

引用格式:刘冬冬,刘秀明,房宽峻,等.织物基金属有机框架复合材料的制备及应用研究进展[J].材料工程,2024,52(2):92-101.
LIU Dongdong, LIU Xiuming, FANG Kuanjun, et al. Research progress in preparation and application of fabric-based metal-organic frameworks composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 92-101.

织物基金属有机框架复合材料的 制备及应用研究进展

Research progress in preparation and
application of fabric-based metal-
organic frameworks composites

刘冬冬¹,刘秀明^{1,2*},房宽峻^{1,2,3},李政¹,巩继贤¹,李秋瑾¹

(1 天津工业大学 纺织科学与工程学院,天津 300387;

2 青岛大学 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点

实验室,山东 青岛 266071;3 生态纺织省部共建

协同创新中心,山东 青岛 266071)

LIU Dongdong¹, LIU Xiuming^{1,2*}, FANG Kuanjun^{1,2,3},

LI Zheng¹, GONG Jixian¹, LI Qiujin¹

(1 School of Textile Science and Engineering, Tiangong University,

Tianjin 300387, China; 2 State Key Laboratory of Bio-Fibers and

Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong,

China; 3 Collaborative Innovation Center for Eco-Textiles of

Shandong Province, Qingdao 266071, Shandong, China)

摘要:金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料作为第三代多孔材料,因其高比表面积、高稳定性、化学可调性等特性而备受关注,尤其在各种轻质和柔性基材上负载应用成为该领域的热点研究方向。本文综述了纺织基材作为载体,负载MOFs的进展,对以溶剂热法、逐层生长法、喷涂打印法等构建织物基MOFs复合材料的方式进行阐述,且根据制备方式的差异性指出不同制备方式的应用场景;归纳了该类材料的复合机理;针对复合材料的使用耐久性总结了现有增强MOFs与基底材料结合牢固性的方法,并介绍了该类复合材料在超疏水自清洁、自消毒纺织品等领域应用的最新研究成果。最后指出织物基MOFs复合材料的大规模生产方式以及在现实环境条件下的耐久性是迈向广泛应用的关键步骤,其更多的一体化功能将是未来研究的重点方向。

关键词:金属有机框架材料;纺织材料;制备方法;应用性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000298

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)02-0092-10

Abstract: Metal-organic frameworks(MOFs) materials, as third generation porous materials, have attracted much attention due to their functional properties such as high specific surface area, high stability and chemical modifiability, especially, the application of loading on various lightweight and flexible substrates is a rapidly growing field. The progress of loading MOFs on textile materials as substrate carriers was reviewed, and an introduction to the construction of fabric-based MOFs composites by solvothermal method, layer by layer method and spray printing method was given, and the application scenarios of different preparation methods were pointed out according to the differences of preparation methods. The composite mechanism of this type of material was summarized. The methods for enhancing the bonding and firmness of MOFs with substrate materials for the durability of composite materials were described. The latest research results on the application of such composites in the fields of superhydrophobic self-cleaning and self-sterilizing

textiles were presented. Finally, it was pointed out that the mass production methods of fabric-based MOFs composites and their durability under real environmental conditions are the key step towards a wide range of applications, and their more integrated functions are the key direction for future research.

Key words: metal-organic frameworks material; textile material; preparation method; application property

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是一种多孔晶体化合物,由金属离子及有机连接物以有规律的方式连接成簇^[1],具有优异的化学可调性及孔隙率^[2],已应用于催化和气体吸附^[3]、生物制药的递送^[4]、传感^[5]、生物库^[6]以及细胞和病毒的检测^[7]等领域。但 MOFs 一般呈粉末或晶体状,直接使用过程中存在不易回收和利用效率低的问题^[8],还易产生粉尘污染,且由于目前缺乏将 MOFs 开发成可用产品的转化技术,导致 MOFs 商业化仍处于起步阶段^[9],采用合适的基底材料进行负载是解决上述问题的一种有效方法。

纺织品在实际应用过程中因良好的吸湿性、柔软性和易洗涤护理性而备受人们喜爱,但其固有的亲水性、易受细菌和微生物侵害的劣势阻碍了其在更先进领域的应用^[10]。同时大量废旧纺织品的丢弃造成严重的环境污染^[11]。但纺织品作为一种低成本、广泛使用的纤维材料,因其柔韧性强、来源广泛、生物相容性良好等优异特点引起了人们的研究兴趣,且纺织纤维分子结构上潜在的结合位点(羟基、氨基等)使它们有望成为与 MOFs 结合的基底材料。2017 年,Chen 等^[12]指出,MOFs 晶体易破碎成粉末,不利于实际应用,可通过热压的方式将不同的 MOFs 负载到各种纺织基材上。2019 年,Zhang 等^[13]同样引入热压方法直接将 MOFs 合成到织物表面。同年,Farha 课题组^[14]通过浸渍涂层的方法将钼基金属有机框架 MOF-808 引入纤维中。这些研究为生产织物基 MOFs 复合材料提供了良好的基础,证明织物与 MOFs 结合不仅有效克服 MOFs 实际应用的难题,也为功能性纺织品的开发提供参考,并减少废旧纺织品对环境的污染。

大部分已报道的以织物为基底负载 MOFs 的复合材料在检测^[15]、染料废水处理^[16]、自清洁织物表面^[17]、柔性电极^[18]等方面显示出无可比拟的优势。然而,如何降低成本、高效且大量地合成 MOFs 复合材料仍具有较大挑战与创新。随着金属有机框架材料与织物结合的复合材料不断被开发及应用,促进了 MOFs 的商业化以及纺织品在众多领域的迅速发展。本文综述了金属有机框架材料与织物结合的制备方法,着重介绍了溶剂热法(solvothermal method)^[12,19]、逐层生长法(layer by layer, LBL)^[20]及喷涂打印法

(spray printing method)^[21],分析了目前可以将 MOFs 与织物结合更牢固的方法,并总结了织物基 MOFs 复合材料在不同领域的应用性能,进一步对该复合材料的研究方向予以展望。

1 织物基 MOFs 复合材料的制备方式

目前 MOF 复合系统主要归纳为四种类型^[22]: MOFs 在纤维基体表面呈块状或层状结合状态; MOFs 以颗粒或分层状态加入聚合基质表面; MOFs 与凝胶基质复合; MOFs 与纳米材料复合。在前三种类型中,MOFs 作为基体表面的涂层、薄膜或作为小物质成块状基质存在。为了获得这种表面附着 MOFs 的复合材料(也称 SURMOFs^[23]),溶剂热法、逐层生长法、热压法已被研究应用。另外,具有精确定位功能集成器件的出现,促进了如喷墨打印^[24]、离子束^[25]等喷涂方法的发展。目前以上述方法获得复合材料的机理主要归结于利用 MOFs 纳米晶体前驱体溶液与织物表面之间的配位作用和范德华力相互作用实现 MOFs 的附着^[26]。

