

沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-90 的合成及应用研究进展

李旭飞 黄维秋* 唐波 余浩刚 黄顺林 赵文蒲

(常州大学油气储运技术省重点实验室,常州 213164)

摘要 ZIF-90 是一种沸石咪唑酯骨架材料,具有比表面积大、孔道结构均一、水热稳定性和化学稳定性高、易于修饰和合成简单等优点,可以广泛地应用于分离、吸附、催化、药物载药等领域。简单介绍了其合成方法和发展现状,结合不同应用领域的特殊要求,提出了目前应用领域存在的问题,并针对行业的发展进行了展望。

关键词 沸石咪唑酯骨架材料,ZIF-90,金属有机多孔材料,膜材料,复合材料

Research advance in synthesis and application of ZIF-90 zeolitic imidazolate frameworks

Li Xufei Huang Weiqiu Tang Bo Yu Haogang Huang Shunlin Zhao Wenpu

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology,
Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract ZIF-90 zeolitic imidazolate framework possesses large specific surface area, uniform pore structure, high hydrothermal stability and chemical stability, easy modification and facile preparation, which are widely used in separation, adsorption, catalysis, drug loading and other fields. The synthesis method and development status were briefly introduced. The challenges based on the special requirements existing in the current application fields were proposed. In addition, prospects in the synthesis and application of these composites were also discussed.

Key words zeolitic imidazolate frameworks, ZIF-90, metal organic frameworks, membrane, composite

沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)是利用 Zn(II)或 Co(II)与咪唑配体反应合成出的具有类沸石结构的金属有机骨架化合物(MOFs)。由于 M-IM-M 的键角约为 145° ,与天然沸石中 Si—O—Si 的键角度几乎相同,所以被称为沸石咪唑酯骨架材料(图 1)。作为 MOFs 材料的一个分支,ZIFs 材料结合了天然沸石和金属骨架材料的优点,不仅具有永久的孔道性质(比表面积大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$),而且还具有高的热稳定性(能稳定到 400°C 以上)和化学稳定性(在沸腾的碱性溶液和有机溶剂中保持稳定)^[1]。因此,ZIFs 及其衍生材料在工业应用中(如催化、分离、吸附、储存、传感器和药物载体等)具有良好的前景^[2]。

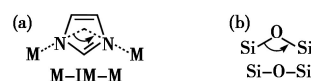


图 1 沸石咪唑酯骨架材料(a)与沸石(b)的结构比较

ZIF-90 是通过 Zn(II)和咪唑-2-甲醛(ICA)反应得到的具有 SOD 拓扑结构的材料,其化学式为 $\text{Zn}[\text{ICA}]_2$ 。ZIF-90 由 ICA 与 Zn^{2+} 构成最基本单元,其中每个 Zn 原子与 4 个 ICA 环上的 N 原子配位,形成了一个具有正四面体结构的 ZnN_4 团簇,以这些团簇为节点,通过 ICA 上的咪唑环相连接,构成了一个具有正六面体晶型的笼状配位化合物(见图 2)。它不仅具有高的稳定性,而且具有永久的微孔尺寸($3.5\text{\AA}$)和大的 BET 比表面积($1270\text{m}^2/\text{g}$)。

基金项目:国家自然科学基金(51574044、51506012);江苏省自然科学基金(BK20150266);江苏省产业前瞻与共性关键技术竞争项目(BE2018065)

