

http://pmse.scu.edu.cn

## 聚合物/金属有机骨架复合膜制备方法及其特种分离应用进展

葛森岳<sup>1</sup>, 王纯<sup>1,2</sup>, 郑文丽<sup>1</sup>, 付梦洁<sup>1</sup>, 肖长发<sup>1,2</sup>

(1. 上海工程技术大学纤维材料研究中心, 上海 201620; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 金属有机骨架(MOFs)材料因其具有孔隙率高、比表面积大和孔道结构易调控等特点已成为近年来国内外研究的热点。将MOFs作为纳米颗粒添加剂引入高分子分离膜中,可使高分子分离膜在特种污水处理时同步获得高通量和高截留率,有望突破传统分离膜渗透性和选择性间相互制约的Trade-off效应。文中综述了常用于高分子分离膜掺杂的不同种类MOFs材料的特性,重点评述了聚合物/MOFs复合膜原位生长法、共混法、界面聚合法等制备方法及其特点,并简述了所得聚合物/MOFs复合膜在重金属离子污水、有机染料、海水淡化等特种分离领域的应用。此外,还指出了聚合物/MOFs复合膜进一步发展可能面临的机遇和挑战。

**关键词:** 金属有机骨架; 高分子分离膜; 原位生长; 界面聚合; 特种分离

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

随着工业迅速发展以及人口快速增长,可用的清洁水资源锐减已成为全球面临的重要危机,引起该危机的主要原因是各种污染物因生活、生产或事故排入水体导致自然水体受到严重污染,并且污染物会对各种生物包括人类自身造成不可逆的伤害。因此,迫切需要能够有效分离去除这些污染物。

去除废水中污染物的常用方法包括化学沉淀和光降解、吸附、生物氧化、光催化、膜分离、电渗析、混凝和絮凝等<sup>[1]</sup>,其中,膜分离技术具有高效、节能、使用成本低等优点,是近年来污水处理领域最具发展潜力的方法。然而,膜分离技术常受到渗透性和选择性之间相互制约的Trade-off效应困扰<sup>[2]</sup>,即具有较高渗透通量的膜通常对分离物质的截留性能较差,为克服这种情况,研究者通过向聚合物膜中引入无机纳米多孔材料来制备杂化复合膜。然而,由于两相之间的排斥作用,导致界面缺陷孔隙充当非选择性的渗透路径,难以同步提高多孔膜的渗透选择性。此外,无机添加剂的流失及对聚合物孔隙的堵塞易造成复合膜分离性能的下降,

无法实现工业化应用。因此,新型无机添加剂的开发对于生产高性能特种污水处理用复合膜具有重要意义。

金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOFs)是兼有无机材料刚性和有机材料柔性特征的微孔材料<sup>[3]</sup>,对污水中的无机重金属离子、染料与有机化学品等有毒有害物质具有较强的吸附选择性<sup>[4]</sup>。然而,MOFs材料的晶体性质其韧性不如高分子材料的高,且可加工性较差,严重阻碍了其实际应用。而将MOFs作为添加剂与高分子分离膜相结合制备杂化复合膜可提高MOFs材料的稳定性,提升高分子分离膜的渗透通量、吸附/分离性、水解稳定性和生物相容性等,从而拓宽其应用范围。

本文在现有研究的基础上,结合国内外相关文献专利,介绍了目前主要用于高分子分离膜应用的不同种类MOFs材料的特点及制备方法,归纳总结了以MOFs材料掺杂制备高分子分离膜的制备方法及其特点,讨论了所得不同聚合物/MOFs复合膜的不同结构与性能在特种分离领域的响应关系,为进一步改善高分子分离膜渗透/截留兼容性及其扩展应

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0031

收稿日期:2022-06-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21808165);大学生创新创业训练计划(CX2209013)

通讯联系人:王纯,主要从事纤维材料及特种高分子膜材料研究,E-mail: bcmgdgy@163.com;

肖长发,主要从事纤维高分子材料研究,E-mail: xiaochangfa@163.com

用领域提供了参考借鉴。

## 1 MOFs 材料

### 1.1 MOFs 的特性及制备方法

MOFs 不仅具有类似沸石分子筛规则孔道的晶态结构,而且还具有比传统多孔材料更高的比表面积,并且由于不同配体的存在又使其兼具可设计性、可剪裁性、孔道尺寸可调节性、孔道表面易功能化等特点<sup>[9]</sup>,从而易获得高渗透性和高选择性。

