

# 面向液体分离的 MOFs/高分子复合膜的制备方法研究进展

王 辉<sup>1,2</sup> 陈 恒<sup>1,2</sup> 崔梦冰<sup>1,2</sup> 曾 艳<sup>1,2</sup> 陈改荣<sup>1,2\*</sup> 刘兴友<sup>3</sup> 朱宝库<sup>4</sup>

(1.新乡学院化学化工学院,新乡 453003;2.纳米碳修饰膜技术河南省工程实验室,新乡 453003;  
3.新乡学院生命科学技术学院,新乡 453003;4.浙江大学高分子科学与工程学系,杭州 310027)

**摘 要** 金属-有机骨架(MOFs)材料因具有比表面积大、孔隙率高、尺寸可调、化学和热稳定性好等优点,在膜分离行业具有广阔的发展前景。近年来,在液体分离领域,MOFs/高分子复合膜表现出优良的性能,受到研究者的广泛关注。对用于液体分离的 MOFs/高分子复合膜的制备方法进行了综述,重点介绍了共混法、界面合成/界面组合法、界面聚合法、沉积和浸涂法等方法的研究进展,并对 MOFs/高分子复合膜制备中的主要问题及未来的发展方向进行了总结。

**关键词** 金属有机骨架材料,高分子,复合膜,液体分离

## Progress in preparation of MOFs/polymer membrane for liquid separation

Wang Hui<sup>1,2</sup> Chen Heng<sup>1,2</sup> Cui Mengbing<sup>1,2</sup> Zeng Yan<sup>1,2</sup> Chen Gairong<sup>1,2</sup>  
Liu Xingyou<sup>3</sup> Zhu Baoku<sup>4</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Xinxiang University,Xinxiang 453003;  
2.Nano Carbon-Modified Membrane Technology Engineering Laboratory of Henan Province,  
Xinxiang 453003;3.School of Life Science and Technology,Xinxiang University,Xinxiang 453003;  
4.Department of Polymer Science and Engineering,Zhejiang University,Hangzhou 310027)

**Abstract** Metal-organic frameworks (MOFs) materials have broad prospects for development in the membrane separation industry due to their large specific surface area,high porosity,adjustable size,and good chemical and thermal stability.In recent years,in the field of liquid separation,MOFs/polymer composite membranes have shown excellent performance and received extensive attention from researchers.The preparation methods of MOFs/polymer composite membranes for liquid separation were reviewed,focusing on the research progresses of blending methods,interface synthesis/interface assembly methods,interfacial polymerization methods,deposition and dip coating methods,etc.The main problems in the preparation and their future development were summarized.

**Key words** metal-organic frameworks,polymer,composite membrane,liquid separation

近年来,金属-有机骨架(MOFs)材料作为一种新型多孔材料,因具有比表面积大、稳定性好、孔道结构发达和易于调控等特点,逐渐成为研究的热点<sup>[1-2]</sup>,在气体分离、催化、吸附、生物医药、传感等领域受到众多研究者的关注<sup>[3-5]</sup>。在膜分离领域,将 MOFs 材料引入高分子聚合物基质,制备 MOFs/高分子复合膜,具有良好的分离性能,以期可以打破高分子膜的选择性和渗透性的“trade-off”效应,实现

通量和截留的同步高效率<sup>[6-8]</sup>。基于 MOFs 材料的混合基质膜的研究内容不断拓展和深入,从最开始的气体分离领域逐步扩大到液体分离领域<sup>[9-12]</sup>。MOFs 材料因有机配体不同,主要分为 IRMOFs、ZIFs、MIL 和 UiO 等不同系列<sup>[13]</sup>,性质也有很大差别,虽然 MOFs 材料的有机配体和高分子具有很好的相容性,但是如何制备完美的、无缺陷的 MOFs/高分子复合膜仍是决定膜分离性能的关键因素,笔

**基金项目:**河南省教育厅科学技术重点研究科研项目(15A150075);新乡学院科技创新基金项目(15ZC01);新乡学院空气净化与水污染防治创新团队项目(XXUTD20170111)

**作者简介:**王辉(1983-),男,讲师,主要研究方向为膜技术及材料化学。

**联系人:**陈改荣(1962-),女,教授,研究方向为纳米功能材料。

者主要对用于液体分离领域的 MOFs/高分子复合膜的制备方法进行综述,并对未来的发展方向进行了展望。

## 1 MOFs/高分子复合膜的制备方法

### 1.1 共混法

共混法是目前高分子膜常用的改性方法,将其其他功能物质和高分子聚合物共混制膜,协同利用各组分的优良性能,从而达到提高膜的综合性能的目的。这种方法简便,共混物添加量不多,效果比较持久,但共混物质和高分子聚合物的相容性是决定复合膜性能好坏的关键因素。MOFs 材料和高分子共混,面临同样问题,可以对 MOFs 材料进行改性以提高相容性和功能化。