作者简介:李旭飞(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为新型 VOCs 吸附剂。

联系人:黄维秋(1965-),博士,教授,博士生导师,主要研究方向为油气回收基础理论及其应用。

正是由于这些特性,ZIF-90 被广泛的应用于气体分离与储存、吸附、催化、药物等领域。本文将对国内外 ZIF-90 的合成方法和应用领域进行总结。

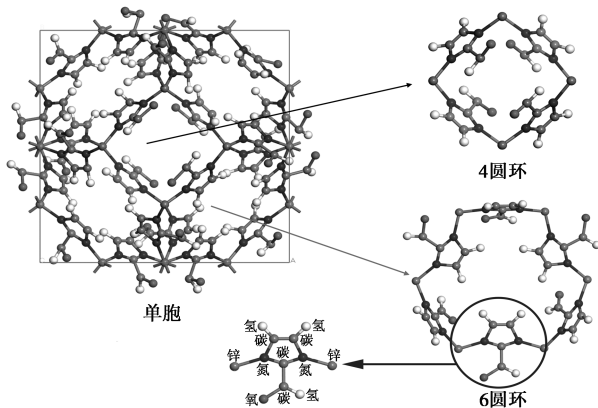


图 2 ZIF-90 的晶体结构及孔窗结构

1 ZIF-90 的制备方法

目前,有关 ZIF-90 制备方法的研究不断取得进展,常用的制备方法主要有溶剂热法、溶剂-非溶剂法、液相扩散法和模版法等。

1.1 溶剂热法

溶剂热法是在有机溶剂中高温高压进行反应的一种方法。Morris 等^[3]将硝酸锌和 ICA 以摩尔比 3:2 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,首次合成了 ZIF-90 材料。所合成的材料具有优异的气体吸附能力、高的热稳定性和化学稳定性,但 DMF 难以挥发且易堵塞孔道。黄爱生等^[4]采用易挥发的甲醇溶剂制备了 ZIF-90 材料,但材料的 BET 比表面积和孔体积均有所降低。本课题组^[5]通过优化反应条件,提高了材料的 BET 比表面积和孔容,但还远未达到预期。因此,Liguori 等^[6]在前驱溶液中加入三乙胺(TEA),所制备的材料不仅 BET 比表面积和微孔孔体积大幅度提升,且产率也高达 98%,为制备大孔容的 ZIFs 材料提供了技术支撑。

1.2 溶剂-非溶剂法

溶剂-非溶剂法是通过非溶剂将物质以结晶形式析出的一种方法。Bae 等^[7]向 DMF 前驱溶液中加入非溶剂(去离子水或甲醇)进行常温处理。研究发现,不同非溶剂所合成的 ZIF-90 材料具有不同的结构参数(比表面积、孔容、孔径和热稳定性等)。

1.3 液相扩散法

液相扩散法是在常温常压下反应的一种合成方法。为了符合绿色化学的制备理念,考虑到有机溶剂不仅污染环境,而且价格昂贵,因此选择水为溶

剂。Shieh 等^[8]研究发现,在纯水体系中,ZIF-90 材料会出现颗粒不均一、形状不规则、缺少相应的 SOD 拓扑结构的问题。相反,在粘性体系中则表现出高均一性和结晶度。Lo 等^[9]通过加入适量添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或辅助剂(醇)合成了纳米级($\sim 110\text{nm}$)的颗粒。Wang 等^[10]研究发现,在水/醇/聚合物体系下不仅可以从微米到纳米来调整晶体的尺寸,而且可以减少对环境的污染。

1.4 模版法

模版法是利用模版剂快速合成材料的一种方法。奚红霞等^[11]采用 *N,N,N*-四甲基乙二胺(TEMED)为模版剂,不仅成功地制备了多级孔 ZIF-90 材料,而且大大缩短了反应时间。该方法采用的模版剂价格低廉,合成过程简单,孔道结构丰富。

不同制备工况条件下制备的 ZIF-90 材料及其结构参数见表 1。溶剂热法制备的材料比表面积相对较大,但合成过程需要的温度和压力较高,且有机溶剂价格昂贵、分离过程复杂,溶剂分子容易堵塞粒子孔道。溶剂-非溶剂法合成过程同样需要有机溶剂,但是不需要在高温环境下就可以反应。液相扩散法通常在水/醇体系下常温反应,时间短且效率高,但是材料的比表面积普遍较低。模版法合成时间短,但最大的缺点就是模版剂的去除可能造成孔道的塌陷,破坏孔道结构。关于 ZIF-90 合成方法的研究仍在继续,随着研究的深入,相信经济、环保、高效的合成方法将会出现。

表 1 不同方法所合成的 ZIF-90 结构参数

制备方法	溶剂	BET 比 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔 容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔 孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	颗粒 大小/ nm
溶剂热法	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	1270	0.58	0.48	1430 $\pm$ 311
	甲醇/甲酸钠	1018	0.54	0.32	2000 $\pm$ 500
	甲醇/三乙胺	1937	0.91	0.69	800 $\pm$ 50
非溶剂法	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺/甲醇	1230	0.65	0.50	2000 $\pm$ 660
	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺/水	1180	0.62	0.44	810 $\pm$ 50
液相扩散法	水/聚乙烯吡咯烷酮	785	0.35	0.34	2130 $\pm$ 198
	水/丁醇/聚乙烯吡咯烷酮	766	0.45	0.33	275 $\pm$ 29
	水/叔丁醇	766	0.45	0.33	276 $\pm$ 60
	水/丙三醇/叔丁醇	897	0.52	0.38	110 $\pm$ 30
模版法	<i>N,N,N</i> -四甲基乙二胺	189	0.10	0.06	400 $\pm$ 50