一般来说,可通过选择合适的无机和有机配体,根据实际应用需求构建特定的孔隙通道和三维结构。但采用何种方法精确调控所得 MOFs 材料的孔径分布以制备新型 MOFs 已成为当前研究领域极具挑战性的课题。长期以来,研究者探索了许多新颖的制备方法,如水(溶剂)热法、微波合成法、超声合成法、电化学合成法和缓慢扩散法等<sup>[6]</sup>。其中,水(溶剂)热合成法由于其可有效控制晶体的生长,是目前文献报道中使用最多的一种 MOFs 材料合成方法。它是以前反应釜或玻璃瓶等密闭容器为反应器,在水或有机溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、乙醇等为溶剂的条件下,加热一段时间制得 MOFs 的合成方法。

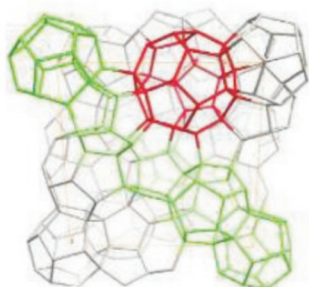


Fig.1 Schematic 3D representation of the MTN zeotype architecture<sup>[8]</sup>

### 1.2 MOFs 吸附分离性能

目前,MOFs 在气体分离方面的应用已被广泛报道,但由于 MOFs 中金属-配位键的不稳定性,大多数早期报道的 MOFs 对液态(水)环境非常敏感,其在液体处理中的广泛应用仍然面临着巨大的挑战,如最具有代表性的 MOF-5<sup>[7]</sup>在吸附水分子后其内部的晶体结构在水分子的作用下会遭受破坏。因此,优良的液体稳定性是利用 MOFs 制膜或改性进行含液体分离应用的先决条件。

近年来,随着对 MOFs 在液态(水)系统中的结构稳定性的认识不断加深,关于液体稳定性 MOFs 的研究报告数量迅速增加,使 MOFs 材料在污水处

理方面的发展前景更广阔。

**1.2.1 MIL-101(Cr):** MIL-101(Cr)<sup>[8]</sup>是以配体对苯二甲酸(BDC)铬三聚体 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ 构筑的具有超大笼 MTN 型分子筛拓扑结构的 MOFs 材料,具有 2 种介孔笼,尺寸分别为 2.9 nm 和 3.4 nm,比表面积可达 4000  $\text{m}^2/\text{g}$  以上,并且在水和普通有机溶剂中均具有良好的稳定性。

Haque 等<sup>[9]</sup>利用  $\text{H}_2\text{BDC}$  为有机配体辅以氢氟酸(HF)利用水热法在 220  $^\circ\text{C}$  得到了八面体 MIL-101(Cr),结果显示, MIL-101(Cr)对甲基橙(MO)染料分子的最大吸附量可达 160  $\text{mg}/\text{g}$ 。在另一项工作中,Zhao 等<sup>[10]</sup>以 BDC 为有机配体利用水热法在相对较低的温度(160  $^\circ\text{C}$ )获得了球形 MIL-101(Cr)晶体,与传统的八面体 MIL-101(Cr)相比,球形 MIL-101(Cr)对 MO 和罗丹明(RB)等染料分子具有更高的吸附性能,分别为 444.3  $\text{mg}/\text{g}$  和 230.3  $\text{mg}/\text{g}$ 。并且该工艺是在更低的能耗下制备了 MIL-101(Cr),且无须任何添加剂,有望替代传统工艺,实现 MIL-101(Cr)的工业化生产。

**1.2.2 UiO-66:** UiO-66<sup>[11]</sup>是一种以锆(Zr)为金属中心、BDC 为有机配体的刚性金属有机骨架材料,它具有优异的水热稳定性和化学稳定性,其晶体结构可在 500  $^\circ\text{C}$  保持稳定,骨架结构可承受 1.0 MPa 的机械压力,并且 UiO-66 在水、DMF、苯或丙酮等溶液中可以保持结构稳定,还具有很强的耐酸性和一定的耐碱性。此外,它还可通过改性修饰扩展其应用范围,如将有机官能团嫁接制备基团功能化的 UiO-66-X 晶体。

