

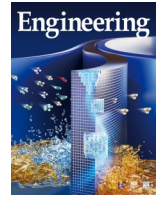


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Materials for Molecular Separations—Review

## 用于气体分离的含多孔材料的混合基质膜——从金属有机框架到离散分子笼

杨子琪<sup>a</sup>, 吴中杰<sup>a,b</sup>, 白胜博<sup>a</sup>, 应允攀<sup>a</sup>, 杨昊<sup>a</sup>, 赵丹<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117585, Singapore

<sup>b</sup> Joint School of the National University of Singapore and Tianjin University, International Campus of Tianjin University, Fuzhou 350207, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 December 2021

Revised 19 May 2022

Accepted 3 July 2022

Available online 8 March 2023

#### 关键词

气体分离  
金属有机框架  
金属有机笼  
混合基质膜  
界面相容性

### 摘要

混合基质膜(MMMs)将多孔材料与聚合物基质结合,因二者的互补性和协同作用,MMM在气体分离研究领域得到了广泛关注。多孔材料的可调节性和多样性赋予了MMM可扩展的功能和优异的分性能。为了充分发挥MMM的潜力,研究人员专注于多孔填料与聚合物基质的合理匹配,以提高MMM的界面相容性。在本文中,我们重点介绍了利用不同策略,将金属有机框架(MOFs)或金属有机笼(MOCs)与聚合物基质相结合,以制备MMM的最新进展,并且进一步讨论了MMM未来发展所面临的机遇和挑战,这将通过合理的材料设计和选择促进MMM的发展。

© 2023 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

气体分离是一个重要的工业过程。与传统的蒸馏和吸收等分离过程相比,基于膜的气体分离是一种高效的方法,可用于各种领域,以缓解全球环境和能源危机[1–4]。第一个商业化的气体分离膜系统于1980年投入使用,用于氢气(H<sub>2</sub>)分离[5]。到目前为止,气体分离膜已经广泛应用于各领域,包括二氧化碳(CO<sub>2</sub>)捕集、天然气脱硫、H<sub>2</sub>生产和纯化、烷烯分离和其他石化相关的应用[6–10]。为了实现优异的分性能,研究者开发了多种膜材料,包括无机膜、二维(2D)层状膜和聚合物膜[11–20]。聚合物膜因其低成本、易于加工和易于重复等优点在当前气体分离市场中占据主导地位[11,20]。然而,聚合物膜的

分离性能通常受到渗透性与选择性之间的权衡关系的限制;即渗透性越高的聚合物通常选择性较低,反之亦然(图1)[21–24]。这种权衡被称为“Robeson上限”。

将多孔填料加入聚合物基质中,可制备聚合物/填料混合膜,即所谓的混合基质膜(MMMs)[25]。MMM结合了聚合物的柔韧性、可加工性与多孔填料结构的精度可调性,从而可兼具高渗透性和高选择性[25–28]。虽然一些MMM具有优异的分性能,但由于多孔填料与聚合物基质的合理匹配具有挑战性,因此它们目前的性能仍远未达到预测值。因此,在MMM中可能产生不利的形貌,包括填料颗粒聚集、非选择性界面空隙、聚合物链硬化和填料颗粒孔堵塞(图2)[13,26–27]。填料颗粒的聚集会在膜内产生非选择性的空隙甚至宏观缺陷,导致分离选择

\* Corresponding author.

E-mail address: [chezhaod@nus.edu.sg](mailto:chezhaod@nus.edu.sg) (D. Zhao).

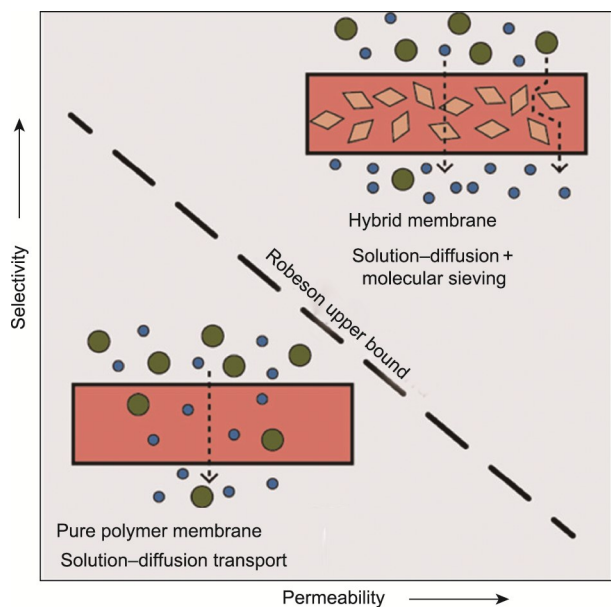


图1. 渗透率与选择性之间的权衡关系的示意图[24]。

性的降低。界面空隙将形成气体分子的传输旁路，导致可以忽略或甚至没有分离选择性。由于聚合物链的流动性较低，填料周围的聚合物链硬化会对气体输送造成阻碍，从而导致渗透性降低，这在基于橡胶类聚合物的 MMMs 中很常见[29–30]。聚合物链或溶剂分子对填料的孔隙阻塞，可以将多孔填料转化为不渗透的颗粒，从而增加气体输送的路径曲折度，降低渗透性[13,31–33]。

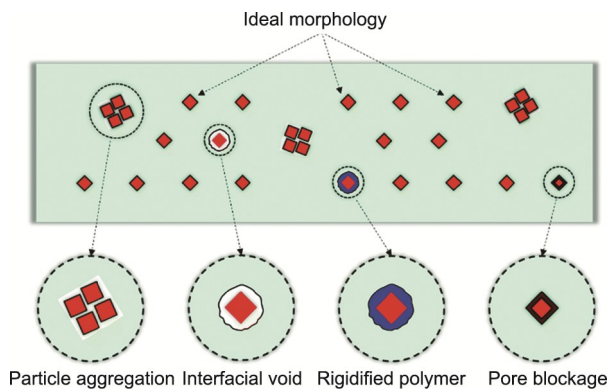


图2. 制备的 MMMs 的示意图和 MMMs 中不利形貌的形成[27]。

为了解决这些问题并发挥 MMMs 的潜力，研究人员提出了许多多孔材料与聚合物基质合理匹配的策略，以改善界面形貌和相容性[13,27,29]。这些方法包括调整多孔填料的几何形貌和功能化，以及通过形成静电相互作用、氢键、配位键，甚至共价键来建立多孔填料与聚合物基质之间的连接。所选的多孔填料包括金属有机框架 (MOFs)、共价有机框架 (COFs)、多孔芳香框架、金属有机笼 (MOCs) 等[26,34–36]。MOFs 具有可调的孔隙结

构、高稳定性和多样化的可设计性，是 MMMs 中研究最多的多孔填料之一，并表现出优异的分选性能[26]。MOCs 是一种离散分子化合物，是该领域新兴的多孔填料[36]。虽然 MOCs 尚未得到广泛的研究，但其良好的溶解度和加工性使 MOCs 具有在分子水平上实现均匀分散及与聚合物基质良好相容性的潜在能力，这可以解决 MMMs 长期存在的界面问题[36–37]。考虑到 MOFs 与 MOCs 之间的相似性，本文全面概述了含有 MOFs 和 MOCs 作为气体分离多孔填料的 MMMs 的最新进展。我们讨论了具有增强界面相容性和分离性能的基于 MOF/MOC 的 MMMs 的制备策略。此外，我们强调了 MMMs 未来发展所面临的挑战和前景，这将为膜材料的设计和选择以及高性能 MMMs 的构建提供启示。

## 2. 多孔材料的类型

### 2.1. 金属有机框架

MOFs 是由金属离子或团簇组成的杂化多孔材料，通过配位键与有机连接体配位，形成延展的晶体结构[38–40]。MMMs 中常用的典型 MOFs 包括沸石咪唑框架 (ZIFs)、Oslo 大学 66 (UiO-66) 系列和 Lavoisier 材料研究所 (MIL) 系列 (图3) [26,33]。ZIFs 是由过渡金属阳离子 (如  $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ ) 和阴离子咪唑酸盐连接剂组成，其结构类似于沸石[41–42]。通过改变阴离子咪唑酸盐连接剂，研究者制备了一系列不同孔径的 ZIF，如 ZIF-8 (0.34 nm) 和 ZIF-90 (0.35 nm)，并将其掺入聚合物基质中用于 MMMs 制备[41, 43–46]。其中，由  $Zn^{2+}$  和 2-甲基咪唑连接剂组成的 ZIF-8，已被广泛研究用于气体分离膜过程，特别是对丙烯/丙烷 ( $C_3H_6/C_3H_8$ ) 的分离[41,47–48]。UiO-66 是另一种广泛研究的多孔填料，在水溶液和各种有机溶剂[38]中表现出良好的稳定性。最初的 UiO-66 是由对苯二甲酸 (BDC) 连接体组成，具有八面体和四面体空腔[26,38]。通过用其他 BDC 衍生物作为连接物，可获得一系列具有不同官能团 (如  $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ ) 的 UiO-66 型 MOFs [49–54]。UiO-66- $NH_2$  是一种胺功能化的 MOF，因其固有的本征性质而具有吸引力，其对酸性气体具有良好的亲和力，并可进一步修饰[29,38]。MIL 系列 MOFs 表现出独特的性能，如柔性、高比表面积和高稳定性，为 MMMs 制备带来了新的可能性[55–58]。例如，MIL-53 具有“呼吸”效应，当吸附客体分子时，结构从狭窄孔向大孔发生转变[26,55]。MIL-101 (Cr) 具有较大的介孔空腔 (2.9 nm 和 3.4 nm)、较高的比表面积、优良的水热稳定性和较高的  $CO_2$  吸附量 ( $40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在 304 K 和 5 MPa 下) [53,57,59]。

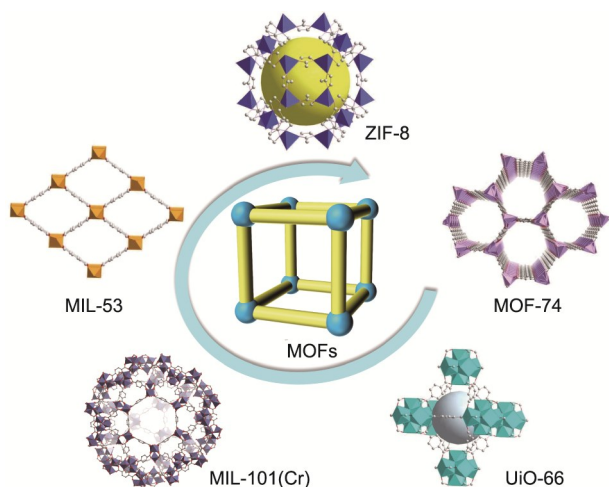


图3. 在MMMs中使用的代表性MOFs的晶体结构。

## 2.2. 金属有机笼

MOCs, 又称金属-有机多面体 (MOPs), 是由金属节点与有机配体之间的配位键形成的一类离散的分子聚集体[60–64]。与MOFs不同, MOCs不形成延展的框架结构。当MOCs溶解时, MOC可以离散的分子形式存在于溶液中, 不需要破坏化学键[65]。锆基MOCs (Zr-MOCs) 由三核锆团簇和羧酸盐配体组成, 因其优异的水稳定性和化学稳定性而受到越来越多的关注[64,66–67]。双(环戊二烯基)氯化锆 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) 是在Zr-MOCs合成中最常用的锆 (Zr) 基金属盐, 其中节点处的环戊二烯 (Cp) 基团阻止了笼形成延展框架[图4 (a)] [68]。通过调节配体类型, 研究人员成功合成了具有不同官能团 (如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) 的Zr-MOCs, 这将有助于建立MOC交联网络, 并增强MOC对分离气体的亲和力[63,68–71]。特别是氨基功能化的Zr-MOC (即ZrT-1- $\text{NH}_2$ ), 它是由 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 和2-氨基对苯二甲酸 ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ ) 合成的, 已被广泛研究用于制备膜和扩展结构[图4 (a)] [66,68,71–72]。Zr-MOC的离子特性使其可溶于有机溶剂/水混合体系, 如 $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF)/水、甲醇/水、丙酮/水和乙腈/水[66]。

铜基MOCs (Cu-MOCs) 由12个双核Cu(II)桨轮单元和24个配体组成, 具有立方八面体结构[图4 (b)] [63, 73]。第一个Cu-MOC于2001年用异酞酸 (IPA) 作为配体合成[74]。随后, 通过功能化IPA配体的5位, 成功合成了一系列Cu-MOCs [61–62,75]。在配体上引入长烷基链或聚乙二醇 (PEG) 链已被证明是提高Cu-MOCs在常用有机溶剂[如四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷 (DCM) 和DMF]中的溶解度的有效方法[65,76–79]。通常Cu-MOCs水解稳定性较差, 因此在水存在时会发生分解, 这限制了

其在水相关体系中的应用[73,77,80]。与Cu-MOCs相比, 同构铑基MOCs (Rh-MOCs) 具有较高的水稳定性, 这是由于其桨轮单元中具有强大的Rh-Rh键 (Rh-Rh键能:  $16.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ kcal} \approx 4184 \text{ J}$ ) [81]。轴向Rh-Rh桨轮的活性和Rh-MOCs的结构稳定性允许研究人员通过组装后修饰 (PAM) 或与N供体分子配位来调节Rh-MOCs的溶解度和功能, 这为构建具有明确孔隙率的MOC基功能材料提供了可能性[82–83]。

设计和选择具有良好稳定性的MOCs是MMM工业应用中必不可少的。二氧化碳捕获——MMMs最重要的分离应用之一——涉及水稳定性问题。水稳定性较差的MOCs应用于真实烟气环境时, 会发生结构坍塌, 从而失去分离能力。为了解决这一问题, PAM是解决由 $\text{Cu}^{2+}$ 等金属离子构建的MOCs稳定性较差的有效策略[63,84]。将疏水屏蔽层修饰在MOCs的外表面或交联相邻的MOCs来构建更强的配位键, 可有助于稳定多孔结构, 尽管这可能在一定程度上牺牲MOCs的溶液加工性[85–86]。

## 3. 制备混合基质膜

随着MOFs和MOCs库的扩大, 使用MOFs或MOCs作为多孔填料构建的先进MMMs已经被开发出来[26,34, 36,87–88]。选择适当的多孔填料和聚合物的结合方法是实现良好的界面相容性和优异的分性能的必要条件[25, 27]。在此, 我们将基于MOF/MOC的MMMs制备策略分为两类: 物理混合策略和共价键合策略。前者是多孔填料和聚合物的简单混合物, 只在界面上形成自发或弱的相互作用 (如静电相互作用、配位键和氢键), 而后者在多孔填料与聚合物之间形成共价键。

