·综述·

文章编号：1001-5493(2024)03-0196-14 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024030196

金属有机框架/聚合物复合材料的制备方法*

耿玘薇，班雅慧，张剑铎，季修文，张珍坤**

(南开大学化学学院高分子化学研究所，功能高分子材料教育部重点实验室，天津 300071)

摘 要：由于具有诸多优异性能，金属有机框架 (Metal-Organic Frameworks，MOFs) 成为过去20多年中广受关注的材料之一。MOF材料在实验室水平上已经展示出很多领域的潜在应用前景，同时部分MOF材料已实现工业化量产。MOF材料当前及未来的研究重点是如何克服其内在的一些缺陷而实现规模化的实际应用。MOF与聚合物材料复合可以融合二者各自的材料特性，为迎接MOF大规模实际应用所面临的诸多挑战提供一定的解决方案。因此，MOF/聚合物复合材料的制备及其应用成为近几年的研究热点，文献报道了多种思路来制备功能各异的MOF/聚合物复合材料。文章总结了当前制备这类材料的主要策略及各自存在的问题，涵盖MOF粉体与聚合物材料直接共混后加工制备的各种形态的复合材料，如混合基质膜、复合树脂球以及纳米纤维复合材料等；将MOF的前体引入聚合物本体材料中原位合成MOF；在聚合物基底上合成MOF材料来构建聚合物支撑的MOF薄膜、纤维以及核壳结构的颗粒状复合材料等。

关键词：金属有机框架，纳米颗粒，多孔特性，复合材料

中图分类号：TB332 **文献标志码：**A

1 前 言

金属有机框架 (Metal-Organic Frameworks，MOFs) 是一类由金属离子或金属氧化物团簇与有机配体通过配位作用组装形成的三维多孔结晶材料[1-4]，其独特的三维纳米尺度多孔结构赋予了MOF超大的比表面积、较高的孔隙率和丰富的孔隙结构等。与沸石、SiO_2、活性炭等传统的多孔材料不同，MOF的多孔结构具有孔道尺寸和形貌高度均一的特点。此外，可通过选择不同的金属离子和有机配体来获得不同大小和表面化学性质的多孔结构[4]。这些特点使MOF在气体吸附分离与存储、有机污染物和重金属离子吸附，特别是核废水处理、工业催化、化学武器 (如神经毒气) 降解以及药物递送等领域有着广泛的应用潜能[5-6]。经过20多年的深入研究，MOF材料的合成方法得到了极大发展，文献报道了上万种结构和功能各异的MOF材料，其中一些MOF材料 (如HKUST-1) 已实现工业化大批量生产。尽管MOF在实验室水平上已经展示出各种应用潜能，但MOF的大规模实际应用仍停滞不前[7]。这种现状主要受制于MOF材料的一些内在缺陷：化学性质特别是水解稳定性较低，力学强度低以及多晶粉末的材料形态导致难以加工成型等[8-9]。因此，寻找一种通用的策略来解决这些内在缺陷，从而实现MOF的大规模应用是该领域当前和将来的主要核心挑战[8]。

* 收稿日期：2023-11-08
基金项目：国家自然科学基金面上项目 (基金号 52273022).
作者简介：耿玘薇 (1998—), 硕士研究生.
**通信作者：E-mail: zkzhang@nankai.edu.cn
引用本文：耿玘薇, 班雅慧, 张剑铎, 季修文, 张珍坤. 金属有机框架/聚合物复合材料的制备方法[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(3): 196-209.
Citation: GENG Qi-wei, BAN Ya-hui, ZHANG Jian-duo, JI Xiu-wen, ZHANG Zhen-kun. Preparation Strategies of Metal-Organic Framework/Polymer Composites[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(3): 196-209.

围绕上述挑战，已有文献报道了多种策略。例如，当前的主流思路是设计合成新型MOF材料来提高其化学稳定性和力学强度，但这类策略无法解决能够批量制备且性能优异的MOF材料在实际应用时所面临的问题[10]。另一种广泛探索的方法是通过合成后修饰 (Post-Synthesis Modifications，PSMs) 或者配体交换来优化已有MOF材料的物理化学性能[11]。MOF材料一般以粒径从纳米到数百微米不等的多晶粉末形式存在。除了在极少数领域可以直接应用外，难以加工成型和器件化导致MOF这类粉体材料的直接应用存在很多问题，如粉尘化、管道堵塞、回收和重复利用困难等[12-13]。为解决这一问题，提出将MOF与聚合物材料结合制备MOF/聚合物复合材料。除了轻质、高强等独特性能外，聚合物材料还具有优异的延展性、热稳定性和可加工性等。通过二者的结合，可充分利用聚合物的可加工性解决MOF粉体难以加工成型和器件化的问题[14]。聚合物材料还有助于改善限制MOF材料实际应用的一些内在缺陷，如疏水性聚合物可以提升MOF材料的水解稳定性。同时，MOF材料赋予了传统聚合物材料新功能，如MOF材料的特殊孔道结构使无定形的聚合物材料具备更好的气体吸附和选择性能[15]。

MOF材料与聚合物材料的复合为迎接MOF材料大规模实际应用时面临的诸多挑战提供了一定的可行性方案，因此MOF/聚合物复合材料的制备及其应用成为近几年的研究热点，文献报道了多种策略来制备功能各异的MOF/聚合物复合材料 (图1)。关于MOF与聚合物复合材料的综述性文献有很多[16-19]。本文在前期工作基础上，结合最新的文献结果，以MOF/聚合物复合材料的制备方法为主线，从多个方面概述了当前制备MOF/聚合物复合材料的主要策略及各自存在的问题，同时介绍了每一类MOF/聚合物复合材料的应用，最后展望了MOF/聚合物复合材料领域的一些挑战和发展愿景。

2 MOF粉体与聚合物直接共混制备MOF/聚合物复合材料

聚合物材料因具有可加工性而适用于制备多种形态的功能材料。因此，将粉体状的MOF材料与聚合物材料在适当溶剂中直接共混，然后通过一定的加工手段即可制备出形态多样的MOF/聚合物复合材料。围绕这一思路，文献中报道的MOF/聚合物复合材料主要类型有混合基质膜、复合树脂球以及纳米纤维等，分别简述如下。

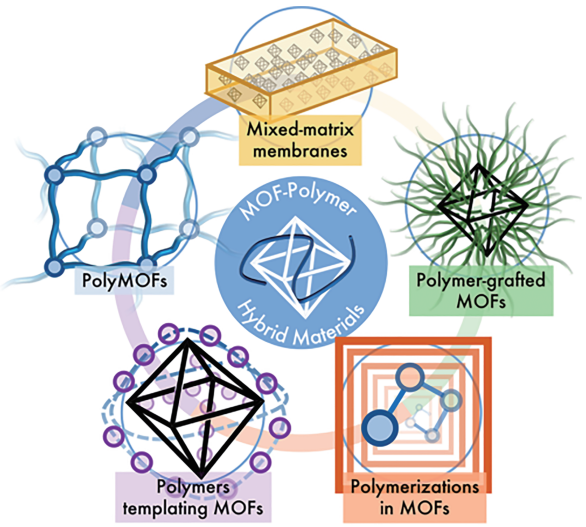


图1 MOF材料和聚合物多种复合方式示意图[16].

Figure 1 Schematic diagram of multiple composite methods of MOF materials and polymers[16].

