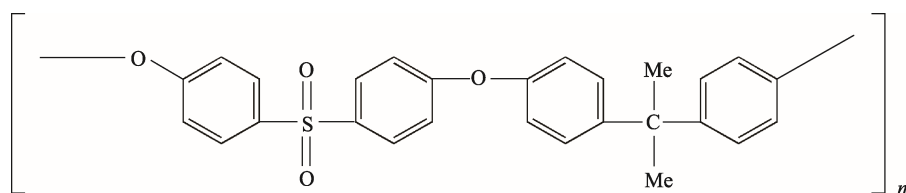


图 6 聚砜的结构式
Fig.6 Structural formula of polysulfone (PSF)

的复合膜相比,该纳米复合薄膜表现出较强的纯水透过性和对水中硒离子(四价和六价)和砷(五价)离子的排斥性。

1.6 聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)树脂是含有酰亚胺基链节的芳香环高分子化合物,其分子结构见图 7。该材料具有优良的力学性能和介电性能,且耐极低温、耐辐照,是聚合物中热稳定性最高的品种之一。此外,PI 表面还存在大量的极性亚胺基团,这有利于 MOF 晶体的成核成长。

Tsuruoka 等^[38]使用离子掺杂聚合物衬底,通过界面反应方法制备了 MIL-53(AI) 晶体薄膜。该方法首先将聚酰亚胺膜浸泡在 KOH 溶液中水解,经蒸馏水冲洗后又浸泡在 $AlCl_3$ 溶液中,通过离子交换反应将金属离子 Al^{3+} 吸附到聚合物基体上,最后在聚合物表面与仅含 MOF 配体的反应溶液界面上选择性生长出 MIL-53(AI) 晶体。通过改变水解时间可以控制吸附在聚合物基体上的金属离子数量,从而得到厚度可控的晶体薄膜。在聚合物基底表面和内部同时生长 MOF 晶体,将其应用于混合基质膜领域也是需求之一。由于界面反应方法只能在聚合物表面形成 MOF 膜,因此在该研究基础上,Abdul 等^[39]将聚合物与锌离子掺杂,然后浸泡于配体溶液中进行溶剂热处理,使用一种简单的原位生长法制备了高质量的 ZIF-8/聚合物复合膜。

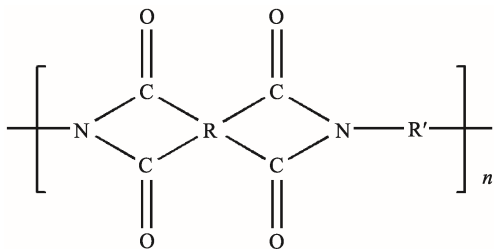


图 7 聚酰亚胺的结构式

Fig.7 Structural formula of polyimide (PI)

1.7 聚丙烯腈

聚丙烯腈(PAN)纤维俗称腈纶,是由单体丙烯腈经自由基聚合反应形成的聚合物纺制得到的,结构见图 8。基于聚丙烯腈(PAN)分子的特殊环化和交联反应,改性后的聚丙烯腈纤维应用广泛,如吸附重金属离子^[40]、纳米复合纤维^[41]、复合膜的基底等。由于聚丙烯腈的玻璃转化温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此当 MOF 晶体薄膜需要在高温下生长时,一般不会选择 PAN 材料作为基底。

Centrone 等^[42]采用原位微波辐射技术,在聚丙烯腈(PAN)基底上直接合成了 MOF 材料(MIL-47),研究发现,聚丙烯腈衬底的腈基转化为羧酸基是

MIL-47 晶体在衬底上成核和生长的必要条件。Su 等^[43]以溶剂凝胶法制备了 $Cu_2(BTC)_2/PAN$ 中空纤维复合膜,该复合膜的 H_2/N_2 分离系数高达 22.7,具有良好的气体分离性能。

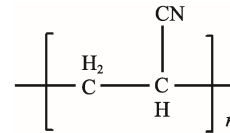


图 8 聚丙烯腈的结构式

Fig.8 Structural formula of polyacrylonitrile (PAN)

