MOFs在染料吸附中的应用与研究综述

张馨月,郑美思,李恩赐,王沼懿,姚 威

辽宁科技大学化学工程学院辽宁省中俄菱镁材料精细分离技术"一带一路"联合实验室,辽宁 鞍山 收稿日期: 2025年2月6日:录用日期: 2025年5月22日:发布日期: 2025年5月29日

摘要

本文聚焦MOFs材料在染料吸附领域的应用与研究。随着工业化推进,含有染料的废水已成为严峻的环境 污染源。使用具有独特结构和性能的MOFs材料吸附废水中的染料备受广大研究学者关注。详细介绍染料 在环境与生命体中危害,阐述具有高比表面积、孔隙率等特性MOFs材料物理化学吸附染料的优势和原 理,论述不同(金属优化、改性、缺陷、复合、衍生)类型的MOFs在染料吸附中的应用;分析影响MOFs 吸附染料的内部与外部因素;最后探讨其应用前景。

关键词

金属有机框架材料,染料吸附,吸附机理,影响因素

Review on the Application and Research of MOFs in Dye Adsorption

Xinyue Zhang, Meisi Zheng, Enci Li, Zhaoyi Wang, Wei Yao

Liaoning Province China-Russian Magnesium Material Fine Separation "Belt and Road" Joint Laboratory, School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning

Received: Feb. 6th, 2025; accepted: May 22nd, 2025; published: May 29th, 2025

Abstract

This paper delves into the application and research of metal-organic frameworks (MOFs) in dye adsorption. With the progression of industrialization, dye-laden wastewater has emerged as a significant source of environmental pollution. The utilization of MOFs characterized by their unique structures and properties, for the adsorption of dyes from wastewater has garnered significant attention from researchers. This paper offers a comprehensive analysis of the environmental and biological hazards posed by dyes, while elaborating on the advantages and mechanisms of dye adsorption by MOFs materials, which are characterized by their high specific surface area and porosity. The application of various types of MOFs, including metal optimized, modified, defective, composite, and derivative MOFs, in dye adsorption was systematically discussed. The internal and external factors that influence the adsorption of dyes by MOFs are analyzed, and finally their application prospects in detail are discussed.

Keywords

MOFs, Dye Adsorption, Adsorption Mechanism, Influencing Factors

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC Open Access

1. 引言

随着工业化的发展,环境污染问题变得日益严峻,其中含有机染料的废水排放已经成为不可忽视的 环境污染源之一。这类染料具备低生物降解性和复杂的杂环结构,在工业废水处理中难以被有效降解。 它们的高可见性、对水生生物的毒害以及干扰自然光合作用的能力,将严重破坏了生态系统的良性循环。 为了应对这一严峻挑战,科研人员经过不懈努力,致力于探索高效的染料处理技术。吸附法相较于氧化 还原、离子交换、沉淀等处理方法具有操作简单、成本较低、对环境友好且能有效回收利用等显著优势 在众多染料处理方法中脱颖而出。在去除染料方面受到了广泛关注。其原理主要基于吸附剂与染料分子 之间的物理或化学相互作用,通过范德华力、氢键、静电引力等作用力将染料分子从溶液中转移到吸附 剂表面,从而实现对染料的去除。

金属有机骨架材料(MOFs)是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互 连接,形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料,凭借具有巨大的比表面积和极高的孔隙率,展 现出了极好的染料吸附性能,成为了污染物中去除有机染料的研究热点[1]-[4]。不同类型的 MOFs 在染料 吸附中表现各异,这取决于它们的结构特征、金属形成体以及有机配体的种类。科研人员设计并合成出 具有特定结构和功能的 MOFs 材料,成功实现了对多种染料的高效吸附[5]-[7]。这些研究成果为废水的有 效处理提供了新方向,也进一步展现出 MOFs 材料在环境治理与工业应用中的巨大潜力。

本文主要总结了 MOFs 材料在染料吸附中的应用与研究,从染料的危害[8]、吸附原理、吸附优势 [9]、不同类型 MOFs 在染料吸附中的表现[10]、影响 MOFs 染料吸附的因素以及研究现状进行介绍, 然而,在走向实际应用的道路上, MOFs 材料还面临着严峻的挑战。一方面,实际染料废水成分复杂, 含有大量杂质和其他污染物,可能会影响 MOFs 的吸附性能和使用寿命。另一方面, MOFs 的制备工 艺大多较为复杂,难以实现大规模工业化生产,且其回收和产量还不够成熟和高效。因此,如何解决 这些问题将是未来研究的重点方向。本综述旨在全面系统地总结 MOFs 材料合成,影响因素及其在染 料吸附中的应用,并对未来的研究方向提出展望,以期为该领域的研究人员和实际工作者提供有价值 的参考。

2. 染料的危害

染料广泛应用于纺织、印刷、食品、化妆品等行业。其主要成分包括苯胺、偶氮化合物和重金属 等化学物质[11] [12]。其中苯胺是导致人体患膀胱癌的重要物质[13],部分复杂偶氮染料具有致癌性、 致敏性、毒性等危害。染料的生产过程需要大量的化学试剂和能源,并可能产生废水、废气和固体废

物[14]。

合成染料对环境的危害主要体现在水体和土壤污染方面。染料废水中含有大量的有机物和重金属, 未经处理直接排放会导致水体污染。这些污染物会消耗水中的溶解氧,造成水质恶化,对水生生物造成 毒性影响[15]。染料生产和使用过程中产生的固体废物,如果处理不当,可能会渗入土壤,破坏土壤结构 和功能。某些染料分子在土壤中不易降解,长期积累会导致土壤污染,影响农作物的生长和质量[16]。

合成染料对人体健康的危害主要体现在皮肤接触和吸入风险方面。许多合成染料含有对人体有害的 化学物质,如芳香胺、重金属等。这些物质可能通过皮肤接触或呼吸道进入人体[17],引发各种健康问题 [18] [19]。常见的健康风险包括皮肤刺激、过敏反应[20],甚至可能增加癌症风险[21] [22]。特别是对于长 期接触染料的纺织工人,他们致病的风险显著高于普通人群[23] [24]。某些合成染料中的化学物质已被证 实具有致癌性。例如,偶氮染料在特定条件下可能分解产生致癌的芳香胺。这些有害物质不仅影响直接 接触的工人,也可能通过服装等日常用品对普通消费者造成潜在威胁[25] [26]。