### 3.1. 传统的MMMs

#### 3.1.1. 基于MOF的传统MMMs

MOFs与聚合物的物理混合是一种通用和有效的制备MMMs的方法, 而不需要复杂的反应和制备过程。为了实现MOFs在聚合物基体中更好的分散并获得良好的分离性能, 研究人员通常致力于调节MOF的几何形貌和功能化。将MOF颗粒尺寸缩小到几十纳米有利于提高MOF颗粒的分散性[89–90]。例如, 纳米尺寸的UiO-66 (20–30 nm) 在固有微孔聚合物 (PIM-1) 基体中表现出更好的分散, 使得 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性增加了40% [91]。与基于微米级UiO-66的MMMs相比, 在PIM-1基体中没有观察到纳米尺寸UiO-66的大颗粒团聚。纳米尺寸的ZIF-67 (25–

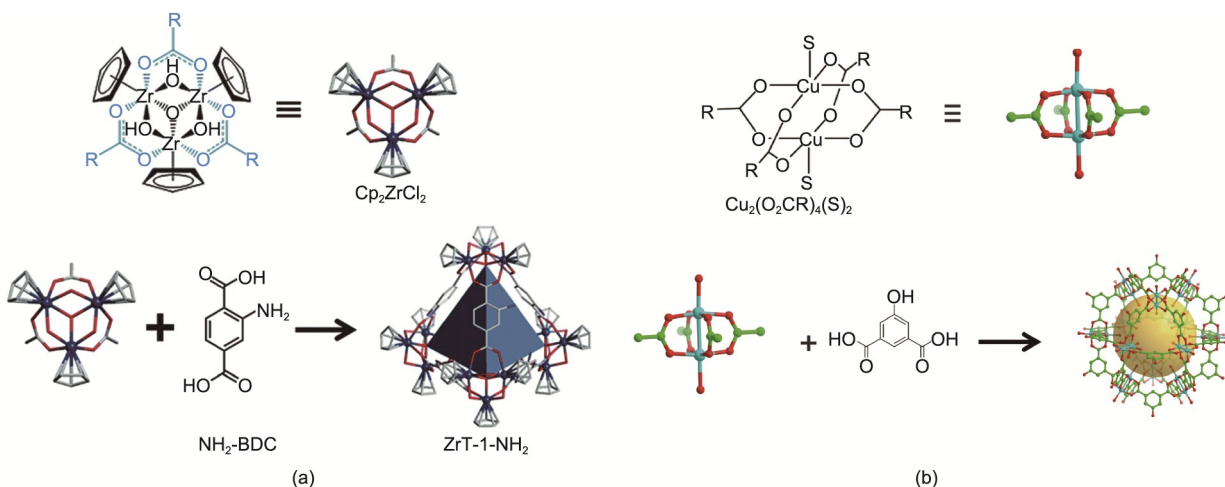


图4. (a) 由2-氨基对苯二甲酸 ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ ) 和  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  形成的氨基功能化的 Zr-MOC ( $\text{ZrT-1-NH}_2$ ) 的晶体结构[68]; (b) 由5-羟基间苯二甲酸和双核 Cu(II) 桨轮单元形成的羟基功能化 Cu-MOC 的晶体结构。

35 nm) 也被成功制备并加入到 PIM-1 基质中, 所制备的 MMMs 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性增加 69%, 而基于微米级的 ZIF-67 的 MMMs 选择性仅增加了 35% [92]。最近, He 等[93] 使用原位方法在 PIM-1 基质中合成了纳米级的 ZIF-8 (大约 100 nm)。由于良好的界面兼容性, 其实现了高达 67.2 wt% 的 MOF 高负载量。互补密度泛函理论 (DFT) 模拟证实, 这些超高的 MOF 负载有效地提高了  $\text{CO}_2$  的溶解率, 这与其他已发表的 MOFs 普遍促进气体扩散的结果有很大的不同。

除了颗粒粒径外, MOF 形貌也影响 MMMs 的分离性能。例如, 与纯 Matrimid5218 膜相比, 基于 MIL-53 纳米颗粒的 MMMs 的  $\text{CO}_2$  渗透率从 8.01 Barrer 提高到 9.03 Barrer [1 Barrer =  $3.35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ ], 而 MIL-53 纳米棒和 MIL-53 微针的 MMMs 的  $\text{CO}_2$  渗透率降低了 7.52 Barrer [56]。研究人员指出, 这些结果可能是由于 MIL-53 纳米颗粒更好地打破了聚合物链的堆叠方式, 在聚合物基质中产生了更多的自由体积[56]。另外, 研究者合成了五种不同形状的 ZIF-8, 并将其加入到聚乙烯氧化物 (PEO) 基质中制备 MMMs [94]。气体膜渗透实验结果表明, 基于纳米棒 ZIF-8 的 MMMs 表现出最佳的  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  分离性能 (渗透性  $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 16.6 \text{ Barrer}$ , 分离选择性  $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8} = 9.2$ ), 这可能是由于纳米棒 ZIF-8 的分子筛分效应增强 [94]。合成空心结构的 MOF 有利于降低气体通过填料核层的传输阻力, 而其分子筛分壳层提供较高的选择性。例如, 与含有实心 ZIF-67 颗粒的 ZIF-67/PIM-1 MMMs 相比, 含有空心 ZIF-67 颗粒的 ZIF-67/PIM-1 MMMs 的  $\text{CO}_2$  渗透率提高了 37%。

MOF 功能化是设计 MOF-聚合物界面的一种常用方法。通过直接组装或 PAM 构建具有丰富官能团 (如  $\text{-NH}_2$ 、

$\text{-OH}$ 、 $\text{-CN}$ ) 的 MOFs 可用于制备高性能 MMMs, 这在过去的十年中得到了广泛的研究[91,96–103]。最近, Jiang 等[104]通过 PAM 制备了一种咪唑-2-羧醛功能化的 UiO-66- $\text{NH}_2$  (即 UiO-66- $\text{NH}_2$ @ICA)。与未功能化的 UiO-66- $\text{NH}_2$  相比, 合成的 UiO-66- $\text{NH}_2$ @ICA 显示了更高的  $\text{CO}_2$  吸附能力, 这是由于孔隙环境修饰了更多与  $\text{CO}_2$  亲合的氮 (N) 原子。因此, 与 UiO-66- $\text{NH}_2$ /Matrimid 5218 MMMs 相比, 填充量为 10 wt% 的 UiO-66- $\text{NH}_2$ @ICA/Matrimid 5218 MMMs 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性增加了 40%。Hillman 等 [105] 提出了一种新的 “延迟连接剂添加” 方案, 制备了含有未取代咪唑酸盐连接剂的混合 ZIF-8 框架。所制备的 MMMs 表现出优良的  $\text{C}_3\text{H}_6$  渗透性 ( $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 111.9 \text{ Barrer}$ ) 和  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  分离选择性 ( $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8} = 14.3$ ) [105]。分子模拟进一步表明, 随着未取代咪唑酸盐连接剂的增加, 膜的渗透性增加, 这是由于混合 ZIF-8 框架内产生了更多尺寸更大和具有柔性的窗口。

使用第二种多孔填料对 MOF 表面进行功能化, 以构建核壳复合结构, 可以调整 MOFs 的表面特性, 以增加其表面粗糙度、比表面积或与聚合物基质的亲和力[106–107]。由于 COFs 的全有机结构, Cheng 等[108]通过两步聚合和结晶过程制备了一种 MOF@COF 核壳填料 (即 UiO-66- $\text{NH}_2$ @TpPa-1), 其中, COF 外层有效地避免了非选择性空隙的形成 (图 5)。当填充量为 5 wt% 时, 所制备的 UiO-66- $\text{NH}_2$ @TpPa-1/聚砜 (PSf) MMMs 对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性为 46.7, 显著高于纯 PSf 膜和 UiO-66- $\text{NH}_2$ /PSf MMMs。MOF@MOF 核壳填料也被合成, 并添加到聚合物基质中用于 MMMs 制备。Song 等[107]利用层层沉积法制备了 UiO-66- $\text{NH}_2$ @ZIF-8 核壳填料。与 UiO-66- $\text{NH}_2$ /PSf MMMs 相比, 所制备的 UiO-66- $\text{NH}_2$ @ZIF-8/PSf MMMs 的

$\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性提高到 39, 这是由于 ZIF-8 壳层的孔径较小, 从而增强了核壳填料的分子筛分特性[107]。其他类型的 MOF@MOF 核壳填料也已成功地使用 ZIFs 作为壳体合成[109–111]。最近, Wu 等[112]报道了在 MOF 表面(如 MOF-808、UiO-66、UiO-66- $\text{NH}_2$ ) 生长小于 20 nm 不均匀的 MOF-74 壳体(图 6)。与 4,4'-(六氟异丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)-均四甲基苯纯膜相比, 所制备的 MOF-801@MOF-74/6FDA-durene MMMs 的乙烯/乙烷( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ) 的选择性显著提高到 5.91, 超过了 2013 年的 Robeson 上限。这种优异的分选性能源于 MOF-74 壳体上的高密度开放金属位点, 这使得填料能够与聚合物基质进行协同交联, 从而确保了良好的界面相容性和增强的  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  分离选择性[112]。分子动力学模拟被用来表征 MOF-74 与 6FDA-durene 聚合物之间的相互作用。随后, 研究人员利用类似的化学方法构建了 MOF@纳米胶囊核壳填料, 其中纳米胶囊上的开放金属位点(即  $\text{P}g\text{C}_5\text{Cu}$ ) 与聚合物[如 PSf、PIM 和聚酰亚胺 (PI)] 上的极性官能团协同交联, 实现了更好的分散性[113]。

利用大分子进行 MOF 功能化是提高界面相容性和分离性能的另一广泛使用和有效的方法。这是因为大分子的聚合物性质可以填补多孔填料与聚合物基质之间的空隙。例如, 将 ZIF-8 包覆一层聚多巴胺 (PDA), 可获得 ZIF-8@PDA 纳米颗粒[114]。ZIF-8@PDA 与 PI 基质之间氢键的形成有助于消除不希望的界面空隙, 提高了 MMMs 的气体分离选择性, 同时轻微牺牲了渗透性。直接接枝与

聚合物基质相同的大分子, 有利于界面相互作用的设计。例如, Wang 等[115]报道了将聚乙烯胺 (PVAm) 接枝在 MIL-101(Cr) 表面。由于氢键的形成, PVAm 修饰的 MIL-101(Cr) 颗粒与 PVAm 基质之间的界面相容性得到了改善, 这也有助于制备无缺陷的超薄膜[115]。利用一种新型的重力诱导界面自组装技术, 成功地制备了具有高速气体传输通道的超薄膜 MMMs (厚度大约为 200 nm), 其  $\text{CO}_2$  渗透率为 823 个气体渗透单元 (GPU),  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的分离选择性为 242。以 PI 为基质, 将 4,4'-氧化邻苯二甲酸酐 (ODPA)-2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺 (DAM) PI 低聚物共价接枝到 UiO-66- $\text{NH}_2$  表面上, 增强了 MOF 在 PI 基质中的分散性[116]。所得到的 MMMs 显示出优异的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离性能 ( $P_{\text{CO}_2} = 142$  Barrer,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 43$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 27$ ), 并提高了  $\text{CO}_2$  抗塑性(图 7) [116]。Qian 等[117]和 Dai 等[118]也采用了类似的策略, 将 PI 低聚物共价接枝到 UiO-66- $\text{NH}_2$  和 MIL-101(Cr) 表面。

聚乙烯亚胺 (PEI) 的主链上具有丰富的  $-\text{NH}_2$  基团, 被认为是调节 MOF 表面性质和界面相容性的良好修饰剂。Xin 等[57]利用真空辅助法制备了 PEI 功能化的 MIL-101(Cr), 其中 PEI 高分子刷附着在 MIL-101(Cr) 颗粒的内外表面。磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 基质上的  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团与 PEI 高分子刷上的  $-\text{NH}_2$  基团之间形成静电和氢键相互作用[57]。因此, 制备的 MIL-101(Cr)@PEI/SPEEK MMMs 与 MIL-101(Cr)/SPEEK MMMs 相比,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  选择性增强了 128.1%。使用戊二醛作为共价交联剂, PEI 刷也被应用于

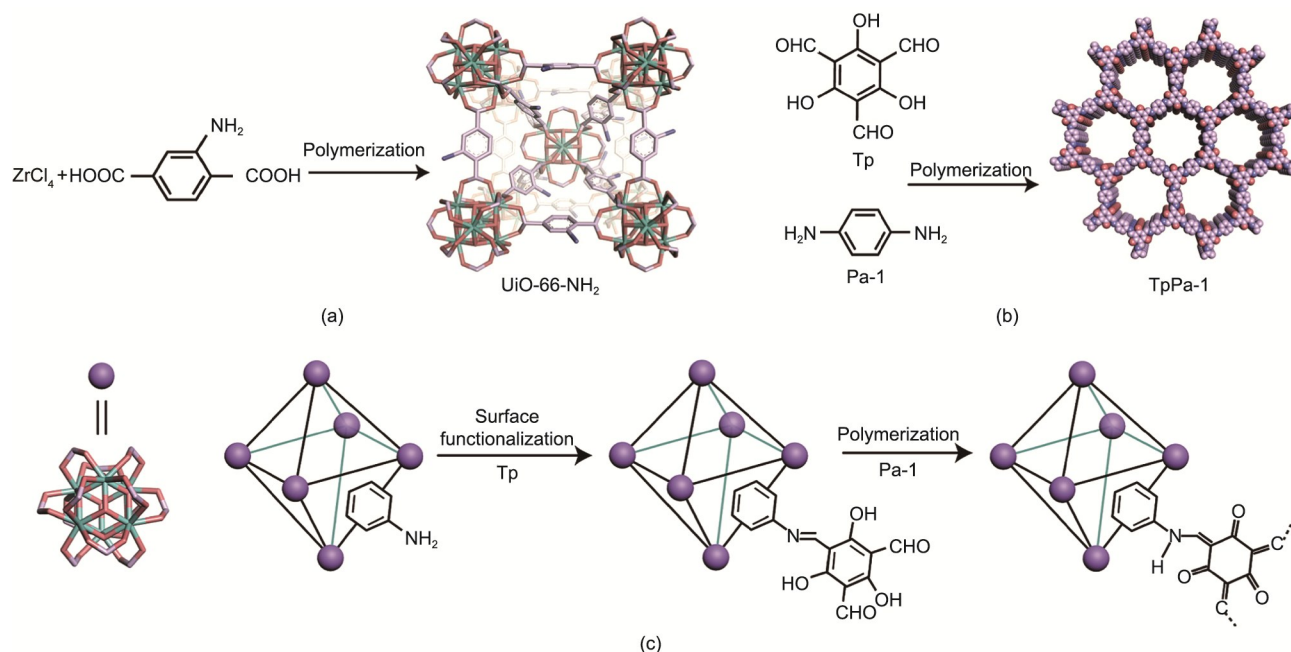


图 5. UiO-66- $\text{NH}_2$  (a)、TpPa-1 (b) 和 UiO-66- $\text{NH}_2$ @TpPa-1 (c) 复合填料的合成路线。Tp: 三甲酰基间苯三酚; Pa-1: 对苯二胺[108]。