2.1 以MOF粉体为填料的混合基质膜

混合基质膜 (Mixed-Matrix Membranes, MMMs) 是将固体功能粉末材料作为填料均匀分散到聚合物薄膜中的一类功能材料。这类材料集聚合物的特点与固体材料的功能于一体，在气体分离、气液分离、液体分离等领域得到了广泛应用[20-21]。目前，已有多种无机填料 (如沸石、介孔SiO_2) 以及有机材料 (如活性炭、碳纳米管) 被用于制备MMMs[22]。由于MOF材料的诸多特殊性能且以多晶粉末形式存在，以MOF粉体为填料制备MMMs在过去几年成为非常重要的研究方向。自Yehia等首次报道了将MOF掺杂到聚合物基质中制备MMMs并将其用于气体分离以来，基于MOF的混合基质膜在过去十多年内得到了快速发展。

制备基于MOF的混合基质膜的一般流程如图2所示。首先，在合适的溶剂中将聚合物和MOF粉体充分混合均匀后，将其置于特定容器中或涂敷成膜。然后，在适当条件下使溶剂蒸发，经过进一步加热干燥或真空挥发等除去剩余溶剂后获得MMMs[23-24]。Datta等[25]报道了一种以MOF纳米薄片为填料制备的MMMs，并将

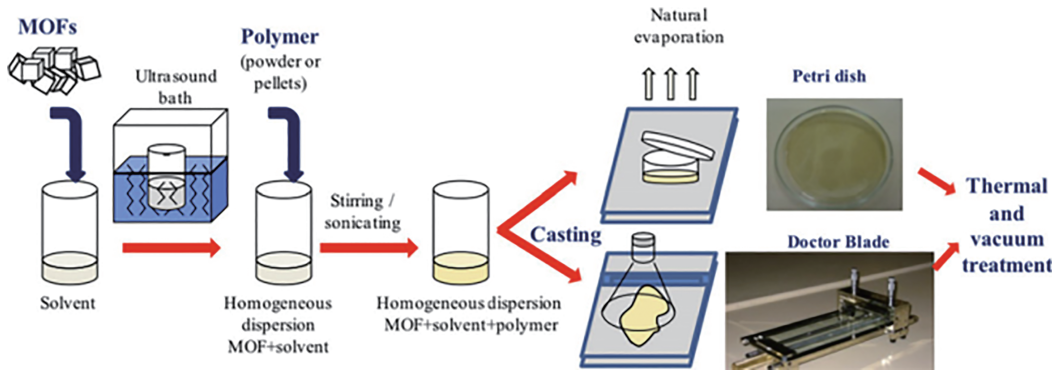


图 2　制备 MOF 基混合基质膜的基本流程示意图[23].

Figure 2　Basic process diagram for preparing MOF based mixed matrix membrane[23].

其成功应用于气体分子的选择性分离，如图 3 所示。氟化金属有机框架 AlFFIVE-1-Ni (KAUST-8) 具有一维孔道，对 H_2S/CH_4 和 CO_2/CH_4 均表现出良好的分离性能，能够在排除 CH_4 的同时选择性地增强 H_2S 和 CO_2 的扩散。Datta 等将 KAUST-8 制成具有明确晶面取向的纳米薄片，以最大限

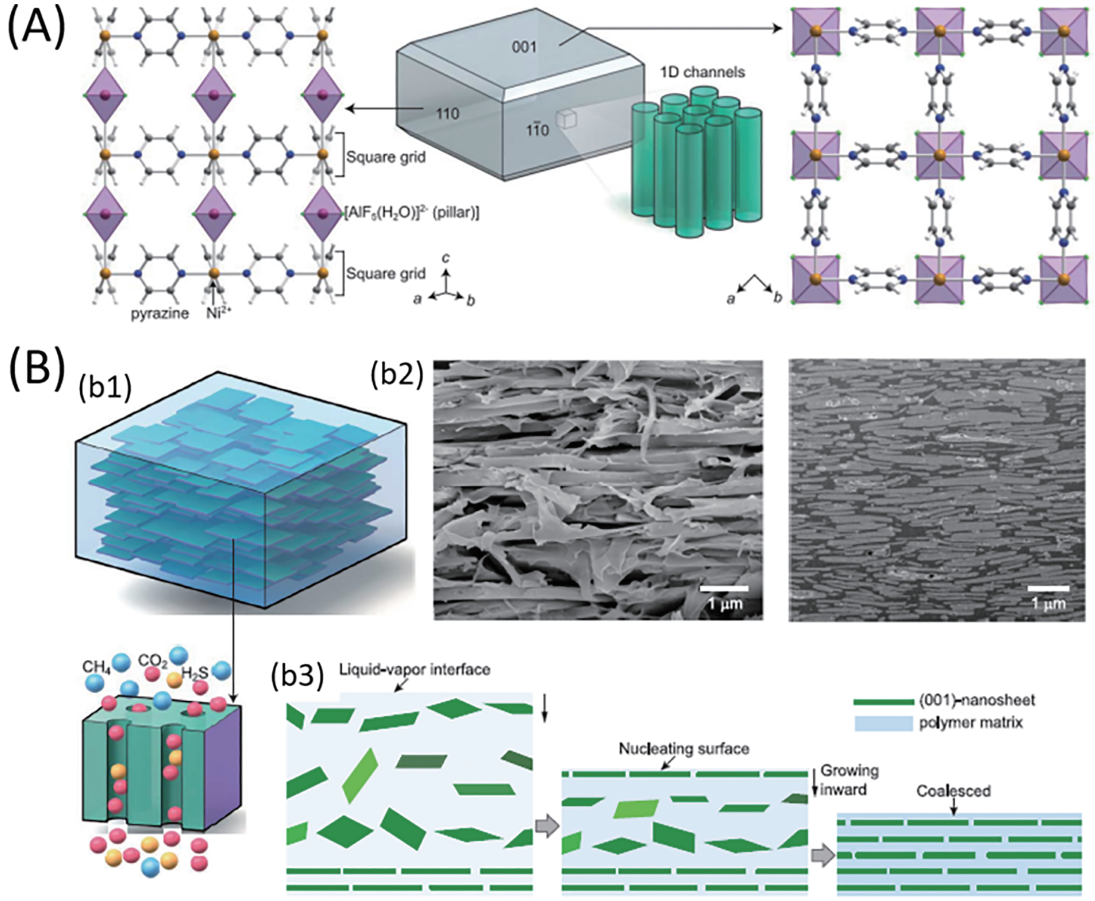


图 3　以 AlFFIVE-1-Ni (KAUST-8) MOF 纳米薄片为填料制备的 MMMs 及其对气体分子的选择性分离[25]: (A) AlFFIVE-1-Ni (KAUST-8) MOF 纳米薄片的结构及晶面示意图; (B) 以 KAUST-8 纳米薄片为填料制备的 MMMs 的结构和气体分离示意图 (b1) 以及结构表征 SEM 结果 (b2),(b3) 为 MMMs 制备过程中 KAUST-8 纳米片取向排列过程示意图.

Figure 3　MMMs prepared with AlFFIVE-1-Ni (KAUST-8) MOF nanosheets as fillers and their selective separation of gas molecules[25]: (A) Schematic diagram of the structure and crystal plane of AlFFIVE-1-Ni (KAUST-8) MOF nanosheets; (B) The schematic diagram of the structure and gas separation of MMMs prepared with KAUST-8 nanosheets as fillers (b1) and the SEM results of structural characterization (b2), (b3) is a schematic diagram of the orientation arrangement process of KAUST-8 nanosheets during the preparation of MMMs.

度地将其一维孔道暴露到表面。当以此类MOF纳米薄片为填料制备MMMs时，他们通过特殊手段实现了该MOF纳米薄片在聚合物基质中均匀分布并呈取向排列。最后，Datta等使用9种不同的气体分子分别在聚合物膜和复合取向膜上进行单一气体的选择性吸附，发现MOF/聚合物复合取向膜在有着相似CH_4透过率的同时表现出更高的CO_2透过率，表明通过MOF纳米片的一维通道能够更有效地传输CO_2，从而提高CO_2/CH_4的选择性。

2.2 MOF/聚合物复合树脂球

尺寸在微米到毫米范围的球形聚合物树脂材料，经特殊化学改性后具备吸附分离、离子交换以及螯合金属离子等功能，已被广泛用于湿法冶金、天然产物分离纯化、血液净化以及水处理等领域[26]。球形聚合物树脂材料能够灌装成分离柱和流动床等，便于实际应用。MOF材料由于自身的高比表面积和高孔隙率等优异性能，被用作高效液相色谱的固定相。例如，MOF-508[27]、MIL-101(Cr)[28]和ZIF-8[29]等材料已作为高效液相色谱的固定相成功用于分离烷烃、芳烃和乙苯。前期工作表明，将MOF材料直接用作色谱的固定相存在柱压高、分离效率低等缺点[30-31]。将MOF粉体掺杂到聚合物材料中制成树脂微球，除了可以赋予传统聚合物树脂微球材料新功能外，还可以拓展MOF在气体吸附分离、水处理和湿法冶金等领域的应用[32-35]。有关MOF粉体掺杂聚合物树脂微球的制备，文献主要报道了3种策略，即MOF颗粒存在下的分散聚合或者乳液聚合成球、喷雾溶剂挥发成球、反相溶剂交换成球，如图4所示。

(1) MOF颗粒存在下的分散聚合或者乳液聚合成球。分散聚合和乳液聚合是制备规整聚合物微球的经典方法，具有操作简单、适用性广的优势，可制备纳米级到微米级、尺寸分布均一的微球。Zhu等[36]在制备聚苯乙烯微球的经典