1.1 溶剂热法

标准 MOFs 材料的合成是在溶剂热条件下进行的,MOFs 在溶液中的结晶过程是自发的,即金属离子与有机连接剂结合^[27],该条件下合成的 MOFs 被称为是次级建筑单元(secondary building units, SBUs)的纳米实体^[28]。

以溶剂热法合成织物基 MOFs 复合材料,首先织物本身的官能团,如羟基、氨基或羧基,与金属前驱体溶液发生配位作用,随后金属离子与有机连接剂发生配位作用,以金属离子为节点,将 MOFs 原位生长于织物上。Yang 等^[29]采用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(3-aminopropyltrimethoxysilane, APTMS)对棉织物进行氨基改性,然后在水溶液中以溶剂热法原位生长锌基 MOFs,即 ZIF-L 晶体,得到尺寸均匀的二维叶状晶体,以该方式合成的 MOFs 晶体密度较大,形貌明显,之后在室温水相条件下将改性棉织物与沸石咪唑酯骨架材料(zeolitic imidazolate framework, ZIF) ZIF-8 前驱体溶液混合反应 4 h 得到了 ZIF-8 改性氨基化棉织物(CF-NH₂@ZIF-L),且棉织物的氨基化改善了咪唑用量过多的问题^[30],但由于常温合成条件下其稳定

性面临待提高的问题。为了进一步提高以溶剂热法合成 MOFs 材料的稳定性, Kirandeep 等^[31]采用溶剂热法, 利用聚四氟乙烯高温反应釜合成了两种稳定的金属有机框架结构锌基 MOF (Zn-MOF) 和钴基 MOF (Co-MOF)。利用聚四氟乙烯反应釜所得到的 MOF 材料稳定性较好。同样 Dalapati 等^[32]将锆基 MOF, 即 Zr-MOF 的反应母液与棉织物一起放在聚四氟乙烯高温反应釜中于 100 °C 下加热 24 h, 最终得到具有纳米尺度粗糙度的超疏水材料。

利用聚四氟乙烯反应釜合成 MOFs 材料, 织物完全浸渍于反应液中, 使织物表面负载的 MOFs 均匀性更好, 且高温条件下 MOFs 的结构性能更佳, 但高温下反应能源损耗严重, 不利于绿色环保, 且存在一定的危险性, 实验要求较高, 同时大多数溶剂热法耗时较长, 成本较高, 不能有效地用于复合材料的大规模生产^[33]。

MOFs 具有优异的显色性能, 如类沸石咪唑骨架 ZIF-67 为紫色^[34]、ZIF-8 为白色^[35]、二聚铜-苯-1,3,5-三羧酸酯 (CuBTC, 又名 HKUST-1) 为蓝绿色^[36], 高温长时间反应会促进自带颜色的 MOFs 晶体显现出更加优异的颜色, 从而提高纺织品多样性。如 Emam 等^[37]以聚酯和尼龙为基底, 采用一锅法原位生长了 CuBTC 金属有机框架, 面料与 CuBTC 相结合后, 其颜色变成蓝绿色。该研究主要是将母液与织物在反应容器中混合, 搅拌 30 min 后冷却至室温直至 N,N-二甲基甲酰胺完全蒸发。该方法以溶剂蒸发为动力^[38]促进 MOFs 形成, 赋予织物蓝绿色, 通过搅拌改善 MOFs 负载的不均匀性, 且可以在合成织物 (聚酯和尼龙织物) 内部连续生长 MOFs。

溶剂热合成织物基 MOFs 复合材料受温度、pH 等条件的影响。Schelling 等^[39]通过溶剂热法, 在不需预先对棉花进行功能化的情况下, 将网状的 Zr-MOF 系列成功负载于棉纤维, 并探讨了配体尺寸、生长时间和反应温度对 Zr-MOF 包覆棉纤维的影响。归根结底, MOF 结构越大, MOF 在织物上的负载量越低, 这符合在较高温度下反应动力学^[40]加速从而延长生长时间的需要。该方法为功能纤维在不同 pH 值和相对较高温度环境中的广泛应用增加了可能性。

采用溶剂热法在织物基底上原位生长的 MOFs 晶型较完善, 稳定性更好, 工艺更简单, 但无法保证均匀性, 且由于使用有机溶剂热法合成织物基 MOFs 材料, 所需反应时间长, 洗涤耐久性差, 高温条件下不适合纺织纤维, 限制其升级应用。

1.2 逐层生长法

与溶剂热法合成 MOFs 所需的高反应温度和压

力不同, 逐层生长法的操作相对安全, 是将 MOFs 负载于纤维或织物的最佳方法^[41-42], 通过采用逐层生长技术将 MOFs 在织物上沉积, 可以得到高质量的 MOFs 薄膜^[43], 使织物表面尽可能负载更大密度的 MOFs 材料^[44]。但采用逐层生长法往往也会导致基底表面上的 MOFs 涂层覆盖不均匀、牢固性差, 又会因多余的反应液而形成异质晶体, 这种多晶性和不均匀性的现象会干扰材料的最终性能, 导致不同批次之间的不一致性^[43]。