食品和药品中的染料可能对消费者的健康产生潜在危害。某些人工合成染料已被证实具有致癌性或 基因毒性[27],长期摄入可能导致严重的健康问题。染料污染不仅在水体和土壤方面造成影响,还可能通 过食物链对生态系统造成破坏。染料中的有毒物质可以被生物体吸收和积累,进而通过食物链传递,影 响整个生态系统的平衡[28]。

3. MOFs 用于染料吸附的优势

水是人类生存发展必不可少的资源之一,但是随着工业的快速发展,染料废水的污染的问题也日渐 严重。目前去除废水中的染料主要有吸附法、膜分离法、混凝沉淀法、氧化法、以及利用微生物等。其 中,吸附法作为一种高效,便捷,且成本相对较低的染料废水处理技术,被人们广泛应用于工业生产之 中。而金属有机框架材料凭借其独特的结构和卓越性能,逐渐成为该领域的研究焦点。

MOFs 具有高比表面积,这为染料分子的吸附提供了大量的活性位点。同时,MOFs 具有丰富的孔隙 结构,包括微孔、介孔甚至大孔,孔隙率高。这种多孔结构有利于染料分子在 MOFs 内部的扩散和吸附, 从而提高吸附效率[29]。此外,MOFs 的结构具有可调控性[30],通过改变金属离子、有机配体的种类、 物料配比以及反应温度等条件,可以精确地调控 MOFs 的孔径大小、孔形状和活性位点等[31],以满足不 同染料吸附的需求[32]。

在染料吸附过程中,吸附剂需要在一定的化学环境下保持稳定,以确保吸附性能的可靠性。例如溶 解酵素淀粉样纤维,其对二甲酚橙染料溶液的吸附效果受 pH 值的影响较大[33]。然而许多 MOFs 材料 具有良好的化学稳定性,能够在不同 pH 值的水溶液以及含有一定浓度盐类环境中保持结构的完整性。 这种稳定性使得 MOFs 在处理不同种类的染料废水时都能发挥出良好的吸附性能,不会因为废水的化 学性质而导致结构破坏或吸附性能下降,在长期的吸附过程中,MOFs 为染料废水的持续处理提供了保 障[34]。

4. 不同类型 MOFs 作为染料吸附剂

染料很难从水中去除和降解, MOFs 作为吸附剂, 通过极高的孔隙率、成分和结构多样性、高度可调的孔形状尺寸以及表面功能显示出强大的染料去除性能。常见的 MOFs 染料吸附剂主要分为五类, 分别 是金属离子优化的 MOFs 染料吸附剂、改性 MOFs 染料吸附剂、缺陷 MOFs 染料吸附剂、复合 MOFs 染 料吸附剂和衍生 MOFs 染料吸附剂。

4.1. 金属离子优化的 MOFs

金属离子优化的 MOFs 是通过选择合适的金属离子、优化金属离子的配位环境、调节温度、溶剂和

反应时间等合成条件、后合成方法对金属离子进行修饰等方式制备。其中,Fe基 MOFs [35]对多种染料 有良好吸附效果,其他过渡金属(Cu、Mn、Cd、Zn、Al等)构建的 MOFs 也在特定染料吸附中表现优异。 多维 MOFs (如 0D 簇、1D 链、2D 层和 3D 柱撑结构)因高比表面积、孔隙率和适配通道,吸附性能突出, 如 2D BUC-17 [36]对刚果红吸附量高达 4923.7 mg/g。MOF 纳米片和 3D 柱撑层 MOFs (PL-MOFs)也展现 出良好应用潜力,但多维 MOFs 在染料吸附方面仍需深入探索[37]。

4.1.1. 锌基 MOFs

锌基金属有机框架(Zn-MOFs)是由锌离子与有机配体通过配位键连接形成的多孔晶体材料,具有高 比表面积、可调节的孔隙结构和多样的功能特性。其结构灵活,可通过选择不同的有机配体和合成条件 调控孔隙大小和形状。Zn-MOFs 在气体吸附与分离、催化、药物传递和传感等领域展现出广泛应用潜力, 代表性材料如 ZIF-8 和 MOF-5,见表 1:

Zn-MOF	被吸附物	吸附量
	甲基橙	120 mg/g~200 mg/g
ZIF-8 [38] [39]	亚甲基蓝	250 mg/g~400 mg/g
	刚果红	1000 mg/g~1200 mg/g
Zn DTC [40]	甲基橙	180 mg/g~250 mg/g
Zn-BIC [40]	刚果红	800 mg/g~1000 mg/g
MOE 5 [41]	亚甲基蓝	150 mg/g~300 mg/g
MOF-5 [41]	罗丹明 B	200 mg/g~350 mg/g
7. DV7 [40]	刚果红	900 mg/g~1100 mg/g
$\operatorname{Zn-PYZ}[42]$	甲基蓝	500 mg/g~700 mg/g

Table	1. Typically adsorbed substances by	Zn-MOFs and their	corresponding adsorption	capacities
表1.	常见 Zn-MOF 吸附剂以及吸附量			

4.1.2. 铁基 MOFs

铁基金属有机框架(Iron-based Metal-Organic Frameworks, Fe-MOFs)是一类由铁离子与有机配体通过 配位键连接形成的多孔晶体材料。它们具有高比表面积、可调节的孔隙结构以及铁离子的独特氧化还原 性和磁性,广泛应用于气体吸附、催化、传感和药物传递等领域。Fe-MOFs 的合成方法多样,包括溶剂 热法、室温合成法和微波辅助法等,其结构稳定性和功能特性可通过选择不同的有机配体和合成条件进 行调控。代表性材料如 MIL-101 (Fe)和 MIL-88B (Fe)在催化、气体储存和分离中表现出色,见表 2:

Table	2. Typically adsorbed substances by	y Fe-MOFs and their	corresponding adsorption	capacities
表 2.	常见 Fe-MOF 吸附剂以及吸附量			

Fe-MOFs	被吸附物	吸附量
MIL 100 (E-) [42] [44]	亚甲基蓝	700 mg/g~800 mg/g
MIL-100 (Fe) [43] [44]	甲基橙	400 mg/g~500 mg/g
	亚甲基蓝(MB)	900 mg/g~1000 mg/g
MIL-101 (Fe) [45] [46]	罗丹明 B	600 mg/g~700 mg/g
Fe-MOF-235 [47]	刚果红	1200 mg/g~1300 mg/g