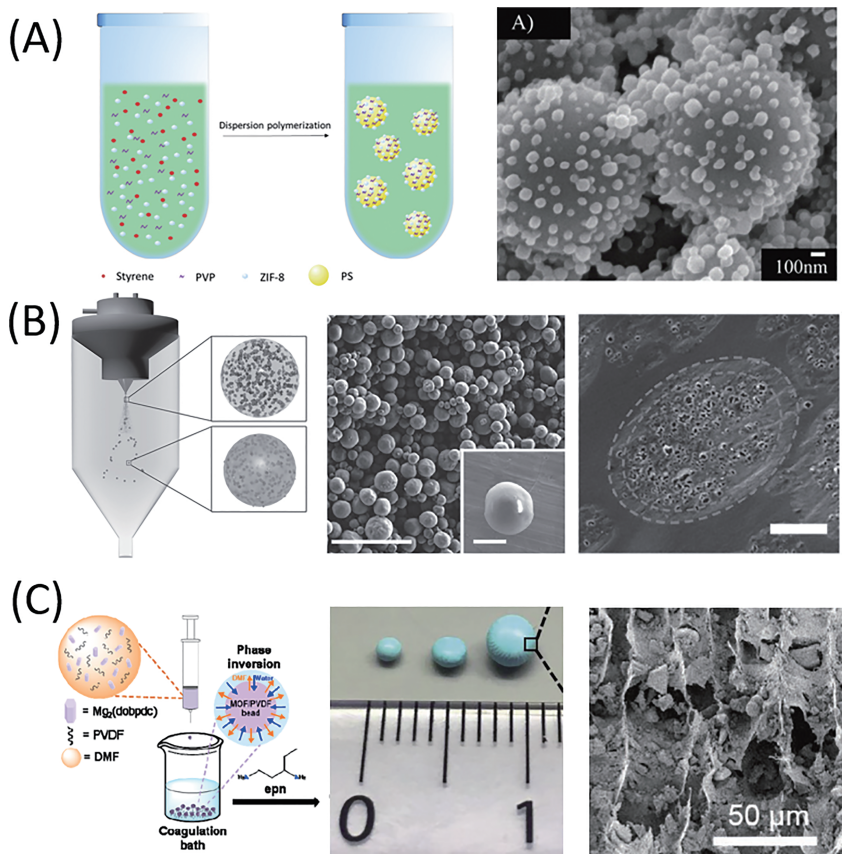


图4 制备MOF粉体掺杂聚合物微球的主要方法: (A) MOF颗粒存在下的分散聚合或者乳液聚合[36]; (B) 喷雾干燥溶剂挥发成球[34, 37]; (C) 反相溶剂交换沉淀成球[38].

Figure 4 Main methods for preparing MOF powder doped polymer microspheres: (A) Dispersion polymerization or lotion polymerization in the presence of MOF particles [36]; (B) Spray drying solvent volatilizes into balls [34, 37]; (C) Reverse solvent exchange precipitation into spheres[38].

分散聚合体系中引入ZIF-8颗粒，制备了ZIF-8掺杂的苯乙烯微球。但是，由于MOF颗粒晶面与高分子材料本体之间的化学不相容性，同时Pickering乳液效应导致MOF颗粒倾向于位于油水界面上，在最终的聚苯乙烯微球中，MOF颗粒只存在于聚苯乙烯微球的表面上，并没有形成真正意义上的内部掺杂 (图4(A))[32]。

(2) 喷雾溶剂挥发成球。喷雾溶剂挥发成球是工业上常用的造粒工艺。Garzón-tovar等[37]采用该法制备了MOF粉体掺杂的聚合物微球，将预先合成的MOF粉体通过超声分散、强力搅拌等手段在易挥发的有机溶剂中形成MOF/聚合物分散体系；然后在特定的喷雾设备中形成微米级或者毫米级的液滴；待有机溶剂快速挥发后，即得到MOF粉体颗粒掺杂的聚合物微球 (图4(B))。该方法具有操作简单、可直接制备干态微球的优点，但所制得的微球较为分散，形貌不规整。同时，直接将MOF粉体颗粒分散到特定的聚合物本体材料的策略无法解决MOF颗粒晶面与聚合物化学不相容性的关键问题，因此所得MOF/聚合物复合微球中，MOF颗粒团聚在一起且在整个球体中分布不均匀。此外，MOF晶面与聚合物骨架之间存在“皮肉分离”的现象。

(3) 溶剂交换沉淀或原位交联成球。在本策略中，将MOF粉体颗粒分散到溶解有聚合物的有机溶剂中，然后通过针头等将其以液滴的形式滴入聚合物的非良溶剂中。2种有机溶剂能够互溶，溶剂交换导致聚合物以固态的球形颗粒沉淀出来 (图4(C))[14, 38-39]。Yang等[33]将MOF颗粒与海藻酸、聚丙烯酸 (PAA) 等水溶性聚合物共混后，滴加到含Ca^{2+}的溶液中，通过即时交联制备了MOF掺杂的聚合物大颗粒，然后探索了这类复合材料在提取贵金属离子方面的应用。这类方法的优点是操作和设备要求较为简单，但仍存在以下问题：未能解决MOF颗粒晶面与聚合物的化学不相容性问题，导致MOF/聚合物复合微球中的MOF颗粒无规团聚，或从聚合物本体析出 (图4(C))；制备的球形颗粒尺寸一般为毫米级以上，尺寸过大且较为分散[14,38]；溶剂交换或者挥发导致所得的球形MOF/聚合物复合材料形貌坍塌而转变为形貌不规整的颗粒[40]。

2.3　静电纺丝制备MOF掺杂的聚合物纳米纤维

将聚合物材料加工成纳米或者微米尺度的聚合物纤维，可赋予传统聚合物材料许多优异的性能。静电纺丝是一种通用的高性价比聚合物纤维制备方法，通过该方法构建的MOF掺杂的聚合物纳米纤维，在清洁能源和环境处理等领域有着潜在的应用前景[41]。此外，通过静电纺丝能够制备MOF掺杂的无纺布等功能性织物，其可用于制造可穿戴设备 (如防化学武器面罩、防雾霾口罩) 以及高效轻便的防化服等[42-43]。在适当条件下在静电纺丝的聚合物前体溶液中引入MOF粉体颗粒，即可制备MOF掺杂的聚合物纳米纤维[44]。Ostermann等[45]首先报道了将ZIF-8和聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP) 在甲醇中形成混合溶液后，通过静电纺丝得到ZIF-8掺杂的PVP纳米纤维。Zhang等[44]将多种MOF纳米颗粒分散在聚合物溶液中，并通过静电纺丝制备了一系列功能多样的MOF/聚合物复合纤维过滤器，如图5所示；通过调整纤维直径、厚度和颗粒分散度等参数，探究了MOF材料和聚合物之间的兼容性，同时通过调整MOF晶体的粒径和形貌，在聚合物纤维中实现了60 *wt*%的MOF高负载；用制备的MOF/聚合物复合纳米纤维过滤器模拟气体分离中的实际应用 (图5)，发现厚度为33 μm的MOF/聚合物复合纳米纤维膜可以高效地捕捉污染空气环境中 (88.33±1.52) %的$PM_{2.5}$和 (89.67±1.33) %的PM_{10}。此外，当用于混合有毒气体 (如SO_2/N_2) 的吸附分离时，这种复合纳米纤维过滤器可以对SO_2进行高效选择性吸附。

需要指出的是，尽管Zhang等[44]称其所制备的MOF/聚合物复合纤维为纳米纤维，但这类纤维的直径尺寸往往超过了微米级 (图5)，并不是真正意义上的纳米纤维。图5中的结果还表明，UiO-66-NH_2/PAN系列纤维中的MOF颗粒位于纤维的表面。由于MOF与聚合物化学不相容性的问题，制备纳米尺度的MOF/聚合物复合纤维存在一定的挑战。基于此，Peterson等[46]围绕MOF/聚合物纳米纤维的制备及应用也开展了一系列工作。他们用N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)和四氢呋喃 (THF) 复合溶剂对聚苯乙烯/MOF进行静电纺丝，在所制备的聚苯乙烯/MOF复合纤维中，MOF颗粒可能分布于聚合物纤维的外表面或其内部。通过调控不同的工艺参数 (如复合溶剂中DMF/THF的比例、聚苯乙烯的含量以及聚

