

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025051302

CSTR:32061.14.hjhx.2025051302

杨刚, 张哲玮, 冯强, 等. 通过精准调控 MOF 材料孔径以实现高效气体分离的研究进展[J]. 环境化学, 2025, 45(10): 1-11.

YANG Gang, ZHANG Zhewei, FENG Qiang, et al. Research progress in achieving efficient gas separation through precise control of MOF material pore size[J]. Environmental Chemistry, 2025, 45 (10): 1-11.

通过精准调控 MOF 材料孔径以实现高效气体分离的研究进展^{*}

杨 刚 张哲玮 冯 强 刘 慧 朱桂娴 骆文佳^{**}

(西北矿冶研究院, 白银, 730900)

摘 要 气体分离是一种重要而广泛的工业过程, 但传统的低温蒸馏分离是能源密集型的. 在新兴的分离技术领域, 膜分离技术被认为是一种理论上能够显著减少能耗并具有环保特性的分离方法. 膜分离技术的关键是选择合适的膜材料, 金属有机框架 (MOFs) 因其高孔隙率、规则孔道、可调节孔径、易于修饰和稳定性, 成为当今颇受欢迎的膜材料. 然而, MOF 材料在膜的制备过程中精确调节 MOF 材料的孔径大小仍然是一个重大难题. 因此, 本综述以 MOFs 材料为研究基础, 对 MOFs 材料的特点进行概述, 讨论了 MOFs 材料孔径调控通常所用的方法, 介绍了 MOF 基膜的制备方法及其基于孔径调控法制备的 MOFs 基膜在气体分离领域的应用, 并对 MOFs 材料在气体分离领域的发展趋势进行了总结与展望.

关键词 金属有机框架, 膜, 气体分离, 孔径调控.

中图分类号 X51; O6 **文献标识码** A

Research progress in achieving efficient gas separation through precise control of MOF material pore size

YANG Gang ZHANG Zhewei FENG Qiang LIU Hui ZHU Guixian LUO Wenjia

^{**}

(Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, China)

Abstract Gas separation is an important and widely used industrial process, but traditional cryogenic distillation separation is energy-intensive. In the emerging field of separation technology, membrane separation technology is considered a separation method that theoretically can significantly reduce energy consumption and has environmentally friendly characteristics. The key to membrane separation technology is selecting suitable membrane materials. Metal-organic frameworks (MOFs) have become a popular membrane material today due to their high porosity, regular pore channels, adjustable pore size, ease of modification, and stability. However, precisely regulating the pore size of MOF materials during membrane preparation remains a major challenge. Therefore, this review takes MOFs materials as the research foundation, provides an overview of the characteristics of MOFs materials, discusses the methods commonly used for pore size regulation of MOFs materials, introduces the preparation methods of MOF-based membranes, and summarizes the

2025 年 5 月 13 日收稿 (Received: May 13, 2025).

^{*} 甘肃省科技重大专项 (21ZD4GD033) 和甘肃省重点研发计划 (22YF7GD194) 资助.

Supported by Gansu Provincial Science and Technology Major Project (21ZD4GD033) and Gansu Provincial Key R&D Program (22YF7GD194).

^{**} 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0943-8255899, E-mail: wjluo@126.com

applications of MOF-based membranes prepared using pore size regulation methods in the field of gas separation. Additionally, it provides a summary and outlook on the development trends of MOFs materials in the field of gas separation.

Keywords metal-organic frameworks, membrane, gas separation, pore size regulation.

随着工业化进程的推进以及人类社会的持续发展,全球对能源的需求日益增长.然而,在能源利用过程中,一系列严重的环境问题也随之产生,这些问题对人类的生存与发展造成了影响^[1-6].此外,随着公众环保意识与节能需求的日益增强,气体作为一种清洁能源载体,因其高热值及低碳排放特性而备受关注.因此,利用合理的方法对气体进行回收,在提高能源利用率的同时降低了对生态环境的污染.然而,现代工业中对气体的分离广泛采用精馏分离法,具有能耗高,能源利用率低等缺点^[7-9].因此,研发高效能、节能型、经济性的气体分离技术,已成为科学界所追求的研究热点.

在当前发展迅速的分离技术领域,膜分离技术以其操作简便、能耗较低、占地面积较小、投资及运行成本较低以及环境友好等显著优势,被认为是极具潜力的气体分离技术之一^[18-12].实现这一技术的关键是开发新型膜材料,具有更高的渗透性和选择性.膜材料是膜技术应用的基础和核心,膜材料的创新是膜产业技术领域的重点突破方向^[13,14].金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)是一类新兴的膜材料,它们通过金属离子与有机配体的自组装过程形成具有三维拓扑结构的多孔材料.这些材料展现出独特的孔隙结构特征以及极高的比表面积和孔隙率.此外,由于组装单元具有多样性,使其具有结构可调性和功能设计性^[15-18].大多数 MOFs 是微孔材料,微孔有助于小分子分离,但限制了分子快速扩散,阻止大分子与活性位点接触.因此,设计构建具有适当孔径和官能团的 MOFs 材料,可在气体分离领域展现广阔的应用潜力.

目前较多的研究致力于探索基于 MOFs 的膜在气体分离中的应用,但对 MOFs 材料孔径的调控来实现高效的气体分离尚未开展全面的报道.通过调控 MOFs 材料的孔径大小和分布,可促进分子的扩散和传输,更有利于小分子的运输,可实现对特定气体组分的高效分离.此外,对 MOFs 材料的孔径进行精确设计和调整材料的结构和性能,可更好地满足特定需求.本文全面分析了具有孔径可调的 MOFs 在气体膜分离过程中的应用(如图 1 所示).介绍了 MOFs 材料的特点,概述了 MOFs 孔径调控的方法及基于孔径调控法制备的 MOFs 基膜在气体分离领域的应用,并讨论了 MOFs 基膜在气体分离领域所面临的挑战,对 MOFs 材料进一步发展的潜在途径提出了新的观点.