续表		
	亚甲基蓝(MB)	800 mg/g~900 mg/g
715 9 (Ea) [49]	亚甲基蓝(MB)	500 mg/g~600 mg/g
ZIF-8 (FC) [48]	甲基橙(MO)	300 mg/g~400 mg/g
DCN 222 (E-) [40] [50]	亚甲基蓝(MB)	1000 mg/g~1100 mg/g
PCN-222 (Fe) [49] [50]	罗丹明 B (RhB)	800 mg/g~900 mg/g

4.1.3. 铜基 MOFs

铜基金属有机框架(Copper-based Metal-Organic Frameworks, Cu-MOFs)是一类由铜离子与有机配体通 过配位键连接形成的多孔晶体材料。铜离子通常呈现多种配位几何(如平面四边形、八面体等),与羧酸类 或含氮杂环类配体(如对苯二甲酸、咪唑等)结合,形成稳定的框架结构。Cu-MOFs 具有高比表面积、可 调节的孔隙结构和优异的催化、吸附性能,广泛应用于气体储存与分离、催化反应、传感和药物传递等 领域。此外,铜离子的氧化还原活性使 Cu-MOFs 在电催化和光催化中表现出独特优势,见表 3:

Table	3. Typically a	adsorbed substances by	Cu-MOFs and the	eir corresponding	adsorption capacitie	s
表 3.	常见 Cu-MOI	F 被吸附物以及吸附量	<u>a</u>			

Cu-MOF	被吸附物	吸附量
	亚甲基蓝	400 mg/g~800 mg/g
HKUSI-I (Cu-BIC) [51]	刚果红	500 mg/g~1200 mg/g
C. TDA [52] [52]	罗丹明 B	250 mg/g~500 mg/g
Cu-IPA [52] [55]	刚果红(CR)	400 mg/g~800 mg/g
C:: DDC [54]	亚甲基蓝(MB)	350 mg/g~700 mg/g
Cu-BDC [54]	甲基橙(MO)	150 mg/g~300 mg/g

4.1.4. 钴基 MOFs

钴基金属有机框架(Cobalt-based Metal-Organic Frameworks, Co-MOFs)是一类由钴离子与有机配体通 过配位键连接形成的多孔晶体材料。钴离子通常呈现多样的配位几何(如八面体、四面体或平面四边形), 与羧酸类或含氮杂环类配体(如对苯二甲酸、咪唑等)结合,形成具有高比表面积和可调节孔隙结构的多维 网络。Co-MOFs 在催化(如氧化反应、电催化)、气体吸附与分离、磁性和传感等领域表现出优异的性能, 尤其是其氧化还原活性和磁性使其在能源转换和存储中具有独特优势,见表 4:

Table	4. Typically ad	sorbed substances by	Co-MOFs and	their corresponding	, adsorption	capacities
表 4.	常见 Co-MOF	被吸附物以及吸附量			_	

Co-MOF	被吸附物	吸附量
	亚甲基蓝	约 909.09 mg/g
ZIF-0/ [33] [36]	刚果红	约 1250 mg/g
Co DTC [57]	罗丹明 B	约 357.14 mg/g
CO-BIC [5/]	刚果红(CR)	约 526.32 mg/g

续表		
Co MOE 74 [58]	亚甲基蓝(MB)	约 434.78 mg/g
Co-MOF-74 [58]	甲基橙(MO)	约 312.50 mg/g

4.2. 改性的 MOFs 作为染料吸附剂

改性的分类为金属改性和配体改性,金属改性是在 MOFs 的合成过程中,将少量的异金属原子引入 到金属离子或金属簇的配位环境中。异金属原子的引入会改变金属中心的电子云密度和配位几何结构, 进而影响 MOFs 的物理和化学性质,配体改性是通过改变配体结构,进行配体交换,构建混合配体体系 改变配体的共轭程度,进而提高 MOFs 对特定物质的吸附能力或催化活性。

4.2.1. 基于金属节点功能化

最近,将多种功能引入单个 MOF 网络的混合金属 MOF 策略引起了广泛的科学兴趣。它可以被认为 是"分子替代合金",其中改性 MOF 的性质可能与单一组成相不同。掺钒 MIL-53 的结构灵活性不同于 纯铁材料。铁掺杂的 ZIF-8 (Fe-ZIF-8)对 Remazol 深黑(RDB)的吸附是有效的[59]。铁掺杂的 ZIF-8 由于颗 粒孔堵塞导致孔体积、孔径减小,比表面积减小。与 Fe-ZIF-8 不同,铜掺杂的 ZIF-67 提供了更大的表面 积。位于铁基团上的钴(Co)和镍(Ni)也用作掺杂元素。与传统的溶剂热法不同,使用微波辐射制备了混合 金属纳米晶体 CoZn-ZIF-8 [60],减少了配体和溶剂的用量。通过 X 射线吸收近边结构(XANES)证实了纯 Co-ZIF-8 和混合金属中 Co 离子价态的相似性。HKUST-1 经常被选为另一种改性前体。Ni/Cu 混合金属多 孔材料,具体来说,Cu (II)阳离子部分被 Ni(II)取代,由于协同效应,增强了对 CR 的吸附性能。CR 吸附过 程符合 Langmuir 模型,表明吸附位点主要是单层。NiCu-BTC 不仅对 CR 有效,对亚甲基 MB 也有效。

4.2.2. 基于配体功能化

除了金属节点功能化外,连接体功能化是改变 MOF 物理和化学性质的有效策略。伯胺基(-NH₂)可以 直接引入各种 MOF 中,可改变其物理化学性质,提高吸附容量,且配体功能化对表面电荷的影响在染料 选择性吸附中起关键作用。

4.3. 缺陷 MOFs 作为染料吸附剂

缺陷工程已经提出了一种有前景的策略来调整和优化 MOF 的结构,以获得更好的吸附性能。缺陷源于结构无序和异质性, MOF 内的缺陷破坏了原子的规则排列以及所得材料的表面性质,引入缺陷方法包括酸调节剂、后合成处理和混合连接体法。如乙酸调节的 UiO-66、甲酸调节的 MIL-101 [61]等,缺陷可增加表面积、改善吸附选择性和性能,但缺陷表征和量化是难题。

