

Research
Green Chemical Engineering—Perspective

无溶剂气相制备用于可持续分离过程的膜材料

赵俊杰^{a,b}, Karen K. Gleason^{c,*}

^a State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^b Institute of Zhejiang University—Quzhou, Quzhou 324000, China

^c Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 May 2019

Revised 25 September 2019

Accepted 7 May 2020

Available online 13 May 2020

关键词

膜分离

化学气相沉积

原子层沉积

分子层沉积

薄膜

金属有机骨架

聚合物

先进制造

摘要

可用于水净化、碳捕集、生物燃料生产、燃料电池运行以及节能工业分离操作的可持续化工过程亟待发展下一代膜材料。膜的无溶剂制备不仅消除了有机溶剂的潜在环境问题，而且解决了脆弱聚合物基材的膨胀问题。此外，采用无溶剂气相沉积方法可以减少合成微孔材料[如金属有机骨架(MOF)]所需的活化步骤。本文综述了几种真空沉积工艺，包括引发式化学气相沉积(iCVD)、引发式等离子体增强化学气相沉积(iPECVD)、无溶剂气相沉积原位聚合(SLIP)、原子层沉积(ALD)和分子层沉积(MLD)。这些无溶剂气相沉积方法在制备薄膜复合膜结构中的超薄选择层方面极具优势，而且能够保形地修饰纳米级孔道并精确调节孔径和孔内官能团。所制备的膜在气体分离、纳滤、海水淡化和水/油分离等方面表现出颇具应用潜力的性能。因此，开发新型膜材料、放大可用于无溶剂气相沉积的高通量反应器将对化学工业产生巨大影响。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

在工业生产中，分离能耗占总能耗的10%~15% [1]。由于膜分离所需要的能耗远小于吸附分离和低温精馏，所以其在可持续加工和生产中占据重要地位。此外，与萃取和结晶这类涉及溶剂的分离过程不同，膜分离过程避免了有机溶剂在回收和再利用过程中可能带来的二次污染。因此，膜分离是绿色化工的理想过程。

膜分离的工作原理是不同物种在驱动力作用下的选择性传递。某一种特定分子在膜中的选择性吸附、不同

分子通过孔的不同扩散速率都有助于膜分离的选择性 [2]。尽管高选择性和高渗透率常常无法同时优化，但通过对膜孔道的精确功能化和对孔尺寸的微调则有望同时实现膜分离的高选择性和高渗透率。膜孔径的大小决定了其实际应用。标称孔径大于0.1 μm (或截止分子量 > 5000 kDa) 的膜常被用于分离颗粒物、较大的细菌、血细胞和酵母。超滤膜的标称孔径在2~100 nm之间 (或截止分子量为5~5000 kDa)，对病毒、白蛋白和胶体颗粒具有很好的分离效果。孔径为1~2 nm的膜通常被归为纳滤膜，主要用于分离合成染料、糖和大于5 kDa的

* Corresponding author.

E-mail address: kkg@mit.edu (K.K. Gleason).

分子。反渗透 (RO) 膜的孔径通常小于 1 nm, 能有效脱盐和去除有机小分子 (< 100 Da) [3]。而超微孔膜 (孔径 < 0.7 nm) 则主要用于气体分离、渗透汽化和蒸汽渗透 [4,5]。

人们经常忽略这一事实, 即膜材料的常见制备方法涉及多种有机溶剂, 其中大多数对环境有害。因此, 无溶剂合成方法为膜的制备提供了更绿色的解决方案。近年来, 气相沉积法用于合成膜材料的研究已相继被报道。在膜基材上直接沉积一层超薄的选择性分离层以及膜结构中的精密孔道修饰 (图1) 已经实现了许多可持续分离过程, 如气体分离、纳滤、海水淡化和水/油分离。本文涵盖了用于制备先进膜材料的无溶剂沉积工艺

方面的最新进展。

2. 引发式化学气相沉积用于膜的表面改性和制备

引发式化学气相沉积 (iCVD) 聚合法对于开发可用于多种分离过程的膜具有广阔的前景 (表1和图2) [6–26]。超薄的自支撑膜已可以通过 iCVD 制备并有望应用于生物医学器件和生物医学微机电系统 (bioMEMS), 如肺辅助装置的制备 [8]。然而, iCVD 更常用来修饰膜的支撑体材料, 从而能够独立优化膜的表面和本体的性质。由于 iCVD 是气相方法, 所以不存在溶剂诱导溶胀

表1 iCVD所制备膜的精选示例

iCVD layer composition and structure	Sacrificial layer/base membrane	Key properties	Envisioned utility	Ref.
Free-standing nanoporous and microporous iCVD membranes				
Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide), ~450 nm thick, nanoporous	Ionic liquid ^b	Smart/responsive	Temperature-responsive hydrophilicity for biomedical applications	[6]
Poly(ethylene glycol diacrylate ^a), ~95 μm thick, microporous	Silicone oil ^b	Ultrathin and porous	Tissue engineering, electrolyte membranes	[7]
Poly(<i>n</i> -butyl acrylate), ~1 to 5 μm thick, nanoporous	Spun-cast poly(acrylic acid) ^b	Ultrathin and porous	Biocompatible membrane for gas exchange, integrated into a microfluidic lung-assist device	[8]
Poly(hydroxyethylmethacrylate- <i>co</i> -ethylene glycol dimethacrylate ^a), ~1 μm thick, nanoporous	Spun-cast poly(acrylic acid) ^b	Smart/responsive permselective layer	Swellable iCVD hydrogel layers with mesh sizes ~0.57–0.65 nm for size and polarity base separation of small molecules including dyes	[9]
Thin-film composite membranes with pinhole-free iCVD-selective blanket layers				
Poly(4-vinylpyridine- <i>co</i> -divinylbenzene ^a), surface functionalized with 1,3-propanesultone, ~30 nm thick, grafted	Commercial RO membrane ^c	Fouling resistant	Zwitterionic anti-biofouling protection for water desalination, resistant to attack by chlorine, and maintains high water permeation	[10]
Poly(maleic anhydride- <i>co</i> -dimethylacrylamide- <i>co</i> -diethylene glycol divinyl ether ^a), ~150 nm thick, grafted	Anodized aluminum oxide ^c	Smart/responsive	Asymmetric membrane for size-selective separation of small molecules and proteins with a pH-responsive iCVD hydrogel-selective layer (pore size 3.2 nm at pH 7)	[11]
Conformal iCVD surface modification of cylindrical pores				
Poly(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodecyl acrylate)/poly(divinyl benzene ^a) bilayers	Track-etched polycarbonate membranes ^c , ~50 nm pore size	Hydrophobic	Fabrication of hydrophobic, cylindrical nanopores with diameters as low as 5 nm for hydrophobicity-based separation of molecules of similar size	[12]
Poly(methacrylic acid- <i>co</i> -ethylene glycol dimethacrylate ^a), ~6 nm thick at pH 3, swelling to ~17 nm at pH 9	Anodized aluminum oxide ^c , ~118 nm pore size	Smart/responsive	Smart membrane with pH-controllable diameter of cylindrical pores for switchable permeation control	[13]
Poly(<i>N,N</i> -dimethylaminoethyl methacrylate- <i>co</i> -ethylene glycol diacrylate ^a), ~35 to 90 nm thick	Track-etched polycarbonate membranes ^c , ~50 nm pore size	Smart/responsive	Smart membrane with thermo-responsive nanovalves for switchable on-off control of protein permeation using 15-fold swelling ratio of the iCVD hydrogel	[14]

(续表)

iCVD layer composition and structure	Sacrificial layer/base membrane	Key properties	Envisioned utility	Ref.
Other conformal iCVD surface modification				
Poly(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodecyl acrylate), ~70 nm thick	Poly(caprolactone) electrospun fiber mats ^c , beaded and bead-free fibers, with diameters ranging from 600 to 2200 nm	Hydrophobic	Membranes that are super-hydrophobic, with stable static contact angles with water of up to 175° and having high oleophobicity (grade 8 oil repellency)	[15]
Poly(divinyl benzene), ~10 nm thick	Commercial nylon phase inversion membranes ^c , ~200 nm pore size	Hydrophobic	Hydrophobic membranes that are free of fluorine for use in the membrane desalination of water	[16]
Poly(<i>N</i> -vinyl pyrrolidone- <i>co</i> -ethylene glycol diacrylate ^a), grafted	Poly(vinylidene fluoride) microporous membrane ^c , ~3 to 5 μm pore size	Fouling resistant	Durable membranes with tunable hydrophilicity and anti-biofouling properties	[17]
Poly(hydroxyethyl methacrylate- <i>co</i> -isocyanatoethyl methacrylate), ~70 nm thick, grafted	Poly(vinylidene fluoride) microporous membrane ^c	Cyano functionalization for adhesion of hydrogel coating to the substrate	Durable, high-flux, oil-water separation membranes	[18]
Poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate- <i>co</i> -4-vinyl benzyl chloride]	Stainless-steel mesh ^c , 38 μm openings	Crosslinked ionic, permselective layers	Crosslinked ionic polymers via a Menshutkin nucleophilic substitution reaction; durable, high-flux, oil-water separation membranes	[19]
Poly(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodecyl methacrylate- <i>co</i> -methacrylic acid), ~1 μm thick	Commercial microporous polyethylene membrane ^c , ~0.5 μm pore diameter	Proton conductivity	Proton-exchange membrane for a miniaturized fuel cell	[20]
Poly(2-methylaminomethyl styrene)	Stainless-steel mesh filter ^c , ~38 μm openings	Amino functionalization for selective binding	Direct nucleic acid extraction for gene expression analysis	[21]
Poly(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodecyl methacrylate)	Stainless-steel mesh filter ^c , ~38 μm openings	Hydrophobic	Separation of microalgal lipids from biomass for biofuel production	[22]
Poly(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodecyl methacrylate)	Commercial macroporous polyester membrane ^c	One side hydrophobic, the other side fouling resistant	Hydrogel-functionalized Janus membrane for skin regeneration and wound healing	[23]

^a Signifies a crosslinking monomeric unit for added durability.

