

MOFs膜的制备方法及其应用研究

李莹*, 张红星, 闫柯乐, 杨静怡, 孙晓英, 邹兵

(中石化青岛安全工程研究院, 化学品安全控制国家重点实验室, 山东青岛266071)

摘要:首先讨论了金属有机骨架材料(MOFs)薄膜的不同制备方法(蒸发结晶法、溶剂热法、叠层法、电化学法、微波诱导热沉积、胶体沉积法等),分析了每种方法制备的MOFs薄膜特点及优、缺点;其次总结了多功能MOFs薄膜在压力诱导化学检测传感器、Fabry-perot传感器、基于石英晶体微天平(QCM)传感器、发光MOF薄膜等方面的应用;最后对MOFs薄膜的应用与发展进行了展望。

关键词:金属有机骨架材料;多功能;MOFs薄膜;合成方法;应用前景

中图分类号:O6-1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0028-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.007

Progress of the synthesis methods and applications of metal-organic frameworks (MOFs) thin films

LI Ying*, ZHANG Hong-xing, YAN Ke-le, YANG Jing-yi, SUN Xiao-ying, ZOU Bing

(Research Institute of Safety Engineering, SINOPEC, State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China)

Abstract: Different preparation methods of metal organic framework materials (MOFs) thin films, including evaporation induced crystallization, solvothermal method, stacking method, electrochemical method, microwave induced thermal deposition, colloidal deposition method, are discussed. The features of MOFs thin films obtained from different methods are analyzed. Their advantages and disadvantages are also summarized. The applications of multi-functional MOFs films in pressure-induced chemical detection sensors, Fabry-perot sensors, quartz crystal microbalance (QCM) sensors and luminescent MOF thin films are described. Application prospect and development of MOFs thin films in the future are proposed as well.

Key words: metal-organic framework materials; multifunction; MOFs thin film; synthesis method; application prospect

多孔材料具有一定的孔隙率、孔径和比表面积,其多孔性可以将分子滞留在孔内,用于小分子的储存和分离。多孔材料一般由有机或无机材料组成,在其表面覆盖功能分子合成新型的多功能材料。最常见的有机多孔材料是活性炭,能够较好地吸附很多气体,可以作为防毒面具中的吸附过滤材料^[1]。但是,活性炭的孔径不固定,孔参数通常在很大范围内变化。而分子筛多孔材料具有高度有序的无机分子结构骨架,其多孔特性使其在气体的储存/吸附、分离、催化、离子交换等方面有很多应用^[2]。

金属有机骨架材料(MOFs)是一类新型的多孔骨架材料,由有机和无机2部分组成,同时拥有有机和无机多孔材料的性质^[3]。MOFs材料具有巨大的比表面积,其最大孔隙率和孔径都远超过分子筛材料。MOFs材料主要用于气体的储存、气体/蒸汽分离、选择性催化、制作发光材料、药物储存和分离等方面的研究。最近,在固体物质上负载连续的多孔MOFs薄膜的研究引起了很大关注^[4],这种多孔薄

膜的可行性为MOFs材料的应用提供了一系列新的应用前景。MOFs膜与MOFs固体材料相比,可用于光学涂层、催化、气体分离或感应器中。由于对多孔功能性MOFs膜的大量需求,人们探讨了MOFs多孔薄膜的合成方法以及研究了多孔薄膜多方面的应用。

1 MOFs薄膜的制备方法

MOFs材料的合成方法经过科学家近几十年的研究逐渐丰富,MOFs膜的合成方法也引起了广泛关注。不同制备方法其基质和沉积方法不同。

1.1 蒸发结晶法

这是一种制备MOF晶体薄膜的最简单的方法^[5]。首先制备合成MOFs材料的反应溶液(母液),用溶剂来稳定MOFs成分,避免小MOF核的形成。通过缓慢旋蒸除去溶剂,在反应器的底部生成小MOF晶体,该方法产生的晶体有序。通过在含有不同官能团(硅醇、乙烯基或羧酸)的基质上制备

收稿日期:2016-05-16

基金项目:中国石化安全工程研究院青年创新项目(YQ-13)

作者简介:李莹(1988-),女,博士,工程师,主要从事挥发性有机物(VOCs)吸附材料及功能材料的研究,通讯联系人,0532-83786441,liyng.chemistry@outlook.com。