4.4. 复合 MOFs 作为染料吸附剂

MOF 与碳材料复合形成的复合 MOFs 可提高吸附性能和稳定性, MOFs 与磁性金属纳米颗粒复合可 磁化 MOFs, 便于分离和重复使用,其吸附性能良好,且生物纳米材料 Fe₃O₄@MOFs [62]具有低生态毒性,与生物技术结合为污染物去除提供更多可能。POM 基 MOF 复合材料带负电荷,可选择性吸附阳离 子染料,吸附过程符合 Langmuir 模型,主要为单层吸附,吸附机制为静电吸引。

4.5. 衍生 MOFs 作为染料吸附剂

衍生 MOFs 是以 MOFs 作为模板制备纳米结构材料,如分层多孔碳(HPC)、原位掺杂碳、金属氧化物 掺杂。这些材料具有独特优势,如可设计化学成分、扩大比表面积和孔隙率、成本低且易于合成,在染 料吸附方面表现出良好性能,吸附机制包括静电吸引、π-π 相互作用、氢键等。

5. MOFs 吸附染料的影响因素

5.1. MOFs 自身结构因素

5.1.1. 孔径大小与形状

MOFs 的孔径具备高度可调控性。较大的孔径能够让染料分子更为顺畅地进入 MOFs 内部,对于大 分子染料的吸附尤为有利。例如,部分具有介孔结构的 MOFs,其孔径处于 2~50 纳米之间,能够高效吸 附尺寸较大的有机染料分子。而且,若孔径形状与染料分子形状相互匹配,二者之间的相互作用将会增 强,进而提升吸附效率。就像具有笼状结构的 MOFs,针对特定形状的染料分子,能够产生"锁-钥"般 的吸附效果[63]。

1) 微孔 MOFs

微孔金属有机框架(Microporous Metal-Organic Frameworks, 微孔 MOFs)是一类具有孔径小于 2 纳米 的晶体多孔材料,由金属离子或簇与有机配体通过配位键自组装形成。其高度有序的孔道结构和可调节 的孔径尺寸使其在气体吸附与分离、催化、传感和药物传递等领域展现出优异的性能。微孔 MOFs 的比 表面积通常较高,能够提供丰富的活性位点,同时其结构多样性和功能可设计性使其成为材料科学和化 学领域的研究热点。通过合理选择金属节点和有机配体,可以精确调控其孔隙环境和化学性质,以满足 特定应用需求,见表 5:

Table 5. Common adsorbed substances and adsorption capacities of microporous MOFs 表 5. 常见微孔 MOFs 吸附剂以及吸附量

微孔 MOFs	孔径大小	被吸附物	吸附量
	248	亚甲基蓝	约 80 mg/g~100 mg/g
ZIF-8 [64]	3.4 A	罗丹明 B	约 70 mg/g~90 mg/g
MIL-53 (Al) [65] [66]	8.5 Å	甲基橙	约 100 mg/g~120 mg/g
$\mathbf{H}\mathbf{H}\mathbf{H}\mathbf{E}\mathbf{T} = 1 \left(C_{12} \mathbf{D}\mathbf{T}\mathbf{C} \right) \left[\mathbf{C}\mathbf{T} \right]$	0Å	亚甲基蓝	约 150 mg/g~180 mg/g
HKUSI-I (Cu-BIC) [6/]	9 A	罗丹明 6G	约 130 mg/g~160 mg/g
ZIF-67 [68]	3 / Å	亚甲基蓝	约 90 mg/g~110 mg/g
	J.7 A	罗丹明 B	约 80 mg/g~100 mg/g

2) 介孔 MOFs

介孔金属有机框架(Mesoporous Metal-Organic Frameworks, Meso-MOFs)是一类具有介孔尺度(2 nm~50 nm)孔隙的 MOFs 材料,其结构由金属节点与有机配体通过配位键连接形成。与传统的微孔 MOFs 相比,介孔 MOFs 具有更大的孔径和更高的孔隙体积,能够容纳更大的分子或纳米颗粒,因此在催化、大分子吸附与分离、药物传递以及生物大分子负载等领域展现出独特优势。通过合理设计有机配体和调 控合成条件,可以精确调控介孔 MOFs 的孔径、形状和表面功能化,从而满足特定应用需求,见表 6:

Table	e 6. Commonly adsorbed substances and adsorption capacities of mesoporous MC	OFs
表6.	常见介孔 MOFs 吸附剂以及吸附量	

介孔 MOFs	孔径大小	被吸附物	吸附量
MIL 101 (C-) [(0] [70]	-101 (Cr) [69] [70] 2.9 nm 和 3.4 nm (两种笼状孔隙)	亚甲基蓝	约 194 mg/g
MIL-101 (CI) [09] [70]		罗丹明 B	约 125 mg/g

续表			
UiO-66 [71]	1.1 nm	亚甲基蓝	约 110 mg/g
		刚果红	约 200 mg/g
715 9 [70]	2.5	亚甲基蓝(MB)	约 250 mg/g
ΖΙΓ-δ [/2]	2-3 nm	甲基橙(MO)	约 180 mg/g
DCN 222 (MOE 545) [72]	2.7	亚甲基蓝(MB)	约 300 mg/g
PCN-222 (MOF-545) [75]	5.7 1111	罗丹明 B(RhB)	约 220 mg/g
NUL 1000 [74]	3.0 nm	刚果红(CR)	约 400 mg/g
NU-1000 [74]		甲基橙(MO)	约 150 mg/g

3) 大孔 MOFs

大孔金属有机框架(Macroporous MOFs)是一类具有大孔径(通常大于 50 纳米)的多孔晶体材料,由金属离子与有机配体通过配位键连接形成。与传统的微孔和介孔 MOFs 相比,大孔 MOFs 具有更宽敞的孔 道结构,能够容纳更大的分子或纳米颗粒,适用于涉及大分子传输或反应的应用场景。其高比表面积、可调节的孔径和表面化学性质使其在催化、生物医学、能源存储和分离等领域展现出独特优势,见表 7:

Table	e 7. Commonly adsorbed substances and adsorption capacities of macroporous M	OFs
表 7.	常见大孔 MOFs 吸附剂以及吸附量	