^b Sacrificial layer.

^c Base membrane.

效应，也不会损害膜基材。此外，iCVD可以避免反浸润这类表面张力效应，即使在复杂的多孔结构上，也可以形成厚度均匀的、无针孔的表面修饰层。

在iCVD [27]中，气相的单体和自由基引发剂在适当的真空环境（约0.1 Torr至约1 Torr，1 Torr ≈ 133.3224 Pa）下引入反应器。腔体中加热丝的温度在250~300 °C之间，这一温度范围能够有效分解引发剂但不影响单体。随后，反应物种在通常保持25 °C左右的基材表面发生吸附和聚合。低温的生长条件能够有效避免对脆弱基材如聚合物多孔膜的损伤。

iCVD丰富的单体库有利于合成多种多样的均聚物和共聚物（表1）。选择特定的iCVD聚合物是实现抗污表面、刺激响应层和基于特定分子相互作用的高效分离的关键。iCVD聚合物的有机官能团既包括部分简单的基团，如羟基（-OH）、羧基（-COOH）和胺基

（-NH₂），又包括更复杂的结构，如两性离子。

在膜应用领域，共聚通常利用含有两个或两个以上乙烯基的交联单体。使用iCVD方法，在单体聚合和薄膜形成的过程中发生交联反应，不需要任何沉积后退火或紫外（UV）固化步骤实现交联。交联剂使iCVD膜具有高耐用性和低表面粗糙度。使用iCVD气相沉积法，可以使一些不溶于常见溶剂的单体参与共聚。例如，将含氟的单体蒸气与可形成水凝胶的单体蒸气混合，可以进行iCVD无规共聚，形成可以抵抗蛋白质污染的两亲性表面[28]和适用于燃料电池的质子交换膜[20]。

通过将iCVD层与各种膜支撑体结合可以制成一系列新型膜（表1）。已经报道的iCVD涂层作为毯式层[图1(a)]或保形涂层[图1(b)]可以赋予膜疏水性、亲水性、响应性或防污性能。

抗生物污垢iCVD毯式层[图2(b)]可以牢固地接枝

到商用RO海水淡化膜上，从而减少昂贵的膜清洁停机次数[25]。iCVD共聚物薄膜具有出色的防污性能，主要有两个原因：首先，iCVD共聚物和两性离子涂层可产生亲水性表面/水合层，从而减少蛋白质和细菌的吸

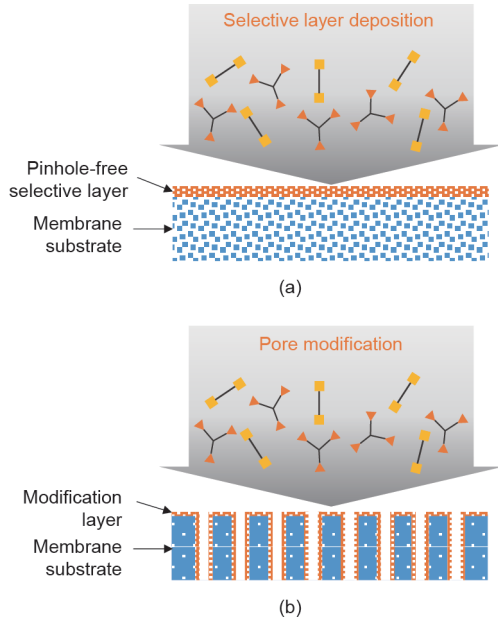


图1. 无溶剂气相沉积制备薄膜复合膜的示意图，该复合膜包括多孔支撑体上的毯式层 (a) 和膜内部孔道表面的保形涂层 (b)。

附[10,17]；其次，iCVD无规共聚物具有与污垢相同尺度的组成异质性，导致生物污垢和表面之间热力学不利的相互作用[28]。作为超薄膜（厚度 $< 30 \text{ nm}$ ），防污层对水的渗透性影响较小。将iCVD毯式层与阳极氧化铝（AAO）支撑体结合可形成新型复合膜，其中，iCVD水凝胶薄膜提供了渗透选择性[9]。

使iCVD涂层保形地覆盖基膜，而不是作为毯式层，可以改变基膜整个孔结构的表面化学性质，并且可以系统地减小孔径[图1 (b)]。先在聚碳酸酯基底径向刻蚀圆柱形的纳米孔，后用保形的疏水性iCVD涂层覆盖其内部，从而改变孔内部的表面化学性质，并将其平均直径从 50 nm 缩小至小于 5 nm 。在如此小的孔直径下，基于分子疏水性的差异，可以分离出大小相似的分子[12]。用响应性iCVD涂层保形地涂覆AAO膜可形成能开启和关闭蛋白质通道的智能膜[14]。在塌陷状态下，iCVD层的厚度约为 30 nm [图2 (c)]且孔是开放的。改变温度会使iCVD层吸水溶胀，有效地封闭孔[图2 (d)]。智能膜也已被制成具有pH响应的iCVD层[13]。图2(e)表明，通过iCVD方法可以对弯曲的孔结构进行保形修饰[18]，用于油水分离。

钢丝网支撑体的大孔可提供高渗透性。亲水性两性

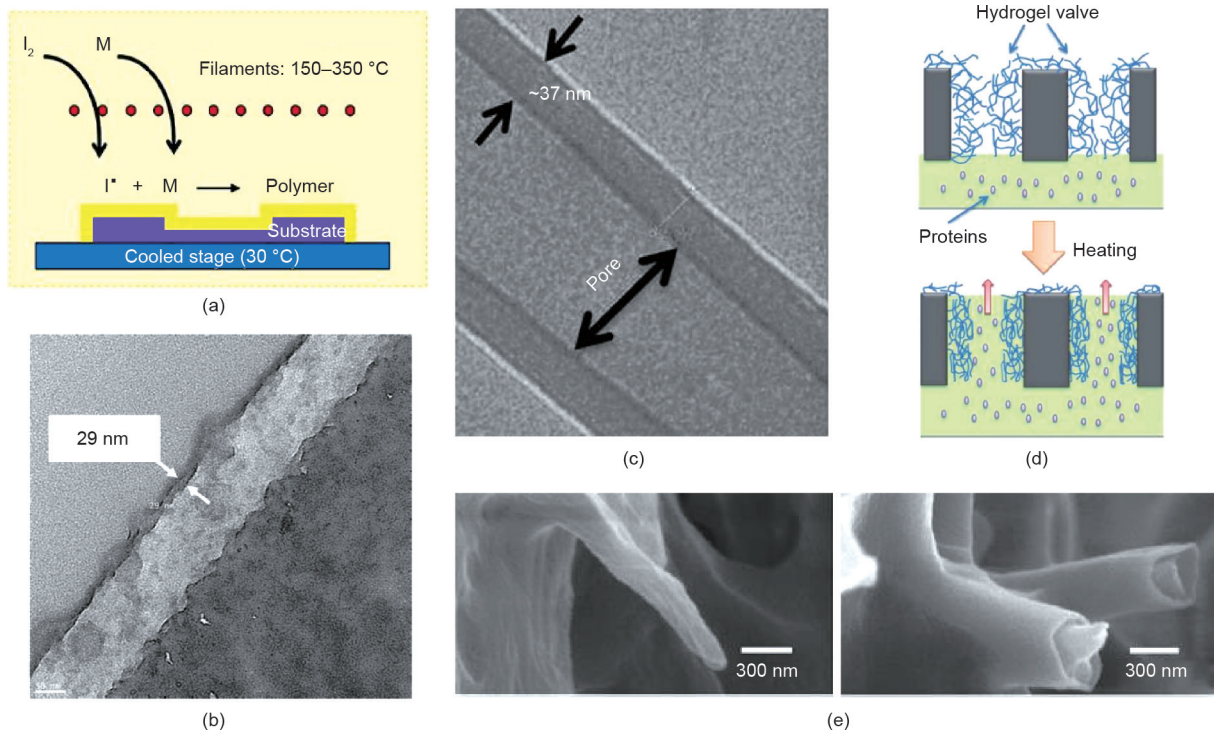


图2. (a) 由单体和引发剂蒸气生长的iCVD聚合物薄膜的示意图[24]；(b) 商用反渗透膜上超薄抗生物污垢iCVD毯式层的截面透射电子显微镜 (TEM) 图像[25]；(c) 圆柱形孔壁内部的保形iCVD涂层[14]；(d) 用保形iCVD水凝胶层制造的纳米阀的开关示意图[14]；(e) 保形iCVD表面修饰之前 (左) 和之后 (右) 的聚偏氟乙烯膜的复杂多孔结构[17]。