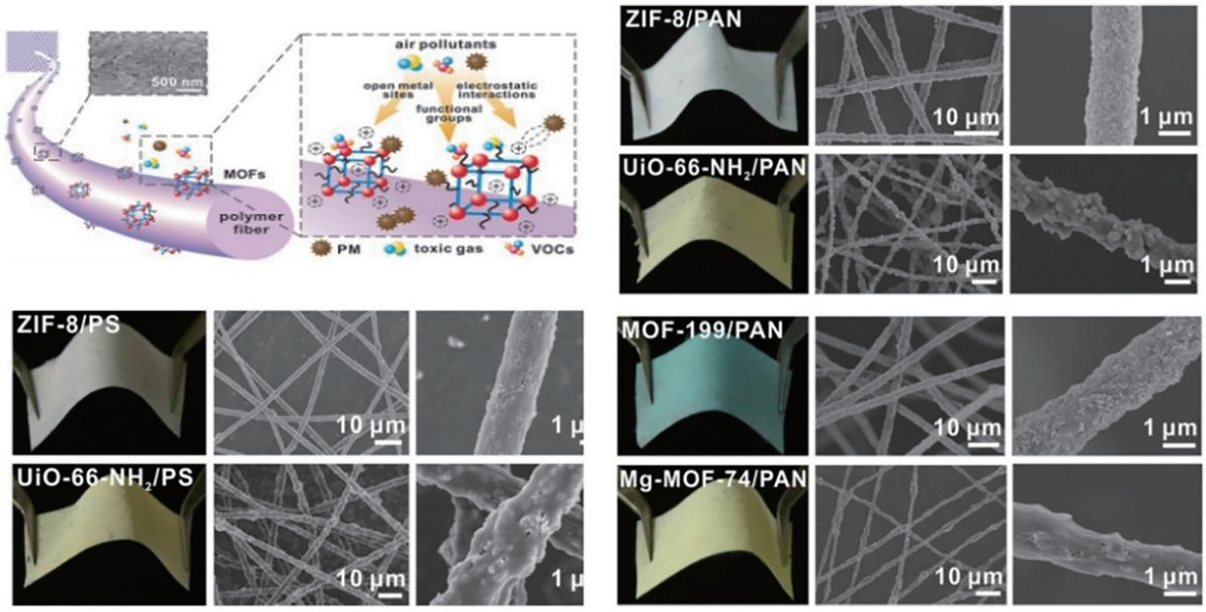


图5 静电纺丝制备MOF掺杂的聚合物纤维[44].

Figure 5 Preparation of MOF doped polymer fibers by electrospinning[44].

苯乙烯/MOF的比例)，制备了多种MOF掺杂的聚合物纤维复合材料。这些纤维被制作成功能性纺织品，可用于神经毒气的降解等[42,47-48]。

2.4 MOF粉体与聚合物共混制备MOF/聚合物复合材料的挑战

将MOF粉体与聚合物共混后，采用适当的手段即可制备多种形态的MOF/聚合物复合材料。这种方法适用于多种MOF粉体，尤其是已经大批量生产且具有重要使用价值的MOF材料。理论上，将种类繁多和功能各异的MOF材料与各种聚合物随机组合，可以制备出各种特殊性能的MOF/聚合物复合材料，这是一种对特定应用进行功能定制的策略，但采用本策略所制备的MOF/聚合物复合材料仍未得到大规模的工业化应用。简单共混制备的MOF/聚合物复合材料面临无机材料添加到聚合物材料中的共性问题，即MOF颗粒晶面的无机/有机杂化的化学本质与有机聚合物之间的化学不相容性[49-50]。这种不相容性导致大规模制备MOF/聚合物复合材料面临如下极具挑战性的问题。

首先，将纳米或者微米级MOF多晶粉末颗粒分散到聚合物材料中制备MOF/聚合物复合材料时，由于不相容性问题，MOF颗粒不能均匀地分散在聚合物基质材料中，往往处于无归团聚状态，导致最终的复合材料各部分的性能不统一[24,49]。例如，混合基质膜中MOF的团聚现象使其在气体分离吸附方面往往达不到预期的效果 (图6(A))[51]。其次，在所得的MOF/聚合物复合材料中，MOF往往通过相分离而迁移到复合材料的表面。例如，通过静电纺丝制备MOF/聚合物复合纤维时，MOF颗粒往往聚集在聚合物纤维的表面而易脱落。为此，Zhang等[44]通过制备直径尺寸在微米以上的复合纤维来确保MOF颗粒位于所得纤维的内部，但其尺寸与真正的纳米级纤维相差甚远。再次，在所得的复合材料中，单个MOF颗粒与聚合物基体很难紧密地贴合在一起，二者之间往往存在纳米尺度上的空隙，形成“笼屉中的分子筛”(sieves in cage) 的结构 (图6(B)~6(D))[24,52]。这类空隙为气体或液体通过MOF/聚合物复合材料时提供了额外的通道，从而无法与MOF充分相互作用，降低了MOF/聚合物复合材料在气体分离存储净化等应用中的效率[49]。最后，如果聚合物分子链与MOF晶面的相互作用过强，聚合物分子链可能在MOF晶面上形成玻璃态结构，阻碍MOF颗粒内部孔结构与外界的物质交换，从而降低MOF颗粒的材料性能。需注意的是，更多的证据表明，聚合物链的末端可能进入MOF颗粒的表面孔道，从而阻碍MOF与外界的物质交换并严重影响其实际应用[53]。

针对上述挑战，已有文献报道了超声共混、将MOF颗粒的尺度降到几十纳米范围内、MOF

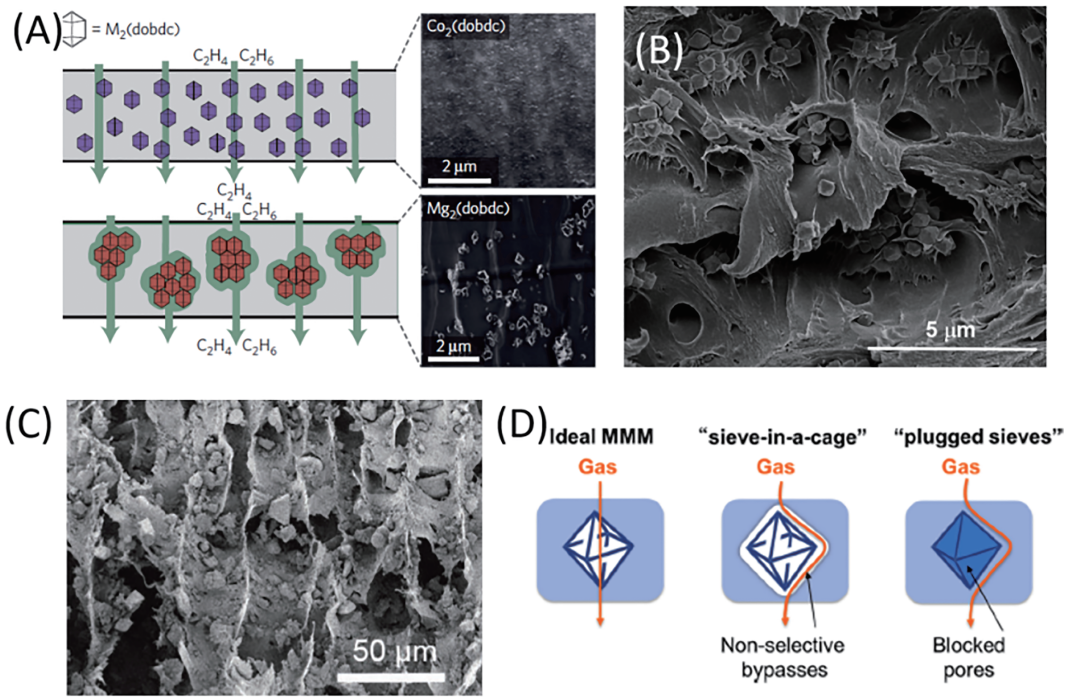


图 6　构建 MOF/聚合物复合材料面临的挑战: (A) MOF 材料自身的团聚[51]; (B)(C) MOF 颗粒与高分子本体之间存在的微米级空隙[38,55]; (D) 单个 MOF 颗粒与聚合物材料本体相互作用示意图.

Figure 6　Challenges faced in constructing MOF/polymer composites: (A) Aggregation of MOF materials themselves[51]; (B) (C) Micron scale voids between MOF particles and polymer bulk[38,55]; (D) Schematic diagram of the interaction between a single MOF particle and the polymer material body.