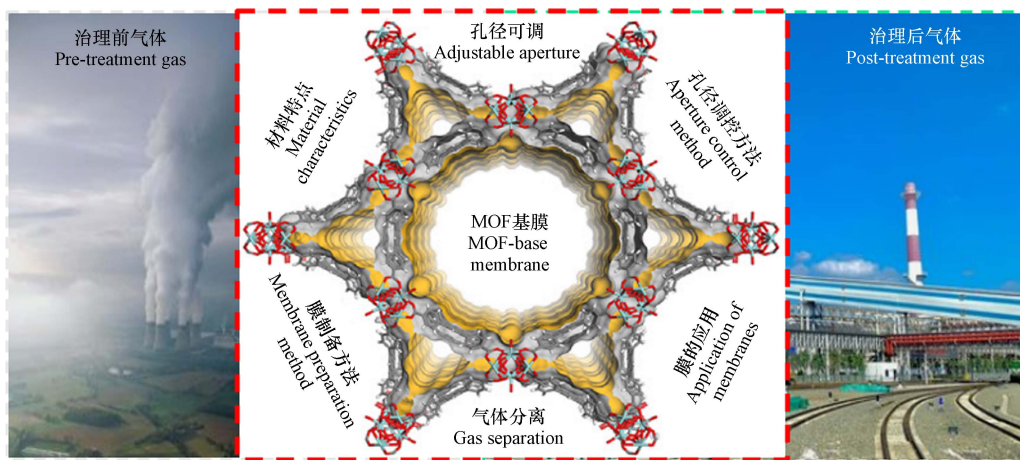


图 1 MOFs 材料用于设计构建气体分离膜

Fig.1 MOFs materials used in the design and construction of gas separation membranes

1 MOFs 材料的特点(Characteristics of MOFs materials)

MOFs 材料是由有机配体和金属离子(簇)通过配位作用形成的多孔晶体材料,也称为多孔配位聚合物(如图 2 所示).其特点包括大孔隙率、可调节孔、高比表面积、不饱和金属位点和良好的化学、热稳定性等.

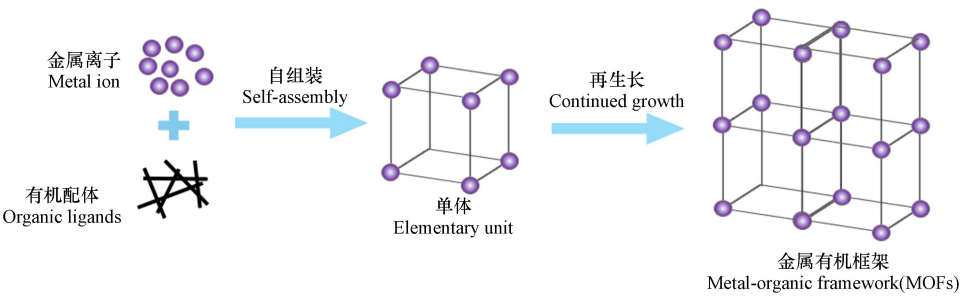


图 2 MOFs 材料的示意图
Fig.2 Schematic diagram of MOFs material

(1)大孔隙率及可调节孔结构

MOFs 具有独特的空间结构, 赋予其高的比表面积、孔体积和较低的密度. 例如, MOFs 的自由体积可超过 50%, 远高于传统沸石分子筛. 以 IRMOF-16 为例, 其自由体积高达 91.1%^[19]. 在 MOFs 材料的制备过程中, 金属离子、有机配体、制备条件和模板剂等因素影响着 MOFs 材料的孔径和孔道结构, 使 MOF 材料具有极大的多样性^[20]. 此外, 在部分 MOFs 材料的制备过程中, MOF 材料的孔道形状受外部刺激也会使其孔径大小发生变化, 这种特性使得 MOFs 材料在气体分离等领域具有潜在的应用价值^[21].

(2)大比表面积

多孔材料的比表面积对材料的性能至关重要, 通常与表面效应成正比. MOFs 材料的比表面积随着研究的深入比表面积在不断的提高. 早期 MOF-5 的比表面积为 2900 m²·g⁻¹^[22], 而 NU-110E 作为最新记录保持者, 其比表面积达到 7140 m²·g⁻¹^[23], 远超传统多孔材料. 随着科研实力的不断进步, 当今科研人员可利用计算机技术预测并设计合成大比表面积的 MOFs 材料, 这将对材料科学的发展起到了推动作用^[24].

(3)结构多样性

MOFs 材料中由于有机配体与金属离子种类繁多且配比灵活, 因此能够合成出多种多样的 MOFs 材料^[25]. 首先, MOFs 由金属离子构成, 它们的配位构型不同, 赋予了 MOFs 不同的价位和配位能力. 此外, 具有相同的有机配体与不同金属离子结合, 可形成具有不同晶体结构的 MOFs 材料^[26]. 其次, 由于有机配体种类的多样性, MOFs 的结构呈现出极大的多样性. 最后, 有机配体通过功能化可引入不同官能团, 使制备的 MOFs 材料呈现出多样性. 此外, 配体的种类、大小和数量对所制备的 MOFs 材料有显著的影响^[27]. 因此, 即使使用相同的金属离子和有机配体, 也能合成出拓扑结构和性质不同的 MOFs 材料.

(4)不饱和金属位点

在制备 MOFs 结构时, 金属离子除了与有机配体配位外, 还会因位阻效应与溶剂分子发生路易斯酸碱作用^[28]. 在这个过程中, 移除溶剂分子的去除不影响 MOFs 材料的框架稳定性, 可暴露未饱和金属位点. 这些原子级分散的金属位点在催化反应中作为高活性反应位点, 吸附和活化反应物分子, 促进化学反应^[29].

(5)良好的化学和热稳定性

MOFs 材料因具备周期性网格状结构和重复单元, 因此可保持良好的稳定性. 此外, 大部分 MOFs 材料能耐受强酸强碱及高温^[30]. 例如, Park 等^[31]报道的 ZIF-8 材料在煮沸的甲醇、苯和水中浸泡 7d 后, 再在 100℃ 条件下用强碱处理 1 d, 仍能保持稳定结构. MOFs 材料的卓越化学稳定性和热稳定性为研究人员提供了扩展其应用范围的可能性, 并有助于实现更广泛的应用场景价值.

由以上可知, MOFs 材料具有高比表面积、孔径可调、结构多样、化学稳定性强等特点. 这些特性使其在气体吸附、分离、药物传递、生物成像等领域展现出巨大潜力. 因此, MOF 材料的灵活性和可设计性使其在多个科学领域具有广泛应用潜力.