离子iCVD涂层保形地包裹网状支撑体，允许水快速通过网状结构的开口，阻挡油的通过[29]。使用逆向策略，涂覆有疏水性iCVD涂层的网孔可使藻类脂质（作为生物燃料）从水基乳液中快速通过[22]。iCVD涂层的钢丝网也已被报道用于核酸分离[21]。

对于通过膜蒸馏进行的海水淡化过程，只允许水蒸气通过孔，从而使盐水浓缩在膜的一侧[图3 (a) [16]]。实现最佳操作要求膜的孔径分布比市售的疏水膜更窄。尼龙膜可提供所需的狭窄孔径分布，但具有亲水性。然而，可以通过保形的iCVD疏水表面改性使尼龙膜具有疏水性[16]。其他类型的膜基材通过iCVD表面改性的相关研究以及在膜蒸馏方面的潜在应用也已经被报道[30,31]。在基膜的一侧使用毯式疏水层，在另一侧使用毯式亲水层，可制备出Janus膜[23,32]，可用于油水分离、伤口愈合以及其他应用。图3 (b) 展示了用于蛋白质定向运输的响应性Janus膜[33]。在膜的两侧， P/P_{sat} 约为0.3的条件下，pH响应性iCVD涂层以部分保形的方式进行涂覆，形成锁孔形的孔。当pH连续切换时，这些孔会像闸门一样打开和关闭，以实现单向传质。

薄膜生长过程中单体的消耗速率相对于单体扩散速率的比值，可用蒂勒模数 θ 量化，它是确定iCVD改性多孔介质最终形状的关键[34]。 θ 值与孔长度的平方成正比，与孔半径成反比。精确描述 θ 的方程取决于沉积过程的基本动力学机理。

对于 $\theta \gg 1$ 的情况，与单体蒸气扩散到孔内的速率相比，iCVD聚合速率较快。因此，iCVD毯式层在膜的上表面形成。毯式层要求没有针孔缺陷才能用作复合膜的选择层。另外，为使整个复合结构保持高渗透率，

毯式层必须是超薄的。通过优化达到低于1 nm的粗糙度水平，可以形成无针孔的超薄iCVD层。相比之下，表面张力效应使得液相成膜方法很难获得无缺陷的超薄涂层。

对于 $\theta \ll 1$ 的情况，单体能够在反应之前迅速沿着孔的长度方向扩散，从而使所有内壁表面被均匀覆盖。圆柱孔内的保形沉积可实现孔直径的均匀收缩。在优化的条件下，iCVD已实现了长径比达4000的圆柱孔的保形涂层。在弯曲的孔几何形状上也可以保形地进行iCVD覆盖。相反，通过液相涂覆方法实现保形覆盖的能力通常受到表面张力的影响。而当 $\theta > 1$ 时，在孔口处形成的iCVD层将比孔内部厚，从而形成瓶颈状的孔。

由于iCVD层在基底表面自下而上地生长，因此在开始沉积iCVD涂层时可进行跨界面的共价接枝。目的是促进基底表面上的官能团与iCVD膜中的官能团进行化学反应。接枝能降低表面改性层剥落的可能，特别是能够增强薄膜复合膜的耐久性。保形表面改性同样可降低膜层剥落的失效概率。

3. 引发式等离子体增强化学气相沉积制备卟啉基金属-有机共价网络膜

卟啉聚合物的微孔结构和较窄的孔径分布使其在气体吸附、分离和传感方面颇具潜力。虽然已有大量的卟啉基金属有机框架材料（MOF）和共价有机框架材料（COF）被报道，但制备纳米尺度、无缺陷的大面积膜仍然极具挑战。Boscher等[35,36]和Wang等[37]通过无溶剂的等离子体增强引发式化学气相沉积（iPECVD）

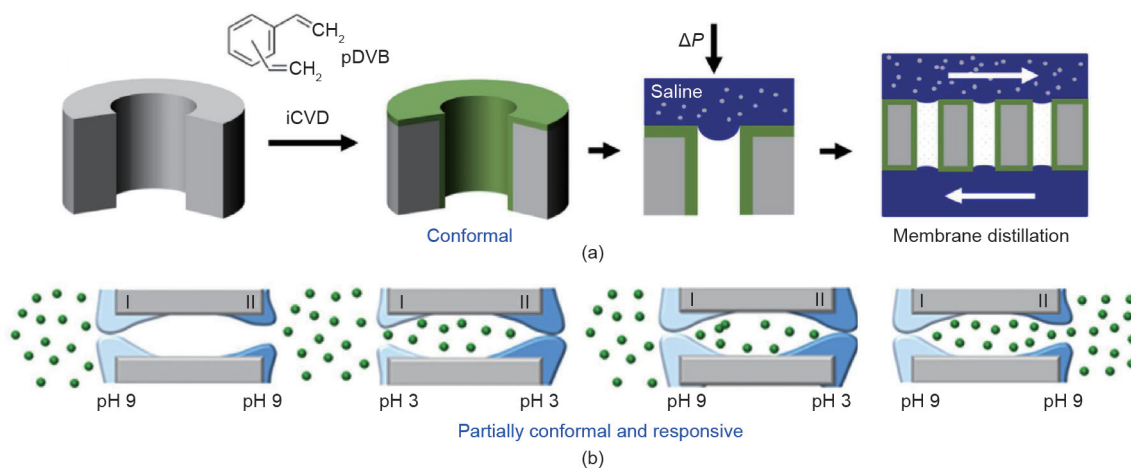


图3. 采用iCVD制备的新型膜的分离过程。(a) 无氟疏水保形涂层仅允许盐水中的水蒸气通过孔[16]; (b) pH响应性iCVD涂层以部分保形的方式进行涂覆，形成锁孔形的孔，随着智能膜两侧的pH值的变化而产生蛋白质的定向运输[33]。pDVB: 聚二乙烯基苯。

工艺开发了一系列超薄 (20~100 nm) 的卟啉基金属-有机共价网络 (MOCN)。这种 iPECVD 工艺已被证实是一种可放大的简便加工方法, 可以在较大的基底表面 (175 cm^2) 一步合成自由基聚合的卟啉网络。此外, 在 iPECVD 工艺中使用的软射频 (RF) 等离子体也适用于较为脆弱的基底材料, 如 MOCN 膜中所用的多孔聚合物支撑体。

在典型的 iPECVD 过程中[图 4 (a)], 低功率电容耦合的 Ar 等离子体使叔丁基过氧化物 (TBPO) 中的 O-O 键断裂并产生自由基。金属卟啉单体从加热坩埚 ($275 \text{ }^\circ\text{C}$) 中气化, 在叔丁氧基自由基的引发作用下在基底表面发生聚合。此外, 交联剂如二乙烯基苯 (DVB) 也可引入真空腔体中, 并与金属卟啉共聚, 从而为 MOCN 结构的设计和合成提供额外的可调性。

光谱分析显示, 在 iPECVD 过程中, Zn(II) 四苯基卟啉 (ZnTPP) 转化为 Zn(II) 四苯基二氢卟吩 (ZnTPC),

表明自由基聚合发生在 *exo*-吡咯双键处[图 4 (b)]。此外, 光谱结果表明 iPECVD 制备的 MOCN 中卟啉结构的 π - π 堆叠不太明显。如图 4 (c) 和 (d) 所示, 通过密度泛函理论 (DFT) 优化的 $[\text{ZnTPC}]_5$ 五聚体分子结构显示了孔径和几何形状。截断模型显示 Zn-Zn 的平均距离约为 0.56 nm , 而考虑到苯环所处位置的全模型显示 Zn-Zn 的平均距离约为 0.87 nm [37]。而用椭圆仪测得的 iPECVD MOCN 膜的实际孔径低于 0.4 nm , 处于分子筛分的理想范围。

大面积的 MOCN 膜已在聚 (1-三甲基硅基-1-丙炔) (PTMSP) 基底上沉积制得[图 4 (e)] [35]。MOCN 膜有效的分子筛分在抑制动力学直径较大的气体 (即 CH_4 和 N_2) 渗透的同时, 保证了较小气体分子的高通量[图 4 (f)]。单组分气体渗透测试表明, 无论气体对的组成如何, 未涂覆的 PTMSP 和热蒸镀制得的 ZnTPP 膜的分选择选择性通常都在 5 以下。热蒸镀的 ZnTPP 膜的选择性低