MOF 薄膜,沉积的晶体相对于基质来说都显示 [111] 趋向,说明蒸发结晶得到的 MOF 晶体的趋向不取决于基质表面的官能团。此方法合成的 MOF 膜的粗糙程度较高。

1.2 溶剂热法

首次制备的 MOFs 薄膜是采用传统的合成 MOFs 材料的溶剂热法成功合成的。为了将 MOFs 牢固地嫁接在基质上,首先要在基质上覆盖一层具有末端官能团的有机表面 (SAMs)^[6]。Hermes 等^[7]采用常规的溶剂热法合成条件,将含有末端 COOH 官能团的 SAM 浸渍在 MOFs 反应溶液中合成 MOFs 薄膜,如图 1 所示。这种花纹式的含有 COOH 和 CF₃ 混合官能团的 SAM 有机基质在反应溶液里的浸渍使 MOF-5 立方晶体选择性沉积在含有 COOH 官能团的基质部分,而在含有 CF₃ 官能团表面部分不发生沉积,最终形成花纹式的 MOF-5 薄膜。为了证明 MOFs 薄膜仍具有多孔性,将 MOFs 薄膜置于金属有机钯前体 Cp-allyl-Pd 的蒸气中,使其扩散进入 MOF-5 的粉末颗粒中。MOFs 薄膜暴露在 Cp-allyl-Pd 蒸气中的颜色变化证实了薄膜的高度多孔性。X 射线衍射 (XRD) 数据证明,MOF-5 薄膜结构上等同于常规 MOF-5 材料。将薄膜选择性地沉积在基质表面为 MOFs 薄膜的应用提供了更多的可能性。Biemmi 等^[8]采用溶剂热法在含有 3 种不同的末端官能团 COOH、OH 和 CH₃ 基质 SAMs 上制备了多晶 MOFs 薄膜 HKUST-1。Zacher 等^[9]采用溶剂热法在不同的 SiO₂/Si 基质上制作 HKUST-1 薄膜,硅基 SAM 具有更高的热稳定性,可以直接将有机基质浸渍在热反应溶液中制作薄膜。

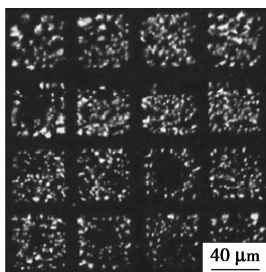


图 1 选择性生长的 MOF-5 薄膜

1.3 叠层 (LBL) 法

Shekhah 等^[10]首次采用逐步叠层 (LBL) 或液相外延 (LPE) 生长方法,即以—种间断的、逐步的方式将基质浸渍在反应溶液中合成晶体 MOF 薄膜 (图 2)。Blodgett 等^[11]采用叠层法制作了多孔的具有一定趋向的多层有机 LB 膜,膜表面的晶体垂直于基

质表面,展现了晶体的有序性。Kuhn 等^[12]制作了混合 LB 多层膜,Decher^[13]采用叠层方法制作了聚合电解质-多层膜。叠层方法可以用于在基质上制作其他类型的非晶体多孔无机材料,但是,采用叠层法生长的有机/无机材料混合薄膜没有—定的趋向性,并且薄膜的孔参数也不合理。

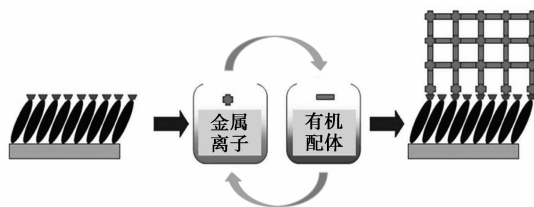


图 2 叠层法制备 MOF 薄膜示意图

1.4 电化学法

采用电化学方法可以在铜基质上制造 HKUST-1 薄膜^[14],将一个铜电极浸在含有有机配体对苯二甲酸的溶液中,通过应用电压,铜原子被电化学氧化生成可溶解的铜离子;随后,在电极表面与溶液中的对苯二甲酸反应形成 MOF-5 晶体。持续的电压产生更多的铜离子,促使晶体持续生长。Ameloot 等^[15]采用电化学方法制备了沉积在铜电极上的 MOF 薄膜。根据电压和溶剂组分,可以制备 4 ~ 20 μm 尺寸的 MOF-5 晶体薄膜,该薄膜由相互连接的晶体组成,膜的厚度对应晶体的尺寸。在一定电压和溶液的组成下,膜的生长会自行终止。但只会在与电相连的基质部分生长 MOFs 薄膜,该缺点可以采用原位替换方法避免。即将铜基质置于 Ag(ac)₂ 和 H₃btc 的混合溶液中,银离子在铜基质上被还原,与铜原子发生离子交换,向溶液中产生释放持续的铜离子。溶剂蒸发后,就形成了亚微米尺寸的 HKUST-1 晶体薄膜,此方法也适用于 MOF-5 薄膜的制备。