和聚合物单体共混聚合以及 MOF 颗粒表面化学改性等多种手段，在一定程度上改善了 MOF 颗粒在高分子本体材料中的分散性[54-58]。Bachman 等[54]将 MOF 颗粒的尺寸控制在 20 nm 左右，制备了性能优异的 MOF/聚合物 MMMs 并用于乙烯的分离。Rodenas 等[57]通过特殊的流程制备了纳米片状的 CuBDC MOF 颗粒，并将其有效分散在聚合物材料中。Wang 等[58]在 UiO-66 颗粒表面引入可聚合的双键，然后将其引入单体体系，通过原位共聚掺杂到特定的聚合物体系中。纳米级别 MOF 颗粒粉体的制备涉及复杂的化学反应且能耗高，而 MOF 和聚合物单体共混聚合涉及 MOF 颗粒的表面化学改性且引入可聚合双键，只适用于特定的 MOF 材料[59]。因此，如何解决 MOF 材料直接掺杂到聚合物本体材料中所面临的团聚相分离以及孔隙等问题，仍是该领域的挑战。

3　以聚合物材料为载体原位合成 MOF 以制备 MOF/聚合物复合材料

上述策略是将预先制备的 MOF 材料引入聚合物材料中，然后采用适当的手段制备多种形态的 MOF/聚合物复合材料。除此之外，相关文献也报道了以聚合物材料为载体，在其内部或表面原位合成 MOF 材料以制备 MOF/聚合物复合材料的方法。这类策略可分为在聚合物本体材料中原位合成 MOF 材料和在聚合物材料表面原位合成 MOF 材料。除了能够制备新型的 MOF/聚合物复合材料外，这类策略还为克服制备 MOF/聚合物复合材料所面临的挑战提供了一定的思路。

3.1　在聚合物本体材料中原位合成 MOF 材料

在聚合物本体材料中原位合成 MOF 材料的基本思路是在聚合物材料的本体网络中引入目标 MOF 材料的前体 (如有机配体或金属节点)，然后在适当条件下在聚合物材料内部或表面原位生成 MOF，从而获得 MOF/聚合物复合材料。Brown 等[60]以多孔的中空纤维为基底，基于微流控的方法，在中空纤维的内外表面分别引入 ZIF-8 的前体，二者扩散到中空纤维的聚合物壳层内并原位生成 ZIF-8，从而制备了负载 ZIF-8 的 MOF/聚合物中空纤维材料，如图 7 所示。类似的策略还应用于将 MOF 材料引入传统的大孔

离子交换树脂的孔道中[61-62]。与预先制备的MOF材料与聚合物共混的方法不同，这类策略能够有效控制MOF颗粒在聚合物本体基质中的分散程度并实现高MOF负载量，在更小尺度上控制MOF与聚合物之间的相互作用。但此方法只适用于制备条件比较温和的一类MOF材料，很多工作都以能在常温常压制备的ZIF-8为例，因此通用性不足[63-64]。

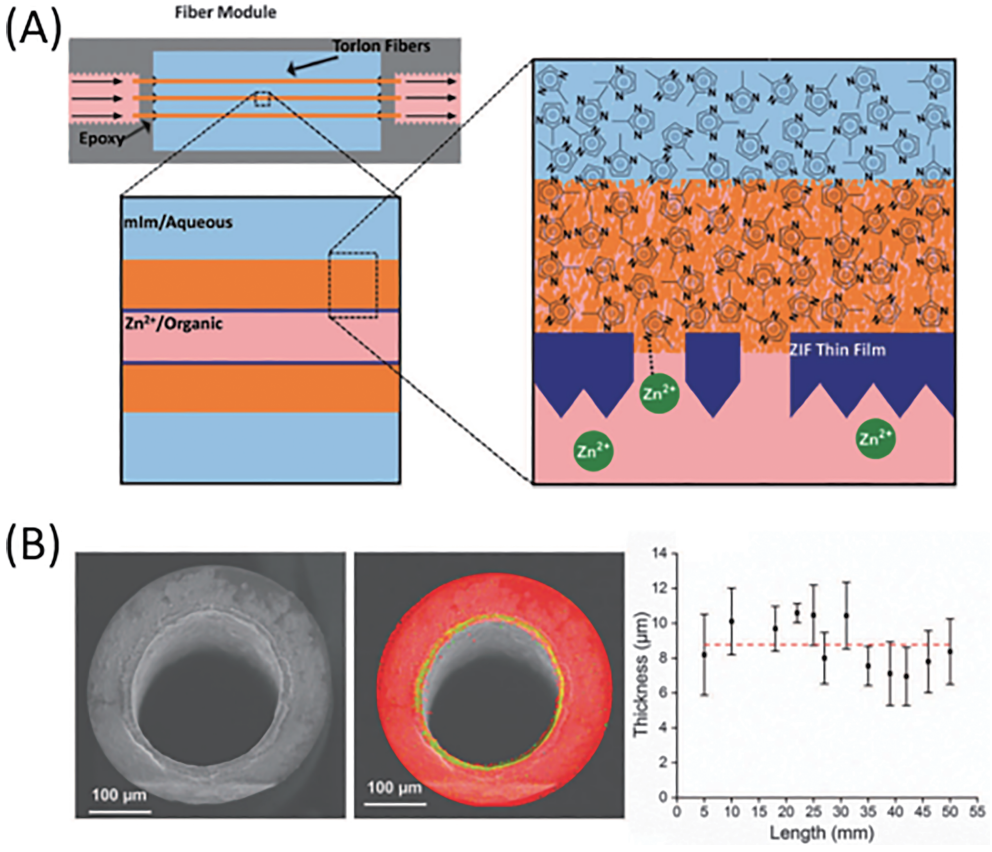


图7 在中空聚合物纤维的管壁内部原位合成MOF[60]: (A) 界面微流控控制ZIF-8前体扩散过程示意图; (B) SEM和元素分析表面ZIF-8主要位于中空聚合物纤维的内壁.

Figure 7 Schematic diagram of in-situ synthesis of MOF[60]: (A) Interface microfluidic control ZIF-8 precursor diffusion process inside the inner wall of hollow polymer fibers; (B) SEM and elemental analysis show that ZIF-8 is mainly located on the inner wall of hollow polymer fibers.

针对上述问题，在MMMs的制备方面，Chen等[65]提出了一种固态溶剂处理(Solid-Solvent Processing，SSP)方法(图8)，首先以聚合物为固体溶剂溶解MOF的前体金属盐，然后将其制备成厚度<100 nm的薄膜，金属盐在分子层次上分散于整个聚合物薄膜中；最后使MOF的有机配体通过蒸发的形式扩散到该薄膜中与金属离子相遇，在膜内原位形成MOF颗粒。在采用这一思路制备MMMs中，纳米级的MOF颗粒均匀分散在整个薄膜中且与聚合物基体紧密结合在一起，同时MOF的负载量高，从而证明了这一方法适用于多种MOF和聚合物材料，可以制备薄膜之外的其他材料形态，在通用性方面有较大的突破。但该薄膜的厚度限定于100 nm。当制备厚度为微米级以上的复合材料时，有机配体只能从薄膜的一面逐步扩散到另一面，可能导致MOF颗粒在较厚的复合材料中分布不均匀(图7)。较厚薄膜中有机配体的扩散也需要更长的时间，先生成的MOF颗粒可能会吸附在薄膜中扩散的有机配体上。

3.2 在聚合物材料表面原位合成MOF材料

以聚合物本体材料为基底，在其表面原位合成MOF材料，可以制备多层结构的MOF/聚合物复合薄膜，以及具有核壳结构的MOF/聚合物纤维和微纳尺度的球形MOF/聚合物复合材料[66]。例如，在聚合物薄膜材料表面原位沉积