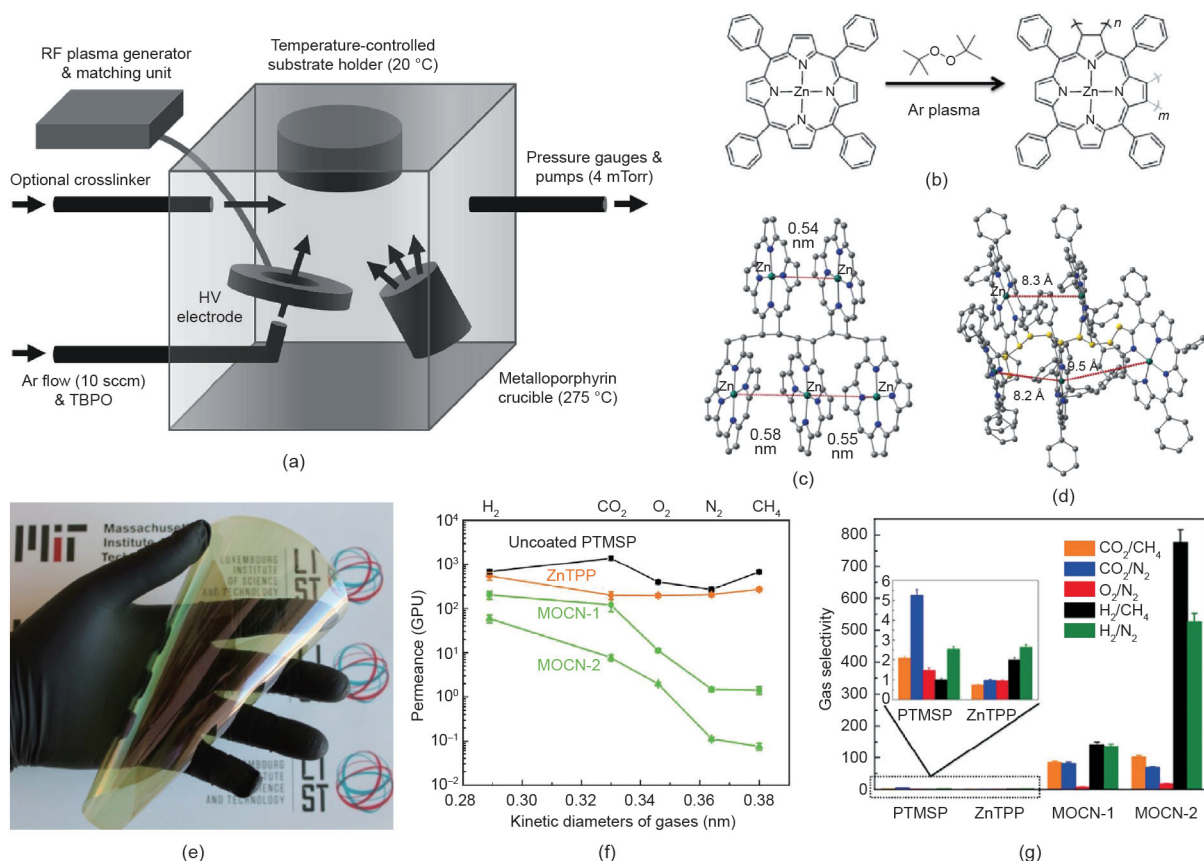


图 4. (a) 用于无溶剂合成 MOCN 膜的 iPECVD 反应器示意图[36]。(b) iPECVD 自由基聚合制备聚[Zn(II)四苯基二氢卟吩 (ZnTPC)] MOCN 的反应原理。(c)、(d) 密度泛函理论 (DFT) 优化的 $[\text{ZnTPC}]_5$ 五聚体结构 (氢省略; 灰色表示碳, 蓝色表示氮, 绿色表示锌)[35,37]。在 (c) 中, 截断苯环进行 DFT 计算, 而 (d) 显示了 $[\text{ZnTPC}]_5$ 五聚体的完整结构 (聚合物主链中的碳原子用黄色标记)。(e) 涂有 iPECVD MOCN 选择性皮层的大面积柔性聚 (1-三甲基硅基-1-丙炔) (PTMSP) 膜的照片。(f)、(g) 未涂覆 PTMSP 膜及涂覆有蒸发的 Zn(II) 四苯基卟啉 (ZnTPP) 膜和 iPECVD-MOCN 膜的 PTMSP 膜的气体分离性能。MOCN-1 的膜厚为 47 nm , MOCN-2 的膜厚为 67 nm [35]。HV: 高压; sccm: 标准立方厘米每分钟; GPU: 气体渗透单元。

主要是由于ZnTPP层中存在缺陷[35]。这种金属卟啉在热蒸镀过程中容易结晶，因此在超薄多晶薄膜的晶界处会留下大量缺陷。相比之下，用iPECVD法制备的无缺陷的聚(ZnTPC)膜对H₂/CH₄和H₂/N₂气体对的分离选择性可达130以上，同时H₂渗透速率保持在200 GPU以上。这种膜对CO₂/CH₄和CO₂/N₂也有很好的分离效果。这些气体分离体系在H₂回收、燃烧前CH₄的净化以及从烟气中捕获二氧化碳等方面具有重要的工业意义。

Boscher等[36]通过在金属卟啉的自由基聚合过程中引入多乙烯基交联剂，进一步扩展了iPECVD制备MOCN的工艺。聚(DVB-co-ZnTPC)膜对CO₂/CH₄的分离选择性超过150。Wang等[37]研究了卟啉MOCN的中心金属离子在气体分离性能中的作用。通过iPECVD法合成了聚(四苯基二氢卟吩)、聚[Mn(III)四苯基二氢卟吩氯化物]和聚[Co(II)四苯基二氢卟吩]薄膜，并与聚(ZnTPC)膜进行比较。DFT计算表明，中心金属离子确实改变了MOCN的堆积结构。因此，四种MOCN膜都具有优异的气体分离性能。

4. 聚酰亚胺膜的无溶剂气相沉积原位聚合工艺

近年来，被广泛研究的聚酰亚胺(如Matrimid[®])常用于气体分离膜[38]。由劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)开发的无溶剂气相沉积原位聚合(SLIP)工艺能够在基膜上形成聚酰亚胺薄膜[39,40]。在SLIP过程中，二酐[如均苯四甲酸二酐(PMDA)和5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]二-1,3-异苯并呋喃二酮

(6FDA)]和二胺[如氧化二苯胺(ODA)]分别汽化并同时通入真空腔体[图5(a)]。经过混合喷嘴后，将聚酰胺酸薄膜沉积在基底表面。最后，通过原位酰亚胺化反应将聚酰胺酸转化为用于复合膜的聚酰亚胺[图5(b)]。PMDA-ODA和6FDA-ODA的生长速率分别为11 nm s⁻¹和2.5 nm s⁻¹[40]。如果可以放大SLIP工艺的规模，这个沉积速率有望实现高通量制造。

使用精细的聚合物基材实际上限制了SLIP中可用于热酰亚胺化反应的温度。Spadaccini等[40]将酰亚胺化反应的温度从300 °C降低到180 °C，以便将这种工艺应用在非晶态含氟聚合物(全氟二恶唑)基底上。虽然PMDA-ODA已经实现了完全酰亚胺化，但是6FDA-ODA的酰亚胺化程度有限，使这种SLIP聚合物不适用于气体分离。通过SLIP制备的PMDA-ODA膜对CO₂/N₂的分离选择性为24.5，同时可使CO₂的渗透率达到79 GPU(根据参考文献[39]计算)。为了开发出具有更好分离性能的新型聚酰亚胺薄膜，SLIP工艺还有待进一步优化。

5. MOF膜的原子/分子层沉积

原子层沉积(ALD)是一种广泛应用于半导体制造的气相沉积工艺。由于前驱体化学吸附的自限制性，ALD可以在亚纳米尺度上精确控制膜厚，并且在高长径比的纳米结构中具有优异的保形性[41]。此外，ALD工艺还被广泛用于金属、氧化物、氮化物、硫化物以及许多其他化合物的制备[42]。ALD的这些优点引起了人们