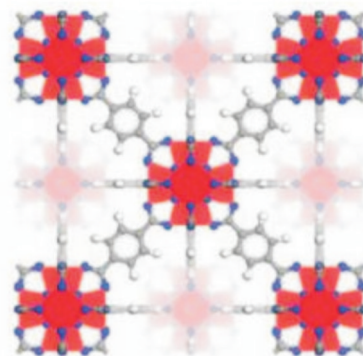


Fig.2 Zr-MOF with BDC as linker, UiO-66<sup>[11]</sup>

Piscopo 等<sup>[12]</sup>以不同比例的 BDC 和 1,2,4,5-苯五甲酸(BTC)为有机配体合成了一系列的 UiO-66-n $(\text{COOH})_2$ ( $n=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和 1),结果显示,与只吸附阴离子染料的原始 UiO-66 相比,它对阳离子染料(如亚甲基蓝(MB),RB)也表现出良好的选择吸

附性,这是因为 BTC 的加入使其表面电荷由正转负,可通过静电吸附效应去除阳离子染料。此外,调整 BDC 和 BTC 的比例可以调节晶体尺寸、形貌、热稳定性及表面积。说明在制备 UiO-66-X 的过程中,选择合适的配体并调整到适当的比例能够实现目标吸附物的回收,但有机配体成本较高,并且制备 UiO-66-X 效率较低,不易实现批量化生产。

此外,还有一些具有代表性的 MOFs 材料,如随所处环境的温度与含水量不同可发生不同相变的 MIL-53<sup>[13]</sup>、孔径达 9.8 nm 的 MOFs-74<sup>[14]</sup>等,它们都具备良好的液体稳定性,可用于杂化复合膜的制备,在气体、液体分离方面都表现出优异的性能。

## 2 聚合物/MOFs 复合膜制备方法

膜材料是膜分离技术的核心,以有机高分子聚合物材料制备成的分离膜因其制备成本低、加工难度小、产量效率高等特点被广泛应用于污水处理、海水淡化等领域。其中常用聚合物膜有聚丙烯腈(PAN)、聚砜(PSF)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯(PP)、聚酰亚胺(PI)等,但是传统聚合物膜材料存在渗透系数和选择系数相互制约的 trade-off 关系。因此,将 MOFs 与聚合物膜杂化复合,有望结合 MOFs 和聚合物的各自优点,降低生产成本和提高杂化复合膜的渗透/分离性能。

目前聚合物/MOFs 复合膜有 3 种常用的制备方法;第 1 种方法是共混法,即将 MOFs 与聚合物共混;第 2 种方法是原位生长法,即在聚合物膜表面生长出连续的 MOFs 复合层;第 3 种方法是界面聚合,将 MOFs 颗粒固定于聚合物膜表面。

### 2.1 共混法

在共混法中,首先将聚合物树脂或颗粒溶解在有机溶剂中形成均相铸膜液,随后采用超声振荡或磁力搅拌等方式将 MOFs 颗粒加入所得铸膜液中均匀分散<sup>[15]</sup>,最后通过溶液相转化法或静电纺丝法将铸膜液制备成膜,获得聚合物/MOFs 共混复合膜。

共混法是聚合物/MOFs 复合膜制备中应用最广泛的方法,可适用于大多数的聚合物膜和稳定性较好的 MOFs 材料,制备的复合膜亲和性较强,可多次循环使用,并且聚合物膜中的 MOFs 掺杂量也可以根据需要进行调整。Attia 等<sup>[16]</sup>将通过离心法和索氏提取法得到的 UiO-66 粉末超声分散于含 PSF 的 DMF 溶液中得到均相溶液,随后利用溶液相转化法制备了一系列的 UiO-66/PSF 杂化复合膜。结果表明,利用索氏提取法(命名为 S-UiO-66)制备的 UiO-66 表现出更好的染料吸附性能。S-UiO-66/PSF 杂化复合膜与原 PSF 膜相比,掺杂量为 9% 的 S-UiO-66/PSF 杂化分离膜对 MG, MB, MR 和 MO 染料的截留率分别提高了 96.5%, 161.6%, 163.7% 和 173.9%。此外,随着 S-UiO-66 掺杂量的增加,PSF 膜的通量回复率(FRR)值从 59.62% 增加到 93.58%。但 MOFs 的大量掺杂会导致铸膜液的黏度大幅上升而成膜困难,并且 MOFs 掺杂量过高会导致材料脆性增加,不易制备大面积无缺陷的复合膜,而掺杂量稍低,则会导致其吸附选择性较差<sup>[17]</sup>。此外,掺杂量过高会引发 MOFs 团聚导致吸附分离性能下降。