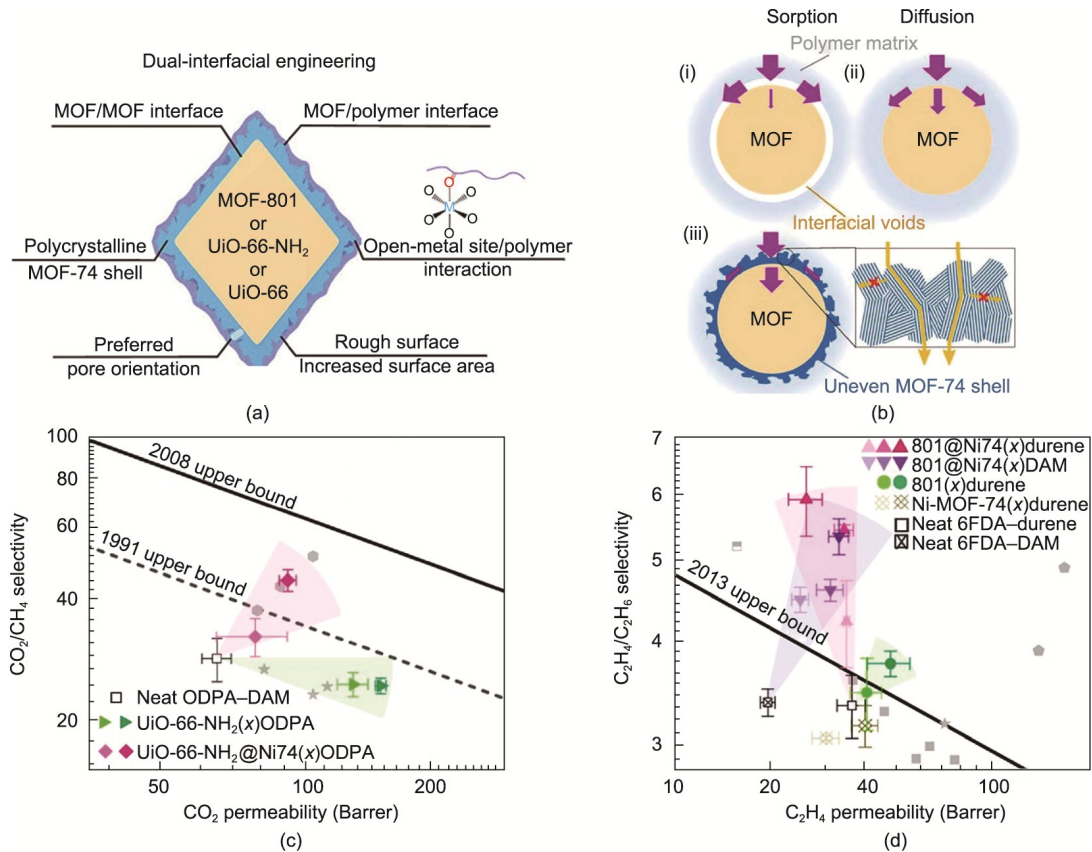


图6. MOF@MOF-74复合填料 (a) 及通过MOF@MOF-74复合填料孔隙通道的气体输送 (b) 示意图。(c) 原始ODPA-DAM、UiO-66-NH<sub>2</sub>(x)ODPA ( $x = 9$  和  $24$ ) 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>@Ni74(x)ODPA ( $x = 10$  和  $22$ ) 膜的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。(d) 原始6FDA-durene、原始6FDA-DAM、MOF-801(x)durene ( $x = 9$  和  $22$ )、MOF-801@Ni74(x)durene ( $x = 10, 16$  和  $26$ )、MOF-801@Ni74(x)DAM ( $x = 8, 10$  和  $18$ ) 和 Ni-MOF-74(x)durene ( $x = 2.4$  和  $18$ ) 膜的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分离性能。括号中的  $x$  表示 MMMs 中填充物的重量百分比。对于每一个膜, 亮到暗的符号颜色分别代表膜中低到高的填充负载。ODPA: 4, 4'-氧化邻苯二甲酸酐; DAM: 2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺; 6FDA: 4,4'-(六氟异丙基)二邻苯二甲酸酐[112]。

Christian-Albrecht University (CAU)-1 表面的接枝[119]。最近, Wang 等[120]揭示了不同构型的接枝聚合物刷可影响膜分离性能(图8)。支化PEI的接枝有助于提高膜的选择性, 而嵌段共聚物聚醚嵌段酰胺(Pebax)的接枝有利于提高膜的渗透性[120]。其他类型的大分子, 如聚乙二醇、聚(离子液体)和聚二甲基硅氧烷(PDMS), 也被用于MOF表面功能化, 从而提高了界面相容性和分离性能[121-123]。表1 [45,56-57,91-95,104-105,107-108,112,114-120,124]总结了最近研究中基于MOF的传统MMMs的气体分离性能。

### 3.1.2. 基于MOC的传统MMMs

虽然MOCs在MMMs中的应用相对较新, 但MOCs具有与MOFs相似的性能, 在MMMs制备方面展现出潜力。特别是, MOCs的溶解度和可加工性使它们有望集成到工业膜制备过程中。与在溶剂介质中形成悬浮液的MOF颗粒相比, MOCs作为离散的分子, 可以在分子水平上均匀地分散在聚合物基质中。制备基于MOC的MMMs的一个关键步骤是将MOCs的溶解度与所选聚合

物的溶解度相匹配。在这方面, Cu-MOCs由于其合适的孔径、易于功能化和在常用溶剂中良好的溶解度, 在制备基于MOC的MMMs方面得到了广泛的研究。

通过使用PI作为基质, NH<sub>2</sub>功能化的Cu-MOC(即MOP-15)被溶解在二甲亚砜(DMSO)中, 然后加入到6FDA-DAM PI基质中制备MMM [125]。与通常在填充量为10 wt%~20 wt%时获得最佳性能的基于MOF的MMMs相比, 仅添加1.6 wt%的MOC就可使MMM的CO<sub>2</sub>渗透性提高40%, 并具有良好的抗老化性。然而, 进一步将MOC负载增加到7.4 wt%, 使得MMM的选择性显著降低, 这可能是由于MOCs的聚集导致的。聚焦离子束扫描电子显微镜(FIB-SEM)进一步提供了MOC在聚合物基质中分散的可视化。在1.6 wt%的负载下, 可以清楚地观察到离散MOC分子(2~3 nm)均匀地分散于基质中。为了提高MOCs在常用的低沸点溶剂中的溶解度, 一种高度溶于氯仿(CHCl<sub>3</sub>)的烷基链修饰的Cu-MOC(即MOP-18), 被加入到Matrimid 5218基质中用于MMM的制备[65]。扫描电子显微镜(SEM)显示, 即使在高达80 wt%

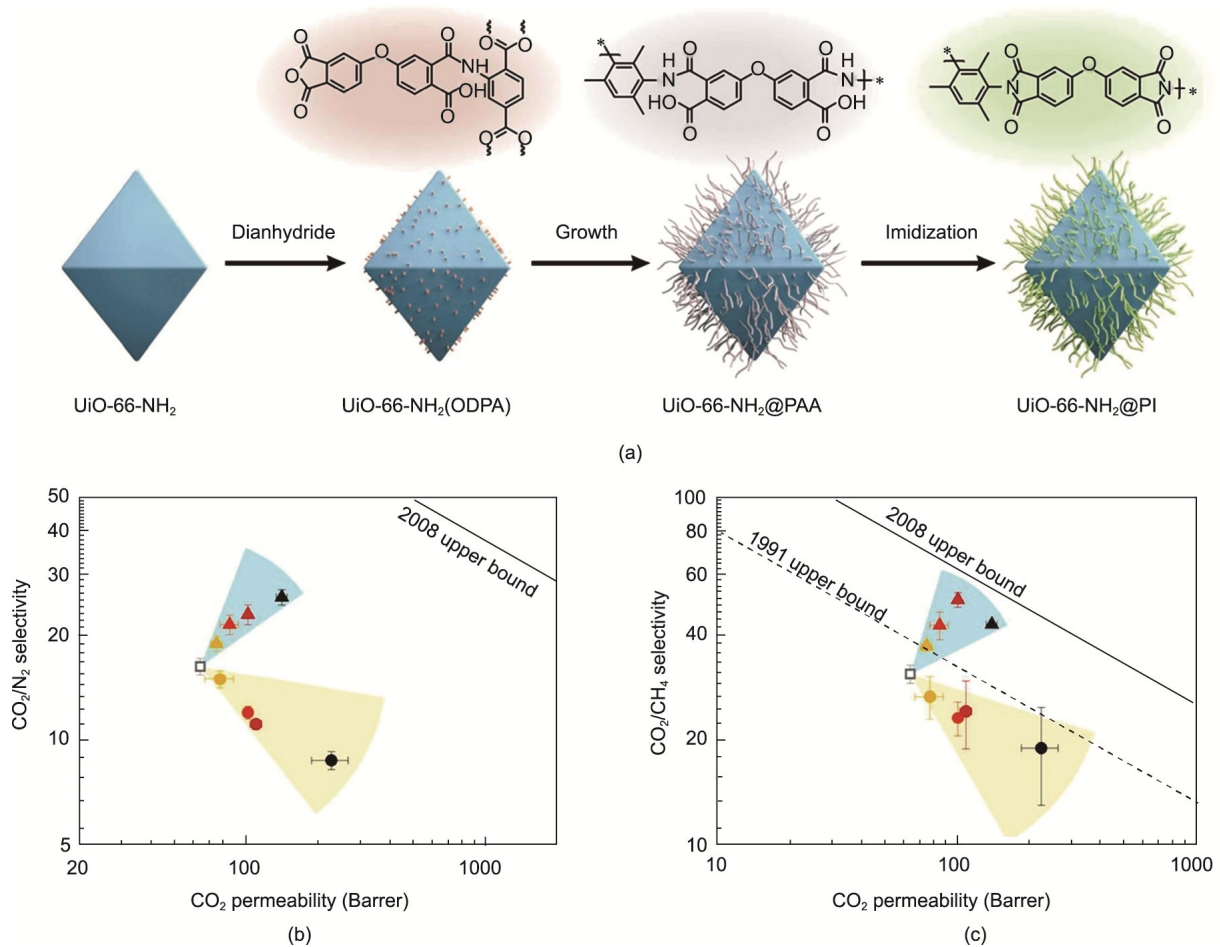


图7. (a) UiO-66-NH<sub>2</sub>@PI的合成路线。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (b) 和CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (c) 的分离性能: 原始PI (闭合正方形)、UiO-66-NH<sub>2</sub>@PI/ODPA-DAM MMM (闭合三角形) 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>/ODPA-DAM MMM (闭合圆形), 负载分别为5% (黄色符号)、9% (橙色符号)、17% (红色符号) 或27% (黑色符号) [116]。

的负载下, MOP-18也没有聚集在基质中, 这与基于MOF的MMMs完全不同。

Cu-MOC的掺入也被证实可以提高聚(1-三甲基硅基-1)丙炔 (PTMSP) 膜的抗老化性能, 该膜易受老化现象的影响 (图9) [126]。通过比较使用四种类型的Cu-MOCs [即叔丁基 ('Bu) MOP、二甘醇 (DEG) MOP、三甘醇 (TEG) MOP和MOP-18, 其配体上具有不同长度的非极性碳氢链或极性聚乙二醇链] 构建的MMMs的抗老化性能, 研究人员得出结论, MMMs的抗老化特性主要是由MOC侧链的长度而不是化学性质导致的[126]。

PEO是一种高度亲和CO<sub>2</sub>的聚合物, 也被作为基质制备基于MOC的MMMs。一种侧链上具有极性的-SO<sub>3</sub>Na基团的Cu-MOC (即MOP-3) 被引入PEO基质中, 用于CO<sub>2</sub>的分离[127]。增加Cu-MOC的负载可以增加MMM的CO<sub>2</sub>渗透性, 但选择性略有降低。与制备致密MMMs不同, Sohail等[128]通过基于原子转移自由基聚合 (ATRP) 的聚合物连续组装 (CAP) 技术, 制备了基于MOC的超薄

MMM。吸附分析证实, Cu-MOC上饱和金属位点和PEG链的存在促进了CO<sub>2</sub>在PEO基质内的传输, 从而提高了CO<sub>2</sub>的溶解率和CO<sub>2</sub>溶解选择性 (图10) [128]。因此, 超薄的MMMs表现出较高的CO<sub>2</sub>渗透率 (为448 GPU) 和一个较高的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性 (为30)。所制备膜的厚度约为291 nm, 选择层的厚度可控制在50 nm以下, 这突显了基于ATRP的CAP技术对制备超薄MMM的重要意义。具有其他拓扑结构或金属的MOCs也被加入聚合物基质中, 以实现有效的气体分离[129]。表2总结了近期研究中基于MOC的传统MMMs的气体分离性能[65,125,127-130]。

## 3.2. 共价键合MMMs

### 3.2.1. 基于MOF的共价键合MMMs

通过温和的反应将MOFs与聚合物共价键合被认为是一种增强界面相互作用以制备无缺陷膜的有效方法。PI和PIM是常用于研究与MOFs形成共价键合的玻璃态聚合物。Yu等[101]报道了PIM-1与UiO-66-CN的化学交联,