为了增强 MOFs 与织物基底的结合, 可以选择使用黏合剂、织物改性或者涂层整理。Zhao 课题组^[45]以聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA) 为黏合剂将 MOFs 涂覆在织物材料上, 这种方法不仅可以控制负载在织物上 MOFs 的数量, 还可以应用在不同织物基材上涂覆各种各样的 MOFs。该方法合成的复合材料不仅保留了织物的柔韧性, 同时由于引入 MOFs 而具有独特的性能, 其制备可以在短时间内完成, 实现快速生产, 具有较好的工业化生产实用价值。Rubin 等^[46]对棉织物进行羧甲基化 (carboxymethyl cotton fabric, CM-Cotton), 以增加 MOFs 生长的成核位点数量, 随后通过逐层浸渍工艺在织物表面合成均匀的 CuBTC 膜, 合成的材料含有均匀分布在每个羧甲基化纤维周围的八面体 MOFs 晶体, 材料坚固而柔性, 经过 15 个循环后, 织物材料表面呈现出均匀的绿色, 具有 CuBTC 的特性, 但经洗涤摩擦之后织物的显色性能有所降低, 归因于水溶液中某些松散的 MOFs 晶体会从织物上脱离。为了进一步增强 MOFs 在织物表面的负载牢度, 对制备的复合材料进行表面涂层处理不失为一种良好的选择。Yang 等^[47]取块状棉织物浸渍于含钛异丙醇盐的甲醇溶液中制备钛基 MOF (Ti-MOF) 复合材料, 简称 (Ti-MOFs)_n@cotton 织物, *n* 为沉积次数, Ti-MOF 在棉织物表面的层层沉积使得棉织物呈现黄色, 最后采用聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 进行涂层处理, 由于 PDMS 的完全透光性不仅使整理后的织物呈现出明亮的黄色, 更是在磨损 300 次后仍呈现黄色且赋予织物超疏水性能。此外, 杨莹莹^[48]还通过原位沉积法将沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-67 沉积于棉织物后经 PDMS 涂层处理, 无论摩擦还是水洗后棉织物表面仍然呈现出明亮的紫色, 进一步证实了 PDMS 涂层处理在 MOFs 织物复合材料方面的实用性。

为了提高利用逐层生长法将 MOFs 均匀沉积于纺织基材表面, 可借助轧辊的压力进行改善, 热压逐层法对 LBL 合成织物基 MOFs 复合材料具有良好的辅助作用。Chen 等^[12]利用卷对卷热压方法, 配合逐层

生长,在无纺布表面经 7 个循环后制备了 ZIF-8 涂层以更高效率去除空气污染物-颗粒物(particulate matter, PM)。同样 Jhinjer 等^[49]利用轧辊间的相互挤压去除织物表面多余的前驱体溶液,将羧甲基棉织物交替在两种母液中填充、烘干、固化,值得一提的是工艺采用的有机前驱体溶液的摩尔浓度比金属前驱体高 4 倍,有利于 MOFs 晶体小而快速地生长。采用以上制备方式利用轧车浸轧的目的在于去除多余的前驱体溶液,有利于织物上前驱体溶液的均匀分布;固化过程有利于 MOFs 晶体在织物表面生长,而不是在溶液中生长。该构建方式促进 MOFs 大面积覆盖在棉织物的表面,且均匀性较好。

为了进一步探讨逐层生长法对 MOFs 负载于织物表面的影响,Abbasi 等^[42]在超声辐照条件下,将蚕丝纤维在二水合醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和均苯三甲酸(H_3BTC)水溶液中交替浸渍,采用分子前驱体逐层生长的方法,在蚕丝纤维上生长了 HKUST-1 纳米结构的致密涂层,并研究了 pH、反应时间、超声辐照和浸渍顺序对 MOFs 纳米结构生长的影响。研究表明这些纳米结构的尺寸随着连续浸渍步骤的减少而减小。为了进一步研究逐层生长法的影响因素,Zhang 等^[50]使用一个粗粒度模型作为温度和反应物浓度的函数来模拟 HKUST-1 的逐层生长,进一步说明了织物与 MOFs 配体中成核位点的构效关系^[43]。研究发现,反应物浓度会影响质量沉积速率,但对生成的 HKUST-1 薄膜结晶度的影响不太明显。此外,在 10~129 °C 的温度范围内对薄膜表面粗糙度有影响,可以更好地控制表面粗糙度和薄膜厚度;而在 129~182 °C 范围内,薄膜生长的特点是周期内的质量沉积速率更低,表面更粗糙;最后,当 $T > 182$ °C 时,薄膜生长速度较慢,但很平滑。最终得出为了获得高结晶度,操作温度在 28 °C 左右比较合适。该模型有助于了解在不同条件下生长的 MOFs 晶体的形态特征,并可用于预测和优化温度,以控制晶体质量和产量,为今后以 LBL 构建复合材料的工艺优化提供了思路。

1.3 喷涂打印法

目前在制备织物基 MOFs 复合材料方面,喷墨打印、聚焦离子束(focused ion beam, FIB)等是一种可以在毫米至微米尺寸内对 MOFs 几何形状进行精确图案化的普遍适用方法。

1.3.1 喷墨打印法

喷墨打印是一种非接触式、添加式图案化方法,它能够高效地将纳米材料直接打印到所需的基材上^[51]。与许多复杂的处理方法相比,喷墨打印是一种简单且低成本的处理方法,同时也提高了设备的成本

效益。

以喷墨打印法制备织物基 MOFs 复合材料,将前驱体溶液作为油墨,利用喷嘴将 MOFs 沉积在纺织品表面,其最主要的优势在于灵活可控。2013 年, Zhuang 等^[23]以二甲基亚砜为前驱体溶液,以乙醇和乙二醇为溶剂组合成新型油墨体系,通过对设计的花型进行多次循环印刷、干燥来简单控制 SURMOF 的密度和厚度,成功将 HKUST-1 绘制成所需的图案,如图 1 所示,可以发现喷墨过程不仅能够获得大量而复杂的 SURMOF,也可以得到具有颜色梯度的 SURMOF(例如,从黑色到灰色,见图 1(b))。金属有机框架材料的喷墨印刷使得该类材料有机会呈现各种大面积的图案,具有高分辨率,可以做到渐变或阴影的形式。

此外,喷涂机在制备织物基 MOFs 复合材料方面也具有重要的应用。Zhao 等^[52]提出了一种简单的喷雾沉积和后稳定技术以精确地在多孔衬底上制备不同 MOFs 致密薄膜,即采用 UC330 超声精密喷涂机将氯化锆基 MOF($\text{UiO}-66-\text{NH}_2$)分散溶液与稀释后的 ZIF-L 溶液分别喷涂在纳米纤维基板膜上制备了 UiO-66- NH_2 膜和 ZIF-L 膜,操作过程中选择合适的扫描次数,获得薄且保持高通量的功能表面层,最后用静电纺丝机喷涂三甲基化壳聚糖溶液,有助于将基材表面的 MOFs 颗粒覆盖并紧紧固定在基板上。无论是喷墨打印还是喷涂机都可将 MOFs 应用于织物表面设计特定的图案,且在基底表面覆盖均匀性较好。

1.3.2 聚焦离子束法

聚焦离子束(FIB)是目前用于书写纳米级 MOFs 的一种方法。Bo 等^[53]利用聚焦离子束实现了 ZIF-8 复杂图案的书写,研究表明:可用前驱体溶液处理织物,利用设备将另一种前驱体溶剂书写在其表面,从而获得 MOF 图案。这种简便的 MOF 前驱体写入方法为设计基于 MOF 书写的设备提供了新的机会,其应用范围可从微流体扩大到可再生能源系统^[54]。