Sotto 等<sup>[14]</sup>合成了一系列 Zn-Co 的 MOFs 材料,与聚醚砜(PES)共混,采用相转化法制备复合膜,探讨了 ZnO、ZIF-8、Co25、Co50、Co75、Co100 等共混膜的水通量、接触角、孔隙率和对牛血清蛋白(BSA)的截留率,结果发现,Co100 共混膜的接触角从 52°减小到 48°,孔隙率从 32%提高到 39%,水通量从 108L/(m<sup>2</sup>·h)提高到 128L/(m<sup>2</sup>·h),BSA 通量从 29L/(m<sup>2</sup>·h)提高到 82L/(m<sup>2</sup>·h),截留率从 61%提高到 92%,稳定性较好。

Denny 等<sup>[15]</sup>制备了 MIL-101(Fe)、MIL-101(Cr)、MIL-53(Fe)、UiO-66、HKUST-1 和 ZIF-8 等一系列 MOFs 材料,先将 MOFs 材料分散在丙酮中,然后加入聚偏氟乙烯(PVDF)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液,加热蒸发掉丙酮,相转化法制膜。这种方法可以有效避免 MOFs 的团聚,减少膜的缺陷,用 UiO-66/PVDF 复合膜对考马斯亮蓝 R-250 和甲基橙(MO)的混合溶液进行分离后,溶液从粉红色变成橙色,对考马斯蓝实现(95.6±0.6)%的截留,允许近 80%的甲基橙通过[截留率(20.1±7.2)%],可以实现染料的分离。

Dai 等<sup>[16]</sup>将纳米 ZIF-8 粒子加入聚乳酸(PLA)中制备纳米复合材料电纺膜。通过增加 ZIF-8 的含量,控制膜的直径和表面粗糙度,增加了膜的油润湿性和机械性能。添加 0.5%(质量分数)ZIF-8 时,复合膜的拉伸强度和断裂染色分别为 5.02MPa 和 88.81%,纯 PLA 膜分别为 2.77MPa 和 57.89%。可以用于润滑油的快速润湿和高效分离。

Ma 等<sup>[17]</sup>合成了 UiO-66 材料,再对亲水氧化石墨烯(GO)改性制备 UiO-66@GO 材料,和 PES 共混,用相转化法制备复合膜,显示出高亲水性和净

水性能,在 UiO-66@GO 质量分数为 3.0%时,接触角从原膜的 85.7°减小到 60.4°,水通量提高了 351%,对直接红 80(DR80)和 MO 的截留率为 98.3%和 89.0%,过滤 50h 保持不变,通量恢复率达到 88.6%。

Sun 等<sup>[18]</sup>合成了 UiO-66,通过原子转移自由基聚合(ATRP)法在 UiO-66 上接枝两性离子聚合物聚磺酸甜菜碱(PSBMA),和聚砜(PSf)共混制备超滤膜。实验发现,当 UiO-66-PSBMA 含量为 0.3%时,得到的 UiO-66-PSBMA/PSf 膜的水通量高达 602L/(m<sup>2</sup>·h),是原始 PSf 膜的 2.5 倍,对 BSA 的截留率保持在 98%。水接触角从 77.1°减小为 66.3°,通量恢复率从 64.5%提高到 72.5%,可逆阻力从 45.7%提高到 58.1%,显示出很好的亲水性和抗污染性。

### 1.2 界面合成/界面组装法

在高分子膜的表面合成或自组装 MOFs 材料,形成一层或者多层 MOFs 材料,利用 MOFs 材料发达的孔道结构,提高复合膜的通量和截留率。这种方法要求 MOFs 材料的合成条件要温和,不能对膜产生破坏,比较常见的是 ZIF-8 材料,同时 MOFs 材料和高分子膜表面的结合力是复合膜稳定性的关键,通过膜表面改性和交联等方法可以提高其稳定性。