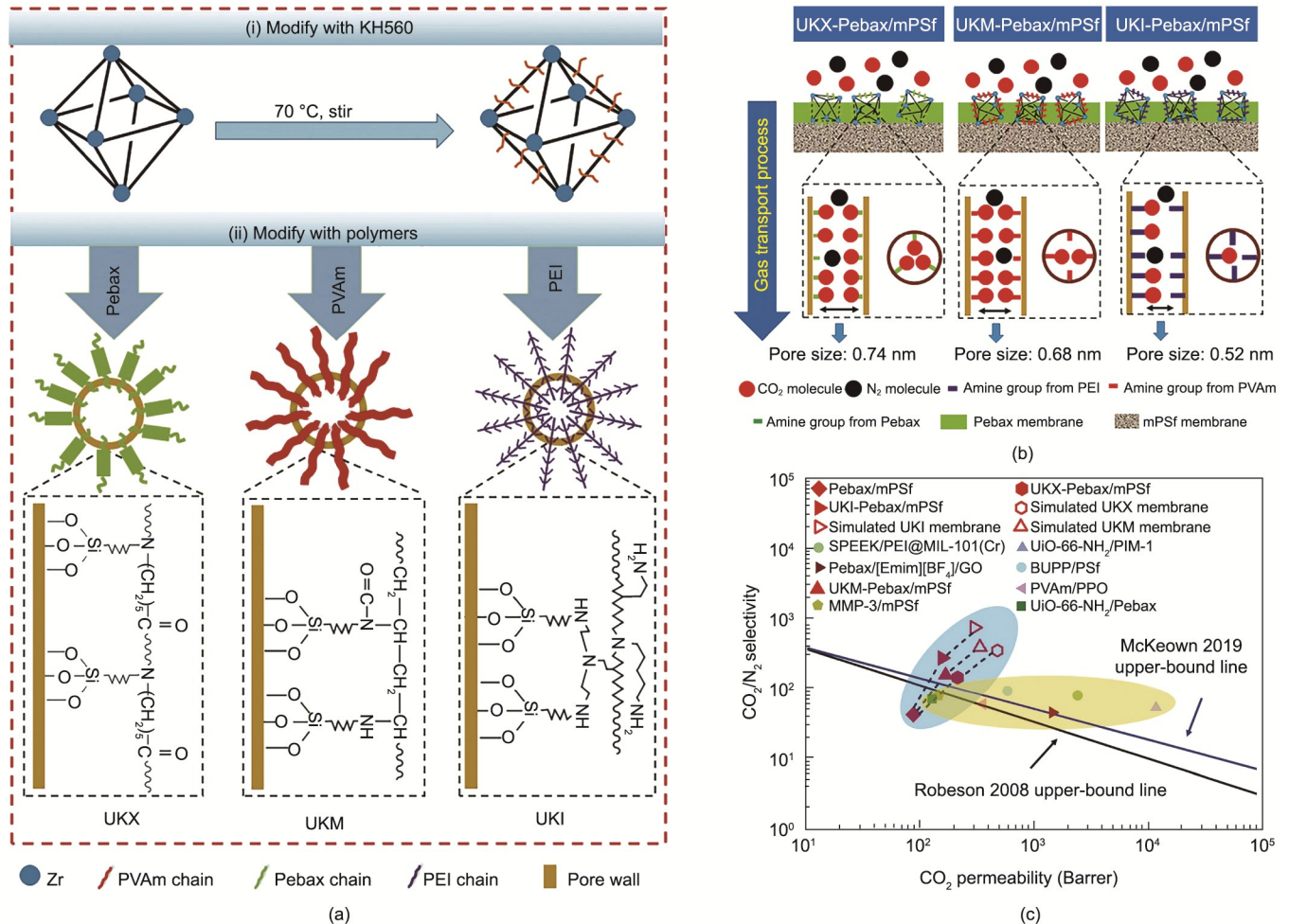


图 8. (a) Pebax、PVAm 和 PEI 功能化 UiO-66 的合成路线; (b) 通过 Pebax、PVAm 和 PEI 功能化 UiO-66 孔通道的气体传输示意图; (c) 所制备的 MMMs 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离性能。UKX、UKM 和 UKI 分别是通过 Pebax、PVAm 和 PEI 对 UiO-66 进行后修饰合成的颗粒。KH560: 3-甘油氧基丙基三甲氧基硅烷; mPSf: 改性聚砜; PPO: 聚苯醚; MMP: 金属诱导有序微孔聚合物; [Emim][BF<sub>4</sub>]: 1-乙基-3 甲基咪唑四氟硼酸盐; GO: 氧化石墨烯; BUPP: 桥接 UiO-66-NH<sub>2</sub>-聚(乙二醇)二缩水甘油醚(PEGDE)-PVAm [120]。

通过 PIM-1 (sPIM-1) 的热重排制备 UiO-66-CN@sPIM-1 MMMs (图 11)。所制备的 MMMs 表现出较高的 CO<sub>2</sub> 渗透性 (为 12 063 Barrer) 和较高的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性 (为 53.5)。PIM-1 上的氟基团也可以与 Mg-MOF-74 上的 -OH 基团发生反应, 形成相互连接的微孔网络 [131]。因此, Mg-MOF-74@PIM-1 MMM 同时将 CO<sub>2</sub> 的渗透率提高到 21 269 Barrer, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性提高到 19.1 [131]。以 6FDA 为配体合成了 [Cd<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Cd-6F) MOF, 并加入 6FDA-氧基二苯胺 (ODA) PI 基质中, 通过原位聚合制备 MMM [132]。由于 Cd-6F 上的非配位 -COO<sup>-</sup> 基团与 6FDA-ODA 基质上的 -NH<sub>2</sub> 基团之间的相互作用, 界面相容性和分离性能都有所提高。

关于用橡胶态聚合物制备 MMM, Xu 等 [133] 将功能化的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 与 PVAm 基质进行化学交联, 制备了超薄 MMM。UiO-66-NH<sub>2</sub> 首先用聚(乙二醇)二缩水甘油醚

(PEGDE) 进行修饰, 得到端基为环氧基的 MOF 颗粒 (即 PEG-UiO-66-NH<sub>2</sub>), 然后通过简单的环氧化胺反应进一步与 PVAm 基质共价结合 (图 12)。所制备的 MMMs 膜厚度为 410 nm, 其 CO<sub>2</sub> 渗透性为 1295 GPU, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 91, 优于 UiO-66-NH<sub>2</sub>/PVAm MMMs。通过在聚乙二醇前驱体上引入丙烯酸酯基团, 异丙烯基功能化的 UiO-66 或乙烯基功能化的北京化工大学 (BUCT) MOFs [134-135] 可与聚乙二醇前驱体共聚, 制备交联 MMMs。除了 PEG 类交联膜, 基于 PDMS 的交联 MMMs 也被成功制备。Katayama 等 [136] 通过端氢化物 PDMS 的 PAM 制备了修饰的 UiO-66, 并通过硅氢化反应与 PDMS 基质反应 [136], 获得了一种具有 50 wt% 填料负载的无缺陷 MMM, 并表现出良好的机械柔韧性。Gao 等 [137] 利用顺式-5-降冰片烯-外-2,3-二羧酸酐 (ND) 修饰了 UiO-66-NH<sub>2</sub>, 并将其进一步与降冰片烯进行开环复分解聚合 (ROMP), 用于制备



表1 MOF基传统 MMMs 的气体分离性能总结

Polymer	Filler	Operation condition	Gas pair	Separation performance	Ref.
XLPEO	ZIF-7-NH <sub>2</sub>	0.5 MPa, 35 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 215$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 55$	[45]
XLPEO	CAU-1-PEI	0.3 MPa, 35 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 546$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 27.8$	[119]
PIM-1	Nano-sized UiO-66	0.4 MPa, 25 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 2869$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 28.3$ , $\alpha_{CO_2/N_2} = 27.5$	[91]
PIM-1	Nano-sized ZIF-67	0.2 MPa, 30 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 2567$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 19.8$	[92]
6FDA-DAM	MIL-53 nanoparticle	0.3 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 660$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 28$	[56]
XLPEO	ZIF-8 nanorod	35 °C, mixed gas	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$P_{C_3H_6} = 16.6$ Barrer, $\alpha_{C_3H_6/C_3H_8} = 9.2$	[94]
PIM-1	Hollow ZIF-67	0.2 MPa, 30 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 7128$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 16.4$	[95]
Matrimid® 5218	UiO-66-NH <sub>2</sub> @ICA	0.3 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 40.1$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 64.7$	[104]
PSf	UiO-66-NH <sub>2</sub> @TpPa-1	0.1 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 7.1$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 46.7$	[108]
PSf	UiO-66-NH <sub>2</sub> @ZIF-8	0.3 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 45.2$ Barrer, $\alpha_{CO_2/N_2} = 39$	[107]
6FDA-durene	MOF-801@MOF-74	0.3 MPa, 35 °C, single gas	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$P_{C_2H_4} = 26$ Barrer, $\alpha_{C_2H_4/C_2H_6} = 5.91$	[112]
TBDA2-6FDA	ZIF-8@PDA	0.1 MPa, 35 °C, single gas	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{H_2} = 1858$ Barrer, $\alpha_{H_2/CH_4} = 36$ , $\alpha_{H_2/N_2} = 27$	[114]
PVAm	MIL-101(Cr)-PVAm	0.5 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 823$ GPU, $\alpha_{CO_2/N_2} = 242$	[115]
ODPA-DAM	UiO-66-NH <sub>2</sub> @PI	0.31 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 142$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 43$ , $\alpha_{CO_2/N_2} = 27$	[116]
6FDA-durene	UiO-66-NH <sub>2</sub> @PI	0.1 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{CO_2} = 1890$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 18$	[117]
6FDA-DDS	NH <sub>2</sub> -PIEM@MIL101(Cr)@PI	0.3 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 54.8$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 61.1$ , $\alpha_{CO_2/N_2} = 32.5$	[118]
Sulfonated SPEEK	MIL-101(Cr)@PEI	0.1 MPa, 25 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 2490$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 71.8$ , $\alpha_{CO_2/N_2} = 80$	[57]
Pebax/mPSf	UiO-66@PEI	0.15 MPa, 35 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 1120$ GPU, $\alpha_{CO_2/N_2} = 278$	[120]
Pebax/mPSf	UiO-66@Pebax	0.15 MPa, 35 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 1683$ GPU, $\alpha_{CO_2/N_2} = 146$	[120]
6FDA-DAM	Defective UiO-66	0.2 MPa, 35 °C, single gas	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$P_{C_3H_6} = 237$ Barrer, $\alpha_{C_3H_6/C_3H_8} = 9.8$	[124]
6FDA-DAM	Im/ZIF-8	0.1 MPa, 25 °C, single gas	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$P_{C_3H_6} = 111.9$ Barrer, $\alpha_{C_3H_6/C_3H_8} = 14.3$	[105]
PIM-1	Nano-sized ZIF-8	0.35 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{CO_2} = 6338$ Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 18.8$ , $\alpha_{CO_2/N_2} = 24.4$	[93]

XLPEO: crosslinked poly(ethylene oxide); TBDA2: 3,9-diamino-4,10-dimethyl-6,12-dihydro-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocine (TBDA2); DDS: 4,4'-diaminodiphenyl sulfone; ICA: imidazolate-2-carboxyaldehyde; PIEM: poly(isocyanatoethyl methacrylate).

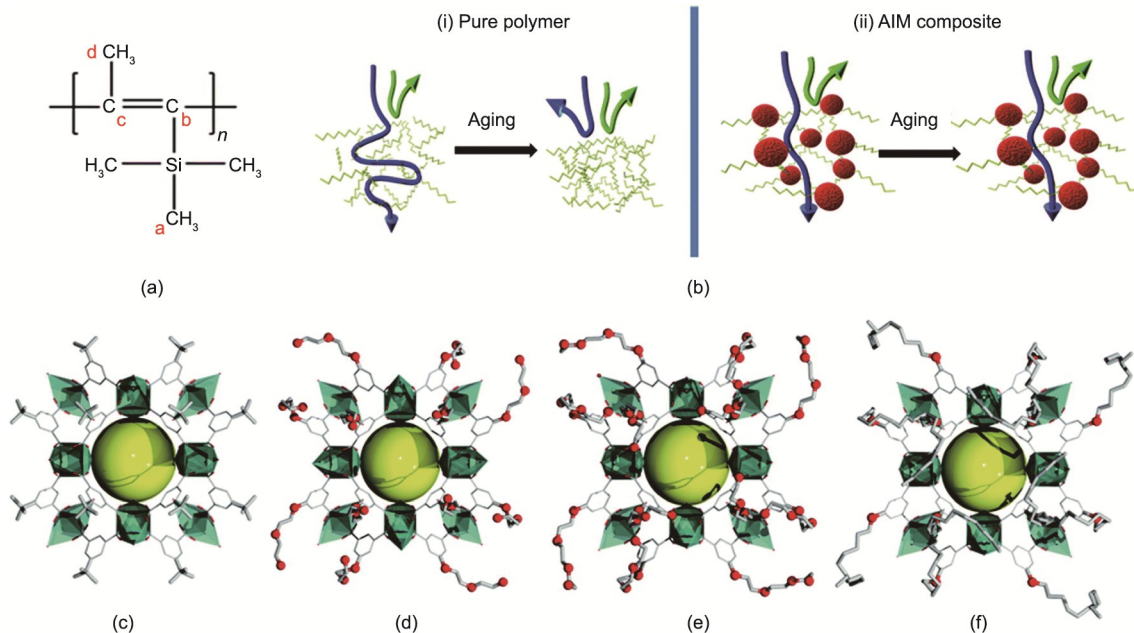


图9. (a) PTMSP基质的结构; (b) 纯PTMSP膜和老化前后的基于Cu-MOC的MMM示意图。(c)~(f) 所选Cu-MOCs的晶体结构: (c) 叔丁基(Bu)MOP; (d) 二甘醇( DEG) MOP; (e) 三甘醇( TEG) MOP; (f) MOP-18。AIM: 抗老化的插层膜[126]。