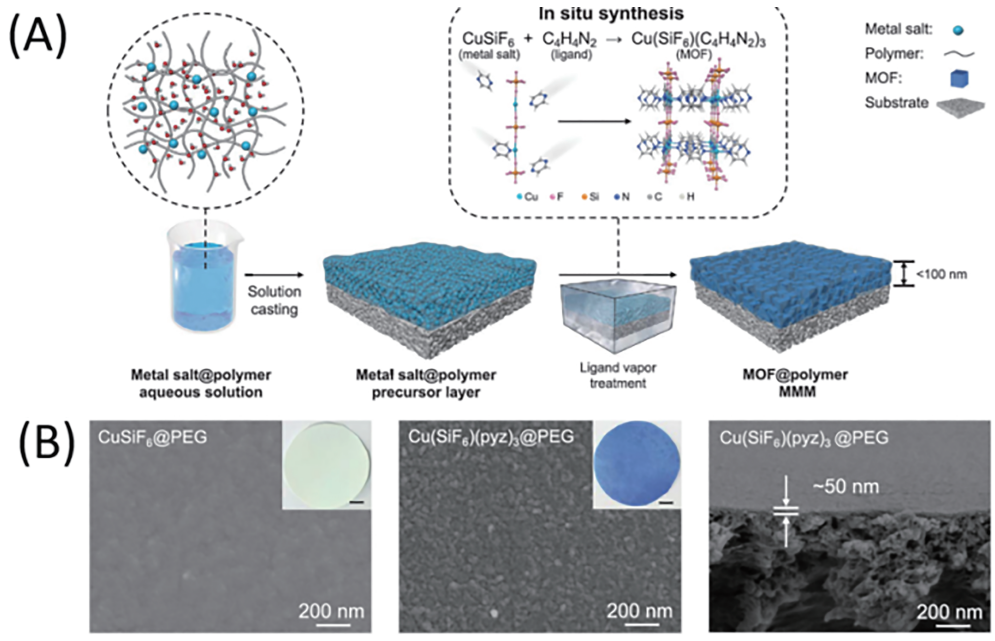


图 8　SSP 在聚合物内部原位合成 MOF[65]: (A) SSP 过程示意图; (B) 薄膜表面和截面 SEM 分析.

Figure 8　SSP *in situ* synthesis of MOFs within polymer[65]: (A) SSP process diagram; (B) SEM analysis of thin film surface and cross-section.

MOF 材料，可以大规模制备具有柔性的 MOF/聚合物复合材料。Xu 等[67]将 ZIF-8 掺杂到 PVDF 薄膜中，并以 ZIF-8 为种子，在 PVDF 薄膜上制备了 ZIF-8 薄膜，发现 ZIF-8 在该薄膜的表面以特殊的形貌存在。此外，Zhao 等[68]以多孔聚丙烯薄膜为载体，通过快速电流诱导法将厚度为 800 nm 左右的 ZIF-8 沉积在多孔聚丙烯薄膜表面制备了 MOF/聚合物复合材料。

纳米或微米尺度的聚合物纤维也可作为模板来沉积 MOF 材料，从而制备以聚合物纤维为核，MOF 材料包覆的 MOF/聚合物复合纤维材料，如图 9 所示[42,69]。Ma 等[42]直接将 PET 织物纤维浸泡在 MOF-808 的前体溶液中，然后在合适的条件下获得了 MOF 颗粒包覆的聚合物纤维 PET@MOF。PET@MOF 结构中，MOF 颗粒紧密堆积在聚合物纤维表面，形成完整的 MOF 壳层。同时，该研究表明用于 MOF 合成的调节剂 (Modulator) 的选择是制备这类 MOF/聚合物复合纤维材料的关键。该方法被进一步推广到 PAN@MOF-808、PP@MOF-88 以及 PET@UiO-66 等复合显微材料的制备。采用类似方法，Zhao 等[70]报道了 PAN@ZIFs 系列 MOF/聚合物复合纤维材料。这类聚合物纤维@MOF 材料中的 MOF 颗粒往往以颗粒状晶体附着在聚合物纤维表面[69]。同时，由于 MOF 与聚合物纤维基底的相互作用、黏合力较弱，其表面的 MOF 颗粒易脱落[69]。为此，Lee 等[71]先在聚合物纤维的表面通过原子沉积 (ALD) 包覆上特定 MOF 对应金属节点的氧化物，然后再合成对应的 MOF 材料。这种方法能在一定程度上增大 MOF 涂层与聚合物纤维表面的附着力 (图 9(A))。

以球形聚合物纳米或微米颗粒为模板，在其表面包覆上一层 MOF 材料，以制备核壳结构的聚合物@MOF 球形复合材料。Kuo 等[72]通过两步法合成了一种以聚苯乙烯粒子为核、以 Al-MOF 为壳层的复合颗粒。如图 9(B) 所示，首先在磺化 PS 微球表面包覆上一层均匀的 $Al(OH)_3$ 壳层，再利用 Al^{3+} 与有机羧酸连接剂的反应，在 Al@PS 表面生长出 Al-MOF 晶体壳层。这种复合材料对多环芳烃和非甾体抗炎药具有较好的提取能力。

构建这类 MOF/复合材料时面临的问题是 MOF 材料与聚合物材料之间附着和黏合力较差，MOF 材料易从聚合物材料表面脱落。前期工作中，研究出一系列的策略来解决这个问题。例如，受贻贝在任何表面的优异黏合能力启发而开发的聚多巴胺材料被广泛用作改善 MOF 材料与聚合物基底之间黏合附着的中间过渡层[73-74]。此外，聚多巴胺具有螯合金属离子的能力，能够为在其表面原位合成 MOF 提供锚点。因此，文献中有大量以聚合物材料为基底，以聚多巴胺

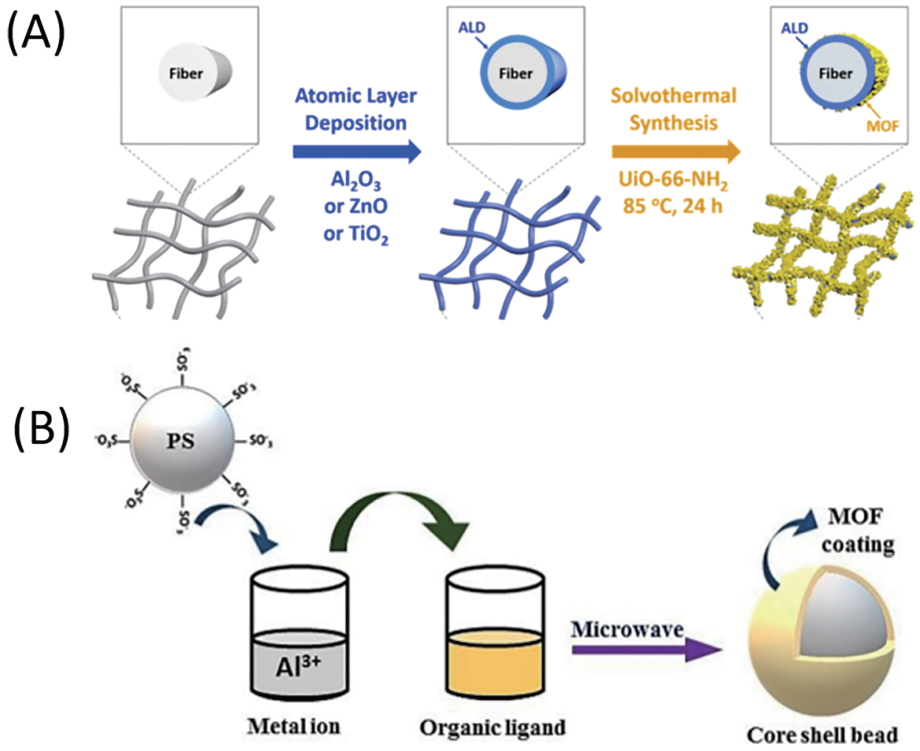


图9 (A)聚合物纤维支撑的MOF/聚合物复合纤维的制备流程示意图[71]; (B) 基于PS微球模板制备PS@MOF核-壳结构复合材料[72].

Figure 9 (A) Schematic diagram of the preparation process of MOF/polymer composite fibers supported by polymer fibers[71]; (B) Preparation based on PS microsphere template PS@MOF Core shell structural composite materials[72].