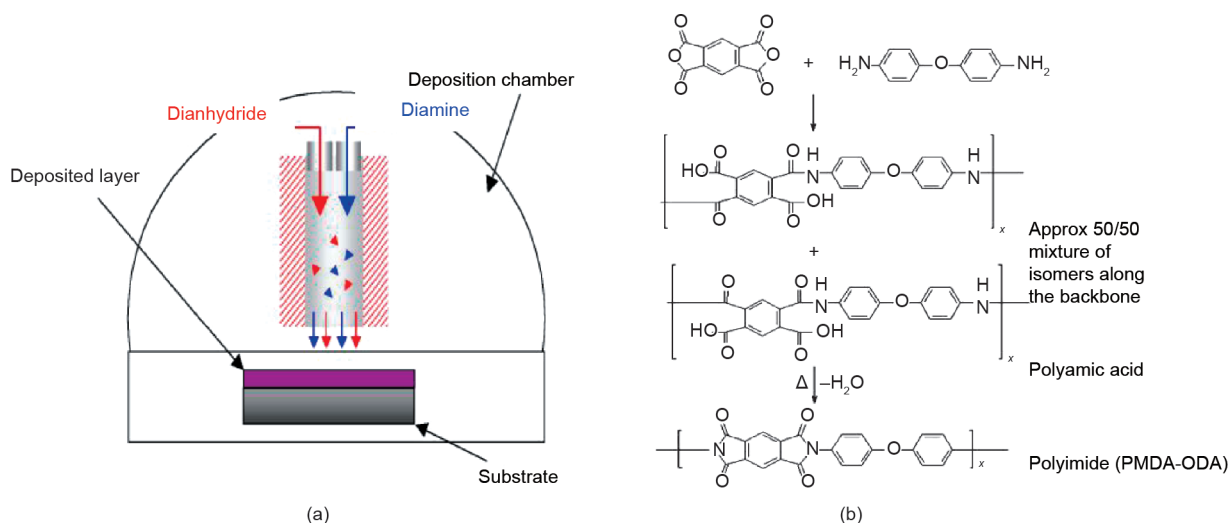


图5. (a) 用于聚酰亚胺膜的SLIP工艺的反应器方案; (b) 合成聚酰亚胺(PMDA-ODA)的反应路线[40]。

对调节膜孔结构以应用于分离的广泛研究兴趣[43–47]。图6 (a) 描述了一个典型的ALD循环过程，其中包括前驱体进样和惰性气体吹扫的相继循环过程[48]。以ALD Al_2O_3 为例，在第一个半反应中，三甲基铝 (TMA) 与表面 $-\text{OH}$ 反应，生成一个以 $-\text{CH}_3$ 为端基的表面。在ALD循环的第二个半反应中，水蒸气通过配体交换与以 $-\text{CH}_3$ 为末端的表面发生反应，从而使表面再次变成 $-\text{OH}$ 基团。两个半反应之间的惰性气体吹扫步骤可确保完全除去未反应的前驱体和副产物 CH_4 。通过重复这些

循环过程，可将单层 Al_2O_3 依次沉积在表面上。

分子层沉积 (MLD) 和ALD类似，同样是基于重复循环的自饱和表面反应[图6 (b) [49]]。这种无溶剂真空沉积可用于制备有机聚合物薄膜，如聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰亚胺-聚酰胺共聚物、聚氨酯和聚脲。此外，利用有机金属前驱体和乙二醇、二胺、二硫醇等双官能团配体，MLD还可以沉积“金属锥”有机-无机杂化材料[49]。与ALD类似，MLD在调节膜结构的孔径和内部功能方面具有很大优势[51,52]。

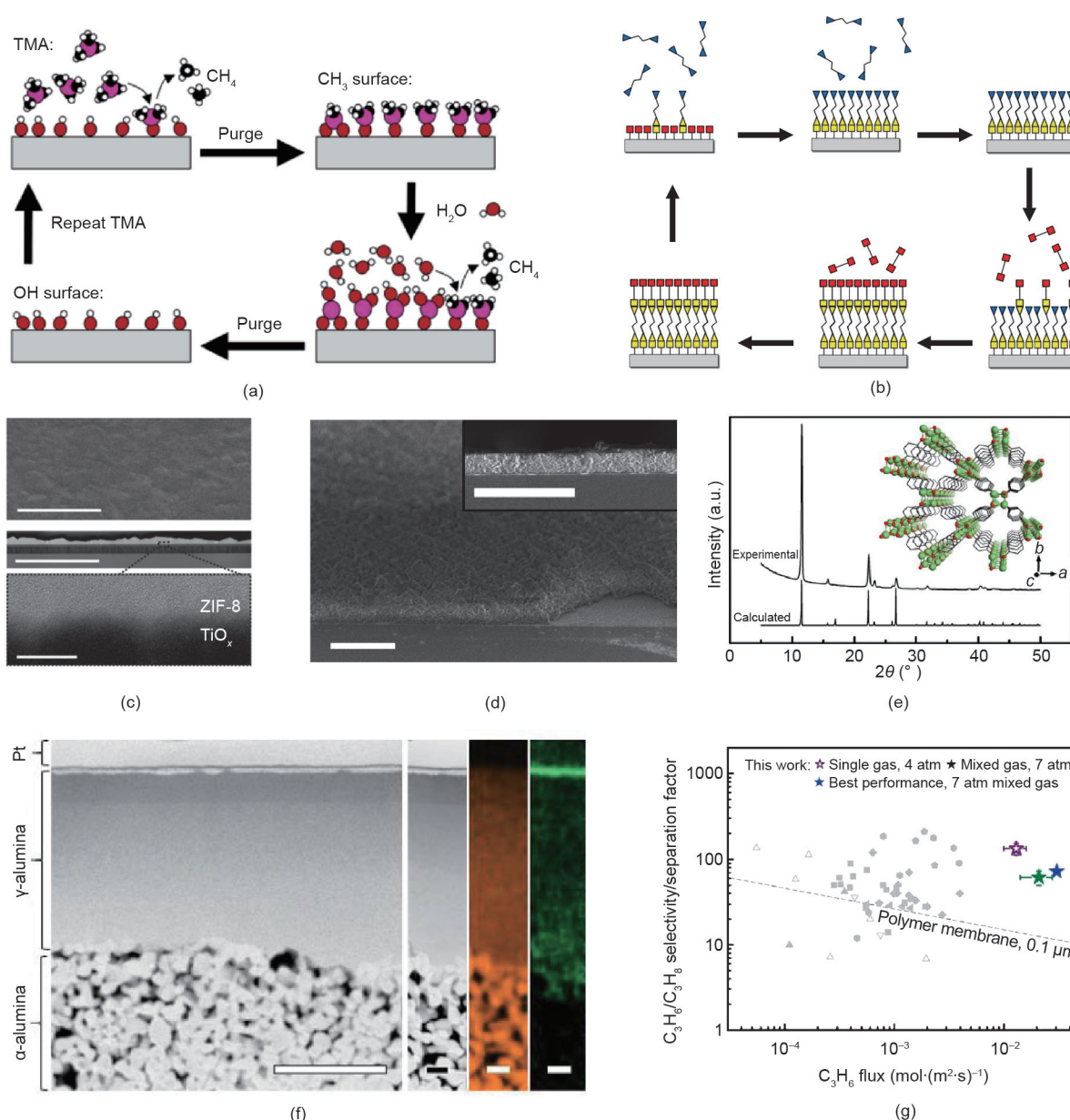


图6. 典型ALD过程[48] (a)和MLD过程[49] (b)的方案示意图。(c)通过ALD-CVD工艺沉积在 TiO_x 衬底上的ZIF-8薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 和横截面TEM图像[61]。顶部和中间图像中的比例尺条代表 $2 \mu\text{m}$ ；插图中的比例尺条代表 20nm 。(d)通过改性ALD合成的UiO-66薄膜的SEM图像[63]。比例尺条代表 $2 \mu\text{m}$ 。(e)通过ALD/MLD工艺沉积的 $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$ 薄膜的实验和计算的X射线衍射 (XRD) 图；插图显示了 $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$ [68]的晶体结构。(f)在 α -氧化铝基底上填充有ZIF的 γ -氧化铝膜的截面环形暗场扫描透射电子显微镜 (ADF-STEM) 成像和能量色散X射线光谱 (EDX) 对Al (橙色) 和Zn (绿色) 的面扫分析[70]。大比例尺条代表 $2 \mu\text{m}$ ；小比例尺条代表 400nm 。(g)使用ZIF填充的氧化铝膜的 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分离性能[70]。1大气压=101 325 Pa。

最近, Weber等[4]综述了ALD和MLD在薄膜制备中的应用。在这里,我们仅重点介绍利用ALD和MLD合成MOF薄膜的最新研究成果。由含金属的次级结构单元和有机配体组装而成的MOF材料具有有序的孔结构、较大的比表面积和易于后修饰的特点。这些特性使得MOF膜具有优异的气体分离性能,甚至超过对于传统膜材料定义的Robeson上限[52]。对于传统的溶剂热合成法,获得高传质通量的超薄MOF膜层是一个巨大的挑战,而气相沉积法不仅可以制备超薄MOF膜,而且避免使用有机溶剂,无需再进行合成后的活化过程。

用于MOF薄膜的ALD/MLD工艺的发展主要包括两个方面。一方面是基于从金属氧化物先驱体到MOF结构的简单转换。先前的研究发现,ALD金属氧化物可以作为界面层调节MOF的成核[53–55],或通过形成双金属碱式盐(HDS)中间体转化生产MOF[56–58],或直接与有机配体反应生成MOF膜[59–61]。例如,ALD ZnO可以在ALD-CVD过程中与2-甲基咪唑蒸气反应,形成沸石咪唑骨架ZIF-8薄膜[图6(c)][61]。另一方面是直接采用ALD/MLD工艺合成MOF结构。迄今为止,可以通过ALD/MLD直接沉积的MOF薄膜包括MOF-5[62]、UiO-66[图6(d)][63]、UiO-66-NH₂[64]、Cu-BDC[65]、Ca-BDC[66]、Fe-BDC[67]和Li₂[*p*-C₆H₄O₂][图6(e)][68]。目前,正在进行的研究旨在进一步探索ALD/MLD化学反应以拓展这些用于制备MOF薄膜的工艺。