MMM。当填充量为20 wt%时, MMM的机械韧性显著提高。Hossain等[29]采用类似的ROMP策略, 将降冰片烯

修饰的UiO-66(即UiO-66-NB)与PEG/聚丙烯乙二醇(PPG)-PDMS共聚基质形成共价连接(图13)。当填充

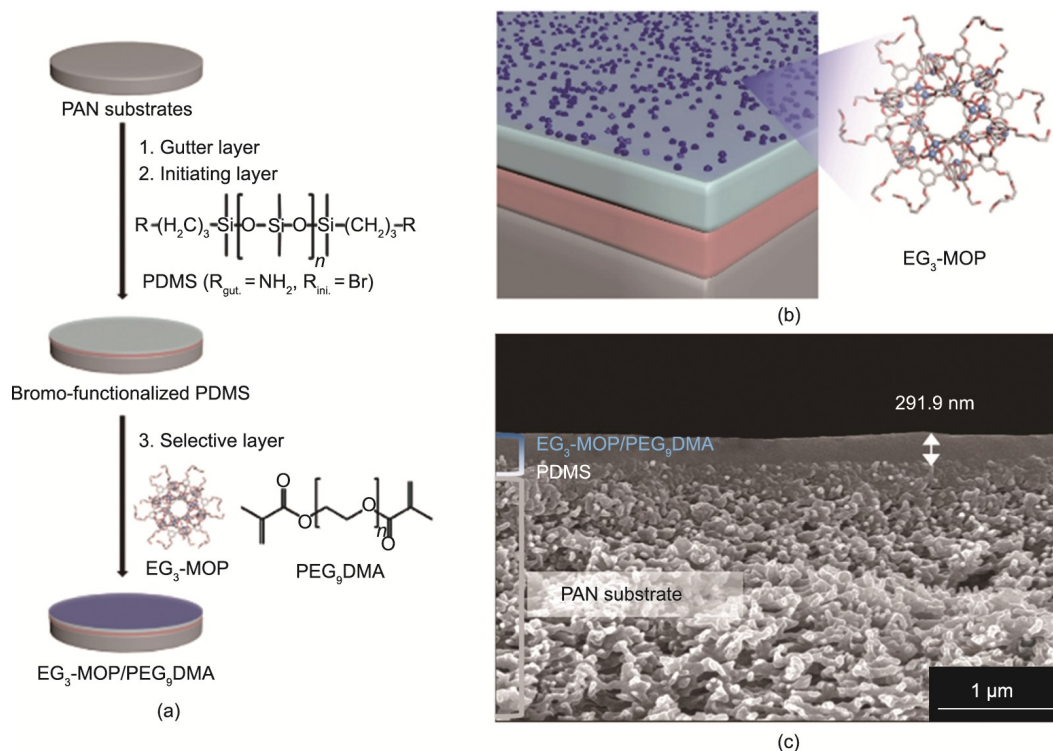


图 10. 所制备的EG<sub>3</sub>-MOP/PEG<sub>9</sub>DMA/PDMS 薄膜复合材料 MMM 的合成路线 (a)、示意图 (b)、横截面扫描电子显微镜图像 (c)。PAN: 聚丙烯腈; EG<sub>3</sub>-MOP: 三环氧乙烷改性金属有机多面体; PEG<sub>9</sub>DMA: 聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯[128]。

表 2 基于 MOC 的常规 MMMs 的气体分离性能总结

Polymer	Filler	Operation condition	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> gas pair		CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> gas pair		Ref.
			$P_{CO_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$P_{CO_2}$	$\alpha_{CO_2/N_2}$	
PSf	MOP-3	0.3 MPa, 25 °C, mixed gas	15.18 Barrer	34.33	—	—	[130]
Matrimid 5218	MOP-18	0.26 MPa, 35 °C, single gas	14 Barrer	21.9	15.6 Barrer	26	[65]
PVDF	PdMOP	35 °C, single gas	2.5 Barrer	19	2.5 Barrer	13	[129]
PVDF	FeMOP	35 °C, single gas	4.5 Barrer	5.6	4.5 Barrer	23	[129]
PolyPDXLA	MOP-3	0.78 MPa, 35 °C, single gas	580 Barrer	20	580 Barrer	62	[127]
XLPEO	MOP-3	0.78 MPa, 35 °C, single gas	480 Barrer	14	480 Barrer	40	[127]
6FDA-DAM	MOP-15	0.1 MPa, 25 °C, mixed gas	—	—	1413 Barrer	26.7	[125]
PEG <sub>9</sub> DMA	EG <sub>3</sub> -MOP	0.25 MPa, 35 °C, single gas	—	—	448 GPU	30.1	[128]

PVDF: polyvinylidene fluoride; PolyPDXLA: poly(poly(1,3 dioxolane) acrylate).

量为 3 wt% 时, 制得的 MMMs 的 CO<sub>2</sub> 渗透率为 585 Barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性为 53, 接近 2019 年 Robeson 上限[29]。所制备的膜还观察到优异的抗塑化性能 (高达 2.53 MPa) 和稳定的抗老化性能 (长达 11 个月)。表 3 总结了基于 MOF 共价键合 MMMs 的气体分离性能[29,101,131–133,135,137]。

### 3.2.2. 基于 MOC 的共价键合 MMMs

与基于 MOF 的 MMMs 一样, 在制备 MOC 的 MMMs 中, 使用简单的混合策略可能不足以避免 MOC 聚集或相分离。合理地设计 MOCs 与聚合物之间的分子间相互作用, 有利于实现 MOCs 的全部潜力。虽然 MOCs 与聚合物的共价杂化已被广泛用于构建 MOC/聚合物杂化材料, 但

利用共价杂化制备基于 MOC 的 MMMs 的报道还很少, 特别是在气体分离领域[24,60,63,138]。为了实现共价键合, MOCs 必须具有能与单体或聚合物前驱体反应的官能团, 以及在随后的反应和膜制备过程中具有足够的溶解度。最近, 本课题组报道了通过紫外 (UV) 诱导的自由基聚合, 将可聚合的 Zr-MOC (即 ZrT-1-AA) 与 PEO 前驱体化学交联, 制备了均孔杂化膜 (HHMs) (图 14) [139]。在不影响膜 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的渗透性的情况下, 仅添加 1 wt% 的 MOC, 所得到的杂化膜表现出较好的 CO<sub>2</sub> 渗透性。吸附分析证实, MOCs 的加入有助于增加 CO<sub>2</sub> 溶解率和扩散率。由于膜在紫外处理下可以快速固化, 因此在膜制备过程中可以

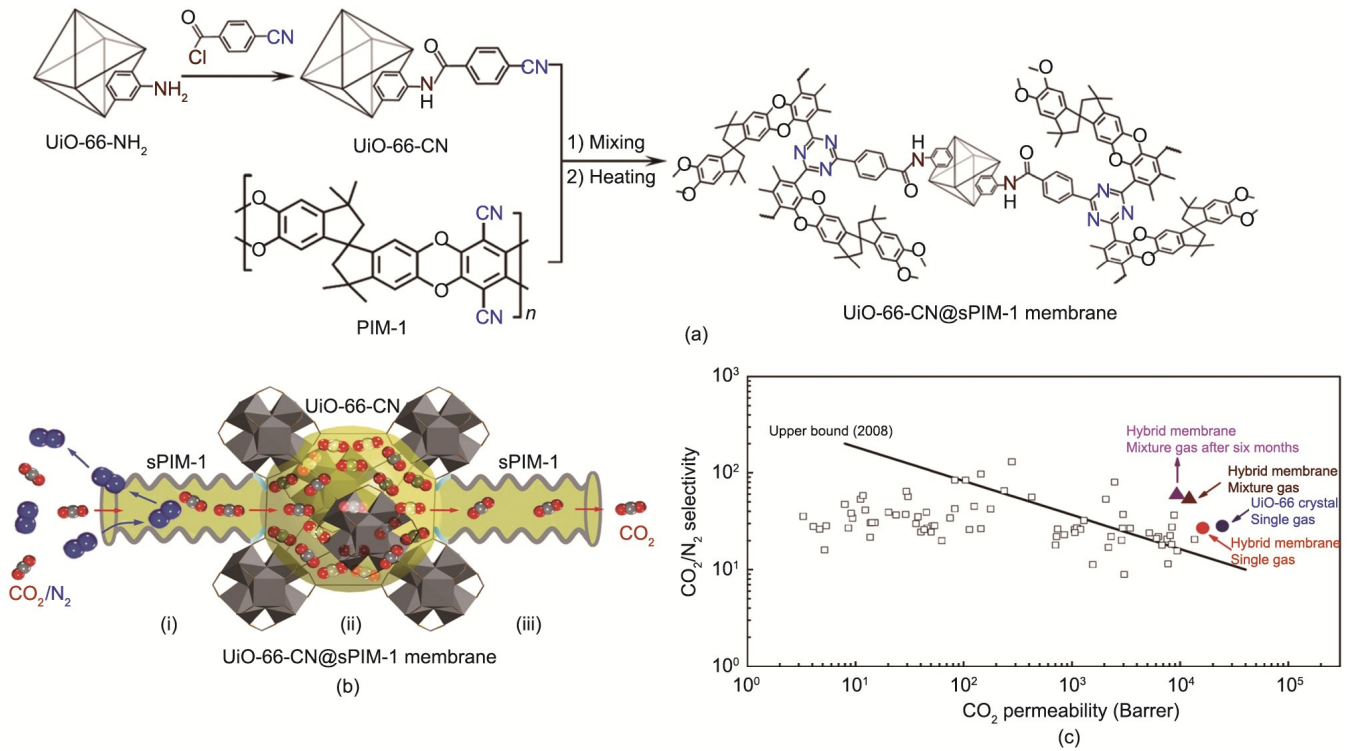


图 11. (a) 制备 UiO-66-CN@sPIM-1 MMM 的合成路线；(b) UiO-66-CN@sPIM-1 MMM 内气体传输的示意图；(c) 所制备的 UiO-66-CN@sPIM-1 MMM 的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  分离性能[101]。

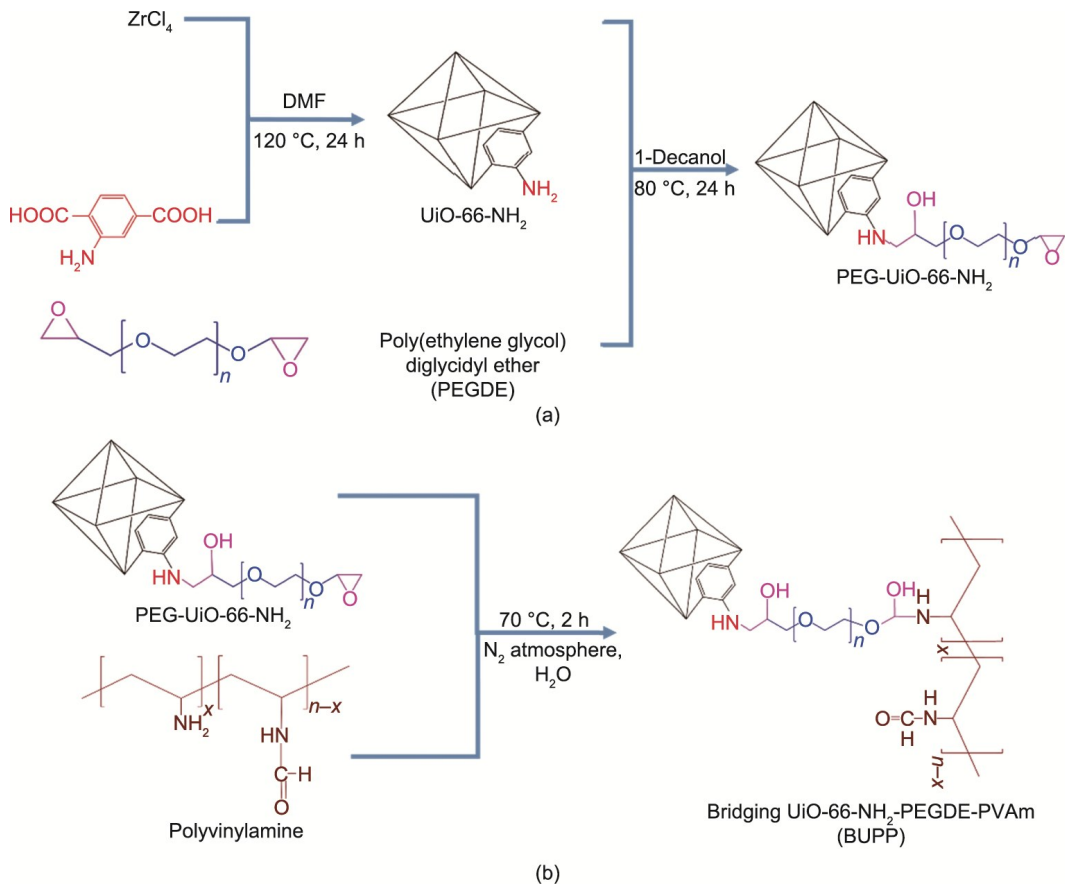


图 12. (a) PEG-UiO-66-NH<sub>2</sub> 纳米颗粒的合成路线；(b) 所制备的 PEG-UiO-66-NH<sub>2</sub>/PVAm MMM [133]。

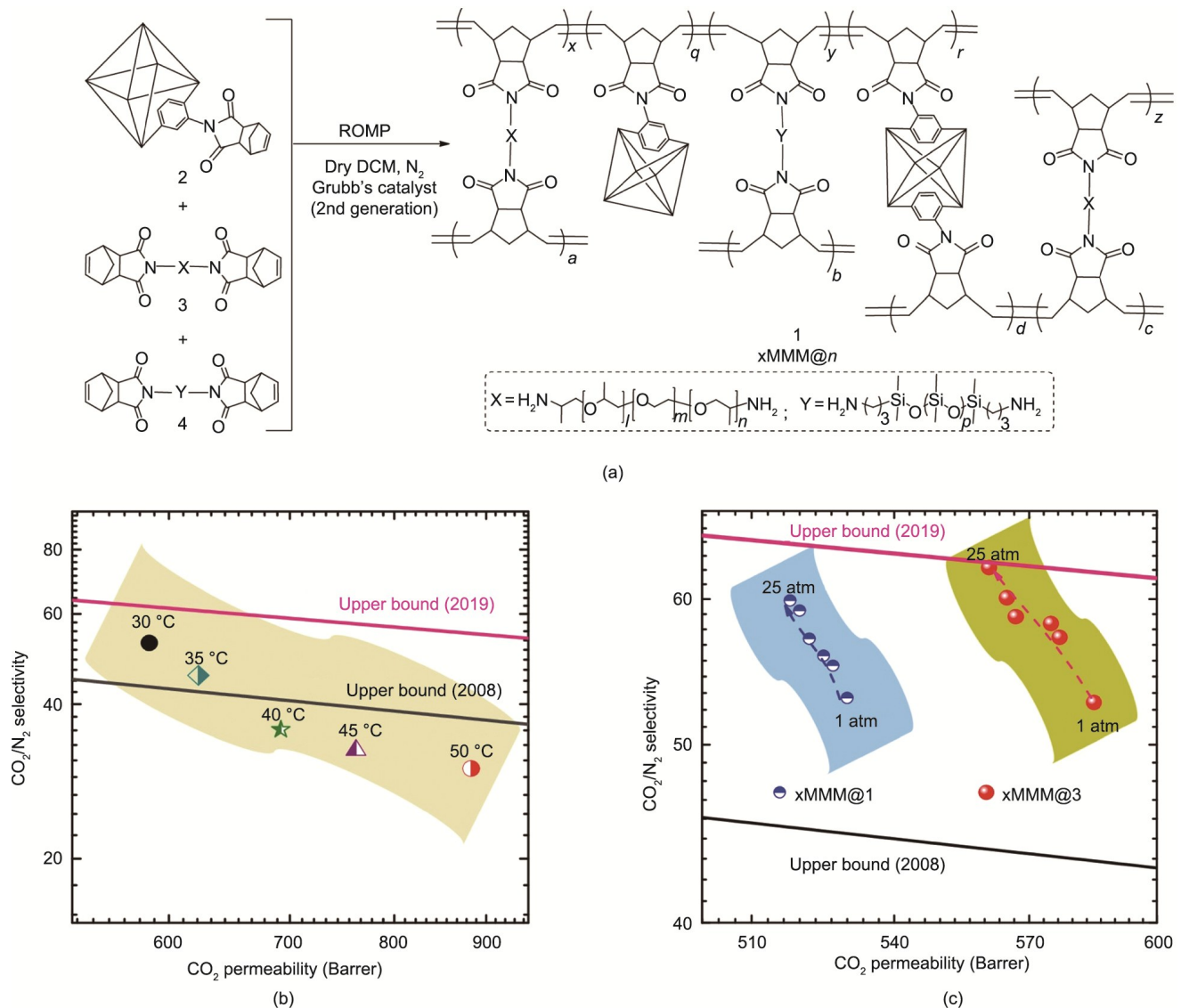


图 13. (a) 制备的 UiO-66-NB-*n*@*x*(PEG/PPG-PDMS) MMM 的合成路线。(b)、(c) 所制备的 MMM 在不同的温度 (b) 和压力 (1 atm = 101 325 Pa) (c) 下 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离性能。xMMM: 交联型 MMM [29]。