2 MOFs 孔径调控的方法(Methods for pore size regulation in MOFs)

MOFs 的微孔结构可显著促进小分子吸附与分离. 然而, 该微孔结构亦对分子的快速扩散构成了

限制,并阻碍了大分子与 MOF 内部活性位点的有效接触^[32].因此,调控 MOFs 材料的孔道有助于高效气体分离.气体分离效果取决于 MOFs 孔径分布和与气体的强相互作用官能团^[33].因此,具有适当孔径和官能团的 MOFs 材料在气体分离领域前景广阔.目前,MOFs 材料孔径的调控策略主要包括原位合成、后合成修饰、穿插调控和辅助合成等方法,其中原位合成和后合成修饰最为常用.

(1)原位合成调控

原位合成调控通过选择合适的金属簇和配体,调整 MOFs 内部结构以实现孔径调控^[34].首先,保持金属簇不变,通过改变有机配体种类,可获得不同孔径的 MOFs^[35].Wang^[36]及其团队成功制备出孔径较小的杂化 ZIF-7x-8 膜.通过施加电场并调整配体的比例得到了一系列孔径不同的 ZIF-7x-8 膜,对 CO₂/CH₄ 混合气体具有高的分离能力.研究显示,不同大小的单臂配体在控制 MOF 孔径方面发挥了关键作用.同时,保持配体主体结构不变,增加官能团可改变 MOFs 孔径,并为后修饰改性提供位点^[37].Banerjee 等^[38]通过使用含不同官能团咪唑配体的混合物与金属离子反应,制得具有特定拓扑结构的 ZIFs.这些 ZIFs 拥有不常见的大孔径,能有效吸附和分离 CO₂.

(2)后合成修饰调控

后合成修饰是改变 MOFs 结构和性质的有效方法,通过与 MOFs 的配体或金属离子反应,对 MOFs 骨架进行修饰,保持其拓扑结构不变.此策略允许预先形成的 MOFs 孔道满足特定需求,并微调孔径.MOFs 的修饰方式分为共价后修饰、配位后修饰、脱保护后修饰^[39,40],如图 3 所示.

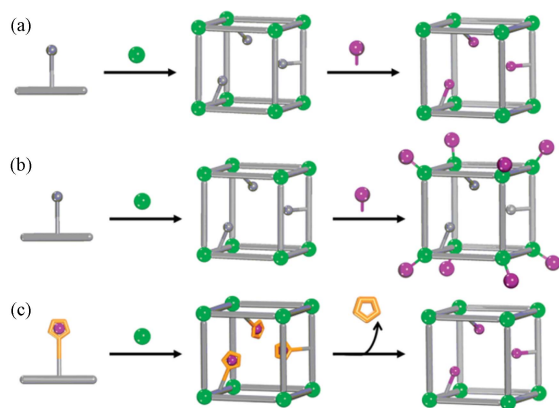


图 3 不同后合成修饰路线示意图

(a) 共价后修饰; (b) 配位后修饰; (c) 脱保护后修饰^[40]

Fig.3 Schematic diagram of different post-synthetic modification routes

(a) Covalent post-modification; (b) Coordination post-modification; (c) Deprotection post-modification^[40]

首先,共价后修饰(covalent post-synthetic modification)是通过修饰剂与 MOFs 的有机配体形成新的共价键,有效引入多种化学基团,改变 MOFs 孔径,同时保持其基本结构.Wang 等^[41]合成了一种氨基化的 MOF.其中,氨基可以为后改性修饰提供反应位点并使得 MOFs 孔径变小.

其次,在多配位键的 MOFs 中,通过加热可去除末端溶剂分子,以产生开放的金属位点^[42].这些金属位点经修饰后,可调整 MOFs 孔径并赋予其特殊性质.Suh 等^[43]通过使用 Zn²⁺合成了 SNU-51,并将其置于 Cu²⁺溶液中,发现 Cu²⁺取代了 MOF 中的 Zn²⁺,形成了孔径大于 SNU-51 的 SNU-50.

最后,脱保护后修饰(PSD)涉及将保护的官能团引入有机配体,并在溶剂热条件下结合到 MOFs 中.随后,通过后合成修饰去除保护基团,以暴露所需官能团,防止其在 MOFs 合成中损失^[44].Telfer 等^[45]使用庞大的叔丁基氨基甲酸酯(Boc)保护配体上的氨基,并与 Zn²⁺通过溶剂热合成得到 IRMOF-10 类似物.Boc 基团在高温下分解以在孔中产生具有游离氨基的 IRMOF-10 可以减小孔径.

(3)穿插调控

MOFs 的互穿网络结构和聚合物与 MOFs 框架的相互嵌入,不仅增强 MOFs 的稳定性,还能有效调控其孔隙结构^[46].MOF 的穿插调控包括框架互相穿插和聚合物与 MOFs 相互穿插.

通常,MOFs 框架的互穿结构可减小孔径,增强稳定性.此外,一些互穿 MOFs 具有独特的结合位点/空间,对特定组分有吸附和分离特性.Cui 等^[47]报道了一类基于六氟硅酸盐的 MOFs 材料,研究发

现,具有互相渗透结构的 MOFs 孔径更小,对乙炔的吸附量和选择性更高。

聚合物填充到大孔 MOFs 中,孔径会减小。聚合物与 MOFs 的相互作用提高了界面相容性,减少了界面空隙。Xin 等^[48]将聚乙烯亚胺(PEI)嵌入 MIL-101(Cr)框架,制得 PEI@MIL-101(Cr)。PEI 的加入使 MIL-101(Cr)孔径减小,并赋予其高 CO₂ 分离选择性。

(4)辅助合成调控

辅助合成策略可精确调控衍生化合物的尺寸、组成、形态和结构,同时保持 MOFs 的原始形态。控制 MOF 材料的形态有助于调节其性质,并扩展 MOF 衍生材料的应用潜力^[49]。调控 MOFs 孔径的辅助合成策略包括采用调节剂合成含有缺陷的 MOFs、利用模板剂合成具有分级多孔结构的 MOFs 以及借助物理方法辅助合成。

通过引入调节剂合成缺陷型 MOFs,显著提高了 MOFs 的孔径、孔隙率和比表面积,并赋予了其独特的特异性性质。Cai 等^[50]引入酸调节剂获得多孔的 UiO-66,证明了结构缺陷和介孔的形成。研究表明,调节剂可引起空间位阻,抑制其周围的配位作用,有助于大孔径的生成。但酸的溶解度降低也会减小孔径。