聚焦离子束使用过程中,不均匀的离子束轮廓和材料的重新沉积往往会破坏铣削区域附近的表面形态并降低纳米级图案转移的保真度,从而限制了该技术的普适性。Kannegulla 等^[55]提出了一种金属辅助聚焦离子束(metal assisted focused ion beam, MAFIB)工艺,即牺牲铝层来保护工作材料。MAFIB 被成功证明可以在不同类型的基板上直接创建具有高保真度和重现性的纳米图案。

借助以上方法,选择功能油墨材料,如镧系 MOFs($\text{Ln}-\text{MOFs}$)^[15],可以很容易地获得发光图案,且具有

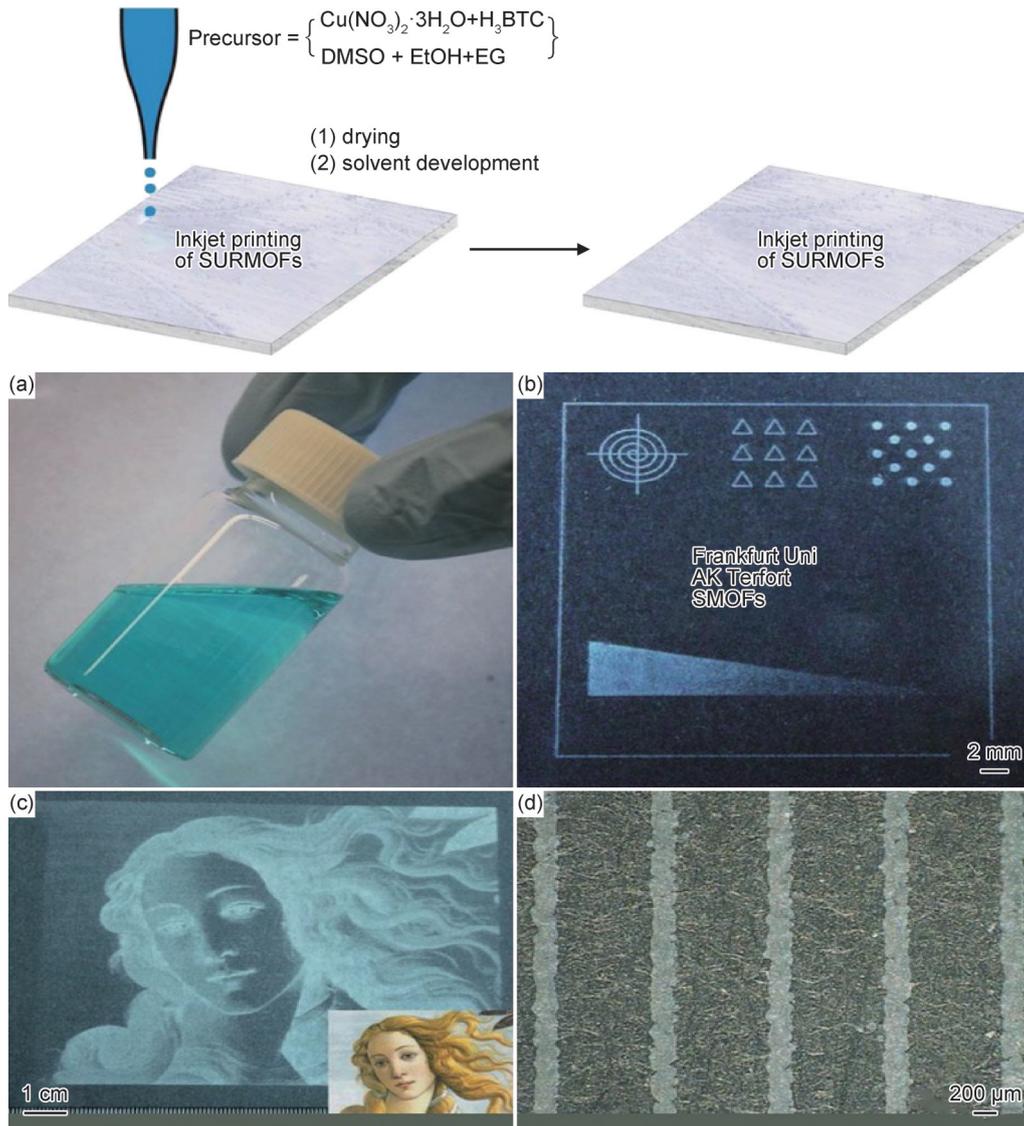


图1 以喷墨打印法用HKUST-1绘制的图案^[23]

(a)HKUST-1油墨溶液;(b)聚酯箔上绘制各种梯度楔形图案;(c)大面积图案的适用性,以“维纳斯”图案为例(插图显示了原始图像);(d)成品分辨率表征(印刷两次)

Fig. 1 HKUST-1 pattern drawn by inkjet printing method^[23]

(a)HKUST-1 ink solution;(b)various patterns, letters, and a gradient wedge printed onto PET foil;
(c)to demonstrate the applicability for large area patterning, Botticelli's "Venus" was printed in HKUST-1 (the inset shows the original image);
(d)to demonstrate the resolution of the method, a line array (printed by 2 cycles) was printed

可调性和功能性,已被研究人员成功地与现代喷墨打印技术集成,解锁其在安全油墨制备和信息加密解密领域的前景适用性,有望在未来推出可商业化的产品。

随着织物基MOFs复合材料的深入研究,发现不同制备方式各有优势,如表1所示。因此,不同的应用场合选择不同的制备方式至关重要。如若选择逐层生长法就要忽略MOFs晶体的小尺寸,想要得到形貌优异的单晶体则可选择溶剂热法。总之,提高MOFs复合材料在不同环境下的普适性仍是制备过程中需

要解决的问题^[56]。

2 织物基MOFs复合材料的应用性能

2.1 超疏水自清洁材料

目前关于MOFs疏水主要报道了两种方法:(1)在有机配体中使用含烷基或氟官能团的疏水物质来创建多孔疏水MOFs;(2)MOFs与其他疏水材料复合。

表 1 制备方式对比

Table 1 Comparison of preparation methods

Preparation method	Process analysis
Solvothermal method	Simple operation, high performance MOF single crystals can be obtained; however, it takes a long time and requires high temperature, high cost and poor bonding uniformity with textile substrates
Layer by layer method	Low synthesis temperature, fast crystallisation, small size of the resulting MOF crystals, washing resistance, uniform coverage on textile substrates
Spray printing method	Low synthesis temperature, operation with spraying equipment, freely adjustable shape of the MOF load on the fabric surface