2 ZIF-90 及其复合材料的应用

不同方法合成的 ZIF-90 材料性能不同,性能的差异化决定其可以用于不同的领域。由于表面自由醛基的存在,可以通过醛氨缩聚反应来修饰表面官能团和负载特定的功能材料,从而应用到更多的领域,反应过程如图 3 所示。目前,修饰官能团的方法主要有两种,第一种是早期发展的后修饰(PSG)法^[12],另一种则是近年较为普遍的直接合成法^[13]。近年来,研究者们通过不同的方法对 ZIF-90 进行修饰,并广泛地应用到气体分离、吸附、催化、载药和传感等领域。

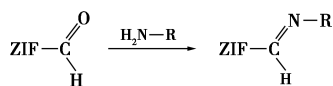


图 3 醛胺缩聚反应

2.1 分离领域

分离被认为是 MOF 材料最可能实现工业化应用的领域之一,也是目前研究最广泛的领域。小分子气体 CH_4 、 CO_2 和 H_2 的分子动力学直径分别为 $3.8\text{\AA}$ 、 $3.3\text{\AA}$ 和 $2.9\text{\AA}$,而 ZIF-90 具有 $3.5\text{\AA}$ 大小的孔窗,因此可以用来筛分气体分子^[14]。

骨架中自由醛基的存在使得 ZIF-90 可以后修饰官能团,改变孔窗的大小,提高分离效率。本课题组^[15]成功制备了 ZIF-90/ Al_2O_3 和 ZIF-91/ Al_2O_3 膜,2 种膜对于油气 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{N}_2$ 混合气体都具有较高的分离性能。进一步的,Huang 等^[16]加入乙醇胺(ETA)制得 ETA-ZIF-90/ Al_2O_3 ,可以阻碍大分子的穿过。然而小分子的 ETA 易进入孔道,且长时间反应(通常大于 10h),可能会导致 ZIF-90 的分解。因此,Huang 等^[17]又采用大分子 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)制备了 ZIF-90 的复合材料,不仅可以储氢,而且也可以应用于 CO_2/CH_4 的分离^[18]。不仅如此,将 APTES 作为 ZIF-90 层和 Al_2O_3 载体之间的共价连接剂,可以制备出高度选择性分子筛膜^[19]。

与其他添加剂相比,聚合物具有各种独特的性质,例如可加工性、热稳定性和化学稳定性,可以和 MOFs 材料复合制备混合基质膜^[20]。多巴胺(DPA)可通过与 MOFs 材料表面形成强共价和非共价键而聚合并粘附在各种有机和无机物的表面。Liu 等^[21]制备了 ZIF-90/DPA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜,该膜表现出良好的气体分离效果。Yang 等^[22]合成了 ZIF-90/PBI 复合材料膜,提高了 CO_2/H_2 的分离效率。

Zhang 等^[23]制备了含有三蝶烯的聚酰亚胺混合基质膜,三蝶烯单元可以促进纳米粒子分散并防止其聚集,使得 ZIF-90 颗粒能均匀分散在复合膜中。此外,分子模拟有助于补充实验工作,可筛选出特定的 ZIF 膜,有利于 ZIF 膜选择所需要分离的气体。Atci 等^[24]从分子层面上分析了单一气体和混合气体在 ZIF-90 膜和 ZIF-90/聚合物膜的渗透性,预测了 ZIF-90/Matrimid 和 ZIF-90/Ultem 复合膜的气体分离性能,为聚合物复合膜的设计提供了支撑。

在混合基质膜的基础上,通过亚纳米通道可以深入了解质量传递和选择渗透性规律,极大地促进了其未来的应用。Jiang 等^[25]在玻璃纳米管尖端合成亚纳米通道材料 GNS-ZIF-90,研究了离子通过该亚纳米通道的渗透规律。Brown 等^[26]在中空纤维表面上合成了连续的 ZIF-90 膜,该膜随着分子动力学直径的增加,渗透性逐渐降低。