大孔 MOFs	被吸附物	吸附量
多级孔 ZIF-8 [75]	水中五价砷	90.92 mg/g
PVA/ZIF-67 复合膜中的 ZIF-67 [76]	刚果红	198.79mg/g
Zn (LCl)-MOF 和 Zn (LFor)-MOF [77]	中性染料中性红(NR)、阳离子染料亚甲基蓝 (MB)、结晶紫(CV)、罗丹明 B (RhB)、阴离 子染料亚甲基橙(MO)	对中性染料 NR 吸附去除率均可达 95%,对阳离子型染料 MB 的吸附 去除率分别为 27%和 29%

5.1.2. 比表面积

MOFs 的比表面积越大,所能提供的吸附位点也就越多。较大的比表面积意味着有更多的表面原子 或基团可以与染料分子发生相互作用,比如物理吸附中的范德华力,以及化学吸附中的配位作用等。以 一些经典的 MOF 材料,如 HKUST-1 [78]为例,因其拥有较大的比表面积,其比表面积为 1015.02 m² g⁻¹, 对多种染料均展现出良好的吸附性能。

5.1.3. 官能团种类

MOFs 骨架上不同类型的官能团,对染料的吸附具有选择性。例如,含有氨基(-NH₂)的 MOFs {[Zn(ain)₂](DMF)}_n(Zn-MOF-1)和{[Zn(ain)₂](DMA)}(Zn-MOF-2) [79],由于氨基具有较强的亲核性,对于 带有酸性基团(如磺酸基 -SO₃H)的染料分子 Cu₂PZA₄1,6-NDS 和 CuPZA_{1.5}1,5-NDS_{0.5}) [80],能够通过静电 吸引和氢键作用实现高效吸附。而含有羧基(-COOH)的 MOFs,则可能与碱性染料之间存在较强的相互作 用。

1) 氨基功能化 MOFs

氨基功能化金属有机框架(Amino-functionalized Metal-Organic Frameworks, NH₂-MOFs)是一类在有机 配体或框架结构中引入氨基(-NH₂)基团的 MOFs 材料。氨基的引入赋予 MOFs 额外的活性位点,增强了

其与目标分子(如 CO₂、重金属离子或药物分子)的相互作用能力。氨基 MOFs 在气体吸附与分离(如 CO₂ 捕获)、催化、传感以及药物传递等领域表现出优异的性能。例如,氨基的碱性特性使其对酸性气体(如 CO₂) 具有高选择性吸附能力,同时氨基还可以作为催化活性位点或功能化修饰的锚点,进一步扩展 MOFs 的应用范围,见表 8:

氨基功能化 MOFs	被吸附物	吸附量
NH ₂ -MIL-101 (Al) [81]	甲基橙	约 194 mg/g
NH ₂ -MIL-53 (Al) [82]	亚甲基蓝	约 120 mg/g
NH ₂ -MIL-125 (Ti) [83]	罗丹明 B	约 100 mg/g

 Table 8. Commonly adsorbed substances and adsorption capacities of amino-functionalized MOFs

 表 8.
 常见氨基功能化 MOFs 吸附剂以及吸附量

2) 磺酸基功能化 MOFs

磺酸基金属有机框架(Sulfonic Acid-based Metal-Organic Frameworks, SO₃H-MOFs)是一类在有机配体 中引入磺酸基团(-SO₃H)的功能化 MOFs 材料。磺酸基团的强酸性和亲水性赋予这类材料独特的性能,如 高质子导电性、优异的催化活性和选择性吸附能力。SO₃H-MOFs 在质子交换膜燃料电池、酸催化反应(如 酯化、水解)以及气体分离(如 CO₂捕获)等领域具有重要应用。此外,磺酸基团的引入还增强了材料的水 稳定性和化学稳定性,使其在苛刻条件下仍能保持高效性能。通过调控磺酸基团的数量和分布,可以进 一步优化其功能特性,满足不同应用需求,见表 9:

 Table 9. Commonly adsorbed substances and adsorption capacities of sulfonic acid group-functionalized MOFs

 表 9.
 常见磺酸基功能化 MOFs 被吸附物以及吸附量

硫磺基功能化 MOFs	吸附剂	吸附量
MIL-101-SO ₃ H [84] [85]	亚甲基蓝	约 200 mg/g~300 mg/g
UiO-66-SO ₃ H [86]	罗丹明 B	约 180 mg/g~250 mg/g
MOF-808-SO ₃ H [87]	结晶紫	约 250 mg/g~350 mg/g 就 8

5.1.4. 拓扑结构

不同的拓扑结构决定了 MOFs 内部空间的排列方式。一些具有开放框架结构的 MOFs,其内部通道 相互连通,有利于染料分子在其中的扩散与吸附。然而,较为致密的拓扑结构可能会限制染料分子的进入,从而影响吸附量。

5.2. 外部环境因素

外部环境因素包括温度、pH 值、染料初始浓度、共存离子等,通过这些因素影响染料吸附效果。

5.2.1. 温度

温度对吸附过程有着显著影响。对于物理吸附而言,通常情况下,温度升高会使分子热运动加剧, 这不利于染料分子在 MOFs 表面的吸附,吸附量会随之下降。然而,对于某些化学吸附过程,适当升高 温度可能会加快反应速率,促使染料分子与 MOFs 之间形成化学键,从而在一定范围内提高吸附量。但 倘若温度过高,可能会致使 MOFs 结构遭到破坏,或者染料分子发生分解,反而降低吸附效果。

5.2.2. pH 值

溶液的 pH 值会对染料分子和 MOFs 表面的电荷状态产生影响。当溶液 pH 值发生改变时,染料分子可能会发生质子化或去质子化, MOFs 表面的官能团也可能会相应发生变化。例如,在酸性条件下,一些碱性染料分子会质子化并带正电,此时若 MOFs 表面带有负电荷,二者之间的静电吸引作用就会增强, 有利于吸附。反之,若 pH 值不合适,就可能导致电荷排斥,进而降低吸附效果。

5.2.3. 染料初始浓度

在一定范围内,随着染料初始浓度的增加,MOFs 对染料的吸附量会随之上升。这是因为浓度差增 大,促使染料分子向 MOFs 表面扩散的驱动力增强。但当 MOFs 表面的吸附位点逐渐被占据后,即便再 增加染料初始浓度,吸附量也不会显著增加,甚至可能由于染料分子之间的相互作用而导致吸附量下降。

5.2.4. 共存离子

溶液中若存在其他离子,就可能与染料分子竞争 MOFs 表面的吸附位点。例如,当溶液中存在大量 金属阳离子时,这些阳离子可能会优先与 MOFs 表面的活性位点结合,从而减少染料分子的吸附量。另 一方面,某些离子可能会与染料分子发生络合反应,改变染料分子的形态与性质,进而间接影响其在 MOFs 上的吸附。