1.5 微波诱导热沉积/胶体沉积法

微波诱导热沉积 (MITD) 是另一种新颖的温和条件下在多孔基质上制作 MOFs 薄膜的方法。Yoo 等^[16]报道了 MOF-5 晶体和一种 MOF-5/硅沸石膜在基质上的选择性花样沉积。将表面覆盖各种导电薄膜的纳米多孔阳极氧化铝基质垂直置于含有合成 MOF-5 前体的反应液玻璃瓶中。随后,在 500 W 微波炉微波辐照 5 ~ 30 s,该步骤是创造只在表面生长 MOFs 的高温条件。微波诱导热沉积的方法只能在基质表面形成 MOFs 薄膜,而反应溶液内部不能发生反应。基质上覆盖的导电材料 (如无定形碳、石墨、金等) 薄层能显著提高多相成核和 MOF-5 晶体

生长的动力学。

Horcajada 等^[17]采用胶体沉积方法制备了多孔 MOF 材料 MIL-89 薄膜。采用溶剂热法合成 MIL-89 的条件是,将醋酸铁、反式己二烯二酸、氢氧化钠、去离子水和甲醇混合后产生一种橘黄色的胶体,该胶体在 100℃ 下老化 3 d。此过程中在甲醇溶剂中产生了含有 MIL-89 小晶体的单片凝胶和干凝胶。这种材料的薄层可以通过简单浸渍的方法沉积在固体基质上。当把基质从胶体中取出时,表面上形成了一层薄膜。将 40 nm 的 MOF 薄膜干燥后,基质表面保留一层晶体。薄膜的厚度取决于胶体的黏度,一般厚度可达几微米,可以通过多次浸渍过程以得到理想厚度的 MOF 薄膜。此方法制备的 MOF 薄膜并不能牢固地嫁接在基质表面,而且不是单层薄膜。

2 MOFs 薄膜的应用

不同方法制备的 MOF 薄膜决定了 MOF 薄膜不同的性质,不同类型的 MOF 薄膜具有不同的应用需求,例如在传感器、光学和生物领域等方面的应用。

2.1 压力诱导的化学检测传感器

Allendorf 等^[18]发现 MOF 薄膜吸附分子后晶格参数会发生变化,即晶格随着进入的分子与 MOF 之间的排斥或吸引作用会相应缩小或扩大。这些发生在固体基质上的 MOF 材料的几何变化可以被转换成力学应力,通过检测 AFM 悬臂偏差来测量负载产生的压力。通过采用热溶剂法和叠层法 2 种方法在微悬臂表面沉积 HKUST-1 MOF 薄膜,可以制作能够迅速、可逆和选择性地检测气体分子的吸附的传感器。这种感应器可以感应水、甲醇、乙醇蒸气,但对氮气和氧气无感应。

2.2 Fabry-perot 传感器

Lu 等^[19]发现微米尺寸的沸石咪唑酸骨架(ZIF)薄膜的颜色可以通过干涉特性确定,而从薄膜表面和基质表面反射的光束相消干涉产生的颜色取决于薄膜的厚度。因为相消干涉的条件不仅仅取决于薄膜的厚度,还取决于 MOF 材料本身的光学常数,因此,客体分子在多孔薄膜上的负载能够改变薄膜的颜色。虽然此方法不能像使用石英晶体微天平那样定量分析,但是此方法的读出结果非常直接,是肉眼可见的。采用在母液中沉积的方法制备了 ZIF-8 膜,该薄膜可被用于光学检测 Fabry-Perot 干涉峰。当 ZIF-8 膜的厚度与光的波长相当时,可以检测到 Fabry-Perot 干涉峰,该干涉峰不仅取决于膜