利用结构导向剂合成分级多孔 MOFs 是常见方法^[51]。两性分子或嵌段共聚物通过非共价作用控制孔径和结构。通常,模板占据 MOFs 孔隙特定空间,可通过化学或热处理移除,形成 MOFs 骨架中的大空腔。Choi 等^[52]制备了多孔级 MOF-5,并在 MOF 晶体内观察到介孔和大孔。

竞争性配体通常指去质子化能力较弱的单齿配体,它们通过与多齿配体竞争调节配位平衡,影响晶体生长。调节这些配体的浓度可控制 MOFs 成核,形成不同孔径和尺寸的 MOF^[53]。竞争性配体浓度增加,其与金属离子接触概率提高,导致 MOFs 孔径增大。Guo 等^[54]研究了 2-甲基咪唑作为竞争配体对多种 MOFs 孔径的影响。结果表明,2-甲基咪唑作为竞争配体和碱促进了 MOF 的成核,并在其中形成了多级孔道结构。

物理辅助合成涉及使用微波或超声技术来加速 MOFs 的成核过程,这种方法简单易行,能提高产物选择性并显著减少反应时间^[55]。通常来说,微波和超声辅助通常能在短时间内形成高浓度核,生成小且均匀的 MOFs 颗粒^[56]。Jhung 等^[57]使用微波辅助合成 MIL-101-Cr,表征孔径后发现,微波辅助合成的 MOF 孔径增大。

由以上可知,通过不同的方法可改善 MOFs 的孔径大小,使其 MOFs 材料具有优异的分选性能。尽管调控 MOF 材料孔径的方法多样,但高选择性 MOF 材料仍面临许多挑战性问题。例如:调控机理的研究尚未清晰和孔径分布的精确控制较为困难,限制了 MOFs 材料的急速发展。未来需进一步的研究,使 MOFs 材料具有更加均匀致密的孔道结构,使其具有优异的气体分离性能。

3 MOFs 基膜的制备方法(Preparation methods of MOF-based membranes)

制备致密无缺陷的 MOF 膜是实现高效气体分离的基本条件。通常 MOF 膜的合成方法有原位生长法、晶种二次生长、电化学合成和逐层沉积等也逐渐被应用到 MOF 膜的制备中。

(1)原位生长法

原位生长法涉及将基板置于溶剂中,在特定温度下,MOF 晶体在基板上形成,生成 MOFs 多晶膜。此方法操作简单、适用性广、成本低,但合成条件需严格控制,因为合成液在基板表面随机成核^[58]。合成 MOF 膜的关键在于控制其厚度、晶体取向和缺陷数量。为了控制膜的厚度和取向,研究者需要对各种影响膜生长过程的条件进行详细的理解。目前 MOF 膜的研究尚处于起步阶段,相关的理论还有待研究。

(2)二次生长法

二次生长法首先合成纳米级 MOF 晶种,然后在载体表面形成 MOF 晶种层。将载体置于 MOF 膜合成液中,在特定条件下晶化成膜^[59]。晶种的存在避免了成核期,改变了晶体生长行为,缩短了合成时间,实现了均匀且薄的 MOF 膜。

(3)电化学合成法

电化学法在合成 MOF 颗粒或膜材料中受到广泛关注,尤其在膜材料制备方面,其快速合成和高致

密性是主要优势. 合成过程中, 电极逐渐被 MOF 层覆盖, 直至完全不导电, 形成致密 MOF 膜^[60].

(4) 逐层(LBL)沉积法

逐层沉积法通过在载体表面修饰功能基团, 引导 MOFs 结构沿特定晶体方向生长, 形成具有择优取向的薄膜^[61]. 此方法交替将基底暴露于金属前驱溶液和有机配体溶液中, 重复步骤以确保各组分在基底表面沉积饱和, 避免新核形成. 该方法不仅能让 MOF 晶体更好地生长, 而且还可改善 MOF 薄膜沉积的质量. 相比直接生长法, 它避免了晶体成核和生长竞争导致的膜不闭合和颗粒状纹理问题.

4 基于孔径调控法制备的 MOFs 基膜的应用(The application of MOF-based membranes prepared based on the pore size regulation method)

在气体分离领域中, 膜分离技术具有高效低耗的特点(相比传统的低温蒸馏和变压吸附等分离技术), 有望成为多种分离技术的主流. 在多种膜材料中, MOF 材料具有高孔隙率、可设计的孔隙形状、有序的孔隙结构、优异的稳定性使其在气体分离领域颇受欢迎. 因此, MOF 被认为是一种新型高效的分离膜材料. 本节将详细介绍基于孔径调控法制备的 MOFs 基膜在气体分离领域的优势和研究进展.

基于具有分子筛分特性的 MOF 膜技术是替代高能耗传统蒸馏分离技术的一种有前景的方法. 运用溶液浇铸法制备 MOFs 膜, 具备操作简便、成本低廉以及可实现大规模生产等优点. 此方法能够有效地把控膜的厚度与均匀性, 并且可使 MOFs 材料在膜中呈现出良好的分散性, 有利于提高膜的分离性能与稳定性. 因此, Geng 等^[62]利用合成后缺陷交换法将邻三氟甲基苯甲酸(o-TBA)加入到缺陷的 UiO-66 中得 o-TBA-UiO 颗粒, 随后采用溶液浇铸法得到了高分离性能的 o-TBA-UiO/6FDA-DAM 混合基质膜(MMMs). 通过相应的表征可知, 所制备的 MMMs 具有高的比表面积且具有更大的吸附能力. 此外, 通过气体测试分析, 当 o-TBA-UiO/6FDA-DAM 膜对 C_3H_6/C_3H_8 进行分离时, 气体的选择性显著增强, 表明 d-UiO-66 对 6FDA-DAM 基质中 C_3H_6 的筛分能力和亲和力增强. o-TBA-UiO/6FDA-DAM 膜对 C_3H_6/C_3H_8 的理想选择性为约为 104, C_3H_6 渗透率为约为 293 Barrer. 高的分离性能归因于 UiO-66 的缺陷程度, 提供了一个快速的传递途径, 而高选择性是由于引入了连接体, 加速了 C_3H_6 的快速传递, 延缓了 C_3H_8 的扩散.