### 2.2 原位生长法

原位生长法(In-situ growth, ISG)是指先将聚合物膜放在 MOFs 的前驱体溶液中,通过溶剂热法或水热法在高温时于膜表面生长一层连续的 MOFs 复合层。通过原位生长法在聚合物膜表面生成的 MOFs 复合层通常是连续的,为共生多晶结构<sup>[18]</sup>。由于复合膜表面生成的是纯 MOFs 复合层,MOFs 的孔隙是所得复合膜的唯一渗透路径,因此通过调控孔径大小可以实现精确的筛分作用,可在液相分离中表现出最佳的选择性。Denny 等<sup>[19]</sup>在氧化铝衬底(AAO)上制备了 MIL-53(Al)膜后通过原位生长法在 MIL-53(Al)膜上复合了一层聚乙烯基磺酸钠共聚丙烯酸膜(VS),该杂化复合膜对碱金属阳离子的传输表现出高度的选择性,离子输运速率与离子水合直径呈负相关,在水合直径为 0.7 nm 时达到最低临界速率。

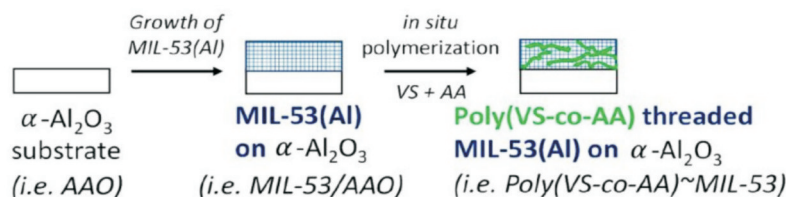


Fig.3 Schematic diagram of the synthesis of MIL-53/AAO, and poly(VS-co-AA) <sup>[19]</sup>

Poly(VS-co-VA)~MIL-53 复合膜对水合直径  $< 0.7$  nm 的负离子  $\text{Cl}^-$  与  $\text{NO}_3^-$ , 由于同种电荷的排斥而被去除, 而对水合直径  $< 0.7$  nm 的阳离子  $\text{K}^+$  与  $\text{Cs}^+$ , 易与质子进行交换而去除。当阳离子水合直径  $> 0.7$  nm 时, 离子的水通量会显著下降, 这是因为该复合膜具备均匀微孔框架以及 poly(VS-co-AA) 中的磺酸盐阴离子, 可根据其水合直径实现对阴离子的排除和阳离子的筛选。然而, 由于 MOFs 复合层的厚度难以控制, 并且原位生长法对 MOFs 本身的性质及反应条件都较为严格, 如溶剂热法制备复合膜时的反应温度应充分考虑聚合物膜的耐高温性。此外, 连续 MOFs 层的形成对反应温度、反应时间以及前驱体浓度等要求较为苛刻, 不适合批量生产。

### 2.3 界面聚合法

界面聚合法是将 2 种带不同活性基团的单体或聚合物分别溶于 2 种互不相溶的溶剂中, 当两相接触时在两溶液界面层上发生聚合形成一层交联致密薄膜的方法<sup>[20]</sup>。

界面聚合法和共混法相比制备过程更为简单, MOFs 颗粒聚合于多孔基膜表面, 不会改变聚合物膜的机械柔韧性, 也不会因铸膜液的黏度增大导致成膜困难。此外, 它和原位生成法相比, 界面聚合法一般在常温进行, 不会因温度过高而损害聚合物膜, 适用的 MOFs 范围更广。