2 聚合物基底的表面修饰或改性

2.1 有机化合物

有机物改性主要是有机官能团将基底功能化,使基底表面具有活性成核位点,从而固定金属节点和有机配体;此外,与 MOF 形成的共价键、氢键和范德华作用力等有效地增强了基底与 MOF 膜的结合力^[44]。改性基底材料的有机化合物有以下 3 种化合物。

1) 巯基衍生物。巯基衍生物有很多种,包括巯基嘧啶类衍生物、巯基乙酸衍生物、巯基噻吩衍生物和巯基苯胺衍生物等。巯基($-SH$)官能团上的硫原子为 sp^3 杂化,含有 3 对孤对电子;同时,硫原子价电子层中存在空的 d 轨道,可接受电子与金属离子间形成反馈 π 键,最多可与 4 个金属离子形成配位键^[45],因此,基底通过巯基衍生物改性后,MOF 母液中的金属离子能够与巯基中的硫原子配位,自组装形成 MOF 晶体薄膜。

2) 硅烷偶联剂。硅烷偶联剂是一种无色透明、易溶于多种溶剂的液体表面改性剂,涂覆在基底表面后会固化形成不溶的聚硅氧烷,能够增强基底与 MOF 晶体的界面结合力^[46]。

3) 聚多巴胺。多巴胺是一种广泛存在于生物体内的生物神经递质。在碱性、有氧条件下,多巴胺及其儿茶酚衍生物能够氧化聚合形成具有粘附性能的聚多巴胺纳米粒子^[47]。将基底浸泡在多巴胺溶液中一定时间后,基底表面会形成一层紧密附着的聚多巴胺(PDA)层。聚多巴胺层与基底的相互作用可以概括为非共价和共价作用,包括 π - π 键、氢键相互作用、静电吸附等^[48]。由于聚多巴胺含有氨基、羟基等官能团,可以作为复合材料的中间连接材料,且聚多巴胺层几乎可以修饰各种有机和无机基底材料,因此聚多巴胺被广泛应用于基底的表面修饰。

2.2 无机化合物

无机化合物改性聚合物基底主要是利用该无机物含有与制备的 MOF 晶体薄膜相同的金属元素,或

能够为 MOF 晶体薄膜的形成提供金属源，可以直接参与反应。

1) 氢氧化物。对于聚合物基底来说，氢氧化物（主要指碱性溶液）可水解聚合物材料的表面，使其表面暴露较多的活性位点，比如水解 PET 片，暴露出较多的羧基官能团结合金属离子，从而促进 MOF 薄膜的成核生长。

2) 二氧化钛。二氧化钛 (TiO_2) 是一种性能优异的助剂，其无毒无味、耐酸碱性强，且具有较高的化学稳定性和热稳定性，常作为染色剂、防晒剂添加到纤维中进行改性^[49]。Hou 等^[50]以二氧化钛功能化修饰多孔聚合物基底，制备了超薄连续的 ZIF-8 晶体膜。

3) 金属基凝胶。相比于其他方法，使用金属基凝胶制备 MOF 晶体复合膜的方法简单易行。将金属基凝胶充分注入到各种聚合物基体中，可以转化成纯的 MOF 晶体，并容易在中空纤维的表面和孔隙中形成连续的 MOF 晶体。Li 等^[51]用乙二胺对聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维进行氨化处理，使用由醋酸锌和乙醇胺共混制备的锌基溶胶对其进行涂覆，然后经热处理后的配体蒸汽处理，并利用气相沉积法制备了超薄的 ZIF-8/聚合物复合膜。金属基凝胶在基底上的沉积不依赖基底的化学性质，可用于不同类型的基底^[52]。此外，金属基凝胶可以充分浸渍到聚合物基体中，促进其在聚合物表面和孔隙中生长，不仅可以制备不需要常规活化步骤的连续 MOF 膜，而且可以通过 MOFs 与基底的相互支撑大大提高膜的刚度。