MOFs 与织物结合可以增加织物的干燥度、清洁度,减少细菌生长。在各种水稳定好的 MOFs 材料中, Zr-MOF 材料由于具有较高的物理化学稳定性而得到了广泛的研究。其中, Dalapati 等^[32]将超疏水性的 SH-UiO-66 MOF 在棉纤维上原位涂层,制备出超疏水性 MOF@cotton 复合材料。MOF 包覆的棉纤维复合材料 (SH-UiO-66@CFs) 具有良好的疏水性能,其水接触角 (water contact angle, WCA) 达到 163°, 滞后接触角 (contact angle hysteresis, CAH) 为 4°, 柔性超疏水 SH-UiO-66@CFs 在室温下对重油和轻油均有超过 2500% (质量分数) 的吸油性能,证实该材料在油水分离中具有良好的应用前景。

为了进一步增加织物的超疏水性能, Yang 等^[29]在室温下利用溶剂热法将 ZIF-8 原位生长在棉纤维上,然后用 PDMS 处理,制备出超疏水棉织物,并对其润湿性及自洁性能进行表征。为了考察其自洁能力,选择酸性红色粉末作为污染物,分散在棉/ZIF-8@PDMS 织物表面,水滴在其表面落下后,很容易从超疏水表面滚落,带走酸性红色粉末。经 5 次洗涤循环后,织物仍保持其疏水能力, WCA 在 140° 以上。同时,在 300 次摩擦循环后,棉织物仍然保持超疏水性,且红色水滴在严重磨损区域依然保持球形,具有良好的力学稳定性,这一结果证实棉/ZIF-8@PDMS 织物具有良好的自洁性能,对各种油和有机溶剂具有高效油水分离能力。因此, MOFs 材料的粗糙度与 PDMS 涂层的联合使用增加了织物表面粗糙度,为构建多功能纺织品提供思路。

利用 MOF 的多功能,织物基 MOFs 复合材料在生物医用绷带或防护服方面具有较大潜力,尤其是在潮湿的工作环境中,即超疏水 MOF/织物是制备自清洁表面的理想候选材料,若想进一步实际应用,在舒适性方面需要多加考虑,例如透气透湿性、弯曲性等,但并不掩盖材料本身的优点。

2.2 抗菌与防紫外性能

随着金属纳米材料的出现,具有抗菌性能的小分子或金属离子的释放为开发抗菌材料提供了前景。

与其他纳米材料相比, MOFs 所具有的孔隙率使其复合系统具有独特的性能,有效地增加了生物介质与细胞的相互作用,破坏细菌细胞膜。Lis 等^[57]将 HKUST-1 原位生长于羊毛织物制备抗菌复合材料 (HKUST-1@wool),对未经处理和处理的羊毛织物在洗涤前后进行了抗菌活性测试,结果显示, HKUST-1@wool 材料完全抑制了微生物,尽管洗涤后对微生物生长的抑制程度略有下降,但抑制作用很明显, 24 h 后抑制率为 99.97%,处理 48 h 后达到 99.99%。证实 HKUST-1@wool 在合成 48 h 后对大肠杆菌仍具有较好的抗菌性能。此外, Yang 等^[29]制备的棉织物/ZIF-8@PDMS 复合材料对金黄色葡萄球菌的抑菌活性为 100%,经过 5 次洗涤循环后,该织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的去除率保持在 99% 和 95%,且经 300 次摩擦循环后,去除率仍保持在 99% 和 98%。这表明 ZIF-8@cotton 织物具有持久的抗菌活性。MOF 抗菌性能优异离不开 MOF 中金属离子与细胞膜蛋白的相互作用^[22],即金属离子破坏了细菌结构,导致细胞内化,与细胞内微生物相互作用而扼制细菌。

对户外工作人员来说,具有防紫外辐射 (UVR) 性能的防护纺织品是保护皮肤免受多种疾病侵害的重要材料。金属有机框架材料中的金属离子对紫外光具有较强的阻隔能力。Emam 等^[58]制备拉瓦希爾骨架系列材料 (materials of institute Lavoisier frameworks, MIL-MOFs) 与棉织物、蚕丝复合材料, MIL-MOFs 直接改性后,天然纺织品表现出良好的 UVR 防护性能,完全阻断了 UVR,紫外线防护因子 (UPF) 与 MIL-MOFs 和金属含量成线性关系,5 次洗涤后, MIL-MOFs 释放率为 38.5%~41.0%,UPF 范围在 26.7~36.2,紫外线阻挡性能良好。为进一步探索复合材料的抗紫外性能, Yang 等^[29]发现 ZIF-8 和 ZIF-L 涂层棉织物的 UPF 值均在 50 以上,具有良好的防紫线性能。相关研究也为采用不同 MOFs 材料对天然/合成纺织品进行改性以获得保护性纺织品开辟了新的研究途径,促进织物基 MOFs 复合材料的多栖发展。

MOFs 复合系统的合成会因操作条件的微调而获

得不同大小和形状的晶体,可以控制实验条件以实现材料物理化学性质的可控性,且更大的比表面积更有利于提升复合材料的抗菌效果,因此,织物负载MOFs是获得抗菌活性及防紫外性能的优秀候选材料。

2.3 环境净化材料

2.3.1 水处理

随着农业的发展,有机磷农药(organophosphorus pesticide, OP)通过抑制害虫体内乙酰胆碱酯酶的活性来防治多种农作物害虫,用量较大。当OP喷洒在农作物或土壤上时,它会残留在水果和蔬菜中,然后释放到水中威胁人类健康。Abdelhameed等^[59]采用溶剂热一锅法制备了CuBTC@Cotton复合材料,系统研究了CuBTC@Cotton复合材料对有机磷杀虫剂乙硫磷的吸附,其最大吸附量达到182 mg/g,对硫的去除率超过97%,且CuBTC@Cotton复合材料非常稳定,使用简单的有机溶剂即可容易再次回收利用。经过5次循环,CuBTC@Cotton复合材料仍然保持较高的吸附效率(超过85%)。研究证实了CuBTC@Cotton复合材料是一种可以有效去除水中硫代杀虫剂的材料,也表现出织物基MOFs复合材料的循环可利用性。此外,织物基MOFs复合材料在吸附染料废水方面也具有较大突破,Liu等^[60]设计的阳离子型镉基MOF(Cd-MOF)对染料分子具有明显的选择吸附效果,吸附染液后的Cd-MOF由淡黄色变为粉红色、黄色和紫色,说明染料分子被包裹在Cd-MOF的通道中进行吸附。阴离子型染料被有效吸附,与Cd-MOF结合形成彩色的淡黄色晶体,而阳离子型染料和中性染料没有吸附,表明MOFs复合材料的可设计调节性在不同领域得到应用。