采用原位生长法制备 MOFs 筛分膜可有利于膜与基底结合稳固, 界面缺陷较少, 能够保留 MOFs 固有的孔道结构, 操作简便易行, 适宜进行规模化制备. 因此, Liu 等^[63]通过原位生长法制备了一种 3-氨基-1,2,4-三唑(Atz)交换的无缺陷多晶 ZIF-8 膜(Atz-ZIF-8)用于 CO_2 的捕获. 通过相应的表征可知, Atz-ZIF-8 膜的晶体表面出现了少量缺陷, 导致膜的孔径将变小. 此外, 通过气体渗透测试可知, 其 Atz 摩尔比为 3%—29%, Atz-ZIF-8 膜具有优异的 CO_2/N_2 分离性能. 高的分离性能归因于合成的 Atz-ZIF-8 膜具有额外的非配位胺, 有利于 CO_2 优先吸附, CO_2/N_2 选择性为 29. 此外, Atz 的尺寸和构型与 2-甲基咪唑(2-mIm)相似, 使 Atz-ZIF-8 膜的窗口尺寸没有明显减小, 从而实现了高 CO_2 渗透率(690 GPU). 考虑到优异的性能和易于使用的制造工艺, 此工作可以为设计先进的连接剂交换 ZIF-8 基多晶膜提供指导, 用于燃烧后的碳捕获.

运用二次生长法制备 MOFs 多晶膜能够精确调控膜层的厚度以及晶体的取向, 所制备的膜结构致密且缺陷较少, 与基底之间的结合力较强, 制备过程的重复性较高, 有助于提升膜的分离性能与稳定性. 因此, Feng 等^[64]通过二次生长法构建了 soc-MOF-IM 多晶膜用于 H_2/CO_2 气体的分离. soc-MOF-IM 多晶膜是由母体骨架(soc-MOF, 一种稳定的微孔 Fe-MOF)被咪唑(IM)分子原位修饰所构成. 所制备的 soc-MOF-IM 多晶膜的孔径经咪唑修饰后将会减小, 有利于气体的高效分离. 因此, 对所制备的膜进行气体渗透测试, soc-MOF 膜的 H_2 透过率最高为 640 GPU, CO_2 透过率最低为 107 GPU, 气体通过 soc-MOF 膜的机理为 Knudsen 扩散. 与 soc-MOF 膜不同的是 soc-MOF-IM 具有分子筛分作用, 因为孔尺寸减小. soc-MOF-IM 多晶膜具有极高的 H_2/CO_2 选择性(48), 这主要归因于触发的分子筛分效应. 因此, 认为功能分子引入和孔环境的精确调节, SBU 改性可以成为提高 MOF 膜分离性能的有力策略.

采用逐层沉积法制备 MOF 膜, 具备膜厚可精确控制, 晶体取向能够调节, 缺陷较少以及适用于复杂基底等优势, 能够对膜的结构与性能进行精准调控. 因此, Wang 等^[65]采用逐层沉积法在 Al_2O_3 衬底上制备成核速率快的 MOF, 将 5-丙氧基间苯二甲酸酯(Kgm-OPr)作为种子层, 然后通过二次生长在

Kgm-OPr 种子层上制备与 Kgm-OPr 同构的 5-甲氧基间苯二甲酸酯(Kgm-OMe)或间苯二甲酸酯(Kgm-H)层. 通过相应的表征可知, 所制备膜的孔体积的减小取决于取代基的大小. 对所制备膜进行气体分离性能测试, 可知只有 H_2 可以通过 Kgm-OPr 的孔隙渗透, 其他气体主要通过多晶之间的边界空隙渗透. 此外, Kgm-OMe 膜的分离因子略高于 Kgm-H 膜, 而 Kgm-OMe 膜的渗透率则小于 Kgm-H 膜. Kgm-OMe 和 Kgm-H 晶体几乎垂直于衬底生长, 形成与气体渗透方向平行的孔隙. 因此, 气体扩散路径明显长于水平生长到衬底的晶体. 综上所述, 3 种 MOF 的晶体生长过程对膜形成的影响, 首先, Kgm-OPr 的成核速率更快, 形成的晶体更小; 而 Kgm-OPr 膜的渗透系数远高于 Kgm-OMe 和 Kgm-H 膜, 表明 Kgm-OPr 晶体不能在膜层的晶间间隙内充分生长. 其次, 由于 Kgm-OMe 和 Kgm-H 的成核速率相对较慢, 难以生长出全覆盖的晶体种子层, 而且薄膜不能从 Kgm-OPr 的种子晶体中外延晶体互生, 而不是在衬底上形成新的晶体, 导致晶体生长均匀, 膜形成致密. 此方案不仅为单一 MOF 不能直接制备膜提供了一种新技术, 而且通过结合不同类型 MOF 的优点, 扩大了 MOF 膜家族.

真空辅助法制备 MOFs 膜具有传质驱动力强, 成膜速度快, 膜层厚度易控, 缺陷少且与基底结合紧密等优点, 可高效制备高性能 MOFs 分离膜. 因此, Zheng 等^[66] 通过真空辅助法将 DA 原位聚合到 UIO-66 笼中形成 PDA@UIO-66, 随后采用溶液共混法将 PDA@UIO-66 与 Pebax 相结合形成可实现 CO_2 高效筛选的 PDA@UIO-66/Pebax MMM. 通过相应的表征可知, PDA@UIO-66/Pebax MMM 膜的有效孔径明显小 UIO-66/Pebax MMM 膜, 表明 PDA 对 UIO-66 的孔径具有显著的调节作用. 此外, 对所制备的膜进行气体渗透测试分析可知, PDA@UIO-66/Pebax MMM 的气体分离性能优于 UIO-66/Pebax MMM. 选择性的提高主要是由于原位聚合 PDA 减少了 UIO-66 的孔径, 不同 PDA 含量下 PDA@UIO-66 的孔径分布证明了这一点. CO_2 渗透性的提高主要是由于 PDA 引入了丰富的亲 CO_2 官能团. 然而, 当 PDA 含量进一步增加时, CO_2 渗透率下降, 这可能是由于 PDA 的聚合时间过长导致 UIO-66 的孔被堵塞, 限制了 CO_2 分子的转移. 当 PDA 含量为 10.3% wt 时, PDA@UIO-66/Pebax MMM 的分离性能最佳, CO_2/N_2 选择性为 70.55, CO_2 的渗透率为 94.56 Barrer, 分别比纯 UIO-66 基 MMM 高 29.2% 和 27.9%. 因此, 认为 MOF 的有效孔隙工程调控策略在 CO_2 筛选中具有较好的应用前景和竞争力.