Zhang 等<sup>[21]</sup>将聚醚砜 (PES) 膜浸入含哌嗪 (PIP)、三乙胺 (TEA)、樟脑磺酸 (CSA) 的水相单体中, 后取出 PES 在浸入含均苯三甲酰氯 (TMC)、不同质量的 MOFs (UiO-66 和 UiO-66-SO<sub>3</sub>H) 的正己烷混合溶液发生界面聚合反应制备了一系列 PES/MOFs 复合膜。结果表明, 制得的含有 UiO-66-SO<sub>3</sub>H (质量分数 0.2%) 的 PES 杂化膜表现出最优的渗透/分离兼容性能, 其渗透性可达 95.7 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa), 并且对 CaSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub> 和 HgCl<sub>2</sub> 的截留率分别为 90%, 87.8% 和 85%, 这是因为含有 UiO-66-SO<sub>3</sub>H 纳米颗粒的 PES 复合膜的亲水性强、孔径小以及负电硫基团 (-SO<sub>3</sub>H) 的存在。然而, 通过界面聚合要保持 MOFs 与聚合膜之间的亲和力较为困难, 在长期使用中可能会大量脱落。

## 3 聚合物/MOFs 复合膜特种分离应用

### 3.1 重金属离子吸附分离

重金属离子是有毒的污染物, 如汞、镉、铬 (Cr)、铅和准金属砷可以转化为具有高毒性的持久性金属化合物。并且由于其毒性、持久性、不可降

解性和生物积累特性, 是水污染的主要来源, 长期以来一直被认为是水生生态系统中的关键污染物<sup>[22]</sup>。

Zhang 等<sup>[23]</sup>将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 沉积于 PVDF 膜上, 之后利用聚乙烯亚胺 (PEI) 交联, 对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 进行固定, 制备了 PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub>@PVDF 膜。经测试该复合膜具备 5610 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa) 的高纯水通量, 并且可通过静电吸附和唐南效应同时去除水溶液中的 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup>。此外, PEI/UiO-66-NH<sub>2</sub>@PVDF 膜表现出优异的可重复使用性。3 次循环反洗后, 每次 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 的截留率可保持在 91.83% 以上。Zhang 等<sup>[24]</sup>在聚丙烯膜 (PP) 上原位生长了连续的硫改性 MOFs (UiO-66-NHC(S)NHMe) 层, 经测试, 所得复合膜相较于单独硫改性的 MOFs 粉末在不同的水系中表现出对汞的更高的选择性和更高的截留率, 复合膜表面形成的改性 MOFs 层可取出水溶液中 98.68% 的汞, 并且经反洗后可重复使用, 第 5 次反洗后, 水溶液中汞去除率几乎保持不变。在另一项工作中, Gao 等<sup>[25]</sup>将 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) 加入到 PEI 和三聚氰胺 (TMA) 交联体系中, 制备了一种新型正电荷纳滤 (NF) 膜。由于 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) 提供了优先的水通道, 因此制备的膜具有 122 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa) 的高通透性, 并且由于氨基的存在复合膜表面呈正电荷, 其对氯化镍 (NiCl<sub>2</sub>) 水溶液的 Ni<sup>2+</sup> 的截留率可达 90.9%。这表明通过添加 MOFs 可改善膜表面的电荷, 从而提高对溶液中重金属离子的截留率。

### 3.2 有机染料

随着工业的快速发展, 有机染料作为洗脱剂和着色剂在不同领域得到了广泛的应用<sup>[26]</sup>。然而, 有机染料大多数都是有机的, 不可降解的和致癌的<sup>[27]</sup>。并且在阳光、高温和氧化剂的作用下高度抗降解。

Melo 等<sup>[28]</sup>将不同质量的 MIL-101(Cr) 颗粒与 PAN 的 DMF 溶液共混, 制备了 PAN/MIL-101(Cr) 中空纤维膜。随着 MIL-101(Cr) 掺杂量增加, PAN/MIL-101(Cr) 中空纤维膜亲水性得到了提升, 并且它在酸性或碱性污水中的吸附性能因 PAN 和 MIL-101(Cr) 的协同作用得到了提高。此外, PAN/MIL-101(Cr) 复合膜解吸后可使用 3 到 4 个循环。Johari 等<sup>[29,30]</sup>将一定量的 Fe-MOFs 颗粒混合于聚醚砜溶液中, 利用溶液相转化法制备了 Fe-MOFs/PES 复合膜。经测试, 所得 Fe-MOFs/PES 复合膜在去除染料 (MB、活性橙和活性红) 方面有显著改善, 达到 98.5% 以上的截留率, 并且实现了总悬浮固体接近