此外,萘酚作为一种离子化的芳香族化合物,比苯酚具有更强的反应性,对水生生物和人体具有极强的毒性^[61]。为了有效地去除废水中的2-萘酚,Abdelhameed等^[62]制备了一种易于应用的咪唑沸石骨架ZIFs与羊毛织物的复合材料。由于ZIFs在羊毛织物中的掺入,使吸附反应提高了2倍。在48 h的接触时间内,复合材料对2-萘酚的吸附量从172.0 mg/g增加到338.3~356.0 mg/g。另外,循环4次后,复合材料的吸附量仅降低了8%~9%,具有良好的稳定性,表明MOFs的吸附性极好,与织物结合后提高了吸附性能,且有利于提高MOFs的可回收性。

2.3.2 有害气体处理

颗粒物、氮氧化物、硫氧化物、碳氧化物和其他有毒挥发性有机化合物是空气污染的主要物质^[63]。为了减少污染物对人体的侵害,研究者尝试利用MOFs的吸附特性对污染物进行吸附去除。Jhinjer等^[49]在羧

甲基化棉上原位生长ZIF-8和ZIF-67对棉织物进行功能化改性,ZIF功能化后织物具有较高的比表面积,并被明显观察到其可以吸附高浓度的有机污染物,如空气中的苯胺、苯和苯乙烯,最大吸附量分别达到19.89,24.88 mg/g和11.16 mg/g,可重复使用而不降低其吸附能力。

此外,MOFs功能化织物也可用作窗帘、室内装饰等纺织品重复使用来吸附装修房内甲醛,替代传统吸附剂的使用。例如Yang等^[29]对棉织物进行了氨基改性以引入更多的结合位点来改善ZIF-L晶体的成核,随后通过简单的原位生长方法在棉织物表面覆盖ZIF-L涂层,测试了其室内甲醛的吸附能力,ZIF-L涂层的平衡吸附量比CF@ZIF-8提高了20.01%,且1 m³的CF-NH₂@ZIF-L布料符合净化1 m³空间甲醛的标准。

MOFs功能化织物在本质上具有较高的耐用性^[64]和可重复使用性,其出色的吸附能力不仅可以从水环境中吸附有害物质,还可以在空气中快速高效吸附有害芳香毒素等。这类方法简便、快速、环保和可持续发展,但不可避免地是要解决大规模生产的问题,实现纺织品大面积有效负载MOF。

2.4 自消毒纺织品

自消毒纺织品在医疗保健领域发挥着举足轻重的作用。特别是在病原体集中的医院、医疗机构,必备的自消毒纺织品可以有效阻断病原体的传播,甚至可以瞬间杀死病原体。对患者来说,使用自消毒的纺织品可以防止伤口成为继发感染的部位,而且还可以减少因免疫系统较弱而被病原体感染的风险。

在众多的自消毒纺织品中,光动力灭活技术的引入带来希望^[65]。Nie等^[66]基于复合光动力/光热效应,将颜色变化作为温度指标,通过在棉织物上原位生长孔-通道式骨架系列材料(pocket-channel frameworks, PCNs)PCN-224并电喷涂Ti₃C₂ MXene(一种新型二维层状过渡金属碳化物)纳米材料和丝印热变色染料,制备了一种智能光热变色自消毒纺织品。其抗菌灭活结果显示30 min内革兰氏阴性(大肠杆菌)和革兰氏阳性(金黄色葡萄球菌)细菌的灭活率高达99.9999%。光驱动的单线态氧和热量是细菌灭活的主要原因。织物不仅在手持近红外激光($\lambda=780$ nm)下表现出光热效应,而且在可见Xe灯($\lambda=420$ nm)照明下也表现出光热效应。在Xe灯照射下,当温度超过45 °C时,面料(S-CF@PCN0.08)的颜色完全由深绿色变成深红色。此外,在780 nm激光下,光热变色效应仅需要1 s即可完成。该智能光热变色自消毒纺织品为通过颜色变化及时反馈温度信号提供了新的思路,

同时也为自消毒纺织品的开发奠定了基础。

目前纳米材料功能化棉织物已在智能纺织品、病毒检测等领域崭露头角,尽管在催化解毒领域的应用还没有得到广泛的研究,但未来随着研究人员的不懈努力将会获得更大的收获。

3 结束语

本文对织物基金属有机框架复合材料(MOFs@Textile)的制备及应用性能作了详尽介绍,织物基 MOFs 复合材料结合二者优势,相辅相成,既可以发挥 MOFs 的功能特性,又可以保证织物的柔性,赋予织物多功能。此外,织物基 MOFs 复合材料解决了 MOFs 粉末不利于实际应用的难题,减少了 MOFs 的浪费,提高了 MOFs 的商用价值。

基于织物基 MOFs 复合材料丰富的活性功能、灵活可控的纳米结构以及超强的力学稳定性,研究者们不断探究该 MOFs@Textile 复合材料的多种应用,包括环境净化、超疏水自清洁表面、智能纺织品、抗菌、防紫外等。但该类材料的探索目前也是停留在现阶段,并未做到系统的开发研究,其更多的一体化功能有待开发,它应该像石墨烯等材料拥有更广的应用范围,并陆续做到工业化生产,推动科技进步。

织物基 MOFs 复合材料的未来发展可从以下方面进行深入研究:(1)目前织物基 MOFs 复合材料的合成参数,如温度、pH 值、金属配体比例、浓度和溶剂等优化操作条件仍然是 MOFs 可控生长的关键因素,面临着挑战;尤其目前 MOFs 的负载量普遍通过热重分析与恒重称量进行定量,定量方面的问题需要进一步优化;在提高牢固性方面,黏合剂的使用为二者的结合提供了契机,其中黏合剂、MOFs 与织物之间的关联,即复合机理尚需深入研究;探讨黏合剂是否有使用价值,系统研究归纳关于增强织物与 MOFs 结合的最佳方式;(2)织物基 MOFs 复合材料在抗菌分解病毒领域的研究大幅增加,新冠病毒的流行,无疑使人们注意到来自微生物世界的潜在危险,抗菌药物甚至抗病毒制剂受到越来越多的关注,可进一步探索该领域,以期在紫外线以及可见辐射的作用下也能发挥抗菌作用,对微生物产生氧化应激,提高材料的稳定性和生物相容性;(3)开发新的合成路线,如纳米 MOFs 或 MOFs 纳米复合材料,以扩大可能的应用领域,此外,如逐层沉积法,在不久的将来可能更适用于开发在不同技术领域中的应用的多功能复合材料,但其结合力以及均匀性需要进一步提高;另外,不断完善现有技术,在现实情况下努力实现商品化、产业化。希望