溶液混合法制备 MOFs 膜操作简单, 条件温和, 可快速成膜, 能调控膜组成与厚度, 成本较低, 适用于多种基底, 利于批量制备. 因此, Zhu 等^[67] 首先合成了 MOF-74 纳米片的前驱体为氧化 FeCo 纳米片 (记为 FCON), 随后对 FCON 进行修饰得到 MOF-74 纳米片 (记为 FCMN), 将 FCMN 与聚乙烯胺 (PVAm) 通过溶液混合法得到 FCMN@PVAm MMMs 用于 H_2 净化. 对所制备的 MOF 材料的孔径大小进行了表征, FCMN 为微孔纳米片. 此外, 对所制备的 FCMN@PVAm MMMs 进行气体渗透测试, 可知随着 FCMN 负载的增加, MMMs 的 H_2 渗透率持续增长, 这是由于 FCMN 内部有规则的直通式通道. 当负载为 20% 的 MOF 纳米片填料优化了 FCMN@PVAm MMMs 的最终气体分离精度, H_2/CH_4 选择性为 (1244 ± 244) , H_2 透过率 (964 ± 129) GPU. FCMN@PVAm MMMs 高的分离性能归因于填料与聚合物基体之间具有良好的界面相容性. 链上的氨基与通道壁上的开放金属位点协同, 同时疏水性烷基骨架暴露, 以部分间距占据和排斥水分子的方式, 对 MOF-74 纳米片的大传质通道进行了优雅的微环境调节. 此方法制备的 MMM 有望构成一种新的膜范例, 对实际的 H_2 纯化和分离具有很大的希望.

快速电流驱动合成 MOF 膜具有合成速度快, 能耗低, 膜结构可控性强, 厚度均匀, 结晶度高, 与基底结合紧密等优点, 显著提升制备效率与膜分离性能. 因此, Hou 等^[36] 通过快速电流驱动合成 (FCDS) 了杂化 ZIF-7x-8 膜, 在此期间抑制了连接器的迁移率, 缩小了窗口孔径. FCDS 过程中的原位电场允许形成强化的 ZIF-8_{Cm} 作为母体骨架, 同时采用混合连接器策略缩小了孔径尺寸. 通过相应的模拟可知所制备膜的孔径都不同程度的减小. 此外, 对所制备的膜进行气体渗透分析测试, 与 ZIF-8 膜相比, ZIF-7x-8 膜的 CO_2/CH_4 分离系数显著提高. 同时, 观察到气体渗透率降低, 这是由于 ZIF-7x-8 膜孔径变窄的结果. 此外, ZIF-7₂₂-8 膜对 CO_2/CH_4 的筛分明显增强, 分离系数在 25 以上, 是其他未改性 ZIF-8 膜的 10 倍. 然而, 尽管 ZIF-7₃₄-8 的孔径尺寸要小得多, 但选择性并没有增加, 这可能是由于结晶度的损失. 对于非晶 ZIF-7₄₆-8 和 ZIF-7₅₀-8 膜, 由于缺乏有序的连接剂分布和孔隙度, 可以认为其分离性能较差. ZIF-7x-8 膜高的分离性能归因于母体框架精心设计的固化效果. 当孔径缩小到合适的 CO_2/CH_4 分离范围时, 强化后的 ZIF-7x-8 膜具有较好的分子筛分性能. 该方案提出的“增硬和缩窄”双重策略可进

一步应用于其他旨在提高分子分离性能的柔性 MOF 膜。

综上所述,对 MOFs 材料的孔径大小调控可实现高的气体分离性能,孔径调控为 MOFs 基膜在气体分离领域奠定了坚实的基础。但是,MOFs 材料存在晶间缺陷,阻碍了它们在气体分离中的应用,限制了 MOFs 材料急速发展的步伐。

5 结论与展望(Conclusion and outlook)

综上所述,孔径可调的 MOFs 材料因其高孔隙率、明确可控的孔道结构以及可调节的化学性质等优势,被认为是制备高性能气体分离膜的理想材料。然而,孔径可调 MOFs 材料受以下条件的制约:(1)合成过程复杂,受温度、pH 值、反应时间等微小变化都可能影响孔径大小,使得达到预期孔径变得困难。(2)缺乏通用的合成方法。由于不同结构和组成的 MOFs 需要不同的调控策略,目前还没有一种通用方法适用于所有类型的 MOFs。(3)结构与性能之间的平衡难以控制。增大孔径可能会破坏 MOF 晶体结构的稳定性,降低其物理化学性能;而过分追求孔径的均一性可能会牺牲其他性能。(4)表征技术的局限性。现有的表征技术在精确测定 MOFs 孔径大小和分布方面存在局限。因此,孔径可调 MOFs 材料未来需要加强以下方面:(1)深化理论研究。加强对 MOFs 形成机制的理论探讨,运用先进的计算方法和模拟技术,深入解析金属离子与有机配体间的相互作用,预测孔径尺寸与结构,为孔径调控提供理论支撑,从而提升设计的精确度和效率。(2)创新合成策略。探索新的合成路径或对现有方法进行改进,以实现更为精确的孔径调控。(3)跨学科知识的融合。整合材料科学、化学工程、物理学等多学科的知识与技术,拓展孔径调控的思路。(4)高性能材料的开发。通过精确控制孔径,开发出性能卓越的 MOFs 材料,以满足能源存储、环境净化、生物医学等领域的特殊需求。(5)先进表征技术的应用。发展和应用更为先进的表征技术,以精确测定 MOFs 的孔径尺寸、形状及内部结构,实时监控孔径调控过程,为调控策略的优化提供精确的数据支持。总体而言,MOFs 孔径调控技术具有广阔的发展前景和重要的应用价值,值得科研人员进行深入研究和探索。

参考文献 (References)