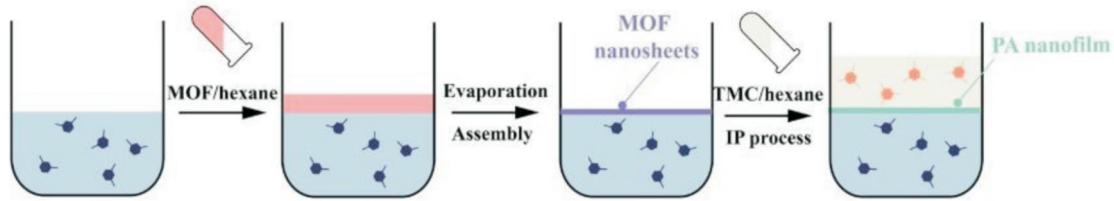


Fig.4 Schematic diagram of MOFs/polyamide (PA) membrane preparation<sup>[34]</sup>

100%截留率及大于90%的COD去除率。Baneshi等<sup>[31]</sup>将不同质量的镉基金属有机骨架MOFs-2(Cd)混合于P84聚酰亚胺溶液中,制备了一系列新型混合基质膜,在最佳制备条件下(MOF-2(Cd)掺杂量:质量分数0.2%,pH=5.3,温度(25±1)°C)所得复合膜可同时去除污水中的曙红Y(EY)、日落黄(SY)及MB等染料分子,截留率分别为81.2%,68.4%和99.99%,其中对EY和SY的截留率相较未添加MOFs原膜分别提高了110.2%和213.3%。

### 3.3 海水淡化

膜分离技术的应用促进了海水淡化技术的进步。目前,海水淡化已被认为是满足全球日益增长的淡水需求的一种实用方法<sup>[31,32]</sup>。

Zhang等<sup>[33]</sup>将PSF膜浸入单宁酸(TA)溶液(质量分数0.2%)后利用NaOH调整pH为4.0以上,之后将浸润后的PSF膜浸入三乙酰丙酮铁/正己烷溶液(质量分数0.002%)中得到了PSF/Fe(BTC)膜,最后在PSF/Fe(BTC)膜上利用界面聚合复合了一层聚酰胺(PA)薄膜,起到对MOFs的固定作用,制备的PA/Fe(BTC)复合膜具有良好的分离性能,其渗透通量为29.3 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),对NaCl的截留率高达96.8%,在另一项工作中。Yin等<sup>[34]</sup>通过微波(MW)辅助溶剂/水热法合成了MW-MIL-101(Cr),MW-Uio-66和MW-ZIF-8晶体。然后,以这3种合成的MOFs为填料,通过快速相变法制备了一系列用于海水淡化的MOFs/PVDF混合基质膜。亲水性MOFs颗粒的引入可以显著提高膜表面的亲水性,同时,由于不同MOFs的有序孔隙结构导致了对盐离子的选择性渗透,因此对盐的截留率得到了有效改善。经测试,添加30%的亲水Uio-66颗粒和20%的PVDF铸膜液(U-20%-30%)所制备的复合膜脱盐率介于商品膜NF90-4040(91%)和SWC6-4040(99%)之间,其渗透性分别是它们的3.5倍和3.8倍,并且具有良好的循环稳定性。Wen等<sup>[35]</sup>将一定量的MOFs/正己烷溶液平铺在MPD水溶液表面,正己烷蒸发后在MPD水

溶液表面形成了一层MOFs纳米薄片,然后将TMC/正己烷溶液加在MOFs纳米薄片表面产生界面聚合得到了MOFs/聚酰胺(PA)膜。其固有厚度为5 nm、交联度为98%,MOF/聚酰胺(PA)膜对水溶液中的NaCl截留率可达99%以上,并且在中性pH下对N-亚硝基二甲胺和硼的截留率>90%,是现在最先进的反渗透膜所无法比拟的。

## 4 结语

MOFs材料结构可设计、可调控、组成丰富,可根据特定的应用需求对MOFs材料进行针对性的选取、修饰及改性,从而提高对目标去除分子的吸附/分离作用,实现高选择性的分离纯化。基于MOFs掺杂制得的杂化高分子复合膜有望结合MOFs材料三维立体结构与聚合物膜各自的优点,从而有效改善高分子复合膜渗透性和选择性之间的权衡关系。