的厚度还取决于薄膜的折光率。

图 3 显示不同厚度的 ZIF-8 膜的颜色。ZIF-8 本身是无色的,但是在硅胶基质上负载的 ZIF-8 膜是有颜色的。颜色的变化是可见光区域内一定厚度的膜光学干涉的一个体现。将 ZIF-8 膜置于丙烷蒸气中,吸收光谱的吸收峰增加 49 nm,位移的范围与丙烷的分压有关。客体分子吸附诱导的位移 1 min 内就能完成,可以用纯的氮气置换掉客体分子恢复原状。从位移的幅度可以计算出客体分子在多孔材料中的体积分数,一般 0.1 MPa 的纯丙烷在 ZIF-8 膜中的体积分数为 0.13 左右。这种 ZIF-8 光学感应器对许多蒸气和气体非常敏感,还能确定一些化学选择性。例如,ZIF-8 光学感应器能够识别线型正己烷,而对于位阻苛刻的环己烷却不能识别。因为环己烷不能进入到 ZIF-8 这类小孔道的多孔材料的孔中,因此,ZIF-8 孔作为过滤器,超过一定尺寸的分子不能被这种材料吸附。

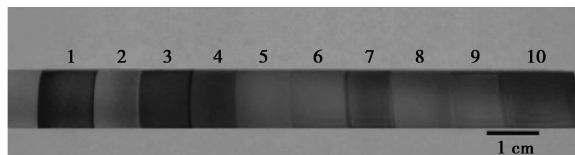


图 3 在硅胶基质上生长的不同厚度的 ZIF-8 膜的颜色

2.3 基于石英晶体微天平(QCM)的传感器

MOFs 材料可以用于石英晶体微天平装置(QCM)中石英基质的涂膜。通过采用精密的电子设备检测石英晶体微天平的频率变化来确定多孔薄膜吸附与脱附客体分子后的变化。由于在石英基质上负载 MOF 薄膜非常简单,基于石英晶体微天平(QCM)的传感器很容易实现。将干净的石英电极上的 Au 基质浸在含有相应有机硫醇的乙醇溶液中含 Au 部分产生负载 SAM 的 QCM 电极,暴露的 SAM 有机表面直接被用作生长 MOF 薄膜。Biemmi 等^[20]采用此方法将 HKUST-1 薄膜沉积在石英晶体微天平 Au 电极上的感应区内。将该 HKUST-1 薄膜(薄膜质量 $45 \times 10^{-6} \sim 71 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$)置于水中,石英晶体微天平会显示明显的质量增加,这预示着 MOF 薄膜吸附了水分子。Ameloot 等^[15]采用电化学方法在不含 Au 电极的 QCM 装置上制备了 MOF 薄膜,来检测生长在石英晶体微天平上 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 薄膜水蒸汽吸收的可能性。随着干燥和含水蒸汽的氮气流交替变化,可以检测到相对湿度的循环变化信号,薄膜的水吸附能力为质量分数

25% ~ 30%。

采用LPE或叠层法,生长在QCM基质Au电极上的HKUST-1薄膜通过XRD和IRRAS测试显示薄膜晶体有很高趋向性^[21]。将负载薄膜的QCM基质暴露于不同分子(吡啶、庚烷和异辛烷)蒸气中,气体分子进入生长在QCM基质上的HKUST-1多孔薄膜中,QCM数据会显示非常快的质量增加,30 min后基本达到平衡。质量增加250 ng/cm²相当于每个HKUST-1结构单元吸附9个庚烷分子。可以通过庚烷气流与纯氮气载体气流之间简单地转换,调变气体分子在HKUST-1多孔薄膜上的吸附与脱附过程。Zybaylo等^[22]发现使用在QCM基质上制备的MOF薄膜不仅仅测量出吸附分子的数量,还可以通过测量时间相关性获得某种化合物在MOF薄膜上扩散系数,而由不同尺寸的晶体组成的多相MOF薄膜不能确定分子的扩散系数,只适用于具有明确厚度的MOF薄膜。

2.4 发光MOF薄膜

采用LPE方法在不同的MOF薄膜层上负载不同类型的发光分子得到垂直图案式MOF薄膜(图4)。另外还可以将MOF中的染料分子的超晶格应用于储存光学数据和光子学应用方面,这些应用需求指导人们在指定位置进行选择性的负载MOF薄膜以及将染料分子固定在MOF孔中。横向和垂直图案的MOF薄膜利用靠近目标分子时改变光学性质的发光分子来制作精密感应器装置,这种应用已经被分子筛多孔材料证实。例如将Schiff碱Zn配合物通过共价键的形式嫁接到介孔MCM-48分子筛孔的内表面^[21],可以采用不同官能团对嫁接的发光分子进行修饰用于多方面的感应。其中,含有Schiff碱官能团的MCM-48荧光能够被铜离子彻底猝灭。因此,可以将其用于铜离子检测的传感器装置中。