ZIF-90 混合基质膜不仅可以应用于气相,其负载功能基团后,也可以应用于液相,特别是在生物燃料分离中起到显著效果。周小平等^[27]在 ZIF-90 表面修饰疏水基团(氨基直链),使得材料具有良好的疏水性能。Xu 等^[28]将十二烷胺(DLA)负载到硅氧烷(PDMS)表面制备了 DLA-ZIF-90/PDMS 复合膜,使其对乙醇的回收率显著提高。Hua 等^[29]发现 ZIF-90/P84 膜对于异丙醇-水具有超高的分离性能。聚乙烯醇(PVA)具有优异的物理化学性质和显著的膜形成能力,所制备的 ZIF-90/PVA 膜也可用于水/乙醇的分离^[30]。

基于 ZIFs 的聚合物薄膜克服了聚合物的缺点,该混合基质膜通过结合具有了筛分性质,成为良好相容性和高度可设计性的填料(ZIF-90),而在分离领域中占据重要地位。ZIF-90/聚合物膜对不同气体分离性能的差异,一方面取决于 ZIF-90/聚合物的微孔直径与吸附气体的动力学直径相匹配的程度;另一方面,ZIF-90 的颗粒大小、与吸附气体之间的相互作用等对吸附能力也有较大的影响。

2.2 吸附领域

ZIF-90 是双亲性材料。一方面,Calero 等^[31]通过分子模拟发现醛基是极性物质(H_2O)的最强吸附作用位点。同时,ZIF-90 对有机醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇)也具有较高的吸附能力^[32-33]。

另一方面,ZIF-90 也可以吸附非极性气体^[34]。分子模拟研究表明,在低压区, CH_4 主要吸附在有机直链上;在高压区,甲烷则吸附在 Zn^{2+} 周围和孔

窗中心区域^[35]。同时,CH₄ 和 ZIF-90 的晶格原子之间也具有较强的吸附作用力^[36]。

ZIF-90 具有较高的吸附容量,为吸附特定的吸附质,专用吸附剂的开发显得尤为重要。Yu 等^[37]在 APTES 修饰的二氧化硅纤维表面负载 ZIF-90,用于吸附环境中的极性内分泌物,如 4-壬基酚、4-叔丁基苯酚和双酚 A。刘传耀等^[38]以 2,3,4,5,6-五氟苄胺为修饰剂制备了超疏水材料。该材料具有优异的憎水性能,避免了 H₂O 和 CO₂ 之间的竞争吸附,提高了 CO₂ 的吸附量。同时,其对生物醇(甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇)也表现出较高的吸附量^[39]。改变反应条件,Huang 等^[40]直接合成了超疏水材料 F-ZIF-90,该材料具有较高的水稳定性和疏水性,且所制备的 F-ZIF-90/PDA/sponge 复合材料对油和有机液体均具有较高的吸附量,对于泄漏原油和工业有机污染物的治理具有较好的应用前景。

此外,表面官能团的改性不仅可以提高吸附量,还可以应用到更多的领域。Bhattacharjee 等^[41]将 2-硫化乙醇胺负载在 ZIF-90 的表面制得 ZIF-90-SH,对 Hg(II) 离子具有优异的去除效果(96%~98%),而 Mn(II) 离子负载的 ZIF-90-S[Mn]则表现出较强的催化性能。吴哲伟^[42]将 ZIF-90 表面的醛基转化为氨基,提高了 CO₂ 的吸附量,且对 DNA 表现出了很好的吸附能力,开启了生物化学领域的应用。

通常,可以通过化学或结构来调整材料的特性以用于特定的应用领域,除了合成后修饰侧链官能团的连接体,也可以改变材料结构特征的有机配体。Thompson 等^[43]合成了杂合 ZIF-8-90 材料,该材料拓扑结构并未发生改变,但其吸附性能得到了提升。除此之外,添加纳米材料也可以提高其吸附量^[44-51]。因此,将 ZIF-90 和纳米新型材料(石墨烯衍生材料、碳纳米管等)复合,通过提高其结构性能,可用于更多的领域。

2.3 催化领域

在催化方面,ZIF-90 亦具有特色,因其优异的结构特性可以掺杂金属或氧化物纳米颗粒形成具有新的物理和化学性质的催化剂。例如,Esken 等^[52]制备了 Au/ZIF-90,该材料在苯甲醇的催化氧化方面具有高催化活性。

此外,Tharun 等^[53-54]通过负载氨基吡啶碘化物制得 IL-ZIF-90,可以促进环氧丙烷(PO)和 CO₂ 的环加成反应。王劭群^[55]用过氧化氢酶(CAT)包覆