表 3 基于 MOF 共价键合 MMMs 的气体分离性能总结

Polymer	Filler	Operation condition	Gas pair	Separation performance	Ref.
XLPEO	UiO-66-MA	0.35 MPa, 35 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 1\ 450$ Barrer, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 14.2$ , $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 45.8$	[135]
PIM-1	UiO-66-CN	0.14 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 12\ 063$ Barrer, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 53.5$	[101]
PIM-1	Mg-MOF-74	0.2 MPa, 25 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 21\ 269$ Barrer, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 19.1$	[131]
6FDA-ODA	Cd-6F MOF	0.2 MPa, 25 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 37.8$ Barrer, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 44.8$ , $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 35.1$	[132]
PVAm	PEG-UiO-66-NH <sub>2</sub>	0.3 MPa, 25 °C, mixed gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 1\ 295$ GPU, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 91$	[133]
Polynorbornene	UiO-66-NH <sub>2</sub> -ND	0.3 MPa, 30 °C, single gas	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	$P_{\text{H}_2} = 213.2$ Barrer, $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 6.8$	[137]
PEG/PPG-PDMS	UiO-66-NB	0.1 MPa, 30 °C, single gas	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$P_{\text{CO}_2} = 585$ Barrer, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 53$	[29]

MA: methacrylic anhydride.

避免 MOC 的聚集。荧光技术在分子水平上证实了 MOCs 在膜中的结构完整性和均匀分布。这种交联方法有望适用于其他不同拓扑结构和孔径类型的 MOCs, 来制备高负载的无缺陷膜。考虑到 MOFs 和 MOCs 具有类似晶体工程概

念, 构建基于 MOF 共价键合 MMM 的策略也可以扩展到构建基于 MOC 共价键合 MMMs。例如, 具有 -NH<sub>2</sub> 基团的 MOCs 有望在温和条件下与端异氰酸酯低聚物或环氧基团低聚物交联制备 MMMs [133,140]。

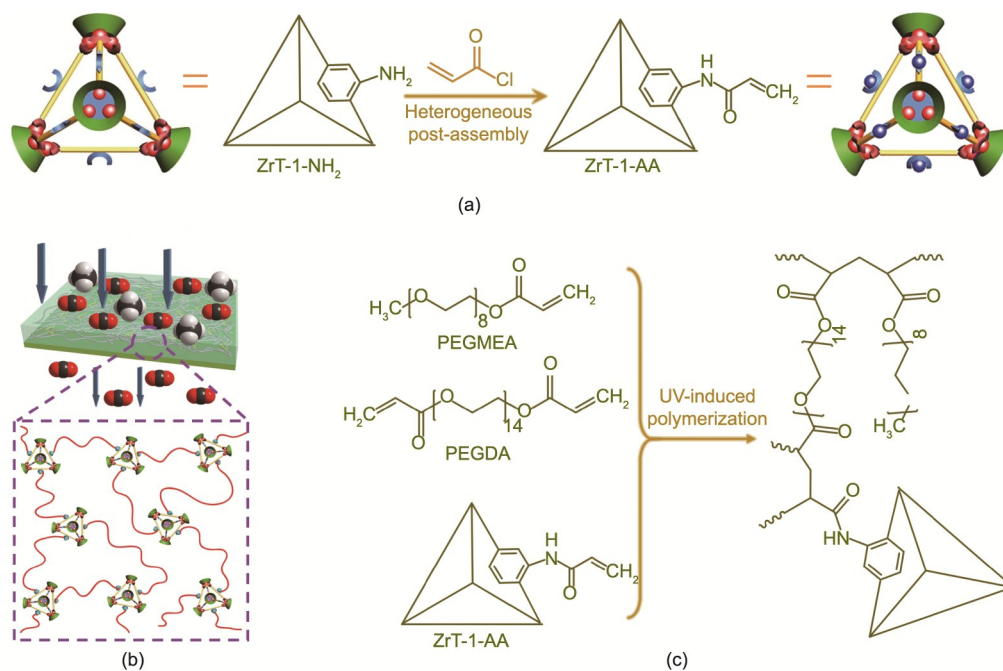


图 14. (a) ZrT-1-AA 的合成路线。由可聚合的 ZrT-1-AA 和 PEO 聚合物构建的 HHMs 的示意图 (b) 和合成路线 (c)。PEGMEA: 聚(乙二醇)丙烯酸甲酯; PEGDA: 聚(乙二醇)二丙烯酸酯[139]。

## 4. 挑战和展望

### 4.1. 气体分离应用的扩展

现有的关于 MMMs 的研究主要集中在 CO<sub>2</sub> 相关的分离上, 包括 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离。未来的工作可以将应用扩展到更具挑战性的分离, 如 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分离 [43, 141–142]。除了关注常研究的用于 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分离的多孔材料 (如 ZIF-8 和 ZIF-67) 外, 未来建议开发新的策略, 或更先进的多孔材料和膜材料。在 MOFs (如缺陷 MOF、MOF/离子液体复合材料) 中构建对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 或 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的有利吸附位点将有助于提高 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 或 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分离选择性 [105, 124]。制备超高 MOF 负载的 MMMs 将有助于提高膜气体渗透性, 充分发挥多孔材料的特性。

### 4.2. 超薄 MMMs 的制备

虽然具有良好分离性能的致密 MMM 材料已经得到了广泛开发, 但制备具有高渗透性和选择性的超薄 MMMs (厚度小于 1 μm) 对于大规模工业应用是非常有意义的 [7, 143]。在制作超薄 MMMs 时, 致密 MMMs 中的界面兼容性问题可能会被放大。例如, 研究已经证明, 与致密膜相比, 超薄膜可能存在加速老化过程 [144]。由于膜变薄, 具有较小颗粒尺寸 (即小于 20 nm) 的多孔填料将有助于消除不希望出现的界面问题, 并保持分离选择性。在这种情况下, 离散 MOCs 将比体积庞大的 MOF 颗粒更有前

景, 因为 MOCs 的颗粒尺寸通常小于 10 nm。先进的膜制备技术的发展对于制备无缺陷超薄 MMMs 也是至关重要的。界面聚合 (IP)、重力诱导界面自组装或基于 ATRP 的 CAP 技术可能有助于超薄 MMMs 的制备 [11]。

### 4.3. 表征方法的开发

随着制备的 MMMs 的复杂性增加, 表征技术有必要进一步提高, 以便更好地了解 and 调节多孔填料在聚合物基质中的分散性。一般来说, 用传统技术如透射电子显微镜 (TEM) 和粉末 X 射线衍射 (PXRD) 来表征非晶聚合物中的晶体 MOF 晶格相对容易。然而, 由于 MOCs 的单分散性和纳米级粒径, 因此对其进行表征并不简单。在这种情况下, FIB-SEM 或聚焦离子束透射电子显微镜 (FIB-TEM) 提供了在纳米级上的填料取向和分散的全面可视化 [125–126, 145–146]。荧光技术可以提供膜结构的三维 (3D) 分辨图, 以证明基质中 MOCs 的结构完整性, 但只有一部分 MOCs 表现出固有的荧光属性 [139, 147]。此外, 这些方法不能直接证明填料在聚合物基质中的可及孔隙率。正电子湮灭寿命光谱 (PALS) 是一种被广泛接受的确定孔径分布的技术, 但这项技术并不是所有研究人员都能获得。为了获得更多关于孔径分布的信息, 探索其他辅助技术 (如拉曼光谱) 是必要的。了解多孔填料与聚合物基质之间的界面相互作用, 对于指导材料设计和充分发挥每个组分的潜力也是必要的。固态核磁共振 (ssNMR) 是一种揭示多孔填料与聚合物之间分子水平相互作用的强

大技术，但可能受到高浓度聚合物的限制[31,135,148–149]。为了在原子水平上阐明 MMMs 内的界面相互作用，表征和分子模拟的协同应用是非常有必要的[150]。

#### 4.4. 结构-性能关系的研究

虽然研究者进行了大量的实验来评估 MMMs 的气体分离性能，但对 MOFs 和 MOCs 的内在属性与其 MMMs 的气体性能之间的结构-性能关系尚未完全理解，仅仅通过实验来研究这些庞大的组合是耗时的。为了解决这个问题，计算（如巨正则蒙特卡洛模拟）和实验相结合将有助于寻找有效的膜性能预测因子[143,151–152]。除了计算机模拟，机器学习的使用将为研究人员在评估膜材料的结构-性能关系方面提供显著的优势，因为机器学习既不需要专门的设备和实验环境，也不需要昂贵的计算集群和超级计算机[153]。机器学习已被用于发现新型聚合物和预测聚合物膜的气体渗透性[153–155]。我们认为，在实验开展的早期阶段，将机器学习扩展到预测 MMMs 的分离性能是可能的，这有助于加速膜材料和膜工艺工程的设计。

## 5. 结论

综上所述，以 MOFs 和 MOCs 为多孔材料的 MMMs 在气体膜分离方面取得了显著的成就。虽然这两种材料有许多相似之处，但目前，MOFs 在 MMMs 制备中比 MOCs 更受欢迎，MOCs 在 MMMs 中的重要性仍有待探索。通过形成静电相互作用、氢键、配位键或共价键来构建 MOFs/MOCs 与聚合物基质之间的强相互作用，对于增强界面相容性和提高所制备膜材料的气体分离性能具有重要意义。为了促进 MMMs 在未来的广泛发展，还需要深入了解 MMMs 的结构-性能关系，开发先进的表征技术和超薄 MMMs，并将应用扩展到更具挑战性的气体分离过程。

## Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education, Singapore (MOE2019-T2-1-093 and MOE-T2EP10122-0002), the Energy Market Authority of Singapore (EMA-EP009-SEGC-020), the Agency for Science, Technology and Research (U2102d2004 and U2102d2012), and the National Research Foundation Singapore (NRF-CRP26-2021RS-0002).

## Compliance with ethics guidelines

Ziqi Yang, Zhongjie Wu, Shing Bo Peh, Yunpan Ying, Hao Yang, and Dan Zhao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Koros WJ, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes. *Nat Mater* 2017;16(3):289–97.
- [2] Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: a review. *Int J Greenh Gas Control* 2013; 12:84–107.
- [3] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(10):4638–63.
- [4] Brunetti A, Scura F, Barbieri G, Drioli E. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci* 2010;359(1–2):115–25.
- [5] Baker RW, Low BT. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules* 2014;47(20):6999–7013.
- [6] Dechnik J, Sumbly CJ, Janiak C. Enhancing mixed-matrix membrane performance with metal-organic framework additives. *Cryst Growth Des* 2017; 17(8):4467–88.
- [7] Wang S, Li X, Wu H, Tian Z, Xin Q, He G, et al. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO<sub>2</sub> separations. *Energy Environ Sci* 2016;9(6):1863–90.
- [8] Rufford TE, Smart S, Watson GCY, Graham BF, Boxall J, Diniz da Costa JC, et al. The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: a review of conventional and emerging process technologies. *J Petrol Sci Eng* 2012;94–95:123–54.
- [9] Lokhandwala KA, Pinnau I, He Z, Amo KD, DaCosta AR, Wijmans JG, et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment. *J Membr Sci* 2010; 346(2): 270–9.
- [10] Hosseini SS, Chung TS. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation and hydrogen purification. *J Membr Sci* 2009;328(1–2):174–85.
- [11] Xie K, Fu Q, Qiao GG, Webley PA. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO<sub>2</sub> capture. *J Membr Sci* 2019;572:38–60.
- [12] Venna SR, Carreon MA. Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation. *Chem Eng Sci* 2015;124:3–19.
- [13] Lin R, Villacorta Hernandez B, Ge L, Zhu Z. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an overview on filler/polymer interfaces. *J Mater Chem A* 2018;6(2):293–312.
- [14] Liang CZ, Chung TS, Lai JY. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Prog Polym Sci* 2019;97:101141.
- [15] Li W. Metal-organic framework membranes: production, modification, and applications. *Prog Mater Sci* 2019;100:21–63.
- [16] Ying Y, Tong M, Ning S, Ravi SK, Peh SB, Tan SC, et al. Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation. *J Am Chem Soc* 2020;142(9):4472–80.
- [17] Ying Y, Peh SB, Yang H, Yang Z, Zhao D. Ultrathin covalent organic framework membranes via a multi-interfacial engineering strategy for gas separation. *Adv Mater* 2022;34(25):e2104946.
- [18] Ying Y, Zhang Z, Peh SB, Karmakar A, Cheng Y, Zhang J, et al. Pressure-responsive two-dimensional metal-organic framework composite membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(20):11318–25.
- [19] Wang X, Chi C, Zhang K, Qian Y, Gupta KM, Kang Z, et al. Reversed thermo-switchable molecular sieving membranes composed of two-dimensional metal-organic nanosheets for gas separation. *Nat Commun* 2017;8(1):14460.
- [20] Sandru M, Sandru EM, Ingram WF, Deng J, Stenstad PM, Deng L, et al. An integrated materials approach to ultrapermeable and ultrasensitive CO<sub>2</sub> polymer membranes. *Science* 2022;376(6588):90–4.
- [21] Robeson LM. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J Membr Sci* 1991;62(2):165–85.
- [22] Robeson LM. The upper bound revisited. *J Membr Sci* 2008;320(1–2):390–400.
- [23] Comesaña-Gándara B, Chen J, Bezzu CG, Carta M, Rose I, Ferrari MC, et al.