为过渡层，然后在其原位合成MOF材料的报道。

4 总结与展望

本文以MOF/聚合物复合材料的制备方法为主线，较为系统地总结了当前制备MOF/聚合物复合材料的主要策略及各自存在的问题。文献中的主流方法是将预先制备的MOF粉体与聚合物材料直接共混，然后加工成各种材料形态 (如混合基质膜、复合树脂球以及纳米纤维)。这是一种简单直接的方法，具有通用性强、成本低等优势，其当前需要解决的问题是改善MOF与聚合物材料之间的化学不相容性，防止MOF材料在聚合物本体内的无规团聚，MOF晶面与聚合物材料之间的空隙以及MOF迁移到复合材料表明等。将MOF的前体引入聚合物本体材料中然后原位合成MOF，在一定程度上实现了MOF在聚合物本体中的均匀分散和与聚合物网络的紧密结合。但这种方法缺乏通用性，仅适用于几类特定的MOF材料。在聚合物基底上合成MOF材料，可以构建多种聚合物支撑的MOF薄膜、纤维以及核壳结构的颗粒状复合材料。但这种手段往往难以实现MOF和聚合物的功能加成，同时MOF与聚合物基底间黏合力差导致的脱落和使用过程中的粉体化也是需要考虑的问题。

除了这几类方法存在各自的问题外，当前文献报道的诸多构建MOF/聚合物复合材料的方法和策略还面临一些共性挑战，如聚合物可能会堵塞MOF颗粒表面的孔道，导致MOF比表面积减小和颗粒内部结构的可达性降低。此外，在解决某一挑战的同时可能会引入新的问题。例如，制备纳米级或片状MOF能够解决MOF粉体与聚合物材料直接共混面临的一些问题，但纳米级或片状MOF颗粒的制备在工艺和流程上又有新的要求。除了简单物理共混具有大规模工业化的可能性外，其他几种方法存在步骤复杂、成本过高等问题。将MOF粉体与聚合物共混后，通过传统的聚合物加工技术 (如熔融挤出和注塑成型) 制备大型器件的研究还比较少，这些过程中不可避免的高温高压对于MOF较差的力学强度也是严峻的挑战。最后，绿色化学是当前的发展趋势，构建MOF/聚合物复合材料的方法和策略在这方面较少涉足。

参考文献

1 Furukawa H, Ko N, Go Y B. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. *Science*, **2010**, 329(5990): 424-428.

2 Herm Z R, Wiers B M, Mason J A. Separation of hexane isomers in a metal-organic framework with triangular channels [J]. *Science*, **2013**, 340(6135): 960-964.

3 Furukawa H, Cordova K E, O'keeffe M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, **2013**, 341(6149): 1230444.

4 Li H, Eddaoudi M, O'keeffe M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, **1999**, 402(6759): 276-279.

5 Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework [J]. *Science*, **2005**, 309(5739): 1350-1354.

6 Mondloch J E, Katz M J, Isley III W C. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks [J]. *Nature Materials*, **2015**, 14(5): 512-516.

7 Hendon C H, Rieth A J, Korzyński M D. Grand challenges and future opportunities for metal-organic frameworks [J]. *ACS Central Science*, **2017**, 3(6): 554-563.

8 Silva P, Vilela S M F, Tomé J P C. Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications [J]. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44(19): 6774-6803.

9 陈亿昂, 耿玘薇, 曹香慧, 吐莹雪, 张珍坤. 金属有机框架材料工业应用中面临的挑战以及最新应对策略 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(1): 75-86.

10 Farha O K, Özgür Yazaydın A, Eryazici I. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities [J]. *Nature Chemistry*, **2010**, 2(11): 944-948.

11 Karagiaridi O, Bury W, Mondloch J E. Solvent-assisted linker exchange: an alternative to the de novo synthesis of unattainable metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53(18): 4530-4540.

12 Stassen I, Burtch N, Talin A. An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors [J]. *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46(11): 3185-3241.

13 Falcaro P, Ricco R, Doherty C M. MOF positioning technology and device fabrication [J]. *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43(16):5513-5560.

14 Park J, Chae Y S, Kang D W. Shaping of a metal-organic framework-polymer composite and its CO_2 adsorption performances from humid indoor air [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13(21): 25421-25427.

15 Zhang Y, Feng X, Yuan S. Challenges and recent advances in MOF-polymer composite membranes for gas separation [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2016**, 3(7): 896-909.

16 Kalaj M, Bentz K C, Ayala S. MOF-polymer hybrid materials: from simple composites to tailored architectures [J]. *Chemical Reviews*, **2020**, 120(16):8267-8302.

17 Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S. Hybridization of MOFs and polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46(11): 3108-3133.

18 Schmidt B V K J. Metal-organic frameworks in polymer science: polymerization catalysis, polymerization environment, and hybrid materials [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, **2020**, 41(1): 1900333.

19 Yang S, Karve V V, Justin A. Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 427: 213525.

20 Chung T S, Jiang L Y, Li Y. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation [J]. *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32(4): 483-507.

21 Bastani D, Esmaeili N, Asadollahi M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: a review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, 19(2): 375-393.

22 Zornoza B, Irusta S, Téllez C. Mesoporous silica sphere−polysulfone mixed matrix membranes for gas separation [J]. *Langmuir*, **2009**, 25(10): 5903-5909.

23 Zornoza B, Tellez C, Coronas J. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 166: 67-78.

24 Bae T H, Lee J S, Qiu W. A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-

organic framework crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49(51): 9863-9866.

25 Datta S J, Mayora A, Bettahalli N M S, Bhatt P M, Karunakaran M, Carja L D, Fan D, Mileo P G M, Maurins R S G, Terasaki O, Eddaoudj M. Rational design of mixed-matrix metal-organic framework membranes for molecular separations [J]. *Science*, **2022**, 376(6597): 1080-1087.

26 Gokmen M T, Prez F E D. Porous polymer particles—a comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37(3): 365-405.

27 Chen B, Liang C, Yang J. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45(9): 1390-1393.

28 Gu Z Y, Yan X P. Metal-organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49(8): 1477-1480.

29 Chang N, Gu Z Y, Yan X P. Zeolitic imidazolate framework-8 nanocrystal coated capillary for molecular sieving of branched alkanes from linear alkanes along with high-resolution chromatographic separation of linear alkanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132(39): 13645-13647.

30 Zhao W W, Zhang C Y, Yan Z G. Separations of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons using normal- and reverse-phase high performance liquid chromatography with UiO-66 as the stationary phase [J]. *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1370: 121-128.

31 Kuang X, Ma Y, Su H. High-performance liquid chromatographic enantioseparation of racemic drugs based on homochiral metal-organic framework [J]. *Analytical Chemistry*, **2014**, 86(2): 1277-1281.

32 Pang M, Cairns A J, Liu Y. Synthesis and integration of Fe-soc-MOF cubes into colloidosomes *via* a single-step emulsion-based approach [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(28): 10234-10237.

33 Yang S, Peng L, Syzgantseva O A, Trukhina O, Kochetygov I, Justin A, Sun D T, Abedini H, Syzgantseva M A, Oveisi E, Lu G C, Queen W L. Preparation of highly porous metal-organic framework beads for metal extraction from liquid streams [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142(31): 13415-13425.

34 Carné -Sánchez A, Stylianou K C, Carbonell C, Naderi M, Imaz I, Maspoch D. Protecting metal-organic framework crystals from hydrolytic degradation by spray-dry encapsulating them into polystyrene microspheres [J]. *Advanced Materials*, **2015**, 27(5): 869-873.

35 O'neill L D, Zhang H, Bradshaw D. Macro-/microporous MOF composite beads [J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20(27): 5720-5726.

36 Zhu H, Zhang Q, Zhu S. Preparation of raspberry-like ZIF-8/PS composite spheres *via* dispersion polymerization [J]. *Dalton Transactions*, **2015**, 44(38): 16752-16757.

37 Garzón-tovar L, Pérez-carvajal J, Yazdi A, Hernandez-Munoz J, Tarazona P, Imaz I, Zamora F, Maspoch D. A MOF@COF Composite with enhanced uptake through interfacial pore generation [J]. *Angewandte Chemie*, **2019**, 131(28): 9612-9616.

38 Valizadeh B, Nguyen T N, Smit B. Porous metal-organic framework@polymer beads for iodine capture and recovery using a gas-sparged column [J]. *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28(30): 1801596.

39 Remi J C S, Perre S V D, Segato T. Highly robust MOF polymeric beads with a controllable size for molecular separations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, 11(14): 13694-13703.

40 Zhou Y, Luo S, Niu B. Ultramild one-step encapsulating method as a modular strategy for protecting humidity-susceptible metal-organic frameworks achieving tunable drug release profiles [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **2019**, 5(10): 5180-5188.

41 Li X, Zhou R, Wang Z. Electrospun metal-organic framework based nanofibers for energy storage and environmental applications: current approaches and challenges [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10(4):1642-1681.

42 Ma K K, Islamoglu T, Chen Z J, Li P, Farha O K. Scalable and template-free aqueous synthesis of zirconium-based metal-organic framework coating on textile fiber [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141 (39): 15626-15633.