- [1] LI X D, WANG S M, LI L, et al. Opportunity of atomically thin two-dimensional catalysts for promoting CO₂ electroreduction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(12): 2964-2974.
- [2] AL MOINEE A, ROWNAGHI A A, REZAEI F. Challenges and opportunities in electrification of adsorptive separation processes[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(3): 1228-1248.
- [3] 匡跃辉. 环境污染热点问题初探 [J]. 中国人口·资源与环境, 2000, 10(增刊 1): 44-46.
KUANG Y H. On the hot spot at the turning-point of the century: Environmental pollution[J]. *China Population, Resources and Environment*, 2000, 10(Sup 1): 44-46. (in Chinese).
- [4] DAI Y Y, NIU Z H, FANG T, et al. 1D-2D intercalated network CMC@g-C₃N₄/IL membrane with high permeability and selectivity for the CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 686: 122019.
- [5] 刘克峰,董卫刚,胡雪生,等.推动二氧化碳捕集、输送、应用和封存发展的政策和举措 [J/OL]. 化工进展, 2025: 1-22.
LIU K F, DONG W G, HU X S, et al. Policies and measures to promote the development of CCUS [J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025: 1-22 (in Chinese).
- [6] 孙小静,侯玉兰,王东启,等.崇明岛稻麦轮作生态系统主要温室气体排放特征及影响因素分析 [J]. 环境化学, 2015, 34(5): 832-841.
SUN X J, HOU Y L, WANG D Q, et al. Emission characteristics and effect factors of major greenhouse gases from rice-wheat rotation system in Chongming Island[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5): 832-841 (in Chinese).
- [7] YU S W, LIN R J, XIE Z X, et al. Recent membrane separation technology for noble gas recovery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(23): 13605-13622.
- [8] 王思思,赵洋,程羽君,等.耐有机溶剂型分离膜的制备及应用研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 159-167.
WANG S S, ZHAO Y, CHENG Y J, et al. Progress in research of preparation and application of organic solvent resistant separation membranes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(1): 159-167 (in Chinese).
- [9] 张凤莲,蒋国霞,郝郑平.化工行业酸性气体多组分转化与资源回收研究进展 [J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2308-2319.
ZHANG F L, JIANG G X, HAO Z P. Advances in multicomponent conversion and resources recovery from acid gas in chemical industry[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2308-2319 (in Chinese).

- [10] LIU M, NOTHLING M D, ZHANG S, et al. Thin film composite membranes for postcombustion carbon capture: Polymers and beyond[J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 126: 101504.
- [11] NIU Z H, HE N Y, YAO Y F, et al. Mixed matrix membranes for gas separations: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152912.
- [12] 骆文佳, 张毓, 李健, 等. 二维 MXene 材料在气体分离领域的研究进展 [J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3986-3998.
LUO W J, ZHANG Y, LI J, et al. Research progress of two-dimensional MXene materials in gas separation[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 3986-3998 (in Chinese).
- [13] DAI Y Y, SU W J, LI S M, et al. Effect of introduced g-C₃N₄ nanosheet interlayers with different morphologies of ZIF-67 on CO₂ separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 721: 123818.
- [14] 赵中源, 侯铎, 关鹏, 等. 二维 GO、MXene 和 MoS₂ 限域离子液体复合膜用于碳捕集 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 214-226.
ZHAO Z Y, HOU D, GUAN P, et al. Two-dimensional GO, MXene and MoS₂ confined domain ionic liquid composite membranes for carbon capture[J]. *Membrane Science and Technology*, 2024, 44(4): 214-226 (in Chinese).
- [15] ZHAO D L, FENG F, SHEN L G, et al. Engineering metal-organic frameworks (MOFs) based thin-film nanocomposite (TFN) membranes for molecular separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140447.
- [16] XIANG F M, MARTI A M, HOPKINSON D P. Layer-by-layer assembled polymer/MOF membrane for H₂/CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 556: 146-153.
- [17] HABIB N, DURAK O, ZEESHAN M, et al. A novel IL/MOF/polymer mixed matrix membrane having superior CO₂/N₂ selectivity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 658: 120712.
- [18] 李国瑞, 王帅立, 袁淑华. 炼油厂回收尾气中氢气的技术方案研究 [J]. 石油炼制与化工, 2024, 55(9): 129-135.
LI G R, WANG S L, YUAN S H. Research on the technical scheme of hydrogen recovery from refinery exhaust gas[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2024, 55(9): 129-135 (in Chinese).
- [19] CHEN J Y, LI Y W. The road to MOF-related functional materials and beyond: Desire, design, decoration, and development[J]. *The Chemical Record*, 2016, 16(3): 1456-1476.
- [20] LIN R B, XIANG S C, ZHOU W, et al. Microporous metal-organic framework materials for gas separation[J]. *Chem*, 2020, 6(2): 337-363.
- [21] WANG Y Y, ZHONG S Y, LI S M, et al. Pod-like TA-ZIF-8/TCOH composite filler for the preparation of mixed matrix membrane for efficient CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 697: 122524.
- [22] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [23] FARHA O K, ERYAZICI I, JEONG N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15016-15021.
- [24] KOWALCZYK P, FURMANIAK S, TERZYK A P, et al. Surface area and porosity analysis in nanoporous carbons by atomistic pore domain model[J]. *Carbon*, 2024, 229: 119510.
- [25] DO H H, NGUYEN T H C, van NGUYEN T, et al. Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(88): 37552-37568.
- [26] ROGAN J, POLETI D, KARANOVIĆ L, et al. Mixed ligand Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing terephthalato ligands. Crystal structures of diaqua(2, 2'-dipyridylamine)(terephthalato)metal(II) trihydrates (metal=cobalt or nickel)[J]. *Polyhedron*, 2000, 19(11): 1415-1421.
- [27] DENG H X, GRUNDER S, CORDOVA K E, et al. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2012, 336(6084): 1018-1023.
- [28] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(30): 4670-4679.
- [29] KÖKÇAM-DEMİR Ü, GOLDMAN A, ESRAFILI L, et al. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal-organic frameworks: Design and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(9): 2751-2798.
- [30] YU S Y, ZHANG Y, ZHANG C X, et al. Stability regulation of metal-organic framework materials for electrocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(7): 4814-4837.
- [31] KYO SUNG PARK Z N. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [32] LIU Y, SONG L H, TIAN J T, et al. Structural responses of metal-organic frameworks to non-thermal plasma treatment and their effects on CO₂ adsorption and conversion performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(9): 6573-6585.
- [33] LIANG Y, XIE G F, LIU K K, et al. Mechanochemical "cage-on-MOF" strategy for enhancing gas adsorption and separation through aperture matching[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(1): e202416884.