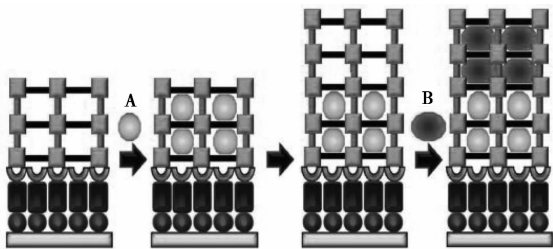


图4 LPE方法制备多层发光MOF薄膜

Guo等^[23]采用镧系MOF材料制作了发光MOF薄膜,首次通过一种“盖”的方式来控制传统溶剂热法过程中的MOF颗粒的尺寸和形状,合成了MOF

纳米颗粒的悬浊液。然后采用旋涂法将纳米尺寸的晶体沉积在涂有ITO的玻璃基质上,制备了机械稳定性的、连续的、光滑的Eu_{1-x}Tb_xMOF薄膜。该薄膜显示了很强的发光性,可以用于制作彩色显示器和发光感应器等。Streit等^[24]将多孔MOF材料HKUST-1薄膜浸入到含有无机染料Eu(bzac)₃bipy(bzac = 1-phenyl-1,3-butanedionate, bipy = bipyridine)的乙醇溶液中,成功制备了发光MOF薄膜。负载染料分子后的XRD数据显示衍射角没有发生变化,而强度比稍微有点变化。此结果说明,发光分子已经扩散到MOF孔里而且没有破坏HKUST-1的多孔骨架,这些配合物的固态吸收数据显示光激发能够从MOF配体转移至镶嵌在MOF孔中的Eu原子。

2.5 MOF薄膜/混合膜的制作

Yoo等^[16]采用二次生长的方法在多孔基质上制备了连续紧密的MOF-5膜。随后,采用微波诱导热沉积(MITD)方法在多孔铝基质上制备紧密的MOF-5种子,第二步,将MOF种子层浸入到常规合成MOF-5的反应溶液中,晶体会继续生长直至形成连续的单层MOF-5膜。采用此方法合成的ZIF-7膜可以对所有的气体(包括氢气)防渗,因为ZIF-7中的孔和通道全部被溶剂分子堵死^[25]。ZIF-7膜展示了许多优点,首先ZIF-7的孔尺寸接近氢气的尺寸,具有很高的H₂选择性,对于H₂/CO₂的气体分离非常重要。其次,ZIF-7膜热力学稳定,可以高温下进行气体分离(大于500℃)。最后,多孔材料的疏水特性使其具有很好的湿热稳定性。

MOF混合膜即在沉积在固体基质表面的多孔MOF薄膜上继续生长第二种类型的MOF膜。这种混合膜可以改善已有MOF薄膜的表面特性(如疏水性),也可以增加沉积在多孔基质上的MOF膜的选择性。Yoo等^[26]报道了MOF的异质外延生长,即在一种类型的IRMOF的小晶体上生长另一种IRMOF。第一层MOF的种子晶体的尺寸大约150 μm。生长溶液中胺基化合物的存在对于IRMOF的异质外延生长来说非常重要,在没有胺基化合物的条件下,当第二种IRMOF开始外延沉积的时候,IRMOF种子晶体开始溶解。这些数据预示着可以制作一系列的新颖的多功能的混合IRMOF及其薄膜,提高了MOFs材料的应用特性。

3 展望

MOFs材料作为一种新型的功能性分子材料,

与传统活性炭、沸石材料相比,具有很多优势。在固体物质上负载连续的多孔 MOFs 薄膜的研究也引起了很大关注,不同方法制备的 MOF 薄膜决定了 MOF 薄膜不同的性质,不同类型的 MOF 薄膜具有不同的应用需求,这种多孔薄膜除了具有 MOFs 材料本身的应用特性(气体吸附与分离、催化等)外,还可以用于光学涂层、传感器等一系列新的应用领域。然而,MOFs 薄膜的研究作为一个新兴方向,MOFs 薄膜生长的优化条件、与传导材料的有效嫁接等关键科学问题依然悬而未决,其检测灵敏性和选择性还有待于进一步提高,是科学家今后关注和努力的方向。