ZIF-90,可用于检测酵素催化效果。

迄今为止,双金属催化剂协同催化还原反应还有待研究。同时,高温裂解中部分金属与氮碳形成金属-氮-碳(M-N-C)活性位点,丰富的氮含量决定了其具有更高的电催化活性。

2.4 药物输送

咪唑是人体氨基酸的组成部分,而 Zn²⁺ 又是人体的微量元素,当 ZIF-90 材料将药物释放到人体后,其骨架还可以被人体所利用,使进入人体的毒性达到最小,因而可广泛的应用到生物医学领域。由于骨架具有可调节的多功能性和 pH 敏感释放特性,董鸿等^[56]对其装载和释放抗肿瘤药物 5-氟尿嘧啶性能进行了研究,发现该药物在肿瘤细胞的酸性条件下通过骨架坍塌快速释放药物。Yen 等^[57]将 ZIF-90 表面醛基功能化,证明了功能性和细胞毒性的相关性,为生物医学应用中的药物传递提供了新一代载体。颜嘉仪^[58]用 ZIF-90 包裹大分子量的核酸,有助于基因传输载体的应用。Zhang 等^[59]发现,阿霉素(DOX)和氟尿嘧啶(5-FU)两种抗癌药物可以分别负载到 ZIF-90 的表面和孔内,从而实现药物共传输。

2.5 检测领域

基于发光强度,ZIF-90 可作为多功能探针,提升了生物医学的应用。Deng 等^[60]设计了荧光纳米探针 RhB/ZIF-90,而三磷酸腺苷(ATP)和 ZIF-90 的金属节点之间的竞争性配位,导致 RhB 的释放并监测细胞糖酵解和细胞凋零过程中的 ATP 的水平波动,为研究细胞代谢和其他生物时间提供了可能。Jones 等^[61]将胺功能化的荧光染料负载在 ZIF-90 的表面,为生物成像、靶向治疗等生物医学方面的应用提供了支撑。

此外,ICA 的配体不仅具有咪唑酯中的氮位点,而且还具有未配位的醛基,使 ZIF-90 具有选择性地检测金属离子的能力。Liu 等^[62]发现 ZIF-90 在可见光下发出强烈的蓝色光,对于不同的离子,则表现出不同的发光强度。在这些离子中,Cr(VI)离子是有效的致癌和诱变因子,Jin 等^[63]通过传感机理发现,纳米级材料 NZIF-90 和 Cr(VI)阴离子之间存在较强的静电相互作用,可用作检测含水介质中高毒性 Cr(VI)阴离子(CrO₄²⁻ 和 Cr₂O₇²⁻)的优良探针。郑龙珍等^[64]制备了 Ag/ZIF-90,对罗丹明 6G 具有优良的检测效果,为生物分子的检测提供了新的研究思路。

2.6 其他应用

由于 ZIF-90 具有高的热稳定性和化学稳定性,因而可以应用于高温、腐蚀的工作环境中。将其用于阻燃电缆绝缘材料中,不仅提高了材料的耐热性和强度,而且还能保持较高的阻燃效果^[65]。ZIF-90 膜也可以负载到 Zn-Al 合金的表面作为保护涂层,从而提高了 Zn-Al 合金在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能^[66]。

3 结论

近年来,研究者们致力于 ZIF-90 的合成和应用。其固有的多孔性质与常规的硅铝酸盐沸石的结构相结合,使得多种有效的合成方法可用于合成 ZIF-90。作为一类多功能结晶多孔材料,其丰富的功能性和优异的特性可以广泛地应用于吸附、分离、催化、传感和药物等领域。

(1)迄今为止,研究者们已经广泛研究了常规的合成方法,关于 ZIF-90 的新型合成方法研究仍在探索中。受合成环境的影响,不同溶剂、温度和反应时间对材料的性能(BET 比表面积、总孔容、微孔孔容和粒径等)都有较大的影响。随着研究的深入,低成本、可拓展性和可重复性的新型合成方法将会被开发出来,最终实现大规模生产以满足商业应用需求。

(2)ZIF-90 及其复合材料的潜在应用与其性质具有密切的联系。框架中永久的孔隙和丰富的配体功能,可以有效地调节孔隙率和表面官能团特性。因此,其在多孔材料的常规应用中具有广泛前景,包括吸附、分离和催化。ZIF-90 在各种气体如 CO₂、CH₄、H₂ 等都表现出很强的吸附能力,且 ZIF-90 基薄膜在各种气体分离中也表现出优异的分选性能。此外,从传感到药物传输也具有较好的应用前景。