目前,已有许多关于聚合物/MOFs复合膜吸附分离重金属离子、去除有机染料的报道。但在海水淡化和油水分离方面的报道文献较少。其中一部分原因可归因于所制备的杂化高分子复合膜的结构与性能,如材料物化稳定性、孔径尺寸及分布、选择性和扩散率及成本,另一部分原因归因于MOFs-聚合物间的相互作用,如界面缺陷的存在及对性能的影响。随着MOFs种类的增多以及新型的制备方法,有望克服MOFs与聚合物之间兼容的问题,使聚合物/MOFs复合膜的应用领域更广泛。

### 参考文献:

- [1] Chen Y P, Wu C, Ma W X, *et al.* Research progress of sewage treatment technology [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726: 2576-2579.
- [2] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452: 301-310.

- [3] Yu F, Zhang X Y, Zhu H L, *et al.* Application of self-adhesive zirconium- based metal- organic framework materials in dichromate ions adsorption[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(1): 88-94.  
禹凡, 张向阳, 朱海霖, 等. 自黏性锆基金属有机框架材料在重铬酸根离子吸附中的应用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 88-94.
- [4] Wang C, Liu X, Demir N K, *et al.* Applications of water stable metal - organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 5107-5134.
- [5] Li W, Meng Q, Li X, *et al.* Non- activation ZnO array as a buffering layer to fabricate strongly adhesive metal - organic framework/PVDF hollow fiber membranes [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 9711-9713.
- [6] He Q, Zhan F, Wang H, *et al.* Recent progress of industrial preparation of metal - organic frameworks: synthesis strategies and outlook[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 17: 100104.
- [7] Li H, 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.
- [8] Férey G, Mellot- Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309: 2040-2042.
- [9] Haque E, Lee J E, Jang I T, *et al.* Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium- benzenedicarboxylates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 535-542.
- [10] Zhao T, Zhu H, Dong M, *et al.* Low-temperature and additive-free synthesis of spherical MIL- 101 (Cr) with enhanced dye adsorption performance [J]. *Inorganics*, 2022, 10: 33.
- [11] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 13850-13851.
- [12] Piscopo C, Polyzoidis A, Schwarzer M, *et al.* Stability of UiO-66 under acidic treatment: opportunities and limitations for post-synthetic modifications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 208: 30-35.
- [13] Li T T, Liu Y M, Wang T, *et al.* Regulation of the surface area and surface charge property of MOFs by multivariate strategy: synthesis, characterization, selective dye adsorption and separation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272: 101-108.
- [14] Serre C, Millange F, Thouvenot C, *et al.* Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-based solids: MIL- 53 or Cr(III) (OH)  $\odot$   $\{O_2C-C_6H_4-CO_2\}$   $\odot$   $\{HO_2C-C_6H_4-CO_2H\}_x$   $\odot$  H<sub>2</sub>O, [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 13519-13526.
- [15] Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, *et al.* Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod- shaped secondary building units [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 1504-1518.
- [16] Attia M, Youssef A, Abou-Omar M N, *et al.* Emerging advances and current applications of nanoMOF- based membranes for water treatment [J]. *Chemosphere*, 2021: 133369.
- [17] Ahmadipouya S, Mousavi S A, Shokrgozar A, *et al.* Improving dye removal and antifouling performance of polysulfone nanofiltration membranes by incorporation of UiO- 66 metal-organic framework [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107535.
- [18] Wang H, Zhao S, Liu Y, *et al.* Membrane adsorbers with ultrahigh metal- organic framework loading for high flux separations [J]. *Nature communications*, 2019, 10: 1-9.
- [19] Denny M S, Moreton J C, Benz L, *et al.* Metal - organic frameworks for membrane- based separations [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 1-17.
- [20] Gao L, Chan K Y, Li C Y V, *et al.* Highly selective transport of alkali metal ions by nanochannels of polyelectrolyte threaded MIL- 53 metal organic framework [J]. *Nano Letters*, 2019, 19: 4990-4996.
- [21] Zhang F, Fan J B, Wang S. Interfacial polymerization: from chemistry to functional materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 21840-21856.
- [22] Gul S, Latafat K R, Asma M, *et al.* Microscopic techniques for fabrication of polyethersulfone thin - film nanocomposite membranes intercalated with UiO-66-SO<sub>3</sub>H for heavy metal ions removal from water [J]. *Microscopy Research and Technique*, 2022, 85: 1289-1299.
- [23] Zhang Y, Chu C, Li T, *et al.* A water quality management strategy for regionally protected water through health risk assessment and spatial distribution of heavy metal pollution in 3 marine reserves [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599: 721-731.
- [24] Zhang Y, Xu X, Yue C, *et al.* Insight into the efficient co-removal of Cr (VI) and Cr (III) by positively charged UiO- 66- NH<sub>2</sub> decorated ultrafiltration membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126546.
- [25] Gao J, Li Z, Deng Z, *et al.* Rapid removal of mercury from water by novel MOF/PP hybrid membrane [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 2488.
- [26] Gong X Y, Huang Z H, Zhang H, *et al.* Novel high- flux positively charged composite membrane incorporating titanium- based MOFs for heavy metal removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125706.
- [27] Wang Z, Zhang J H, Jiang J J, *et al.* A stable metal cluster- metalloporphyrin MOF with high capacity for cationic dye removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 17698-17705.
- [28] Melo R P F, Neto E B, Nunes S, *et al.* Removal of reactive blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants [J]. *Separation and Purification*