Li 等<sup>[19]</sup>在 PES 膜表面通过界面合成形成 ZIF 层,考察了反应时间、Zn<sup>2+</sup> 的浓度、2-甲基咪唑的浓度、Zn<sup>2+</sup> 和有机配体的摩尔比等实验条件对膜水通量和截留率的影响,ZIF-8/PES 膜的水通量从 56L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)增加到 375L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),对染料玫瑰红的截留率超过 98%。实验发现,PES 支撑膜的浓度对膜的性能具有重要影响。

Guo 等<sup>[20]</sup>将 PVDF 中空纤维膜的内外浸入明胶的醇溶液,用戊二醛交联,然后在表面原位生长 ZIF-8,通过使用明胶辅助生长,在 PVDF 中空的内外表面上生长连续厚约 2mm 的 ZIF-8 层,复合膜对罗丹明 B 水溶液的渗透通量为 1370L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),截留率达 97.5%。

Zhang 等<sup>[21]</sup>将聚丙烯腈(PAN)膜表面水解产生羧基,Zn<sup>2+</sup> 和羧基配位固定在 PAN 膜表面,浸入含有二甲基咪唑(Hmim)和聚 4-苯乙烯磺酸钠(PSS)的混合溶液中,产生一层 ZIF-8,重复操作可制备多层 ZIF-8/PAN 膜。在最佳制备条件 PSS/Hmim 组装时间 30min、Zn<sup>2+</sup> 组装时间 60min、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 浓度为 0.05mol/L、PSS 为 0.3%、组装

2 层时,复合膜的通量达到  $265\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,对 1:1 的甲基蓝(MB)和 MO 混合溶液进行分离,对 MB 的截留率为 96.7%,MO 的截留率为 36.0%,分离因子为 2.69。

Li 等<sup>[22]</sup>用相转化法制备 PES 膜,浸入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液中,将 2-甲基咪唑的己烷溶液,用少量的乙醇做共溶剂,倒在膜表面上,反应后晾干,将膜在  $100^\circ\text{C}$  处理。通过 XRD 和红外光谱证明,ZIF-8 层在 PES 膜表面形成。AFM 显示膜的表面更加粗糙,接触角变大,复合膜对玫瑰孟加拉(RB)水溶液的通量下降,但截留率从 15.7% 提高到 92.5%。

Yang 等<sup>[23]</sup>将 PAN 膜用 NaOH 溶液浸泡水解,浸入硝酸锌溶液和聚乙烯亚胺(PEI)水溶液中,将 Hmim 溶液倾倒在膜表面和  $\text{Zn}^{2+}$  反应,通过自组装方法制备 ZIF-8/PEI 杂化膜,ZIF-8 颗粒原位形成在膜表面,同时和 PEI 分子相互作用,均匀分散。HPAN 通过静电引力和氢键与 ZIF-8 结合,导致 ZIF-8 与底物的粘附增强。复合膜对 MB、刚果红(CR)、酸性品红(AF)和 MO 水溶液的通量达 330、374、456 和  $510\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,分别表现出 99.6%、99.2%、94.4% 和 81.2% 的截留率,膜在 60h 内表现出稳定的染料去除性能,经腐殖酸(HA)连续测试,通量恢复率(FRR)为 87.8%,具有很好的抗污性。

Chen 等<sup>[24]</sup>将 PVDF 膜浸入  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液,再浸入  $\text{H}_3\text{BTC}$  的乙醇溶液,在  $60^\circ\text{C}$  反应制备 PVDF/Cu-BTC 膜,重复两次,将其浸入聚乙烯醇(PVA)溶液中,用戊二醛交联,保护 Cu-BTC,得到 PVDF/Cu-BTC/PVA 和 PVDF/Cu-BTC/2 复合膜。经过 3h 过滤,PVDF、PVDF/PVA 和 PVDF/Cu-BTC 膜对刚果红溶液的通量下降超过 40%,不能完全截留,PVDF/Cu-BTC/PVA 和 PVDF/Cu-BTC/2 膜下降的较少,约 20%,比较稳定,能实现对刚果红的完全截留,对盐溶液不截留,在染料分离方面有很好的应用前景。

### 1.3 界面聚合法

界面聚合是制备纳滤膜的常用方法,水相单体和有机相单体在基膜表面发生聚合反应形成超薄选择层,将 MOFs 材料加入到水相单体或者有机相单体中,影响聚合反应,从而改善复合膜的性能,但 MOFs 材料与聚酰胺层的相容性及自身的团聚,会影响复合膜的分离性能。