(3)ZIF-90 及其复合材料是具有多种性能的功能材料,已经广泛地应用于多个领域。此外,ZIF-90 与其他材料形成的新型纳米复合材料可以拓宽其应用领域。为了进一步开发新的合成策略并探索 ZIF-90 的潜在应用,从沸石等其他领域获得知识和经验显得尤为重要。未来,ZIF-90 在电化学和机械领域的新应用,以及在环境可持续能源中的应用也将得到进一步发展。

参考文献

- [1] Park K S, Zheng N, Cote A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolite imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [2] Chen B, Yang Z, Zhu Y, et al. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 16811-16831.
- [3] Morris W, Christian J D, Furukawa H, et al. Crystals as molecules: postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12626-12627.
- [4] 黄爱生, 刘倩. 一种高效制备沸石咪唑类金属有机框架 ZIF-90 的方法: 中国, 103044463A[P]. 2012-04-17.
- [5] Li X, Tang B, Huang W, et al. Effect from mechanical stirring time and speed on adsorption performance of ZIF-90 for n-hexane[J]. *Zeitschrift für organische und Allgemeine Chemie*, 2019, 645(2): 73-78.
- [6] Liguori P F, Russo B, Melicchio A, et al. Synthesis and gas sorption behavior of ZIF-90 with large pore volume[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(22): 13235-13239.
- [7] Bae T H, Lee J S, Qiu W, et al. A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals[J]. *Angewandte International Edition Chemie*, 2010, 49(51): 9863-9866.
- [8] Shieh F K, Wang S, Leo S Y, et al. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with a controllable particle size[J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19(34): 11139-11142.
- [9] Lo W S, Liu S M, Wang S, et al. A green and facile approach to obtain 100nm zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) particles via leveraging viscosity effects[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(95): 52883-52886.
- [10] Shieh F K, Wang S. Preparation method of zeolitic Imidazolate framework-90 in water-based system: US, 20150191491A1[P]. 2015-07-09.
- [11] 奚红霞, 李菲儿, 段崇雄, 等. 一种快速合成多级孔 ZIF-90 材料的方法: 中国, 106832322A[P]. 2017-06-13.
- [12] Liu B A, Feng X, Fryxell G E, et al. Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(2): 161-165.
- [13] Stein B J, Brian J M, Schroden R C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(19): 1403-1419.
- [14] Atci E, Keskin S. Understanding the potential of zeolitic imidazolate framework membranes in gas separations using atomically detailed calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 15525-15537.
- [15] 姜伟华, 张亚明, 黄维秋, 等. ZIF-90 膜的改性及在油气回收中的应用研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(5): 76-80.
- [16] Huang A, Caro J. Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity[J]. *Angewandte International Edition Chemie*, 2011, 50(21): 4979-4982.
- [17] Huang A, Wang N, Kong C, et al. Organosilica-functionalized
- [1] Park K S, Zheng N, Cote A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolite imidazolate frameworks[J]. *Pro-*

- zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with high gas-separation performance[J]. *Angewandte International Edition Chemie*, 2012, 51(42): 10551-10555.
- [18] Huang A, Liu Q, Wang N, et al. Organosilica functionalized zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for CO₂/CH₄ separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 192(3): 18-22.
- [19] Huang A, Dou W, Caro J, et al. Steam-stable zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with hydrogen selectivity through high gas-separation performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(44): 15562-15564.
- [20] Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S, et al. Hybridization of MOFs and polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3108-3133.
- [21] Liu Q, Wang N, Caro J, et al. Bio-inspired polydopamine: a versatile and powerful platform for covalent synthesis of molecular sieve membranes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17679-17682.
- [22] Yang T, Chung T. Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(19): 6081-6090.
- [23] Zhang Q, Luo S, Weidman J R, et al. Preparation and gas separation performance of mixed-matrix membranes based on triptycene-containing polyimide and zeolite imidazole framework(ZIF-90)[J]. *Polymer*, 2017, 131: 209-216.
- [24] Atci E, Keskin S. Atomically detailed models for transport of gas mixtures in ZIF membranes and ZIF/polymer composite membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(7): 3091-3100.
- [25] Jiang Z, Liu H, Ahmed S A, et al. Insight into ion transfer through the sub-nanometer channels in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Angewandte International Edition Chemie*, 2017, 56(17): 4767-4771.
- [26] Brown A J, Johnson J R, Lydon M E, et al. Continuous polycrystalline zeolitic imidazolate framework-90 membranes on polymeric hollow fibers[J]. *Angewandte International Edition Chemie*, 2012, 51(42): 10767-10770.
- [27] 周小平, 李丹, 张海峰. 一种表面疏水金属有机框架材料及其制备与应用: 中国, 107722287A[P]. 2018-02-23.
- [28] Xu S, Zang H, Yu F, et al. Enhanced ethanol recovery of PDMS mixed matrix membranes with hydrophobically modified ZIF-90[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 206: 80-89.
- [29] Hua D, Ong Y K, Wang Y, et al. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 155-167.
- [30] Wei Z, Liu Q, Wu C, et al. Viscosity-driven in situ self-assembly strategy to fabricate cross-linked ZIF-90/PVA hybrid membranes for ethanol dehydration via pervaporation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 201: 256-267.
- [31] Calero S, Álvarez P G. Underlying adsorption mechanisms of water in hydrophobic and hydrophilic zeolite imidazolate frameworks: ZIF-71 and ZIF-90[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(41): 23774-23780.
- [32] Zhang K, Lively R P, Dose M E, et al. Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(31): 3245-3247.
- [33] Gee J A, Chung J, Nair S, et al. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 3169-3176.
- [34] Zheng B, Fu F, Wang L, et al. Investigation of the linker swing motion in the zeolitic imidazolate framework ZIF-90[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(13): 7203-7209.
- [35] Phuong V T, Chokbunpian T, Fritzsche S, et al. Methane in zeolitic imidazolate framework ZIF-90: adsorption and diffusion by molecular dynamic and Gibbs ensemble Monte Carlo[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 235: 69-77.
- [36] Chokbunpian T, Fritzsche S, Caro J, et al. Importance of ZIF-90 lattice flexibility on diffusion, permeation, and lattice structure for an adsorbed H₂/CH₄ gas mixture: a re-examination by Gibbs ensemble Monte Carlo and molecular dynamic simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(19): 10455-10462.
- [37] Yu L, Yan X. Covalent bonding of zeolitic imidazolate framework-90 to functionalized silica fibers for solid-phase microextraction[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(21): 2142-2144.
- [38] 刘传耀, 黄爱生. 超疏水沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-90 的制备及其气体吸附性能[J]. *化工环保*, 2017, 37(5): 548-552.
- [39] Liu C, Liu Q, Huang A. A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(16): 3400-3402.
- [40] Liu C, Huang A. One-step synthesis of the superhydrophobic zeolitic imidazolate framework F-ZIF-90 for efficient removal of oil[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2372-2375.
- [41] Bhattacharjee S, Lee Y, Ahn W S. Post-synthesis functionalization of a zeolitic imidazolate structure ZIF-90: a study on removal of Hg(II) from water and epoxidation of alkenes[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(12): 2575-2582.
- [42] 吴哲伟. 微孔洞材料-类沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-90)与中孔洞材料-SBA-15 的官能基修饰研究[D]. 台湾: 国立中央大学, 2018.
- [43] Thompson J A, Blad C R, Brunelli N A, et al. Hybrid zeolitic imidazolate frameworks: controlling framework porosity and functionality by mixed-linker synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(10): 1930-1936.
- [44] Kumar R, Jayaramulu K, Maji T K, et al. Hybrid nanocomposites of ZIF-8 with graphene oxide exhibiting tunable morphology, significant CO₂ uptake and other novel properties[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(43): 4947-4949.