越来越多的研究人员致力于更加优异纺织品的开发,促进 MOFs 的商业化,带动纺织行业的新兴发展。

参考文献

- [1] MASOOMI M Y, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, et al. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15188-15205.
- [2] CASABAN J, ZHANG Y, PACHECO R, et al. Towards MOFs' mass market adoption: MOF technologies' efficient and versatile one-step extrusion of shaped MOFs directly from raw materials [J]. *Faraday Discussions*, 2021, 231: 312-325.
- [3] CUI Y, LI B, HE H, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 483-493.
- [4] MILLER S R, HEURTAUX D, BAATI T, et al. Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(25): 4526-4528.
- [5] WANG Z, LIU T, ASIF M, et al. Rimelike structure-inspired approach toward *in situ*-oriented self-assembly of hierarchical porous MOF films as a sweat biosensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 27936-27946.
- [6] YANG H, WANG X. Secondary-component incorporated hollow MOFs and derivatives for catalytic and energy-related applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): 1800743.
- [7] LU A X, MCENTEE M, BROWNE M A, et al. MOFfabric: electrospun nanofiber mats from PVDF/UiO-66-NH₂ for chemical protection and decontamination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13632-13636.
- [8] DU Y, LI X, LV X, et al. Highly sensitive and selective sensing of free bilirubin using metal-organic frameworks-based energy transfer process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30925-30932.
- [9] CHEN Z, WASSON M C, DROUT R J, et al. The state of the field: from inception to commercialization of metal-organic frameworks[J]. *Faraday Discussions*, 2021, 225: 9-69.
- [10] JIANG C, LIU W, YANG M, et al. Robust multifunctional superhydrophobic fabric with UV induced reversible wettability, photocatalytic self-cleaning property, and oil-water separation *via* thiol-ene click chemistry[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 34-44.
- [11] DU W, ZHENG J, LI W, et al. Efficient recognition and automatic sorting technology of waste textiles based on online near infrared spectroscopy and convolutional neural network [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 180: 106157.
- [12] CHEN Y, ZHANG S, CAO S, et al. Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606221.
- [13] ZHANG K, HUO Q, ZHOU Y Y, et al. Textiles/metal-organic frameworks composites as flexible air filters for efficient particulate matter removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17368-17374.

- [14] CHEN Z, MA K, MAHLE J J, et al. Integration of metal-organic frameworks on protective layers for destruction of nerve agents under relevant conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51):20016-20021.
- [15] GAO Y, YU G, LIU K, et al. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for the recognition and detection of pharmaceuticals [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257:931-935.
- [16] KARMAKAR S, ROY D, DE S. Multicomponent transport model-based scaling up of long-term adsorptive filtration of MOF incorporated mixed matrix hollow fiber membrane: treatment of textile effluent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403:125103.
- [17] EMAM H E, ABDELHAMID H N, ABDELHAMEED R M. Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide-organic framework (Ln-MOF) [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 159:491-498.
- [18] BARAKZEHI M, MONTAZER M, SHARIF F, et al. MOF-modified polyester fabric coated with reduced graphene oxide/polypyrrole as electrode for flexible supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 336:135743.
- [19] CHEN C, GENG X, HUANG W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327:941-952.
- [20] WANG N, LIU T, SHEN H, et al. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through *in situ* layer-by-layer self-assembly for nanofiltration[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(2):538-546.
- [21] MIRONOV A, MOROZOV A, TOMARAS T N. Some properties of the Alday-Maldacena minimum [J]. *Physics Letters B*, 2008, 659(3):723-731.
- [22] PETTINARI C, PETTINARI R, DI NICOLA C, et al. Antimicrobial MOFs[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446:214121.
- [23] ZHUANG J L, AR D, YU X J, et al. Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(33):4631-4635.
- [24] SHAH M A, LEE D G, LEE B Y, et al. Classifications and applications of inkjet printing technology: a review [J]. *IEEE Access*, 2021, 9:140079-140102.
- [25] GARCIA R, GIANNUZZI L A, STEVIE F A, et al. Enhanced focused ion beam milling with use of nested raster patterns [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2022, 40(1):014002.
- [26] HAMED M M, HAJIAN A, FALL A B, et al. Highly conducting, strong nanocomposites based on nanocellulose-assisted aqueous dispersions of single-wall carbon nanotubes [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3):2467-2476.
- [27] CHEN Q, YING Y, WANG L, et al. A heterometallic MOF based on monofunctional linker by "one-pot" solvothermal method for highly selective gas adsorption [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2020, 646(9):437-443.
- [28] NASRUDDIN, ZULYS A, YULIA F, et al. Synthesis and characterization of a novel microporous lanthanide based metal-organic framework (MOF) using naphthalenedicarboxylate acid [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4):7409-7417.
- [29] YANG Y, GUO Z, HUANG W, et al. Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation *via in situ* growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503:144079.
- [30] 刘佳佳. 基于棉的金属有机骨架 ZIFs 膜的制备及其性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- LIU J J. Preparation of cotton-based metal-organic skeletal ZIFs film and its performance study [D]. Shanghai: Donghua University, 2021.
- [31] KIRANDEEP, SUSHILA, SHARMA A, et al. Synthesis and characterization of 1D-Co/Zn MOFs having potential for efficient dye adsorption from wastewater [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1226:129327.
- [32] DALAPATI R, NANDI S, GOGOI C, et al. Metal-organic framework (MOF) derived recyclable, superhydrophobic composite of cotton fabrics for the facile removal of oil spills [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7):8563-8573.
- [33] 刘湘粤, 张宇, 王晨, 等. 亚铁盐制备高结晶度 MIL-100(Fe) 纳米材料及其光降解有机染料性能 [J]. *材料工程*, 2018, 46(10):127-134.
- LIU X Y, ZHANG Y, WANG C, et al. Highly crystalline MIL-100 (Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10):127-134.
- [34] ANDRES-GARCIA E, OAR-ARTETA L, GASCON J, et al. ZIF-67 as silver-bullet in adsorptive propane/propylene separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:10-14.
- [35] AWADALLAH-F A, HILLMAN F, AL-MUHTASEB S A, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of nitrogen, methane and carbon dioxide gases onto ZIF-8, Cu10%/ZIF-8, and Cu30%/ZIF-8 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(16):6653-6661.
- [36] VEPSÄLÄINEN M, MACEDO D S, GONG H, et al. Electro-synthesis of HKUST-1 with flow-reactor post-processing [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(8):3340.
- [37] EMAM H E, DARWESH O M, ABDELHAMEED R M. In-growth metal organic framework/synthetic hybrids as antimicrobial fabrics and its toxicity [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 165:219-228.
- [38] HU Z, ZHANG F, HUANG H, et al. Morphology and structure of poly (di-*n*-butylsilane) single crystals prepared by controlling kinetic process of solvent evaporation [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9):3310-3318.
- [39] SCHELLING M, OTAL E, KIM M, et al. Conformal functionalization of cotton fibers *via* isoreticular expansion of UiO-66 metal-organic frameworks [J]. *Coatings*, 2020, 10(12):1172.
- [40] RAGON F, CHEVREAU H, DEVIC T, et al. Impact of the nature of the organic spacer on the crystallization kinetics of UiO-66 (Zr)-type MOFs [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(19):7135-7143.