- Technology, 2018, 191: 161-166.
- [29] Karmakar S, Roy D, De S. Multicomponent transport model-based scaling up of long-term adsorptive filtration of MOF incorporated mixed matrix hollow fiber membrane: treatment of textile effluent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 125103.
- [30] Johari N A, Yusof N, Lau W J, *et al.* Polyethersulfone ultrafiltration membrane incorporated with ferric-based metal-organic framework for textile wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118819.
- [31] Baneshi M M, Ghaedi A M, Vafaei A, *et al.* A high-flux P84 polyimide mixed matrix membranes incorporated with cadmium-based metal organic frameworks for enhanced simultaneous dyes removal: response surface methodology [J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109278.
- [32] Park J, Lee S. Desalination technology in South Korea: a comprehensive review of technology trends and future outlook [J]. *Membranes*, 2022, 12: 204.
- [33] Zhang X, Zeng Y, Shen C, *et al.* In situ assembly of polyamide/Fe (BTC) nanocomposite reverse osmosis membrane assisted by  $\text{Fe}^{3+}$  - polyphenolic complex for desalination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 48679-48690.
- [34] Yin B, Sun L, Tang S, *et al.* Preparation of metal - organic framework/polyvinylidene fluoride mixed matrix membranes for water treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 19689-19697.
- [35] Wen Y, Dai R, Li X, *et al.* Metal-organic framework enables ultraselective polyamide membrane for desalination and water reuse [J]. *Science Advances*, 2022, 8: eabm4149.

## Preparation Methods of Polymer/Metal-Organic Frameworks Composite Membrane and Advances in Special Separation Applications

Senyue Ge<sup>1</sup>, Chun Wang<sup>1,2</sup>, Wenli Zheng<sup>1</sup>, Mengjie Fu<sup>1</sup>, Changfa Xiao<sup>1,2</sup>

(1.School of Textile and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**ABSTRACTS:** Metal-organic frameworks (MOFs) materials have become a hot topic of research at home and abroad in recent years due to their high porosity, large specific surface area and easily adjustable pore structure. The introduction of MOFs as nanoparticle additives into polymeric separation membranes can enable polymeric separation membranes to obtain high flux and retention rates simultaneously in special wastewater treatment, which is expected to break the trade-off effect between permeability and selectivity of traditional separation membranes. This paper reviewed the properties of different types of MOFs commonly used for organic membrane doping, focusing on the preparation and characteristics of polymer/MOFs composite membranes by in-situ growth, co-blending and interfacial polymerization, and briefly discussed the applications of the resulting polymer/MOFs composite membranes in special separation fields such as heavy metal ion wastewater, organic dyes, seawater desalination. In addition, possible opportunities and challenges for the further development of polymer/MOFs composite membranes were also pointed out.

**Keywords:** metal-organic frameworks; polymer membranes; in-situ growth; interfacial polymerization; special separations