Wang 等<sup>[25]</sup>研究不同分散相对聚酰胺(PA)/ZIF-8 膜性能的影响,开发了 3 种不同的分散 ZIF-8

纳米粒子的方法来制备 PA/ZIF-8(A)膜(水相)、PA/ZIF-8(O)膜(有机相)和 PA/ZIF-8(B)膜(在水相和有机相中)。ZIF-8 纳米粒子粒径为 50nm,浓度为 0.10%(w/v,质量体积比,下同)时,PA/ZIF-8(B)膜表现出最佳的膜性能:在 1.0MPa 下,对刚果红溶液的通量显著增加到纯 PA 膜的 2 倍,为  $22.6\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率接近 100%。膜性能的改进是通过 ZIF-8 在 PA/ZIF-8 选择层中的均匀分布来实现的。

Sorribas 等<sup>[26]</sup>合成了一系列 50~150nm 的 MOFs 纳米颗粒,如 ZIF-8、MIL-53(Al)、 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 和 MIL-101(Cr)等,用相转化法制备聚酰亚胺(PI)基膜,浸入己二胺溶液中交联,再浸入体积比为 3:2 的聚乙二醇(PEG)和异丙醇的混合溶液,将不同的纳米 MOFs 添加到有机相中,通过界面聚合形成 PA 层,考察了复合膜对苯乙烯(PS)的甲醇(MeOH)和四氢呋喃(THF)溶液的过滤和截留性能,发现孔径为 3.4nm 的 MIL-101(Cr),添加量为 0.2% 时,复合膜的性能最佳,对 MeOH/PS 和 THF/PS 的渗透性分别从  $1.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  增加到  $3.9\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和从  $1.7\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  增加到  $11.1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率超过 90%。

Ma 等<sup>[27]</sup>通过热溶剂法合成了纳米 UiO-66,相转化法制备聚氨酯(PSU)基膜,均苯三甲酰氯(TMC)和间苯二胺(MPD)单体在基膜表面聚合,将 UiO-66 加入到 TMC 有机溶液中,界面聚合制备复合膜。添加 UiO-66 改变复合膜的形态和化学性质,提高了膜的分离性能,掺杂量增加,PA 层厚度逐渐增加,接触角从原膜的  $47.8^\circ$  减小到  $23.9^\circ$ (掺杂量 0.2%)。掺杂 0.1%,水通量增加 52%,脱盐率保持 95%。对正渗透,在 PRO、FO 模式下,最大通量比原膜提高 40% 和 25%,分别达到  $51.3\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $27\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,随着 NaCl 浓度增长到 2mol/L,膜的 FO 通量线性增加,降低了浓差极化现象。

Zhu 等<sup>[28]</sup>用 PSS 改性 ZIF-8 纳米颗粒,分散在哌嗪(PIP)的水溶液中,然后和 TMC 界面聚合形成 PA 层,考察了 ZIF-8 负载量对膜性能的影响,提高了 PA 层的亲水性、荷负电性和水通量,当 ZIF-8 添加为 0.10%,接触角从  $50.6^\circ$  减小到  $39.3^\circ$ ,水通量从  $69.4\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  提高到  $149\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  保持较高的截留率,对 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的选择性为 13.1,对染料,如活性炭黑 5 和活性蓝 2 的截留率超过 99.0%。

Echaide-Gorriz 等<sup>[29]</sup>合成了粒径分别为 70、

103 和 79nm 的 MIL-101(Cr)、MIL-68(Al) 和 ZIF-11 等纳米 MOFs 材料,用相转化法制备 P84 基膜,将纳米 MOFs 材料添加到有机相中,界面聚合制备聚酰胺复合膜,考察了制膜过程中非溶剂浴、后处理方法、聚合单体浓度和时间等因素对膜性能的影响,发现膜的亲水性、溶质和溶剂与膜的相互作用是影响膜性能的重要原因。以去离子水为非溶剂,在 TMC 质量分数为 0.1%,聚合时间 1min,添加 ZIF-11 的复合膜,进行化学后处理,对溶剂的渗透大小顺序为丙酮>水>甲醇>四氢呋喃,通量最高达到 62L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),对染料的截留率超过 90%。

#### 1.4 沉积和浸涂

将 MOFs 材料直接沉积或者浸涂在基膜的表面是一种比较简单的制备复合膜的方法,这种方法可以提高 MOFs 材料的负载量,但是容易堵塞基膜的孔道,并且与基膜的结合度和分散均匀性也是重要的问题。