参考文献

- [1] Kim C, Pui D Y H. Experimental study on the filtration efficiency of activated carbons for 3 – 30 nm particles[J]. *Carbon*, 2015, 93: 226 – 229.
- [2] Zandonai C H, Yassue-Cordeiro P H, Castella-Pergher S B. Production of petroleum-like synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite: Improvement of catalyst lifetime by ion exchange[J]. *Fuel*, 2016, 172: 228 – 237.
- [3] Seoane B, Castellanos S, Dikhtiarenko A, *et al.* Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 147 – 187.
- [4] Shekhah O, Liu J, Fischer R A. MOF thin films: existing and future applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 1081 – 1106.
- [5] Ameloot R, Gobechevae, Uji-I H, *et al.* Direct patterning of oriented metal-organic framework crystals via control over crystallization kinetics in clear precursor solutions[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(24): 2685 – 2688.
- [6] Allara D L, Nuzzo R G. Spontaneously organized molecular assemblies: formation, dynamics and physical properties of normal alkanolic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminium surface [J]. *Langmuir*, 1985, 1(1): 45 – 52.
- [7] Hermes S, Schroder F, Chelmoski R, *et al.* Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(III) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(40): 13744 – 13745.
- [8] Biemmi, Scherb C, Bein T. Oriented growth of the metal organic framework Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃·xH₂O tunable with functionalized self-assembled monolayers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(26): 8054 – 8055.
- [9] Zacher D, Baunemann A, Hermes S, *et al.* Deposition of microcrystalline [Cu₃(btc)₂] and [Zn₂(bdc)₂(dabco)] at alumina and silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: Evidence of surface selective and oriented growth[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(27): 2785 – 2792.
- [10] Shekhah O, Wang H, Kowarik S, *et al.* Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 129(49): 15118 – 15119.
- [11] Blodgett K B, Langmuir I. Built-up films of barium stearate and their optical properties[J]. *Physical Review*, 1937, 51(11): 964 – 970.
- [12] Kuhn H, Möbius D. Systems of monomolecular layers-assembling and physico-chemical behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition English*, 1971, 10(9): 620 – 637.
- [13] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277(5330): 1232 – 1237.
- [14] Liu W, Yin X B. Metal-organic frameworks for electrochemical applications[J]. *Trace-Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 75: 86 – 96.
- [15] Ameloot R, Stappers L, Fransaeer J, *et al.* Patterned growth of metal-organic framework coatings by electrochemical synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2580 – 2582.
- [16] Yoo Y, Lai Z P, Jeong H K. Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2009, 123(1/2/3): 100 – 106.
- [17] Horcajada P, Serre C, Grosso D, *et al.* Colloidal route for preparing optical thin films of nanoporous metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(19): 1931 – 1935.
- [18] Allendorf M D, Houk R J T, Andruszkiewicz L, *et al.* Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(44): 14404 – 14405.
- [19] Lu G, Hupp J T. Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry-Perot device as a selective sensor for chemical vapors and gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 7832 – 7833.
- [20] Biemmi E, Darga A, Stock N, *et al.* Direct growth of Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃·xH₂O thin films on modified QCM-gold electrodes-Water sorption isotherms [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2008, 114(1/2/3): 380 – 386.
- [21] Shehah O, Wang H, Zacher D, *et al.* Growth mechanism of metal-organic frameworks: Insights into the nucleation by employing a step-by-step route[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(27): 5038 – 5041.
- [22] Zybalyo O, Shekhah O, Wang H, *et al.* A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal-organic frameworks[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(28): 8092 – 8097.
- [23] Guo H L, Zhu Y Z, Qiu S L, *et al.* Coordination modulation induced synthesis of nanoscale Eu_{1-x}Tb_x metal-organic frameworks for luminescent thin films [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(37): 4190 – 4192.
- [24] Streit H C, Adlung M, Shekhah O, *et al.* Surface-anchored MOF-based photonic antennae [J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13(11): 2699 – 2702.
- [25] Li Y S, Liang F Y, Bux H, *et al.* Molecular sieve membrane: supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(3): 548 – 551.
- [26] Yoo Y, Jeong H K. Heteroepitaxial growth of isorecticular metal-organic frameworks and their hybrid films [J]. *Crystal Growth and Design*, 2010, 10(3): 1283 – 1288. ■