2.3 MOF 晶种

利用合适的手段将纳米级 MOF 颗粒均匀地涂覆在聚合物基底上，然后再浸入 MOF 母液中，为 MOF 的二次生长提供成核位点，该方法叫做种子生长法。Brower 等^[53]以时间和温度为变量，利用共沉积法制备了种子层微晶，并验证了沉积过程中 MOF 薄膜的表面形貌与种子晶相一致。该方法适用于各种 MOF 薄膜的制备，得到的膜致密且连续。

3 结语

作为纳米技术领域的一种新材料，MOF 晶体薄膜材料获得了越来越多研究者的关注。目前，MOF 晶体薄膜已经应用于分离、催化、传感和电材料等诸多领域。多种 MOF 晶体薄膜基底的出现，在一定程度上扩展了 MOFs 晶体的应用领域。相比于其他基底材料，聚合物物质轻可弯曲，具有优良的化学稳定性和热稳定性，是理想的基底材料之一。柔性聚合物基底除了对 MOF 晶体薄膜起到支撑作用外，还保留了其本身的物理和化学性能，为 MOF 晶体薄膜的应用提

供了可能性。文中重点总结了目前聚合物基底的种类以及聚合物基底表面的改性或修饰方法，以期为 MOF 晶体薄膜进一步的研究发展提供理论参考。

参考文献:

- [1] LI B, WEN H M, CUI Y J, et al. Emerging Multifunctional Metal-organic Framework Materials[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 8819—8860.
- [2] YAGHI O M, LI H L, DAVIS C, et al. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1998, 31: 474—484.
- [3] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-organic Framework[J]. *Nature*, 1999, 402: 276—279.
- [4] HARTLIEB K J, HOLCROFT J M, MOGHADAM P Z, et al. Cd-mof: a Versatile Separation Medium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 2292—2301.
- [5] SABO M, HENSCHER A, FRÖDE H, et al. Solution Infiltration of Palladium into Mof-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 3827—3832.
- [6] HU Z C, LUSTIG W P, ZHANG J M, et al. Effective Detection of Mycotoxins by a Highly Luminescent Metal-organic Framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 16209—16215.
- [7] LUO F, BATTEN S R. Metal-organic Framework (Mof): Lanthanide (Iii)-doped Approach for Luminescence Modulation and Luminescent Sensing[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39: 4485—4488.
- [8] CZAJA A U, TRUKHAN N, MÜLLER U. Industrial Applications of Metal-organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 1284—1293.
- [9] GAO Y X, YU G, LIU K, et al. Luminescent Mixed-crystal Ln-mof Thin Film for the Recognition and Detection of Pharmaceuticals[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 931—935.
- [10] KAYAERT S, BAJPE S, MASSCHAELE K, et al. Direct Growth of Keggin Polyoxometalates Incorporated Copper 1,3,5-benzenetricarboxylate Metal Organic Framework Films on a Copper Metal Substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 5437—5440.
- [11] LI Z Q, YIN L W. Mof-derived, N-doped, Hierarchically Porous Carbon Sponges as Immobilizers to Confine Selenium as Cathodes for Li-Se Batteries with Superior Storage Capacity and Perfect Cycling Stability[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 9597—9606.
- [12] CAMPBELL J, SZÉKELY G, DAVIES R P, et al. Fabrication of Hybrid Polymer/Metal Organic Framework Membranes: Mixed Matrix Membranes Versus in Situ Growth[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:

- 9260—9271.
- [13] SACHDEVA S, SOCCOL D, GRAVESTIEN D J, et al. Polymer-metal Organic Framework Composite Films as Affinity Layer for Capacitive Sensor Devices [J]. *ACS Sensors*, 2016, 1: 1188—1192.
- [14] ALLENDORF M D, HOUK R J T, ANDRUSZKIEWICZ L, et al. Stress-induced Chemical Detection Using Flexible Metal-organic Frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 14404—14405.
- [15] ALLENDORF M D, TALIN A A. Colorimetric Detection of Water Using Mof-polymer Films and Composites: Google Patents: US, 9347923B1[P]. 2016-05-24.
- [16] FÉREY G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37: 191—214.
- [17] NAGARAJU D, BHAGAT D G, BANERJEE R, et al. In Situ Growth of Metal-organic Frameworks on a Porous Ultrafiltration Membrane for Gas Separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 8828—8835.
- [18] BROWN A J, BRUNELLI N A, EUM K, et al. Interfacial Microfluidic Processing of Metal-organic Framework Hollow Fiber Membranes[J]. *Science*, 2014, 345: 72—75.
- [19] JIN R, BIAN Z, LI J Z, et al. Zif-8 Crystal Coatings on a Polyimide Substrate and Their Catalytic Behaviours for the Knoevenagel Reaction[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 3936—3940.
- [20] DELEU W P R, STASSEN I, JONCKHEERE D, et al. Waste Pet (Bottles) as a Resource or Substrate for Mof Synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 9519—9525.
- [21] MEILIKHOV M, YUSENKO K, SCHOLLMEYER E, et al. Stepwise Deposition of Metal Organic Frameworks on Flexible Synthetic Polymer Surfaces[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40: 4838—4841.
- [22] YAN H, MIAO X P, XU J, et al. The Porous Structure of the Fully-aromatic Polyamide Film in Reverse Osmosis Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 475: 504—510.
- [23] LEE H S, IM S J, KIM J H, et al. Polyamide Thin-film Nanofiltration Membranes Containing TiO₂ Nanoparticles[J]. *Desalination*, 2008, 219: 48—56.
- [24] BOURBIGOT S, DEVAUX E, FLAMBARD X. Flammability of Polyamide-6/Clay Hybrid Nanocomposite Textiles[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 397—402.
- [25] 沈娟, 左奕, 张利, 等. 聚酰胺 66 膜表面明胶固定化研究[J]. *功能材料*, 2009(11): 1900—1903.
SHEN Juan, ZUO Yi, ZHANG Li, et al. Study on Immobilization of Gelatin on the Surface of Polyamide 66 Film[J]. *Functional Materials*, 2009(11): 1900—1903.
- [26] YAO J F, DONG D H, LI D, et al. Contra-diffusion Synthesis of Zif-8 Films on a Polymer Substrate[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 2559—2561.
- [27] KALAJ M, DENNY M S J, BENTZ K C, et al. Nylon-mof Composites through Postsynthetic Polymerization[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58: 2336—2340.
- [28] ECHAIDE-GÓRRIZ C, SORRIBAS S, TÉLLEZ C, et al. Mof Nanoparticles of Mil-68 (Al), Mil-101 (Cr) and Zif-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 90417—90426.
- [29] ECHAIDE-GÓRRIZ C, NAVARRO M, TÉLLEZ C, et al. Simultaneous Use of Mofs Mil-101 (Cr) and Zif-11 in Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46: 6244—6252.
- [30] DAI Y B, TANG Q, ZHANG Z, et al. Enhanced Mechanical, Thermal, and Uv-shielding Properties of Poly (Vinyl Alcohol)/Metal-organic Framework Nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 38681—38688.
- [31] ZHANG Y, WANG N X, JI S L, et al. Metal-organic Framework/Poly (Vinyl Alcohol) Nanohybrid Membrane for the Pervaporation of Toluene/N-heptane Mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 489: 144—152.
- [32] LIANG W B, LI L, HOU J W, et al. Linking Defects, Hierarchical Porosity Generation and Desalination Performance in Metal-organic Frameworks[J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 3508—3516.
- [33] XU Y X, WEN Y Q, ZHU W, et al. Electrospun Nanofibrous Mats as Skeletons to Produce Mof Membranes for the Detection of Explosives[J]. *Materials Letters*, 2012, 87: 20—23.
- [34] MORETON J C, DENNY M S, COHEN S M. High Mof Loading in Mixed-matrix Membranes Utilizing Styrene/Butadiene Copolymers[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 14376—14379.
- [35] HOEK E M V, GHOSH A K, HUANG X F, et al. Physical-chemical Properties, Separation Performance, and Fouling Resistance of Mixed-matrix Ultrafiltration Membranes[J]. *Desalination*, 2011, 283: 89—99.
- [36] LANDAVERDE-ALVARADO C, MORRIS A J, MARTIN S M. Characterization of Gas Permeation in the Pores of Zn(Ii)-based Metal Organic Framework (Mof)/Polymer Composite Membranes[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 28: 1—11.
- [37] HE Y R, TANG Y P, MA D C, et al. Uio-66 Incorporated Thin-film Nanocomposite Membranes for Efficient Selenium and Arsenic Removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 262—270.
- [38] TSURUOKA T, KUMANO M, MANTANI K, et al. Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-organic Framework Crystals Using Metal Ion-doped Polymer Substrate[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016,