Gao 等<sup>[30]</sup>通过溶剂热反应制备 EuBTB 材料,以 PAN 超滤膜为基膜,将 EuBTB 的海藻酸钠(SA)溶液旋涂在 PAN 膜上,水平排列的片状 EuBTB 可以形成有序的直径为 0.5~0.8nm 的通道。复合膜具有优异的渗透性、选择性、耐热性和机械稳定性。在 EuBTB 质量分数为 5% 时,温度 350K 时,复合膜表对 90% 乙醇水溶液的渗透通量为 1996g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子为 1160,分别提高了 58.5% 和 91.4%,超过 190h,没发生变化。

Dai 等<sup>[31]</sup>以 ZrCl<sub>4</sub> 和对苯二甲酸在 DMF 溶剂中,用水做调节剂,制备 10nm 和 50nm 的 UiO-66,通过抽吸过滤的方法制备 UiO-66/再生纤维素(RC)复合膜,可以显著提高截留率,同时保持较高的渗透通量,对甲基蓝水溶液的通量为(78600±3740)L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),截留率达 100%,通过 PEG 截留测试发现,截留孔径分布在 1.22~2.28nm、粒径为 50nm 的 UiO-66 形成薄的选择层,10nm 的填充在膜的孔内形成通道,填充的更好,实验证明,复合膜的排斥基于分子筛分机制,而不是来自吸附机制。复合膜的耐久性测试,重复 3 次通量和截留率保持不变,UiO-66 纳米颗粒很好地固定在支撑膜内部,颗粒内通道没有 MB 的吸附,在水中浸泡 1 个月性能不变,UiO-66 结构稳定,具有可弯曲性。

Sarango 等<sup>[32]</sup>合成 ZIF-8 和 ZIF-67 颗粒,尺寸为(70±10)nm 和(240±40)nm,通过浸涂方法沉积在聚酰亚胺 P841 不对称基膜的顶部,产生 1 个 MOFs 层,然后进行 PA 的界面聚合制备纳米薄膜

复合膜,用于有机溶剂纳滤(OSN)。该方法简单且环保,在界面聚合过程中没有过量的 MOFs 损失,表现出良好的性能,对染料日落黄的甲醇溶液截留率为 90%,通量为 87L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),提高了 150%。

## 2 结语与展望

MOFs 材料以其固有的多孔性、独特的化学性质和丰富的功能性受到研究者的青睐,在工业领域特别是膜分离行业的应用潜力巨大。MOFs 材料的多孔结构成为气体分离的良好物质。近年来,在渗透汽化、水处理和有机溶剂纳滤等液体分离领域,MOFs/高分子复合膜的应用研究逐渐成为一个热点。如何设计和制备用于液体分离的 MOFs/高分子复合膜成为关键。MOFs 材料的分散性、稳定性、亲/疏水性、孔道孔径和颗粒粒径成为在选择 MOFs 材料和制备复合膜时应重点考虑的因素,未来可以从以下几方面考虑开发新的制备方法以提高分离性能:

(1)建立 MOFs 材料负载量与复合膜分离性能之间的平衡规律,实现复合膜通量和截留率的同步提高。

(2)通过对基膜的表面改性和 MOFs 材料的化学改性,提高他们之间的键合能力和相容性,制备稳定性好、无缺陷的超薄复合膜。

(3)根据待分离物质的特性,开发不同类型、不同孔径和功能化的 MOFs 材料,实现从对单一组分物质的分离到多组分物质同步分离的选择和控制。

(4)将 MOFs 材料和其他纳米结构物质结合制备复合膜,实现在液体分离应用中的吸附、过滤、催化和抗菌等多功能化协同作用目的。

MOFs/高分子复合膜的研究仍处于初期阶段,实际用于工业过程中还面临着成本高、长期稳定性差、酸碱和高温环境、复杂有机溶剂体系等许多挑战,需要不断深入的研究和探索。

## 参考文献

- [1] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials[J]. Microporous Mesoporous Mater., 2004, 73(1/2): 3-14.
- [2] Furukawa H, Cordova K E, Yaghi O M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 974-986.
- [3] Li N, Xu J, Bu X, et al. Governing metal-organic frameworks towards high stability[J]. Chem Commun, 2016, 52: 8501-8513.
- [4] Cadiou A, Belmabkhout Y, Eddaoudi M, et al. Hydrolytically

- stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration[J]. *Science*, 2017, 356(6339): 731-735.
- [5] Wang Chongchen, Li Jianrong, Guo Guangshen, et al. Photo catalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2831-2867.
- [6] Denny M J, Moreton J, Cohen S, et al. Metal-organic frameworks for membrane-based separations[J]. *Nat Rev*, 2016, 1(12): 1-17.
- [7] Li W B, Zhang Y F, Zhang G L, et al. Metal-organic framework composite membranes: synthesis and separation applications[J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 135: 232-257.
- [8] Dechnik J, Sumby C J, Janiak C. Enhancing mixed-matrix membrane performance with metal-organic framework additives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(8): 4467-4488.
- [9] Seoane B, Coronas J, Gascon J, et al. Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(8): 2421-2454.
- [10] Adams R, Carson C, Koros W, et al. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 131(1): 13-20.
- [11] 郭学彬, 何一鸣, 展侠, 等. MOFs 聚合物复合膜研究进展[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 19-21.
- [12] Li Xin, Liu Yuxin, Bruggen B V, et al. Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(23): 7124-7144.
- [13] 张贺, 李国良, 廖春阳, 等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(9): 841-859.
- [14] Sotto Arcadio, Orcajo Gisela, Calleja Guillermo, et al. Preparation and characterization of MOF-PES ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(21): 150-156.
- [15] Denny M S, Cohen S M, Cohen S M, et al. In situ-modification of metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes[J]. *Angew Chem Int Ed* 2015, 54(31): 9029-9032.
- [16] Dai Xiu, Cao Yu, Wang Xinlong, et al. The PLA/ZIF-8 nanocomposite membranes: the diameter and surface roughness adjustment by ZIF-8 nanoparticles, high wettability, improved mechanical property, and efficient oil/water separation[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3(24): 1600725-1600730.
- [17] Ma Jing, Guo Xiangyu, Liu Dahuan et al. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 890-898.
- [18] Sun Huazhen, Tang Beibei, Wu Peiyi. Development of hybrid ultrafiltration membranes with improved water separation properties using modified superhydrophilic metal-organic framework nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(25): 21473-21484.
- [19] Li Yanbo, Weeb L H, Vankelecom I F J, et al. Interfacial synthesis of ZIF-8 membranes with improved nanofiltration performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 561-566.
- [20] Guo Yi, Wang Xiaobin, Peng Xinsheng, et al. ZIF-8 coated polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber for highly efficient separation of small dye molecules[J]. *Applied Materials Today*, 2016, 5: 103-110.
- [21] Zhang Rong, Ji Shulan, Li Jianrong, et al. Coordination-driven in situ self-assembly strategy for the preparation of metal-organic framework hybrid membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9775-9779.
- [22] Li Yanbo, Wee L H, Vankelecom I F J, et al. Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(5): 918-920.
- [23] Yang Libin, Wang Zhan, Zhang Jinglong, et al. Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 532: 76-86.
- [24] Chen Yingbo, Liu Huiqiang, Nair Sankar, et al. PVDF/Cu-BTC composite membranes for dye separation[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(7): 1250-1254.
- [25] Wang Luying, Fang Manquan, Lei Jiandu, et al. The influence of dispersed phases on polyamide/ZIF-8 nanofiltration membranes for dye removal from water[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(63): 50942-50954.
- [26] Sorribas S, Gorgojo P, Livingston A G, et al. High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(40): 15201-15208.
- [27] Ma Dangchen, Peh Shing Bo, Chen Shing Bor, et al. Thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporated with superhydrophilic metal-organic framework (MOF) UiO-66: toward enhancement of water flux and salt rejection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7523-7534.
- [28] Zhu Junyong, Qin Lijuan, Uliana A, et al. Elevated performance of thin film nanocomposite membranes enabled by modified hydrophilic MOFs for nanofiltration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(2): 1975-1986.
- [29] Echaide-Gorriz Carlos, Sorribas Sara, Coronas Joaquín, et al. MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(93): 90417-90426.
- [30] Gao Boxin, Jiang Zhongyi, Pan Fusheng, et al. Enhanced dehydration performance of hybrid membranes by incorporating lanthanide-based MOFs[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 546: 31-40.
- [31] Dai X T, Tran T P N, Taniike T. Fabrication of new composite membrane filled with UiO-66 nanoparticles and its application to nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 249-256.
- [32] Sarango Lilian, Paseta Lorena, Coronas Joaquín, et al. Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 8-16.