利用ZnO到ZIF-8的气相转化优势,Tsapatsis等[70]最近报道了一种使用ALD ZnO和随后的配体蒸气处理的制膜方法。选择该MOF的原因是其孔开口大小(孔道窗口)约为3.4 Å,该尺寸在丙烯和丙烷动力学筛分的合适尺寸范围内[69]。在 α -氧化铝基底上涂覆有 γ -氧化铝的支撑体上填充ZIF膜[图6(f)]对C₃H₆/C₃H₈的选择性超过了100,而C₃H₆的渗透性高达 $3.81 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (或114 GPU)[70]。这种优异的气体分离性能是目前所报道的ZIF-8和ZIF-67膜的最佳数据之一,并且超过了C₃H₆/C₃H₈的Robeson上限[图6(g)][70],这证明了ALD工艺在制备高性能MOF分离膜方面的巨大应用前景。

6. 结论与展望

无溶剂气相沉积法在精确修饰膜的纳米孔道以及在合成用于薄膜复合膜结构的超薄选择性层等方面展现了

巨大的应用前景。这些膜已广泛应用于各种可持续的分离过程,包括气体分离、水过滤、油/水分离、膜蒸馏、生物分子分离、防污反渗透膜和质子交换膜。此外,采用无溶剂气相沉积技术修饰或制备的膜,在催化膜反应器和生物医学传感器及其他器件上还获得了新的应用。表2总结了这些用于膜制备和改性的真空沉积方法的特点和应用。值得注意的是,这些先进的合成方法涵盖了从有机聚合物到无机材料等多种材料。此外,通过这些无溶剂气相沉积方法已经成功地合成出无机-有机杂化材料,如金属锥、MOF和MOCN。可用于真空沉积工艺的材料种类繁多,这为膜的设计和制备提供了极大的灵活性。

本文讨论的大多数工艺都可以在较低的腔室/基底温度下进行,因此具有较低玻璃化转变温度和熔点的聚合物基材也可使用。由于在iCVD和iPECVD工艺中具有冷却样品台,因此可以将基底材料保持在室温或更低的温度下。ALD和MLD工艺条件通常取决于要生长的材料,以便在每个循环中实现自限性生长,而许多ALD和MLD工艺可用于温和的温度条件,因此很容易应用于膜领域。如上所述,低温下SLIP合成法可能会影响酰亚胺化的程度,进而影响膜的性能。因此,采用SLIP制造不对称膜时可能需要仔细选择基材。

对于孔道内部官能团的精确修饰和孔径的微调,保形沉积工艺被寄予厚望。iCVD、ALD和MLD已被证明可以在非平面结构(如具有超大长径比和弯曲孔结构的纳米尺度沟道)中具备优异的保形性。在iPECVD中,等离子体源的方向性会影响沉积膜的保形性。然而,已有研究报道表明采用超短等离子体脉冲并使等离子体关闭时间与自由基聚合时长相匹配是使iPECVD聚合物薄膜具有良好保形性的有效手段[71,72]。SLIP工艺的保形性尚未被证明。

这些先进制造工艺的未来发展应集中在能强化分离性能的新型膜材料、除分离和过滤之外的新应用以及反应器规模放大而实现连续化高通量生产等方面。

各种工业分离工艺都需要高分离选择性和高渗透性的新型膜材料。除了研究论文中常见的小分子气体对(包括CO₂/CH₄、CO₂/N₂、O₂/N₂、H₂/CH₄和H₂/N₂),通过无溶剂气相沉积方法合成的新型膜材料应着眼于解决更具挑战性和影响力的分离问题,如烯烃与烷烃的分离、C₆~C₈芳烃之间的分离以及其他化学混合物的分离[1]。鉴于已被报道的许多新兴的多孔材料(如MOCN、MOF、COF和其他共价网络)具有合适的孔径和对特

表2 用于膜制备的无溶剂气相沉积过程汇总

Process	Materials grown in solvent-less vapor-phase process	Process temperature	Conformality	Reactor scalability	Membrane applications reported
iCVD	Polymers of fluorocarbon, organosilicon, acrylate, methacrylate, styrene, and other vinyl monomers	Substrate temperature: $-10-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Excellent	Industry-scale reactors already available	Oil/water separation, membrane distillation, water filtration, antifouling RO membranes, ion-exchange membranes, separation of biomolecules, artificial lung, and other biomedical and bioMEMS applications
iPECVD	Polymers of common iCVD monomers, metalloporphyrin polymers, and MOCNs	Substrate temperature: $20-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Good	Scalable	Gas separation
SLIP	Polyimides	$180-300\text{ }^{\circ}\text{C}$	Not demonstrated	Not demonstrated	Gas separation
ALD	Inorganic materials including pure elements, oxides, nitrides, sulfides, perovskites, and MOFs	Vary with materials. Typical temperature: $<350\text{ }^{\circ}\text{C}$	Excellent	Industry-scale reactors already available	Gas separation, water filtration, biosensing, catalysis, microfluidics, and osmotic energy
MLD	Inorganic-organic hybrid materials (“metalcones”), polymers including polyamides, polyimides, polyurethanes, polyureas, polyazomethines, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	Vary with materials. Typical temperature: room temperature to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	Excellent	Scalable	Water filtration, separation of biomolecules

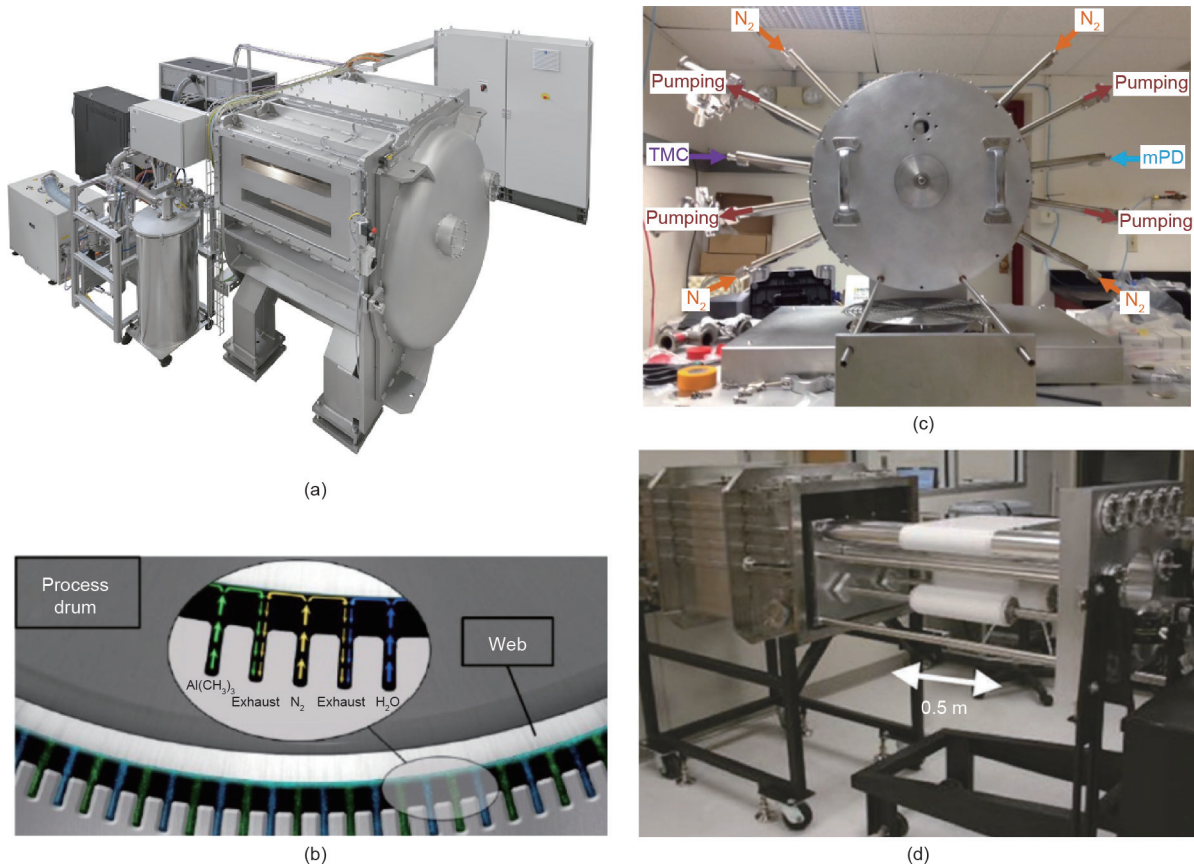


图7. (a)、(b) 用于柔性基底涂层的商用辊对辊ALD反应器中的空间ALD [76,77]; (c) 用于大面积柔性基底的实验室规模空间MLD反应器 [78]; (d) 能够对纺织品和膜进行表面改性的大规模辊对辊iCVD反应器 [27]。TMC: 均苯三甲酰氯; mPD: 间苯二胺。