43 Dou Y, Zhang W, Kaiser A. Electrospinning of metal-organic frameworks for energy and environmental applications [J]. *Advanced Science*, **2020**, 7(3): 1902590.

44 Zhang Y Y, Yuan S, Feng X, Li H Q, Zhou J W, Wang B. Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138(18): 5785-5788.

45 Ostermann R, Cravillon J, Weidmann C, Wiebcke M, Smarsly B M. Metal-organic framework nanofibers viaelectrospinning [J]. *Chemical Communications*, **2011**, 47(1): 442-444.

46 Peterson G W, Lu A X, Epps T H. Tuning the morphology and activity of electrospun polystyrene/UiO-66-NH_2 metal-organic framework composites to enhance chemical warfare agent removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(37): 32248-32254.

47 Lu A X, Mcentee M, Browe M A. MOFabric: electrospun nanofiber mats from PVDF/UiO-66-NH_2 for chemical protection and decontamination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(15): 13632-13636.

48 Dwyer D B, Dugan N, Hoffman N. Chemical protective textiles of UiO-66-Integrated PVDF composite fibers with rapid heterogeneous decontamination of toxic organophosphates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10(40): 34585-34591.

49 Semino R, Moreton J C, Ramsahye N A. Understanding the origins of metal-organic framework/polymer compatibility [J]. *Chemical Science*, **2018**, 9(2): 315-324.

50 Semino R, Ramsahye N A, Ghoufi A. Microscopic model of the metal-organic framework/polymer interface: a first step toward understanding the compatibility in mixed matrix membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8(1): 809-819.

51 Liu G, Chernikova V, Liu Y. Mixed matrix formulations with MOF molecular sieving for key energy-intensive separations [J]. *Nature Materials*, **2018**, 17(3): 283-289.

52 Lin R, Hernandez B V, Ge L. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an overview on filler/polymer interfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(2): 293-312.

53 Duan P, Moreton J C, Tavares S R. Polymer Infiltration into metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes detected in situ by NMR [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141(18): 7589-7595.

54 Bachman J E, Smith Z P, Li T, Xu T, Long J R. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals [J]. *Nature Materials*, **2016**, 15(8):845-849.

55 Carja I D, Tavares S R, Shekhah O. Insights into the enhancement of MOF/polymer adhesion in mixed-matrix membranes *via* polymer functionalization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13(24): 29041-29047.

56 Ghalei B, Sakurai K, Kinoshita Y. Enhanced selectivity in mixed matrix membranes for CO_2 capture through efficient dispersion of amine-functionalized MOF nanoparticles [J]. *Nature Energy*, **2017**, 2(7): 17086.

57 Rodenas T, Luz I, Prieto G, Seoane B, Miro H, Corma A, Kapteijn F, Xamena F X I, Gascon J. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation [J]. *Nature Materials*, **2015**, 14(1): 48-55.

58 Wang Z, Wang S, Wang A. Covalently linked metal-organic framework (MOF)-polymer all-solid-state electrolyte membranes for room temperature high performance lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(35): 17227-17234.

59 Satheeshkumar C, Yu H J, Park H, Kim M, Lee J S, Seo M. Thiol-ene photopolymerization of vinyl-functionalized metal-organic frameworks towards mixed-matrix membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(44): 21961-21968.

60 Brown A J, Brunelli N A, Eum K, Rashidi F, Johnson J R, Koros W J, Jones C W, Nair S. Interfacial microfluidic processing of metal-organic framework hollow fiber membranes [J]. *Science*, **2014**, 345(6192): 72-75.

61 He P, Haw K G, Ren J. MOF-cation exchange resin composites and their use for water decontamination [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2018**, 5(11): 2784-2791.

62 Hu Y, Zhang J, Wang Z. Ion-exchange fabrication of hierarchical Al-MOF-based resin catalysts for the tandem reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(32): 36159-36167.

63 Shen K, Zhang L, Chen X. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. *Science*, **2018**, 359(6372): 206-210.

64 Li Z, Zhang W, Tao M. *In-situ* growth of UiO-66-NH_2 in porous polymeric substrates at room temperature for fabrication of mixed matrix membranes with fast molecular separation performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 435: 134804.

65 Chen G N, Chen C L, Guo Y N, Chu Z Y, Pan Y, Liu G Z, Liu G P, Han Y, Jin W Q, Xu N P. Solid-solvent processing of ultrathin, highly loaded mixed-matrix membrane for gas separation [J]. *Science*, **2023**, 381(6664): 1350-1356.

66 Brown A J, Johnson J R, Lydon M E. Continuous polycrystalline zeolitic imidazolate framework-90 membranes on polymeric hollow fibers [J]. *Angewandte Chemie*, **2012**, 124(42): 10767-10770.
67 Xu L H, Li S H, Mao H, Li Y, Zhang A S, Wang S, Liu W M, Lv J, Wang T, Cai W W, Sang L, Xie W W, Pei C, Li Z Z, Feng Y N, Zhao Z P. Highly flexible and superhydrophobic MOF nanosheet membrane for ultrafast alcohol-water separation [J]. *Science*, **2022**, 378(6617): 308-313.
68 Zhao Y, Wei Y, Lyu L. Flexible polypropylene-supported ZIF-8 membranes for highly efficient propene/propane separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142(50): 20915-20919.
69 Zhao J, Losego M D, Lemaire P C. Highly adsorptive, MOF-functionalized nonwoven fiber mats for hazardous gas capture enabled by atomic layer deposition [J]. *Advanced Materials Interfaces*, **2014**, 1(4): 1400040.
70 Zhao Y X, Lai Q X, Zhu J J, Zhong J, Tang Z M, Luo Y, Liang Y Y. Controllable construction of core-shell polymer@zeolitic imidazolate frameworks fiber derived heteroatom-doped carbon nanofiber network for efficient oxygen electrocatalysis [J]. *Small*, **2018**, 14(19): 1704207.
71 Lee D T, Zhao J, Oldham C J, Peterson G W, Parsons G N. UiO-66-NH_2 Metal-Organic Framework (MOF) nucleation on TiO_2, ZnO, and Al_2O_3 atomic layer deposition-treated polymer fibers: role of metal oxide on MOF growth and catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(51): 44847-44855.
72 Kuo Y C, Pal S, Li F-Y, Lin C H. Polystyrene-supported core-shell beads with aluminium MOF coating for extraction of organic pollutants[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, **2019**, 14(20): 3675-3681.
73 Zhou M, Li J, Zhang M. A polydopamine layer as the nucleation center of MOF deposition on “inert” polymer surfaces to fabricate hierarchically structured porous films [J]. *Chemical Communications*, **2015**, 51(13): 2706-2709.
74 Wu X, Zhou C, Dong C. Polydopamine-assisted *in-situ* formation of dense MOF layer on polyolefin separator for synergistic enhancement of lithium-sulfur battery [J]. *Nano Research*, **2022**, 15(9): 8048-8055.

Review

Preparation Strategies of Metal-Organic Framework/Polymer Composites

GENG Qi-wei, BAN Ya-hui, ZHANG Jian-duo, JI Xiu-wen, ZHANG Zhen-kun*
(*Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract Due to their unique properties, metal-organic frameworks (MOFs) have been one of the intensively investigated materials in the past twenty years. Many potential applications of MOFs in diverse fields have also been demonstrated at the laboratory level, and several kinds of MOFs have been produced at the industry scale. However, practical applications of MOFs have been hammered by their inherent shortcomings. Tackling such challenges should be the main focus at the current time and in the future. Besides integrating their respective properties into one material, combination of MOFs and conventional polymeric materials could partially solve some of the shortcomings of MOFs. Therefore, MOF/polymeric composite materials have attracted intensive attention in recent years, leading to several strategies to prepare many kinds of such composite materials with diverse functionalities. In the current review, we aim to summarize the pros and cons of the main preparation strategies of MOF/polymeric composite materials. Herein, the following aspects are covered: Direct mixing MOF powders with polymers in solvents and then processing into such materials as mixed matrix membranes, composite resin balls and nanofibers; In situ synthesis of MOFs by imparting the precursors of MOFs into polymeric matrix; Using polymeric materials as the supporting substrates for MOF preparations towards polymer supported films, core-shell fibers and spherical MOF/polymeric composite materials.
Keywords Metal-organic frameworks, Nanoparticles, Porous properties, Composite materials

* **Corresponding author:** ZHANFG Zhen-kun, E-mail:zkzhang@nankai.edu.cn.