- Redefining the Robeson upper bounds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. *Energy Environ Sci* 2019;12(9):2733–40.
- [24] Pastore VJ, Cook TR. Coordination-driven self-assembly in polymer-inorganic hybrid materials. *Chem Mater* 2020;32(9):3680–700.
- [25] Dechnik J, Gascon J, Doonan CJ, Janiak C, Sumbly CJ. Mixed-matrix membranes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(32):9292–310.
- [26] Cheng Y, Ying Y, Japip S, Jiang SD, Chung TS, Zhang S, et al. Advanced porous materials in mixed matrix membranes. *Adv Mater* 2018;30(47):1802401.
- [27] Guo X, Qiao Z, Liu D, Zhong C. Mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: role of the third component. *J Mater Chem A* 2019;7(43):24738–59.
- [28] Muthukumaraswamy Rangaraj V, Wahab MA, Reddy KSK, Kakosimos G, Abdalla O, Favvas EP, et al. Metal organic framework-based mixed matrix membranes for carbon dioxide separation: recent advances and future directions. *Front Chem* 2020;8:534.
- [29] Hossain I, Husna A, Chaemchuen S, Verpoort F, Kim TH. Cross-linked mixed-matrix membranes using functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub> into PEG/PPG – PDMS-based rubbery polymer for efficient CO<sub>2</sub> separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(52):57916–31.
- [30] Li C, Wu C, Zhang B. Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performances of mixed matrix membranes incorporated with two-dimensional Ni-based MOF nanosheets. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(1):642–8.
- [31] Semino R, Moreton JC, Ramsahye NA, Cohen SM, Maurin G. Understanding the origins of metal–organic framework/polymer compatibility. *Chem Sci* 2018;9(2):315–24.
- [32] Nordin NAHM, Ismail AF, Mustafa A, Murali RS, Matsuura T. The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using asymmetric mixed matrix membrane. *RSC Adv* 2014;4(94):52530–41.
- [33] Cheng Y, Wang Z, Zhao D. Mixed matrix membranes for natural gas upgrading: current status and opportunities. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(12):4139–69.
- [34] Wang B, Sheng M, Xu J, Zhao S, Wang J, Wang Z. Recent advances of gas transport channels constructed with different dimensional nanomaterials in mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Small Methods* 2020;4(3):1900749.
- [35] Zhu X, Tian C, Do-Thanh CL, Dai S. Two-dimensional materials as prospective scaffolds for mixed-matrix membrane-based CO<sub>2</sub> separation. *ChemSusChem* 2017;10(17):3304–16.
- [36] Zhu G, O'Nolan D, Lively RP. Molecularly mixed composite membranes: challenges and opportunities. *Chemistry Eur J* 2020;26(16):3464–73.
- [37] Bushell AF, Budd PM, Attfield MP, Jones JTA, Hasell T, Cooper AI, et al. Nanoporous organic polymer/cage composite membranes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2013;52(4):1253–6.
- [38] Bai Y, Dou Y, Xie LH, Rutledge W, Li JR, Zhou HC. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chem Soc Rev* 2016;45(8):2327–67.
- [39] Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal–organic frameworks. *Chem Rev* 2012;112(2):673–4.
- [40] Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* 2013;341(6149):1230444.
- [41] Askari M, Chung TS. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes. *J Membr Sci* 2013;444:173–83.
- [42] Lee YR, Jang MS, Cho HY, Kwon HJ, Kim S, Ahn WS. ZIF-8: a comparison of synthesis methods. *Chem Eng J* 2015;271:276–80.
- [43] Zhang C, Dai Y, Johnson JR, Karvan O, Koros WJ. High performance ZIF-8/6FDA – DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *J Membr Sci* 2012;389:34–42.
- [44] Yang T, Chung TS. Room-temperature synthesis of ZIF-90 nanocrystals and the derived nano-composite membranes for hydrogen separation. *J Mater Chem A* 2013;1(19):6081–90.
- [45] Xiang L, Sheng L, Wang C, Zhang L, Pan Y, Li Y. Amino-functionalized ZIF-7 nanocrystals: improved intrinsic separation ability and interfacial compatibility in mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Adv Mater* 2017;29(32):1606999.
- [46] Fan Y, Yu H, Xu S, Shen Q, Ye H, Li N. Zn(II)-modified imidazole containing polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separations. *J Membr Sci* 2020;597:117775.
- [47] Yu J, Wang C, Xiang L, Xu Y, Pan Y. Enhanced C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> separation performance in poly(vinyl acetate) membrane blended with ZIF-8 nanocrystals. *Chem Eng Sci* 2018;179:1–12.
- [48] Ma X, Swaidan RJ, Wang Y, Hsiung C, Han Y, Pinnau I. Highly compatible hydroxyl-functionalized microporous polyimide-ZIF-8 mixed matrix membranes for energy efficient propylene/propane separation. *ACS Appl Nano Mater* 2018;1(7):3541–7.
- [49] Hu Z, Faucher S, Zhuo Y, Sun Y, Wang S, Zhao D. Combination of optimization and metalated-ligand exchange: an effective approach to functionalize UiO-66(Zr) MOFs for CO<sub>2</sub> separation. *Chem Eur J* 2015;21(48):17246–55.
- [50] Hu Z, Peng Y, Gao Y, Qian Y, Ying S, Yuan D, et al. Direct synthesis of hierarchically porous metal–organic frameworks with high stability and strong bronsted acidity: the decisive role of hafnium in efficient and selective fructose dehydration. *Chem Mater* 2016;28(8):2659–67.
- [51] Hu Z, Wang Y, Farooq S, Zhao D. A highly stable metal–organic framework with optimum aperture size for CO<sub>2</sub> capture. *AIChE J* 2017;63(9):4103–14.
- [52] Prasetya N, Donose BC, Ladewig BP. A new and highly robust light-responsive Azo-UiO-66 for highly selective and low energy post-combustion CO<sub>2</sub> capture and its application in a mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *J Mater Chem A* 2018;6(34):16390–402.
- [53] Peh SB, Wang Y, Zhao D. Scalable and sustainable synthesis of advanced porous materials. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(4):3647–70.
- [54] Feng L, Hou HB, Zhou H. UiO-66 derivatives and their composite membranes for effective proton conduction. *Dalton Trans* 2020;49(47):17130–9.
- [55] Peh SB, Karmakar A, Zhao D. Multiscale design of flexible metal-organic frameworks. *Trends Chem* 2020;2(3):199–213.
- [56] Sabetghadam A, Seoane B, Keskin D, Duim N, Rodenas T, Shahid S, et al. Metal organic framework crystals in mixed-matrix membranes: impact of the filler morphology on the gas separation performance. *Adv Funct Mater* 2016;26(18):3154–63.
- [57] Xin Q, Ouyang J, Liu T, Li Z, Li Z, Liu Y, et al. Enhanced interfacial interaction and CO<sub>2</sub> separation performance of mixed matrix membrane by incorporating polyethylenimine-decorated metal – organic frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(2):1065–77.
- [58] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, Senkovska I, Kaskel S, Fischer RA. Flexible metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* 2014;43(16):6062–96.
- [59] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surlé S, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* 2005;309(5743):2040–2.
- [60] Hosono N, Kitagawa S. Modular design of porous soft materials via self-organization of metal-organic cages. *Acc Chem Res* 2018;51(10):2437–46.
- [61] Lee S, Jeong H, Nam D, Lah MS, Choe W. The rise of metal – organic polyhedra. *Chem Soc Rev* 2021;50(1):528–55.
- [62] Gosselin AJ, Rowland CA, Bloch ED. Permanently microporous metal-organic polyhedra. *Chem Rev* 2020;120(16):8987–9014.
- [63] El-Sayed ESM, Yuan D. Metal–organic cages (MOCs): from discrete to cage-based extended architectures. *Chem Lett* 2020;49(1):28–53.
- [64] Mollick S, Fajal S, Mukherjee S, Ghosh SK. Stabilizing metal-organic polyhedra (MOP): issues and strategies. *Chem Asian J* 2019;14(18):3096–108.
- [65] Perez EV, Balkus Jr KJ, Ferraris JP, Musselman IH. Metal–organic polyhedra 18 mixed-matrix membranes for gas separation. *J Membr Sci* 2014;463:82–93.
- [66] Liu G, Yuan YD, Wang J, Cheng Y, Peh SB, Wang Y, et al. Process-tracing study on the postassembly modification of highly stable zirconium metal-organic cages. *J Am Chem Soc* 2018;140(20):6231–4.
- [67] Liu G, Ju Z, Yuan D, Hong M. In situ construction of a coordination zirconocene tetrahedron. *Inorg Chem* 2013;52(24):13815–7.
- [68] Nam D, Huh J, Lee J, Kwak JH, Jeong HY, Choi K, et al. Cross-linking Zr-based metal-organic polyhedra via postsynthetic polymerization. *Chem Sci* 2017;8(11):7765–71.
- [69] Xing WH, Li HY, Dong XY, Zang SQ. Robust multifunctional Zr-based metal-organic polyhedra for high proton conductivity and selective CO<sub>2</sub> capture. *J Mater Chem A* 2018;6(17):7724–30.
- [70] Lee S, Lee JH, Kim JC, Lee S, Kwak SK, Choe W. Porous Zr<sub>6</sub>L<sub>3</sub> metal-organic cage with synergetic binding centers for CO<sub>2</sub>. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(10):8685–91.
- [71] Liu J, Duan W, Song J, Guo X, Wang Z, Shi X, et al. Self-healing hypercrosslinked metal-organic polyhedra (HCMOPs) membranes with antimicrobial activity and highly selective separation properties. *J Am Chem Soc* 2019;141(30):12064–70.
- [72] Liu G, Yang Z, Zhou M, Wang Y, Yuan D, Zhao D. Heterogeneous postassembly modification of zirconium metal-organic cages in supramolecular frameworks. *Chem Commun* 2021;57(51):6276–9.
- [73] Li JR, Zhou HC. Bridging-ligand-substitution strategy for the preparation of metal-organic polyhedra. *Nat Chem* 2010;2(10):893–8.
- [74] Eddaoudi M, Kim J, Wachter JB, Chae HK, O'Keeffe M, Yaghi OM. Porous metal–organic polyhedra: 25 Å cuboctahedron constructed from 12 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