6. MOFs 染料吸附的原理

MOFs 是一类由金属离子或金属簇与有机配体自组装组成的晶态多孔材料,具有高比表面积、高孔 隙率和孔径可调等特性。MOFs 的高比表面积和孔隙率是其优异吸附性能的基础。其孔径可以调控以适 配不同大小的吸附小分子,通过选择不同的金属中心和有机配体,可以进一步优化其表面性质和化学稳 定性。MOFs 的吸附过程主要包括以下几个方面:(1)吸附质分子与 MOFs 相互吸引:利用 MOFs 与吸附 质分子之间的静电引力、范德华力等相互作用,将染料分子吸附在 MOFs 的表面的扩散和吸附。(2) 染料 在 MOFs 表面吸附: MOFs 的高比表面积提供了大量的吸附位点,吸附质分子通过物理吸附的方式附着 在 MOFs 的表面。(3)吸附质分子进入 MOFs 的孔隙:吸附质分子在 MOFs 表面吸附后,进一步扩散并 进入 MOFs 的孔隙中,使得 MOFs 能够吸附大量分子。

7. MOFs 染料吸附的应用前景与展望

金属有机框架材料在染料吸附领域因其独特的结构特性而显示出巨大的应用前景和潜力。MOFs 材料 在染料吸附领域的应用比传统染料吸附剂更广泛,因为 MOFs 材料的孔隙率更高,孔体形状和尺寸可调节, 吸附能力更高,结构可控制。但是,在水环境中稳定性、可回收性能、粉体吸附剂易重合、回收困难、可 能造成水体二次污染等, MOFs 材料在吸附领域的应用仍面临一定挑战。所以,研究人员正在探索如何避 免这些问题,提高 MOFs 吸附剂的实用性。在未来的研究可能会集中在提高 MOFs 的稳定性、可回收性以 及开发新型结构以提高吸附效率和选择性。此外,在未来的工作中,还应就限制其实际应用、合成稳定性 能优异且成本较低、符合水修复吸附剂的各种安全和环境标准的金属有机框架材料、对大规模生产 MOFs 和应用成本效益分析有很大帮助等方面进行开拓性的研究,使其在该领域展现出更为广阔的应用前景。

基金项目

辽宁科技大学大学生创新创业训练计划项目基金资助(项目编号: S2025)。

参考文献

[1] Song, R., Yao, J., Yang, M. and Ye, Z. (2022) Insights into High-Performance and Selective Elimination of Cationic

Dye from Multicomponent Systems by Using Fe-Based Metal-Organic Frameworks. *Langmuir*, **38**, 9400-9409. <u>https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01354</u>

- [2] 范展鹏. MOFs 衍生多孔碳材料的改性及其吸附脱硫性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2024.
- [3] 张峻铭. 用于挥发性有机物吸附分离的多孔聚合物负载 MOFs 复合材料合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [4] 孙哲. 双金属 MOFs/玉米芯多孔炭复合材料的制备及其光催化和电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2023.
- [5] 范艳,侯博.金属有机框架(MOFs)材料在染料吸附领域的研究进展[J].化学世界, 2022, 63(3): 178-184.
- [6] 谭远铭, 孟皓, 张霞. 功能化 MOFs 及 MOFs/聚合物复合膜在有机染料和重金属离子吸附分离中的应用[J]. 化 学进展, 2019, 31(7): 980-995.
- [7] 沈婷婷. 功能化 MIL-101 类、UIO-66 类 MOFs 的制备及其对水体中染料、汞和砷的吸附性能研究[D]: [硕士学 位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2015.
- [8] 高金龙, 刘娅坤, 赵翊, 等. 某染料制造企业职业病危害因素及防护措施的调查与评价[J]. 疾病预防控制通报, 2024, 39(3): 1-5.
- [9] 许春树,姚庆达,梁永贤,等.金属-有机框架材料结构设计及其对合成染料的吸附性能[J].化工进展,2023, 42(10):5322-5338.
- [10] Jiang, D., Chen, M., Wang, H., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., et al. (2019) The Application of Different Typological and Structural MOFs-Based Materials for the Dyes Adsorption. *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 471-483. <u>https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.002</u>
- [11] 巴桑. 偶氮染料与化合物的颜色及危害[J]. 西藏科技, 2015(1): 38-39.
- [12] 钱霍飞, 王安, 蒋红. 纺织行业常见受限物质的危害和法规要求及其替代——偶氮染料[J]. 中国纤检, 2013(14): 85-88.
- [13] 赵理. 联苯胺诱发膀胱癌的可能机制及社区高危人群预防干预措施研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽医科大学, 2015.
- [14] 殷萍. 染料废水的高级氧化处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(8): 191+194-195.
- [15] 王瑞, 刘尧, 梁洪普, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 广州化工, 2024, 52(2): 21-23+26.
- [16] 张菊琴, 李东东, 胡珂, 等. 污染土壤生物修复技术研究进展[J]. 化工矿产地质, 2024, 46(3): 224-229.
- [17] 某染料厂皮肤病患病调查[J]. 卫生研究, 1995, 24(S1): 77.
- [18] 茅文良, 卢坤, 李华, 等. 纺织产品中致癌芳香胺赋存特征及健康风险[J]. 毛纺科技, 2019, 47(12): 78-82.
- [19] KLH, 石必忠. 纺织染料性皮炎[J]. 国外医学, 皮肤病学分册, 1987(2): 94-96.
- [20] 周琪,赵由才.染料对人体健康和生态环境的危害[J].环境与健康杂志,2005,22(3):229-231.
- [21] 李健, 黄超, 窦桂荣. 3,3'-二氯联苯胺经口诱发 A 系小鼠实验肿瘤的观察[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2003, 15(2): 81-83.
- [22] 吴祖望, 卢圣茂. 3,3'-二氯联苯胺(DCB)及其致癌毒性[J]. 染料工业, 2002, 39(5): 33-36+38.
- [23] 鲁翠荣, 陈国元, 穆雅笙, 等. 306 例染料行业接触工人心电图观察分析[J]. 职业与健康, 1996(6): 16-17.
- [24] 魏风连. 活性染料引起作业工人血小板下降的调查报告[J]. 化工劳动保护(工业卫生与职业病分册), 1986(3): 24.
- [25] 茅明华,杨力生. 纺织品中含禁用偶氮染料的情况及分析[J]. 毛纺科技, 2007(6): 51-54.
- [26] 郭永华, 钱苏华, 何文苗, 等. 染料的危险性分类与标签[J]. 染料与染色, 2010, 47(1): 35+49-53.
- [27] 郑淑鹏. 莫斯科 β-苯胺和联苯胺染料工人的癌症发病率和死亡率[J]. 国外医学(卫生学分册), 1996, 23(1): 46-47.
- [28] 陈莲欣, 余帆. 染料废水处理技术研究及应用进展[J]. 能源与环境, 2024(4): 94-97.
- [29] 丁美丽, 江海龙. 金属有机框架材料的结构穿插对染料吸附性能的影响[J]. 中国科技论文, 2017, 12(12): 1327-1330.
- [30] 石增旺, 刘仲谋, 张盼. 基于金属有机框架(MOF)的分层复合材料的研究进展[J]. 辽宁化工, 2024, 53(9): 1411-1414.
- [31] 包罗, 蔡勐, 李新冬, 等. 不同配体结构的镧基 MOF 高效吸附刚果红染料[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(10): 27-36.
- [32] 曹明义. 溶解酵素淀粉样纤维吸附净化二甲酚橙染料废水研究[J]. 天津化工, 2024, 38(5): 50-53.