- [41] RODRÍGUEZ H S, HINESTROZA J P, OCHOA-PUENTES C, et al. Antibacterial activity against escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulose fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131 (19):40815.
- [42] ABBASI A R, AKHBARI K, MORSALI A. Dense coating of surface mounted CuBTC metal-organic framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(4):846-852.
- [43] WANG W, SHARAPA D I, CHANDRESH A, et al. Interplay of electronic and steric effects to yield low-temperature CO oxidation at metal single sites in defect-engineered HKUST-1 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(26):10514-10518.
- [44] ZHOU M, WU Y, WU B, et al. Block copolymer-templated approach to nanopatterned metal-organic framework films [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2017, 12(16):2044-2047.
- [45] TEO W L, LIU J, ZHOU W, et al. Facile preparation of antibacterial MOF-fabric systems for functional protective wearables [J]. *SmartMat*, 2021, 2(4):567-578.
- [46] RUBIN H N, NEUFELD B H, REYNOLDS M M. Surface-anchored metal-organic framework-cotton material for tunable antibacterial copper delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17):15189-15199.
- [47] YANG Y, HUANG W, GUO Z, et al. Robust fluorine-free colorful superhydrophobic PDMS/NH₂-MIL-125(Ti)@cotton fabrics for improved ultraviolet resistance and efficient oil-water separation [J]. *Cellulose*, 2019, 26(17):9335-9348.
- [48] 杨莹莹. 基于原位生长金属-有机框架材料构建多功能纺织品的研究[D]. 武汉:武汉纺织大学, 2020.
- YANG Y Y. Study on the construction of multifunctional textiles based on *in situ* grown metal-organic framework materials [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2020.
- [49] JHINJER H S, SINGH A, BHATTACHARYA S, et al. Metal-organic frameworks functionalized smart textiles for adsorptive removal of hazardous aromatic pollutants from ambient air [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411:125056.
- [50] ZHANG Q, PRAMUDYA Y, WENZEL W, et al. Modeling the layer-by-layer growth of HKUST-1 metal-organic framework thin films [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(7):1631.
- [51] JI H, LIU D, CHENG H, et al. Inkjet printing of vanadium dioxide nanoparticles for smart windows [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(10):2424-2429.
- [52] ZHAO Z, SHEHZAD M A, WU B, et al. Spray-deposited thin-film composite MOFs membranes for dyes removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635:119475.
- [53] BO R, TAHERI M, CHEN H, et al. Paper-like writable nanoparticle network sheets for mask-less MOF patterning [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(3):2100351.
- [54] KIM H, OH M, KIM D, et al. Single crystalline hollow metal-organic frameworks: a metal-organic polyhedron single crystal as a sacrificial template [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (17):3678-3681.
- [55] KANNEGULLA A, CHENG L J. Metal assisted focused-ion beam nanopatterning [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(36):36LT01.
- [56] 霍晓文, 于守武, 肖淑娟, 等. 金属有机框架材料在吸附分离领域的研究进展 [J]. *材料工程*, 2021, 49(7):10-20.
- HUO X W, YU S W, XIAO S J, et al. Research progress of metal-organic framework materials in adsorption separation [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(7):10-20.
- [57] LIS M J, CARUZI B B, GIL G A, et al. *In-situ* direct synthesis of HKUST-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties [J]. *Polymers*, 2019, 11(4):713.
- [58] EMAM H E, ABDELHAMEED R M. Anti-UV radiation textiles designed by embracing with nano-MIL (Ti, In)-metal organic framework [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33):28034-28045.
- [59] ABDELHAMEED R M, ABDEL-GAWAD H, ELSHAHAT M, et al. Cu-BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(48):42324-42333.
- [60] YANG L, LIU Y L, LIU C G, et al. A cationic metal-organic framework for dye adsorption and separation based on column-chromatography [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 300:112311.
- [61] LIN T J, GUO Y L, HSU J C, et al. 2-naphthol levels and allergic disorders in children [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(7):1449.
- [62] ABDELHAMEED R M, EMAM H E. Design of ZIF (Co & Zn) @wool composite for efficient removal of pharmaceutical intermediate from wastewater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552:494-505.
- [63] SAALBERG Y, WOLFF M. VOC breath biomarkers in lung cancer [J]. *Clinica Chimica Acta*, 2016, 459:5-9.
- [64] HAMBLIN M R. Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2016, 33:67-73.
- [65] CAI M, LIU Q, XUE Z, et al. Constructing 2D MOFs from 2D LDHs: a highly efficient and durable electrocatalyst for water oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(1):190-195.
- [66] NIE X, WU S, HUANG F, et al. Smart textiles with self-disinfection and photothermochromic effects [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2):2245-2255.

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0309800);山东省重大科技创新工程项目(2019TSLH0108);省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)开放课题资助项目(KF2020207)

收稿日期:2022-04-19; **修订日期:**2022-08-08

通讯作者:刘秀明(1980—),女,副教授,博士,研究方向为纳米纤维膜化学传感、绿色化学加工技术、数字喷墨印花技术以及金属有机框架纳米材料,联系地址:天津市西青区精武镇宾水西道399号天津工业大学(300387),E-mail:liuxiuming@tiangong.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)