- [34] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 20-45.
- [35] HE Q Q, ZHAO H J, TENG Z D, et al. Tuning microscopic structure of La-MOFs via ligand engineering effect towards enhancing phosphate adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 353: 120149.
- [36] HOU Q Q, WU Y, ZHOU S, et al. Ultra-tuning of the aperture size in stiffened ZIF-8_Cm frameworks with mixed-linker strategy for enhanced CO₂/CH₄ separation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(1): 327-331.
- [37] MIRKATULI F S, NOSRATINIA F, ROHANI A A, et al. Enhancing CO₂ adsorption with modified zeolite imidazolate frameworks (ZIF-8) functionalized with amine groups[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114770.
- [38] BANERJEE R, FURUKAWA H, BRITT D, et al. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(11): 3875-3877.
- [39] 逯延庆, 刘洋, 查雨欣, 等. 三维共价有机骨架膜合成、后修饰方法及 CO₂ 捕集的应用 [J]. *中国塑料*, 2023, 37(3): 42-51.
- QU Y Q, LIU Y, ZHA Y X, et al. Synthesis and post-modification methods of three-dimensional covalent organic frameworks and their applications for CO₂ capture[J]. *China Plastics*, 2023, 37(3): 42-51 (in Chinese).
- [40] COHEN S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 970-1000.
- [41] WANG Z Q, TANABE K K, COHEN S M. Accessing postsynthetic modification in a series of metal-organic frameworks and the influence of framework topology on reactivity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(1): 296-306.
- [42] LU N, LAN L, GAO Q, et al. Delicate pore environment regulation in pillar-layered metal-organic frameworks for enhanced C₂H₂/CO₂ separation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 20: 110887.
- [43] PRASAD T K, HONG D H, SUH M P. High gas sorption and metal-ion exchange of microporous metal-organic frameworks with incorporated imide groups[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2010, 16(47): 14043-14050.
- [44] GADZIKWA T, FARHA O K, MALLIAKAS C D, et al. Selective bifunctional modification of a non-catenated metal-Organic framework material via “click” chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(38): 13613-13615.
- [45] DESHPANDE R, MINNAAR J, TELFER S. Thermolabile groups in metal-organic frameworks: Suppression of network interpenetration, post-synthetic cavity expansion, and protection of reactive functional groups[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(27): 4598-4602.
- [46] REINEKE T M, EDDAOUDI M, MOLIER D, et al. Large free volume in maximally interpenetrating networks: the role of secondary building units exemplified by Tb₂(ADB)₃ [(CH₃)₂SO]₄·16 [(CH₃)₂SO]₁ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(19): 4843-4844.
- [47] CUI X L, CHEN K J, XING H B, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 141-144.
- [48] XIN Q P, OUYANG J Y, LIU T Y, et al. Enhanced interfacial interaction and CO₂ separation performance of mixed matrix membrane by incorporating polyethylenimine-decorated metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1065-1077.
- [49] LI L, LIU Y, ZHANG J F, et al. MOFs-assisted synthesis of robust and efficient cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 329: 125481.
- [50] CAI G R, JIANG H L. A modulator-induced defect-formation strategy to hierarchically porous metal-organic frameworks with high stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(2): 563-567.
- [51] LIU D X, ZOU D T, ZHU H L, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: Synthetic strategies and emerging applications[J]. *Small*, 2018, 14(37): 1801454.
- [52] CHOI K M, JEON H J, KANG J K, et al. Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11920-11923.
- [53] MA M D, ZHOU A N, HONG T, et al. Tailored porous structure and CO₂ adsorption capacity of Mg-MOF-74 via solvent polarity regulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146845.
- [54] GUO C Y, ZHANG Y H, GUO Y, et al. A general and efficient approach for tuning the crystal morphology of classical MOFs[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(3): 252-255.
- [55] WEN M, YANG W Y, ZHAO Z P. Advancements in nanoscale MOFs-based catalytic materials: Synthesis strategies and applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115613.
- [56] XU Y, XIA P, WANG C, et al. A mini-review on MOFs activated peroxide processes and the enhancement with the external energy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142021.
- [57] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 121-124.
- [58] HUANG A S, BUX H, STEINBACH F, et al. Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology

- prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(29) : 4958-4961.
- [59] ZHANG H Y, ZHENG Q C, WANG Z B. A facile preparation of high flux NaA zeolite membranes by direct secondary growth of wet gel layer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125211.
- [60] LIAN H Q, WANG Q, BAI X Y, et al. Electrochemical synthesis of ZIF-8 membrane on commercial ceramic support for propylene/propane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 719: 123733.
- [61] BEHROOZI A H, VATANPOUR V, MEUNIER L, et al. Membrane fabrication and modification by atomic layer deposition: Processes and applications in water treatment and gas separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(11) : 13825-13843.
- [62] GENG C X, CHEN A B, SUN Y X, et al. Spacial regulation of precise aperture in metal-organic frameworks towards ultrahigh-selective mixed matrix membranes for low-energy-consumption C_3H_6/C_3H_8 separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151451.
- [63] LIU Y T, ZHAO M G, REN Y X, et al. Linker-exchanged zeolitic imidazolate framework membranes for efficient CO_2 separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 697: 122568.
- [64] FENG Y, WANG Z K, FAN W D, et al. Engineering the pore environment of metal-organic framework membranes via modification of the secondary building unit for improved gas separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(26) : 13132-13141.
- [65] WANG X G, KUSAKA S, HORI A, et al. Heterobilayer membranes from isostructural metal-organic frameworks for efficient CO_2 separation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 338: 111950.
- [66] ZHENG W J, WANG D Y, RUAN X H, et al. Pore engineering of MOFs through in situ polymerization of dopamine into the cages to boost gas selective screening of mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 661: 120882.
- [67] ZHU C Y, PENG Y, LI K, et al. Regulation of MOF-74 nanosheet channels for precise H_2 purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 709: 123140.