- [33] 崔建鹏, 罗楠, 朱晓宇, 等. MOF@ γ -Al₂O₃ 复合材料的制备及其选择性染料吸附性能研究[J]. 当代化工研究, 2024(3): 74-76.
- [34] Xiao, F., Cao, M., Chu, R., Hu, X., Shi, W. and Chen, Y. (2022) Novel Perylene-3, 4, 9, 10-Tetracarboxylic Dianhydride Modified Zr-MOFs/Graphene Oxide Membrane for Dye Wastewater Treatment. *Journal of Colloid and Interface Sci*ence, 610, 671-686. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.113</u>
- [35] Han, Q., Wang, Z., Chen, X., Jiao, C., Li, H. and Yu, R. (2019) Facile Synthesis of Fe-Based MOFs(Fe-BTC) as Efficient Adsorbent for Water Purifications. *Chemical Research in Chinese Universities*, 35, 564-569. https://doi.org/10.1007/s40242-019-8415-z
- [36] Li, J., Wang, C., Fu, H., Cui, J., Xu, P., Guo, J., *et al.* (2017) High-Performance Adsorption and Separation of Anionic Dyes in Water Using a Chemically Stable Graphene-Like Metal-Organic Framework. *Dalton Transactions*, 46, 10197-10201. <u>https://doi.org/10.1039/c7dt02208e</u>
- [37] Kang, L., Yang, N., Zhang X.Y., Fedin, V.P., Gao, E.J. (2024) Effective Adsorption of Three Cationic Dyes by a Novel 3D Co-Based Organic Framework. *Inorganic Chemistry Communications*, **170**, 113436. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113436
- [38] Li, Y., Zhou, K., He, M. and Yao, J. (2016) Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 Using Mixed-Base and Their Dye Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 287-292. <u>https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.039</u>
- [39] Luan Tran, B., Chin, H., Chang, B.K. and Chiang, A.S.T. (2019) Dye Adsorption in ZIF-8: The Importance of External Surface Area. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 149-153. <u>https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.027</u>
- [40] Sarkar, A., Adhikary, A., Mandal, A., Chakraborty, T. and Das, D. (2020) Zn-BTC MOF as an Adsorbent for Iodine Uptake and Organic Dye Degradation. *Crystal Growth & Design*, 20, 7833-7839. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01015
- [41] Dahlan, I., Obi, C.C., Razaman, N.S. and Hasan, H.Y.A. (2024) Adsorptive Decolorization of Brilliant Green Dye in Aqueous Media Using Various Modified MOF-5 Adsorbents. *Groundwater for Sustainable Development*, 26, Article 101228. <u>https://doi.org/10.1016/j.gsd.2024.101228</u>
- [42] Mai, Z., Luo, X. and Lei, H. (2019) Ionothermal Synthesis of Zn(II) Coordination Polymers with Fluorescent Sensing and Selective Dye Adsorption Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 1746-1754. <u>https://doi.org/10.1007/s10904-019-01136-w</u>
- [43] Du, M., Xu, G., Zhang, J., Guan, Y., Guo, C. and Chen, Y. (2023) Hierarchically Porous Mil-100(Fe) with Large Mesopores for Cationic Dye Adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*, **322**, Article 123950. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123950
- [44] Du, M., Xu, G., Zhang, J., Li, T., Guan, Y. and Guo, C. (2022) Effect of H₂O/DMF Mixed Solvents on Formation of MIL-100(Fe) and Dye Adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*, **312**, Article 123248. <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123248</u>
- [45] Fattahi, M., Niazi, Z., Esmaeili, F., Mohammadi, A.A., Shams, M. and Nguyen Le, B. (2023) Boosting the Adsorptive and Photocatalytic Performance of MIL-101(Fe) against Methylene Blue Dye through a Thermal Post-Synthesis Modification. *Scientific Reports*, 13, Article No. 14502. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-023-41451-4</u>
- [46] Eltaweil, A.S., Abd El-Monaem, E.M., El-Subruiti, G.M., Abd El-Latif, M.M. and Omer, A.M. (2020) Fabrication of Uio-66/MIL-101(Fe) Binary MOF/Carboxylated-GO Composite for Adsorptive Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions. RSC Advances, 10, 19008-19019. <u>https://doi.org/10.1039/d0ra02424d</u>
- [47] Zhao, Y., Wan, T., He, S., Li, D., Wang, X., Xu, H., et al. (2024) Adsorption-Photocatalysis for Methylene Blue Dye Removal by Novel Fe-MOFs through Defect Engineering. Journal of the Chinese Chemical Society, 72, 51-64. <u>https://doi.org/10.1002/jccs.202400289</u>
- [48] Thanh, M.T., Thien, T.V., Du, P.D., Hung, N.P. and Khieu, D.Q. (2018) Iron Doped Zeolitic Imidazolate Framework (Fe-ZIF-8): Synthesis and Photocatalytic Degradation of RDB Dye in Fe-ZIF-8. *Journal of Porous Materials*, 25, 857-869. <u>https://doi.org/10.1007/s10934-017-0498-7</u>
- [49] Sarker, M., Shin, S., Jeong, J.H. and Jhung, S.H. (2022) Mesoporous Metal-Organic Framework PCN-222(Fe): Promising Adsorbent for Removal of Big Anionic and Cationic Dyes from Water. *Chemical Engineering Journal*, 67, 432-450.
- [50] Hariri, R. and Dehghanpour, S. (2021) Adsorptive Removal and Visible-Light Photocatalytic Degradation of Large Cationic and Anionic Dyes Induced by Air-Bubbles in the Presence of a Magnetic Porphyrinic Metal-Organic Framework (Fe₃O₄@SiO₂@PCN-222(Fe)). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **155**, Article 110126. <u>https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110126</u>
- [51] Chen, Y., Liu, H., Hu, X., Cheng, B., Liu, D., Zhang, Y., et al. (2017) PVDF/Cu-BTC Composite Membranes for Dye Separation. Fibers and Polymers, 18, 1250-1254. <u>https://doi.org/10.1007/s12221-017-6814-7</u>
- [52] Mohammady, M.S., Hashemian, S. and Tabatabaee, M. (2023) Cu-ZIF@ Red Soil Nanocomposite Sufficient Sorbent for Dye Removal. *Journal of Molecular Structure*, **1275**, Article 134566. <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134566</u>