- 16: 2472—2476.
- [39] ABDUL H M R, PARK S, KIM J S, et al. In Situ Formation of Zeolitic-imidazolate Framework Thin Films and Composites Using Modified Polymer Substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 9680—9689.
- [40] DENG S B, BAI R B. Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium with Aminated Polyacrylonitrile Fibers: Performance and Mechanisms[J]. *Water Research*, 2004, 38: 2424—2432.
- [41] YUSOF N, ISMAIL A F. Post Spinning and Pyrolysis Processes of Polyacrylonitrile (Pan)-based Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber: a Review[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 93: 1—13.
- [42] CENTRONE A, YANG Y, SPEAKMAN S, et al. Growth of Metal-organic Frameworks on Polymer Surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 15687—15691.
- [43] SU P C, LI W B, ZHANG C Y, et al. Metal Based Gels as Versatile Precursors to Synthesize Stiff and Integrated Mof/Polymer Composite Membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 20345—20351.
- [44] 王丹, 王正帮, 王敬锋, 等. Mof 晶体薄膜材料的制备及应用[J]. *工程科学学报*, 2019(41): 292—306.
WANG Dan, WANG Zheng-bang, WANG Jing-feng, et al. Preparation and Application of Mof Crystal Thin Film Materials[J]. *Journal of Engineering Science*, 2019(41): 292—306.
- [45] 邵佳. 基于巯基嘧啶类衍生物构筑配合物的合成及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016: 11—12.
SHAO Jia. Synthesis and Properties of Complexes Based on Mercaptopyrimidine Derivatives[D]. Taiyuan: North University of China, 2016: 11—12.
- [46] 徐洪超, 关芳, 马凤莲, 等. 压电陶瓷表面硅钙复合膜的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2019(9): 1—9.
XU Hong-chao, GUAN Fang, MA Feng-lian, et al. Preparation and Characterization of Silicon-calcium Composite Films on the Surface of Piezoelectric Ceramics[J]. *Journal of Composites*, 2019(9): 1—9.
- [47] JIANG J, ZHU L, ZHU L, et al. Surface Characteristics of a Self-polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 14180—14187.
- [48] HAESHIN L N F. Scherer, and Phillip B, Messersmith, Single-molecule Mechanics of Mussel Adhesion[J]. *PNAS*. 2006, 103: 12999—13003.
- [49] LOGANATHAN K, BOMMUSAMY P, MUTHAIAHPILLAI P, et al. The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles[J]. *Environmental Engineering Research*, 2011, 16: 81—90.
- [50] HOU J W, SUTRISNA P D, ZHANG Y T, et al. Formation of Ultrathin, Continuous Metal-organic Framework Membranes on Flexible Polymer Substrates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 3947—3951.
- [51] LI W B, SU P C, LI Z J, et al. Ultrathin Metal-organic Framework Membrane Production by Gel-vapour Deposition[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 406.
- [52] PIRZADA T, ARVIDSON S A, SAQUING C D, et al. Hybrid Carbon Silica Nanofibers through Sol-gel Electrospinning[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 15504—15513.
- [53] BROWER L J, GENTRY L K, NAPIER A L, et al. Tailoring the Nanoscale Morphology of Hkust-1 Thin Films via Codeposition and Seeded Growth[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8: 2307—2314.