定化学分子的亲和力，因此该领域的研究应针对这些先进膜材料开发新的无溶剂沉积方法。

除了探索常见的膜应用，还应鼓励探索其他新应用的研究方向，以便充分利用这些先进的制造工艺。将膜与催化剂耦合有望高选择性地合成化学品，同时简化反应转化和分离所需的传统单元操作[73]。通过上述工艺在膜孔内可沉积各种各样的材料，这为设计和制造新型膜反应器提供了广阔的机会。除分离和过滤外，膜的应用还包括用于生物医学设备（如人工肺[8]和生物传感器[74]）和能量存储设备（如燃料电池[20]和锂空气电池[75]）。这些真空沉积工艺的无溶剂特性以及与手套箱和超净间中器件制造工艺的兼容性，有望将功能膜材料集成到器件结构中。

规模化制备也是工业生产的关键。幸运的是，许多用于无溶剂气相沉积工艺（如iCVD、ALD和MLD）的大型辊对辊式反应器已得到了开发和商业化（图7）。例如，图7（a）和（b）[76,77]展示了一种工业规模的辊对辊式ALD反应器，它具有空间分布的前驱体入口和惰性气体吹扫出口。当基材沿着滚筒表面移动时，可在基材表面连续沉积。类似的空间设计也被报道用于MLD的放大过程[图7（c）][78]。辊对辊式iCVD反应器[图7（d）][27]已被放大到适用于0.5 m宽的纺织品和其他软基材，它能够在高通量下进行连续的表面改性操作。这些真空反应器的设计和规模化，致力于在软基材（如用于柔性电子器件的纺织品和聚合物膜）上沉积功能涂层和钝化层。辊对辊式反应器的设计，能够在大面积膜基材上合成高性能的膜材料，这类规模化反应器的应用将有望大大促进膜产业化的进程，并将对化学工业产生实质性的影响。

致谢

赵俊杰感谢国家自然科学基金（21908194和21938011）的资助，并感谢浙江大学“百人计划”启动经费以及化学工程联合国家重点实验室探索课题（SKL-ChE-19T04）的支持。

Compliance with ethics guidelines

Junjie Zhao and Karen K. Gleason declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world. *Nature* 2016;532(7600):435–7.
- [2] Koros WJ, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes. *Nat Mater* 2017;16(3):289–97.
- [3] Singh R. Water and membrane treatment. In: Singh R, editor. Hybrid membrane systems for water purification. Amsterdam: Elsevier Science; 2006. p. 57–130.
- [4] Weber M, Julbe A, Ayril A, Miele P, Bechelany M. Atomic layer deposition for membranes: basics, challenges, and opportunities. *Chem Mater* 2018;30(21):7368–90.
- [5] Lepoitevin M, Ma T, Bechelany M, Janot JM, Balme S. Functionalization of single solid state nanopores to mimic biological ion channels: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2017;250:195–213.
- [6] Frank-Finney RJ, Haller PD, Gupta M. Ultrathin free-standing polymer films deposited onto patterned ionic liquids and silicone oil. *Macromolecules* 2012;45(1):165–70.
- [7] Bradley LC, Gupta M. Microstructured films formed on liquid substrates via initiated chemical vapor deposition of cross-linked polymers. *Langmuir* 2015;31(29):7999–8005.
- [8] Sreenivasan R, Bassett EK, Hoganson DM, Vacanti JP, Gleason KK. Ultra-thin, gas permeable free-standing and composite membranes for microfluidic lung assist devices. *Biomaterials* 2011;32(16):3883–9.
- [9] Tufani A, Ince GO. Permeability of small molecules through vapor deposited polymer membranes. *J Appl Polym Sci* 2015;132(34):42453.
- [10] Yang R, Jang H, Stocker R, Gleason KK. Synergistic prevention of biofouling in seawater desalination by zwitterionic surfaces and low-level chlorination. *Adv Mater* 2014;26(11):1711–8.
- [11] Tenhaeff WE, Gleason KK. Surface-tethered pH-responsive hydrogel thin films as size-selective layers on nanoporous asymmetric membranes. *Chem Mater* 2009;21(18):4323–31.
- [12] Asatekin A, Gleason KK. Polymeric nanopore membranes for hydrophobicitybased separations by conformal initiated chemical vapor deposition. *Nano Lett* 2011;11(2):677–86.
- [13] Tufani A, Ince GO. Smart membranes with pH-responsive control of macromolecule permeability. *J Membr Sci* 2017;537:255–62.
- [14] Ye Y, Mao Y. Vapor-based synthesis of ultrathin hydrogel coatings for thermoresponsive nanovalves. *J Mater Chem* 2011;21(22):7946–52.
- [15] Ma M, Gupta M, Li Z, Zhai L, Gleason KK, Cohen RE, et al. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity. *Adv Mater* 2007;19(2):255–9.
- [16] Servi AT, Kharraz J, Klee D, Notarangelo K, Eyob B, Guillen-Burrieza E, et al. A systematic study of the impact of hydrophobicity on the wetting of MD membranes. *J Membr Sci* 2016;520:850–9.
- [17] Sun M, Wu Q, Xu J, He F, Brown AP, Ye Y. Vapor-based grafting of crosslinked poly(N-vinyl pyrrolidone) coatings with tuned hydrophilicity and antibiofouling properties. *J Mater Chem B* 2016;4(15):2669–78.
- [18] Feng J, Sun M, Ye Y. Ultradurable underwater superoleophobic surfaces obtained by vapor-synthesized layered polymer nanocoatings for highly efficient oil-water separation. *J Mater Chem A* 2017;5(29):14990–5.
- [19] Joo M, Shin J, Kim J, You JB, Yoo Y, Kwak MJ, et al. One-step synthesis of crosslinked ionic polymer thin films in vapor phase and its application to an oil/water separation membrane. *J Am Chem Soc* 2017;139(6):2329–37.
- [20] Coclite AM, Lund P, Di Mundo R, Palumbo F. Novel hybrid fluoro-carboxylated copolymers deposited by initiated chemical vapor deposition as protonic membranes. *Polymer* 2013;54(1):24–30.
- [21] You JB, Kim YT, Lee KG, Choi Y, Choi S, Kim CH, et al. Surface-modified mesh filter for direct nucleic acid extraction and its application to gene expression analysis. *Adv Healthc Mater* 2017;6(20):1700642.
- [22] Kwak MJ, Yoo Y, Lee HS, Kim J, Yang JW, Han JI, et al. A simple, cost-efficient method to separate microalgal lipids from wet biomass using surface energymodified membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(1):600–8.
- [23] An YH, Yu SJ, Kim IS, Kim SH, Moon JM, Kim SL, et al. Hydrogel functionalized Janus membrane for skin regeneration. *Adv Healthc Mater* 2017;6(5):1600795.
- [24] Xu J, Gleason KK. Conformal polymeric thin films by low-temperature rapid initiated chemical vapor deposition (iCVD) using tert-butyl peroxybenzoate as an initiator. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3(7):2410–6.
- [25] Martin A. Enhancing the biofouling resistance of reverse osmosis membranes by a novel surface modification technique [dissertation]. Dhahran: King Fahd University of Petroleum and Minerals; 2012.
- [26] Yang R. Membrane modification by CVD polymers. In: Gleason KK, editor. CVD polymers. Hoboken: John Wiley & Sons; 2015. p. 279–300.
- [27] Coclite AM, Howden RM, Borrelli DC, Petruczuk CD, Yang R, Yagüe JL, et al. 25th anniversary article: CVD polymers: a new paradigm for surface modification and device fabrication. *Adv Mater* 2013;25(38):5392–423.
- [28] Baxamusa SH, Gleason KK. Random copolymer films with molecular-scale compositional heterogeneities that interfere with protein adsorption. *Adv Funct Mater* 2009;19(21):3489–96.