- paddle-wheel building blocks. *J Am Chem Soc* 2001;123(18):4368–9.
- [75] Barreda O, Bannwart G, Yap GPA, Bloch ED. Ligand-based phase control in porous molecular assemblies. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(14):11420–4.
- [76] Taggart GA, Antonio AM, Lorzinger GR, Yap GPA, Bloch ED. Tuning the porosity, solubility, and gas-storage properties of cuboctahedral coordination cages via amide or ester functionalization. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(22):24913–9.
- [77] Tonigold M, Volkmer D. Comparative solvolytic stabilities of copper(II) nanoballs and dinuclear Cu(II) paddle wheel units. *Inorg Chim Acta* 2010;363(15):4220–9.
- [78] Yun YN, Sohail M, Moon JH, Kim TW, Park KM, Chun DH, et al. Defect-free mixed-matrix membranes with hydrophilic metal-organic polyhedra for efficient carbon dioxide separation. *Chem Asian J* 2018;13(6):631–5.
- [79] Hosono N, Guo W, Omoto K, Yamada H, Kitagawa S. Bottom-up synthesis of defect-free mixed-matrix membranes by using polymer-grafted metal-organic polyhedra. *Chem Lett* 2019;48(6):597–600.
- [80] Vetromile CM, Lozano A, Feola S, Larsen RW. Solution stability of Cu(II) metal-organic polyhedra. *Inorg Chim Acta* 2011;378(1):36–41.
- [81] Zhao J, Yan X. Rh(II)-based metal-organic polyhedra. *Chem Lett* 2020;49(6):659–65.
- [82] Carné-Sánchez A, Albalad J, Grancha T, Imaz I, Juanhuix J, Larpent P, et al. Postsynthetic covalent and coordination functionalization of rhodium(II)-based metal-organic polyhedra. *J Am Chem Soc* 2019;141(9):4094–102.
- [83] Carné-Sánchez A, Craig GA, Larpent P, Guillem V, Urayama K, Maspoeh D, et al. A coordinative solubilizer method to fabricate soft porous materials from insoluble metal-organic polyhedra. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(19):6347–50.
- [84] Percástegui EG, Ronson TK, Nitschke JR. Design and applications of water-soluble coordination cages. *Chem Rev* 2020;120(24):13480–544.
- [85] Zhao D, Tan S, Yuan D, Lu W, Rezenom YH, Jiang H, et al. Surface functionalization of porous coordination nanocages via click chemistry and their application in drug delivery. *Adv Mater* 2011;23(1):90–3.
- [86] Niu Z, Wang L, Fang S, Lan PC, Aguila B, Perman J, et al. Solvent-assisted coordination driven assembly of a supramolecular architecture featuring two types of connectivity from discrete nanocages. *Chem Sci* 2019;10(27):6661–5.
- [87] Shah Buddin MMH, Ahmad AL. A review on metal-organic frameworks as filler in mixed matrix membrane: recent strategies to surpass upper bound for CO<sub>2</sub> separation. *J CO<sub>2</sub> Util* 2021;51:101616.
- [88] He S, Zhu B, Li S, Zhang Y, Jiang X, Lau CH, et al. Recent progress in PIM-1 based membranes for sustainable CO<sub>2</sub> separations: polymer structure manipulation and mixed matrix membrane design. *Separ Purif Tech* 2022;284:120277.
- [89] Wu X, Liu W, Wu H, Zong X, Yang L, Wu Y, et al. Nanoporous ZIF-67 embedded polymers of intrinsic microporosity membranes with enhanced gas separation performance. *J Membr Sci* 2018;548:309–18.
- [90] Japip S, Xiao Y, Chung TS. Particle-size effects on gas transport properties of 6FDA-durene/ZIF-71 mixed matrix membranes. *Ind Eng Chem Res* 2016;55(35):9507–17.
- [91] Ghalei B, Sakurai K, Kinoshita Y, Wakimoto K, Isfahani AP, Song Q, et al. Enhanced selectivity in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> capture through efficient dispersion of amine-functionalized MOF nanoparticles. *Nat Energy* 2017;2(7):17086.
- [92] Ye C, Wu X, Wu H, Yang L, Ren Y, Wu Y, et al. Incorporating nano-sized ZIF-67 to enhance selectivity of polymers of intrinsic microporosity membranes for biogas upgrading. *Chem Eng Sci* 2020;216:115497.
- [93] He S, Zhu B, Jiang X, Han G, Li S, Lau CH, et al. Symbiosis-inspired *de novo* synthesis of ultrahigh MOF growth mixed matrix membranes for sustainable carbon capture. *Proc Natl Acad Sci USA* 2022;119(1):e2114964119.
- [94] Yang F, Mu H, Wang C, Xiang L, Yao KX, Liu L, et al. Morphological map of ZIF-8 crystals with five distinctive shapes: feature of filler in mixed-matrix membranes on C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> separation. *Chem Mater* 2018;30(10):3467–73.
- [95] Wu X, Ren Y, Sui G, Wang G, Xu G, Yang L, et al. Accelerating CO<sub>2</sub> capture of highly permeable polymer through incorporating highly selective hollow zeolite imidazolate framework. *AlChE J* 2020;66(2):e16800.
- [96] Shen J, Liu G, Huang K, Li Q, Guan K, Li Y, et al. UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci* 2016;513:155–65.
- [97] Ma C, Urban JJ. Hydrogen-bonded polyimide/metal-organic framework hybrid membranes for ultrafast separations of multiple gas pairs. *Adv Funct Mater* 2019;29(32):1903243.
- [98] Chen XY, Vinh-Thang H, Rodrigue D, Kaliaguine S. Amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework in polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(19):6895–906.
- [99] Zhu H, Wang L, Jie X, Liu D, Cao Y. Improved interfacial affinity and CO<sub>2</sub> separation performance of asymmetric mixed matrix membranes by incorporating postmodified MIL-53(Al). *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(34):22696–704.
- [100] Seoane B, Téllez C, Coronas J, Staudt C. NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) in sulfur-containing copolyimide mixed matrix membranes for gas separation. *Separ Purif Tech* 2013;111:72–81.
- [101] Yu G, Zou X, Sun L, Liu B, Wang Z, Zhang P, et al. Constructing connected paths between UiO-66 and PIM-1 to improve membrane CO<sub>2</sub> separation with crystal-like gas selectivity. *Adv Mater* 2019;31(15):1806853.
- [102] Venna SR, Lartey M, Li T, Spore A, Kumar S, Nulwala HB, et al. Fabrication of MMMs with improved gas separation properties using externally functionalized MOF particles. *J Mater Chem A* 2015;3(9):5014–22.
- [103] Thür R, Van Velthoven N, Lemmens V, Bastin M, Smolders S, De Vos D, et al. Modulator-mediated functionalization of MOF-808 as a platform tool to create high-performance mixed-matrix membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(47):44792–801.
- [104] Jiang Y, Liu C, Caro J, Huang A. A new UiO-66-NH<sub>2</sub> based mixed-matrix membranes with high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance. *Microporous Mesoporous Mater* 2019;274:203–11.
- [105] Hillman F, Hamid MRA, Krokidas P, Moncho S, Brothers EN, Economou IG, et al. Delayed linker addition (DLA) synthesis for hybrid SOD ZIFs with unsubstituted imidazolate linkers for propylene/propane and n-butane/ibutane separations. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(18):10103–11.
- [106] Wu MX, Wang Y, Zhou G, Liu X. Core-shell MOFs@MOFs: diverse designability and enhanced selectivity. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(49):54285–305.
- [107] Song Z, Qiu F, Zaia EW, Wang Z, Kunz M, Guo J, et al. Dual-channel, molecular sieving core/shell ZIF@MOF architectures as engineered fillers in hybrid membranes for highly selective CO<sub>2</sub> separation. *Nano Lett* 2017;17(11):6752–8.
- [108] Cheng Y, Ying Y, Zhai L, Liu G, Dong J, Wang Y, et al. Mixed matrix membranes containing MOF@COF hybrid fillers for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J Membr Sci* 2019;573:97–106.
- [109] Sánchez-Lainez J, Veiga A, Zornoza B, Balestra SRG, Hamad S, Ruiz-Salvador AR, et al. Tuning the separation properties of zeolitic imidazolate framework core-shell structures via post-synthetic modification. *J Mater Chem A* 2017;5(48):25601–8.
- [110] Sánchez-Lainez J, Zornoza B, Orsi AF, Lozin' ska MM, Dawson DM, Ashbrook SE, et al. Synthesis of ZIF-93/11 hybrid nanoparticles via post-synthetic modification of ZIF-93 and their use for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Chem Eur J* 2018;24(43):11211–9.
- [111] Yuan SH, Isfahani AP, Yamamoto T, Muchtar A, Wu CY, Huang G, et al. Nanosized core-shell zeolitic imidazolate frameworks-based membranes for gas separation. *Small Methods* 2020;4(8):2000021.
- [112] Wu C, Zhang K, Wang H, Fan Y, Zhang S, He S, et al. Enhancing the gas separation selectivity of mixed-matrix membranes using a dual-interfacial engineering approach. *J Am Chem Soc* 2020;142(43):18503–12.
- [113] Li C, Liu J, Zhang K, Zhang S, Lee Y, Li T. Coating the right polymer: achieving ideal metal-organic framework particle dispersibility in polymer matrixes using a coordinative crosslinking surface modification method. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(25):14138–45.
- [114] Wang Z, Wang D, Zhang S, Hu L, Jin J. Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance. *Adv Mater* 2016;28(17):3399–405.
- [115] Wang B, Qiao Z, Xu J, Wang J, Liu X, Zhao S, et al. Unobstructed ultrathin gas transport channels in composite membranes by interfacial self-assembly. *Adv Mater* 2020;32(22):1907701.
- [116] Wang H, He S, Qin X, Li C, Li T. Interfacial engineering in metal-organic framework-based mixed matrix membranes using covalently grafted polyimide brushes. *J Am Chem Soc* 2018;140(49):17203–10.
- [117] Qian Q, Wu AX, Chi WS, Asinger PA, Lin S, Hypsher A, et al. Mixed-matrix membranes formed from imide-functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub> for improved interfacial compatibility. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(34):31257–69.
- [118] Dai D, Wang H, Li C, Qin X, Li T. A physical entangling strategy for simultaneous interior and exterior modification of metal-organic framework with polymers. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(13):7389–96.
- [119] Guo X, Huang H, Liu D, Zhong C. Improving particle dispersity and CO<sub>2</sub> separation performance of amine-functionalized CAU-1 based mixed matrix membranes with polyethyleneimine-grafting modification. *Chem Eng Sci* 2018;189:277–85.



- [120] Wang B, Xu J, Wang J, Zhao S, Liu X, Wang Z. High-performance membrane with angstrom-scale manipulation of gas transport channels via polymeric decorated MOF cavities. *J Membr Sci* 2021;625:119175.
- [121] Wang H, Ni Y, Dong Z, Zhao Q. A mechanically enhanced metal-organic framework/PDMS membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *React Funct Polym* 2021; 160:104825.
- [122] Xie K, Fu Q, Kim J, Lu H, He Y, Zhao Q, et al. Increasing both selectivity and permeability of mixed-matrix membranes: sealing the external surface of porous MOF nanoparticles. *J Membr Sci* 2017;535:350–6.
- [123] Yang Z, Ying Y, Pu Y, Wang D, Yang H, Zhao D. Poly(ionic liquid) - functionalized UiO-66- (OH)<sub>2</sub>: improved interfacial compatibility and separation ability in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Ind Eng Chem Res* 2022;61(22):7626–33.
- [124] Lee TH, Jung JG, Kim YJ, Roh JS, Yoon HW, Ghanem BS, et al. Defect engineering in metal – organic frameworks towards advanced mixed matrix membranes for efficient propylene/propane separation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(23):13081–8.
- [125] Liu X, Wang X, Bavykina AV, Chu L, Shan M, Sabetghadam A, et al. Molecular-scale hybrid membranes derived from metal-organic polyhedra for gas separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(25):21381–9.
- [126] Kitchin M, Teo J, Konstas K, Lau CH, Sumbly CJ, Thornton AW, et al. AIMS: a new strategy to control physical aging and gas transport in mixed-matrix membranes. *J Mater Chem A* 2015;3(29):15241–7.
- [127] Liu J, Fulong CRP, Hu L, Huang L, Zhang G, Cook TR, et al. Interpenetrating networks of mixed matrix materials comprising metal-organic polyhedra for membrane CO<sub>2</sub> capture. *J Membr Sci* 2020;606:118122.
- [128] Sohail M, An H, Choi W, Singh J, Yim K, Kim BH, et al. Sorption-enhanced thin film composites with metal-organic polyhedral nanocages for CO<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci* 2021;620:118826.
- [129] Fulong CRP, Liu J, Pastore VJ, Lin H, Cook TR. Mixed-matrix materials using metal-organic polyhedra with enhanced compatibility for membrane gas separation. *Dalton Trans* 2018;47(24):7905–15.
- [130] Ma J, Ying Y, Yang Q, Ban Y, Huang H, Guo X, et al. Mixed-matrix membranes containing functionalized porous metal-organic polyhedrons for the effective separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture. *Chem Commun* 2015;51(20):4249–51.
- [131] Tien-Binh N, Vinh-Thang H, Chen XY, Rodrigue D, Kaliaguine S. Crosslinked MOF-polymer to enhance gas separation of mixed matrix membranes. *J Membr Sci* 2016;520:941–50.
- [132] Lin R, Ge L, Hou L, Strounina E, Rudolph V, Zhu Z. Mixed matrix membranes with strengthened MOFs/polymer interfacial interaction and improved membrane performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(8):5609–18.
- [133] Xu R, Wang Z, Wang M, Qiao Z, Wang J. High nanoparticles loadings mixed matrix membranes via chemical bridging-crosslinking for CO<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci* 2019;573:455–64.
- [134] Chen Z, Yan D, Ma L, Zhang Y, Zhang J, Li H, et al. Polymerizable metal-organic frameworks for the preparation of mixed matrix membranes with enhanced interfacial compatibility. *iScience* 2021;24(6):102560.
- [135] Jiang X, Li S, He S, Bai Y, Shao L. Interface manipulation of CO<sub>2</sub>-philic composite membranes containing designed UiO-66 derivatives towards highly efficient CO<sub>2</sub> capture. *J Mater Chem A* 2018;6(31):15064–73.
- [136] Katayama Y, Bentz KC, Cohen SM. Defect-free MOF-based mixed-matrix membranes obtained by corona cross-linking. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019; 11(13):13029–37.
- [137] Gao X, Zhang J, Huang K, Zhang J. ROMP for metal–organic frameworks: an efficient technique toward robust and high-separation performance membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(40):34640–5.
- [138] Harris K, Fujita D, Fujita M. Giant hollow MnL2n spherical complexes: structure, functionalisation and applications. *Chem Commun* 2013; 49(60): 6703–12.
- [139] Yang Z, Liu G, Yuan YD, Peh SB, Ying Y, Fan W, et al. Homoporous hybrid membranes containing metal-organic cages for gas separation. *J Membr Sci* 2021;636:119564.
- [140] Yao BJ, Jiang WL, Dong Y, Liu ZX, Dong YB. Post-synthetic polymerization of UiO-66-NH<sub>2</sub> nanoparticles and polyurethane oligomer toward stand-alone membranes for dye removal and separation. *Chem Eur J* 2016;22(30):10565–71.
- [141] Liu D, Xiang L, Chang H, Chen K, Wang C, Pan Y, et al. Rational matching between MOFs and polymers in mixed matrix membranes for propylene/propane separation. *Chem Eng Sci* 2019;204:151–60.
- [142] Dou H, Xu M, Wang B, Zhang Z, Luo D, Shi B, et al. Analogous mixed matrix membranes with self-assembled interface pathways. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(11):5864–70.
- [143] Hu L, Clark K, Alebrahim T, Lin H. Mixed matrix membranes for post-combustion carbon capture: from materials design to membrane engineering. *J Membr Sci* 2022;644:120140.
- [144] Tiwari RR, Jin J, Freeman BD, Paul DR. Physical aging, CO<sub>2</sub> sorption and plasticization in thin films of polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *J Membr Sci* 2017;537:362–71.
- [145] Rodenas T, van Dalen M, García-Pérez E, Serra-Crespo P, Zornoza B, Kapteijn F, et al. Visualizing MOF mixed matrix membranes at the nanoscale: towards structure–performance relationships in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation over NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)@PI. *Adv Funct Mater* 2014;24(2):249–56.
- [146] Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nat Mater* 2015;14(1):48–55.
- [147] Liu G, Zhang X, Yuan YD, Yuan H, Li N, Ying Y, et al. Thin-film nanocomposite membranes containing water-stable zirconium metal-organic cages for desalination. *ACS Mater Lett* 2021;3(3):268–74.
- [148] Mileo PGM, Yuan S, Ayala Jr S, Duan P, Semino R, Cohen SM, et al. Structure of the polymer backbones in polyMOF materials. *J Am Chem Soc* 2020; 142(24):10863–8.
- [149] Duan P, Moreton JC, Tavares SR, Semino R, Maurin G, Cohen SM, et al. Polymer infiltration into metal – organic frameworks in mixed-matrix membranes detected in situ by NMR. *J Am Chem Soc* 2019;141(18):7589–95.
- [150] Carja ID, Tavares SR, Shekhah O, Ozcan A, Semino R, Kale VS, et al. Insights into the enhancement of MOF/polymer adhesion in mixed-matrix membranes via polymer functionalization. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021; 13(24): 29041–7.
- [151] Semino R, Ramsahye NA, Ghoufi A, Maurin G. Microscopic model of the metal-organic framework/polymer interface: a first step toward understanding the compatibility in mixed matrix membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(1):809–19.
- [152] Thür R, Van Havere D, Van Velthoven N, Smolders S, Lamaire A, Wieme J, et al. Correlating MOF-808 parameters with mixed-matrix membrane (MMM) CO<sub>2</sub> permeation for a more rational MMM development. *J Mater Chem A* 2021; 9(21):12782–96.
- [153] Yuan Q, Longo M, Thornton AW, McKeown NB, Comesaña-Gándara B, Jansen JC, et al. Imputation of missing gas permeability data for polymer membranes using machine learning. *J Membr Sci* 2021;627:119207.
- [154] Barnett JW, Bilchak CR, Wang Y, Benicewicz BC, Murdock LA, Bereau T, et al. Designing exceptional gas-separation polymer membranes using machine learning. *Sci Adv* 2020;6(20):eaaz4301.
- [155] Wu S, Kondo Y, Kakimoto M, Yang B, Yamada H, Kuwajima I, et al. Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm. *npj Comput Mater* 2019;5(1):66.