- [45] Chen B, Zhu Y, Xia Y. Controlled in situ synthesis of graphene oxide/zeolitic imidazolate framework composites with enhanced CO₂ uptake capacity[J]. RSC Advances, 2015, 5(39): 30464-30471.
- [46] Zhou Y, Zhou L, Zhang X, et al. Preparation of zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225: 488-493.
- [47] Chu F, Zheng Y, Wen B, et al. Adsorption of toluene with water on zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide hybrid nanocomposites in a humid atmosphere[J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 2426-2432.
- [48] 周杨. ZIF-8/GO 复合材料的制备及其对二氯甲烷气体吸附性能的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [49] 李厚志. 石墨烯/ZIF-8 复合气凝胶材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [50] Yang K, Dai Y, Zheng W, et al. ZIFs-modified GO plates for enhanced CO₂ separation performance of ethyl cellulose based mixed matrix membranes[J]. Separation & Purification Technology, 2019, 214: 87-94.
- [51] Huang A, Feng B. Facile synthesis of PEI-GO@ZIF-8 Hybrid material for CO₂ capture[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(4): 2224-2231.
- [52] Esken D, Turner S, Lebedev O I, et al. Au@ZIFs: stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks, ZIFs[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(33): 6393-6401.
- [53] Tharun J, Mathai G, Kathalikkattil A C, et al. Exploring the catalytic potential of ZIF-90: solventless and co-catalyst-free synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂[J]. ChemInform, 2015, 46(32): 715-721.
- [54] Tharun J, Bhin K M, Roshan R, et al. Ionic liquid tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO₂[J]. Green Chemistry, 2016, 18(8): 2479-2487.
- [55] 王劲群. 以水相系统合成类沸石咪唑骨架材料(ZIF-90)及其在生物酵素催化上的应用[D]. 台湾: 国立中央大学, 2014.
- [56] 董鸿, 孙晓君, 张欣, 等. 纳米金属有机骨架 ZIF-90 的制备及载药性能研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2018, 32(1): 189-192.
- [57] Yen C I, Liu S M, Lo W S, et al. Cytotoxicity of postmodified zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) nanocrystals: correlation between functionality and toxicity[J]. Chemistry A European Journal, 2016, 22(9): 2925-2929.
- [58] 颜嘉仪. 类沸石咪唑骨架材料(ZIF-90)之官能基修饰与包覆质体 DNA 的探讨[D]. 台湾: 国立中央大学, 2015.
- [59] Zhang F, Dong H, Zhang X, et al. Postsynthetic modification of ZIF-90 for potential targeted co-delivery of two anticancer drugs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(32): 27332-27337.
- [60] Deng J, Wang K, Wang M, et al. Mitochondria targeted nanoscale zeolitic Imidazolate framework-90 for ATP imaging in live cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(16): 5877-5882.
- [61] Jones C G, Stavila V, Conroy M A, et al. Versatile synthesis and fluorescent labeling of ZIF-90 nanoparticles for biomedical application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(12): 7623-7630.
- [62] Liu C, Yan B. Luminescent zinc metal-organic framework (ZIF-90) for sensing metal ions, anions and small molecules[J]. Photochemical and Photobiological Sciences, 2015, 14(9): 1644-1650.
- [63] Jin H, Zong W, Yuan L, et al. Nanoscale zeolitic Imidazolate framework-90: selective, sensitive and dual-excitation ratio-metric fluorescent detection of hazardous Cr(VI) anions in aqueous media[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(15): 12549-12556.
- [64] 郑龙珍, 亢晓卫, 纪忆, 等. Ag/ZIF-90 自组装薄膜的制备及 SERS 活性研究[J]. 无机化学学报, 2015, 31(3): 465-471.
- [65] 叶澄. 一种包含 Ag-CNFS/ZIF-90 的阻燃电缆绝缘材料的制备方法及其用途: 中国, 105924725A[P]. 2016-09-07.
- [66] Zhang X, Zhang Y, Wang Y, et al. Preparation and corrosion resistance of hydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) film@ Zn-Al alloy in NaCl solution[J]. Progress in Organic Coating, 2018, 115: 94-99.

收稿日期: 2018-12-04

修稿日期: 2019-02-11

(上接第 9 页)

- [44] Zhang Y, Long M, Huang P, et al. Emerging integrated nanoclay-facilitated drug delivery system for papillary thyroid cancer therapy[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 33335.
- [45] Shen Q, Ouyang J, Zhang Y, et al. Lauric acid/modified sepiolite composite as a form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Clay Science, 2017, 146: 14-22.
- [46] Wen R, Huang Z, Huang Y, et al. Synthesis and characterization of lauric acid/expanded vermiculite as form-stabilized thermal energy storage materials[J]. Energy & Buildings, 2016, 116: 677-683.
- [47] Zhang X, Wen R, Tang C, et al. Thermal conductivity enhancement of polyethylene glycol/expanded perlite with carbon layer for heat storage application[J]. Energy & Buildings, 2016, 130: 113-121.
- [48] Zhang W, Zhang X, Huang Z, et al. Preparation and characterization of capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded vermiculite composites as form-stabilized thermal energy storage materials[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 34(2): 137-144.

收稿日期: 2018-12-11