- [29] Yang R, Moni P, Gleason KK. Ultrathin zwitterionic coatings for roughness-independent underwater superoleophobicity and gravity-driven oil-water separation. *Adv Mater Interfaces* 2015;2(2):1400489.
- [30] Cai J, Liu X, Zhao Y, Guo F. Membrane desalination using surface fluorination treated electrospun polyacrylonitrile membranes with nonwoven structure and quasi-parallel fibrous structure. *Desalination* 2018;429:70–5.
- [31] Cong S, Liu X, Guo F. Membrane distillation using surface modified multi-layer porous ceramics. *Int J Heat Mass Transf* 2019;129:764–72.
- [32] Ye Y, Mao Y. Vapor-based synthesis and micropatterning of Janus thin films with distinct surface wettability and mechanical robustness. *RSC Adv* 2017;7(40):24569–75.
- [33] Tufani A, Ozaydin Ince G. Protein gating by vapor deposited Janus membranes. *J Membr Sci* 2019;575:126–34.
- [34] Ozaydin-Ince G, Coclite AM, Gleason KK. CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes. *Rep Prog Phys* 2012;75(1):016501.
- [35] Boscher ND, Wang M, Perrotta A, Heinze K, Creatore M, Gleason KK. Metal-organic covalent network chemical vapor deposition for gas separation. *Adv Mater* 2016;28(34):7479–85.
- [36] Boscher ND, Wang M, Gleason KK. Chemical vapour deposition of metalloporphyrins: a simple route towards the preparation of gas separation membranes. *J Mater Chem A* 2016;4(46):18144–52.
- [37] Wang M, Boscher ND, Heinze K, Gleason KK. Gas selective ultrathin organic covalent networks synthesized by iPECVD: does the central metal ion matter? *Adv Funct Mater* 2017;27(29):1606652.
- [38] Wang M, Zhao J, Wang X, Liu A, Gleason KK. Recent progress on submicron gas-selective polymeric membranes. *J Mater Chem A* 2017;5(19):8860–86.
- [39] O'Brien KC, Letts SA, Spadaccini CM, Morse JC, Buckley SR, Fischer LE, et al., inventors; Lawrence Livermore National Security LLC, assignee. Preparation of membranes using solvent-less vapor deposition followed by *in-situ* polymerization. United States patent US7754281B2. 2010 Jul 13.
- [40] Spadaccini CM, Mukerjee EV, Letts SA, Maiti A, O'Brien KC. Ultrathin polymer membranes for high throughput CO₂ capture. *Energy Procedia* 2011;4:731–6.
- [41] Parsons GN, George SM, Knez M. Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry. *MRS Bull* 2011;36(11):865–71.
- [42] Johnson RW, Hultqvist A, Bent SF. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Mater Today* 2014;17(5):236–46.
- [43] Feng J, Xiong S, Wang Z, Cui Z, Sun SP, Wang Y. Atomic layer deposition of metal oxides on carbon nanotube fabrics for robust, hydrophilic ultrafiltration membranes. *J Membr Sci* 2018;550:246–53.
- [44] Xiong S, Yang Y, Zhong Z, Wang Y. One-step synthesis of carbon-hybridized ZnO on polymeric foams by atomic layer deposition for efficient absorption of oils from water. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(4):1269–76.
- [45] Chen H, Wu S, Jia X, Xiong S, Wang Y. Atomic layer deposition fabricating of ceramic nanofiltration membranes for efficient separation of dyes from water. *AIChE J* 2018;64(7):2670–8.
- [46] Feng J, Xiong S, Wang Y. Atomic layer deposition of TiO₂ on carbon-nanotube membranes for enhanced capacitive deionization. *Sep Purif Technol* 2019;213:70–7.
- [47] Weber M, Kim JY, Lee JH, Kim JH, Iatsunskyi I, Coy E, et al. Highly efficient hydrogen sensors based on Pd nanoparticles supported on boron nitride coated ZnO nanowires. *J Mater Chem A* 2019;7(14):8107–16.
- [48] Peng Q, Sun XY, Spagnola JC, Hyde GK, Spontak RJ, Parsons GN. Atomic layer deposition on electrospun polymer fibers as a direct route to Al₂O₃ microtubes with precise wall thickness control. *Nano Lett* 2007;7(3):719–22.
- [49] George SM, Yoon B, Dameron AA. Surface chemistry for molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic polymers. *Acc Chem Res* 2009;42(4):498–508.
- [50] Wu S, Wang Z, Xiong S, Wang Y. Tailoring TiO₂ membranes for nanofiltration and tight ultrafiltration by leveraging molecular layer deposition and crystallization. *J Membr Sci* 2019;578:149–55.
- [51] Zhao Y, Sun X. Molecular layer deposition for energy conversion and storage. *ACS Energy Lett* 2018;3(4):899–914.
- [52] Denny MS, Moreton JC, Benz L, Cohen SM. Metal-organic frameworks for membrane-based separations. *Nat Rev Mater* 2016;1(12):16078.
- [53] Zhao J, Losego MD, Lemaire PC, Williams PS, Gong B, Atanasov SE, et al. Highly adsorptive, MOF-functionalized nonwoven fiber mats for hazardous gas capture enabled by atomic layer deposition. *Adv Mater Interfaces* 2014;1(4):1400040.
- [54] Zhao J, Gong B, Nunn WT, Lemaire PC, Stevens EC, Sidi FI, et al. Conformal and highly adsorptive metal-organic framework thin films via layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(4):1458–64.
- [55] Zhao J, Lee DT, Yaga RW, Hall MG, Barton HF, Woodward IR, et al. Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF-nanofiber kebabs. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(42):13224–8.
- [56] Zhao J, Nunn WT, Lemaire PC, Lin Y, Dickey MD, Oldham CJ, et al. Facile conversion of hydroxy double salts to metal-organic frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates. *J Am Chem Soc* 2015;137(43):13756–9.
- [57] Zhao J, Kalanyan B, Barton HF, Sperling BA, Parsons GN. *In situ* time-resolved attenuated total reflectance infrared spectroscopy for probing metal-organic framework thin film growth. *Chem Mater* 2017;29(20):8804–10.
- [58] Lee DT, Jamir JD, Peterson GW, Parsons GN. Water-stable chemical-protective textiles via euhedral surface-oriented 2D Cu-TCP metal-organic frameworks. *Small* 2019;15(10):e1805133.
- [59] Bechelany M, Drobek M, Vallicari C, Abou Chaaya A, Julbe A, Miele P. Highly crystalline MOF-based materials grown on electrospun nanofibers. *Nanoscale* 2015;7(13):5794–802.
- [60] Drobek M, Bechelany M, Vallicari C, Abou Chaaya A, Charmette C, Salvador-Levehang C, et al. An innovative approach for the preparation of confined ZIF-8 membranes by conversion of ZnO ALD layers. *J Membr Sci* 2015;475:39–46.
- [61] Stassen I, Styles M, Grecni G, Gorp HV, Vanderlinden W, Feyter SD, et al. Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films. *Nat Mater* 2016;15(3):304–10.
- [62] Salmi LD, Heikkilä MJ, Puukilainen E, Sajavaara T, Grosso D, Ritala M. Studies on atomic layer deposition of MOF-5 thin films. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;182:147–54.
- [63] Lausund KB, Nilsen O. All-gas-phase synthesis of UiO-66 through modulated atomic layer deposition. *Nat Commun* 2016;7(1):13578.
- [64] Lausund KB, Petrovic V, Nilsen O. All-gas-phase synthesis of aminofunctionalized UiO-66 thin films. *Dalton Trans* 2017;46(48):16983–92.
- [65] Ahvenniemi E, Karppinen M. Atomic/molecular layer deposition: a direct gasphase route to crystalline metal-organic framework thin films. *Chem Commun* 2016;52(6):1139–42.
- [66] Ahvenniemi E, Karppinen M. *In situ* atomic/molecular layer-by-layer deposition of inorganic-organic coordination network thin films from gaseous precursors. *Chem Mater* 2016;28(17):6260–5.
- [67] Tanskanen A, Karppinen M. Iron-terephthalate coordination network thin films through *in-situ* atomic/molecular layer deposition. *Sci Rep* 2018;8(1):8976.
- [68] Nisula M, Linnerna J, Karttunen AJ, Karppinen M. Lithium aryloxide thin films with guest-induced structural transformation by ALD/MLD. *Chemistry* 2017;23(13):2988–92.
- [69] Li K, Olson DH, Seidel J, Emge TJ, Gong H, Zeng H, et al. Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene. *J Am Chem Soc* 2009;131(30):10368–9.
- [70] Ma X, Kumar P, Mittal N, Khlyustova A, Daoutidis P, Mkhoyan KA, et al. Zeolitic imidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivity. *Science* 2018;361(6406):1008–11.
- [71] Loyer F, Frache G, Choquet P, Boscher ND. Atmospheric pressure plasmaintiated chemical vapor deposition (AP-PiCVD) of poly(alkyl acrylates): an experimental study. *Macromolecules* 2017;50(11):4351–62.
- [72] Loyer F, Bengasi G, Frache G, Choquet P, Boscher ND. Insights in the initiation and termination of poly(alkyl acrylates) synthesized by atmospheric pressure plasma-initiated chemical vapor deposition (AP-PiCVD). *Plasma Process Polym* 2018;15(5):1800027.
- [73] Stair PC, Marshall C, Xiong G, Feng H, Pellin MJ, Elam JW, et al. Novel, uniform nanostructured catalytic membranes. *Top Catal* 2006;39(3–4):181–6.
- [74] Venkatesan BM, Dorvel B, Yemenicioglu S, Watkins N, Petrov I, Bashir R. Highly sensitive, mechanically stable nanopore sensors for DNA analysis. *Adv Mater* 2009;21(27):2771–6.
- [75] Zhang J, Xu W, Liu W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air. *J Power Sources* 2010;195(21):7438–44.
- [76] Beneq WCS 600 [Internet]. Espoo: Beneq; c2005–19 [cited 2019 May 2]. Available from: <https://beneq.com/en/thin-films/products/roll-roll-ald/beneqwcs-600>.
- [77] Malinen V, Cook A. Beneq roll-to-roll ALD in practice [Internet]. Espoo: Beneq; 2017 [cited 2019 May 2]. Available from: <https://beneq.com/en/thin-films/research-world/science-letters/beneq-roll-roll-ald-in-practice>.
- [78] Higgs DJ, DuMont JW, Sharma K, George SM. Spatial molecular layer deposition of polyamide thin films on flexible polymer substrates using a rotating cylinder reactor. *J Vac Sci Technol, A* 2018;36(1):01A117.