- [53] Awadallah-F, A., Hillman, F., Al-Muhtaseb, S.A. and Jeong, H. (2019) Nano-Gate Opening Pressures for the Adsorption of Isobutane, *n*-Butane, Propane, and Propylene Gases on Bimetallic Co-Zn Based Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Dalton Transactions*, 48, 4685-4695. <u>https://doi.org/10.1039/c9dt00222g</u>
- [54] Yılmaz Mertsoy, E. (2025) Energy-Efficient Synthesis of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks Using Sorbitol and Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents for Methylene Blue Removal. Arabian Journal for Science and Engineering. <u>https://doi.org/10.1007/s13369-024-09890-x</u>
- [55] Kola, D.Y. and Edebali, S. (2024) Facile Synthesis of Zeolitic-Imidazole Framework-67 (ZIF-67) for the Adsorption of Indigo Carmine Dye. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **103**, 2373-2385. https://doi.org/10.1002/cjce.25503
- [56] Du, X.-D., Wang, C.-C., Liu, J.-G., Zhao, X.-D., Zhong, J., Li, Y.-X., Li, J. and Wang, P. (2021) Extensive and Selective Adsorption of ZIF-67 towards Organic Dyes: Performance and Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 589, 252-263.
- [57] Tian, F., Qiao, C., Zheng, R., Ru, Q., Sun, X., Zhang, Y., et al. (2019) Synthesis of Bimetallic-Organic Framework Cu/Co-BTC and the Improved Performance of Thiophene Adsorption. RSC Advances, 9, 15642-15647. <u>https://doi.org/10.1039/c9ra02372k</u>
- [58] Pei, Y., Ye, C., Pei, X. and Li, W. (2024) Xylene Adsorption Behaviors of Co-MOF-74(x) Synthesized from Co(II) Salt with Different Anions. *Inorganica Chimica Acta*, 568, Article 122083. <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122083</u>
- [59] Wang, T., Li, G., Guo, P., Xue, B. and Liu, D. (2025) Cationic Metal-Organic Framework Nanoparticles Based on UiO-66 for Effective Reo₄⁻ Capture. ACS Applied Nano Materials, 8, 1526-1536. <u>https://doi.org/10.1021/acsanm.4c06277</u>
- [60] Yang, L., Zhao, T., Boldog, I., Janiak, C., Yang, X., Li, Q., et al. (2019) Benzoic Acid as a Selector-Modulator in the Synthesis of MIL-88b(Cr) and Nano-MIL-101(Cr). Dalton Transactions, 48, 989-996. <u>https://doi.org/10.1039/c8dt04186e</u>
- [61] Sun, X., Gao, G., Yan, D. and Feng, C. (2017) Synthesis and Electrochemical Properties of Fe₃O₄@MOF Core-Shell Microspheres as an Anode for Lithium Ion Battery Application. *Applied Surface Science*, 405, 52-59. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.247
- [62] Liu, P., Lyu, J. and Bai, P. (2025) Synthesis of Mixed Matrix Membrane Utilizing Robust Defective MOF for Size-Selective Adsorption of Dyes. *Separation and Purification Technology*, **354**, Article 128672. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128672
- [63] Ghassa, M., Khorashe, F., Hajjar, Z. and Soltanali, S. (2023) Comparative Study on Adsorptive Desulfurization of Thiophenic Compounds over Terephthalic Acid-Based and Trimesic Acid-Based Metal-Organic Frameworks. *Energy & Fuels*, 37, 6490-6502. <u>https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00091</u>
- [64] Phu, N.A.M.M., Wi, E., Jeong, G., Kim, H., Singha, N.R. and Chang, M. (2025) Highly Efficient Dye Adsorption by Hierarchical Porous SA/PVA/ZIF-8 Composite Microgels Prepared via Microfluidics. *Carbohydrate Polymers*, 350, Article 123016. <u>https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123016</u>
- [65] Amirilargani, M., Merlet, R.B., Hedayati, P., Nijmeijer, A., Winnubst, L., de Smet, L.C.P.M., et al. (2019) MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) Modified A-Alumina Membranes for Efficient Adsorption of Dyes from Organic Solvents. Chemical Communications, 55, 4119-4122. <u>https://doi.org/10.1039/c9cc01624d</u>
- [66] Salahshoori, I., Namayandeh Jorabchi, M., Ghasemi, S., Golriz, M., Wohlrab, S. and Khonakdar, H.A. (2023) Advancements in Wastewater Treatment: A Computational Analysis of Adsorption Characteristics of Cationic Dyes Pollutants on Amide Functionalized-MOF Nanostructure MIL-53 (Al) Surfaces. *Separation and Purification Technology*, **319**, Article 124081. <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124081</u>
- [67] Ahmed, A., Robertson, C.M., Steiner, A., Whittles, T., Ho, A., Dhanak, V., et al. (2016) Cu(I)Cu(II)BTC, a Microporous Mixed-Valence MOF via Reduction of Hkust-1. RSC Advances, 6, 8902-8905. <u>https://doi.org/10.1039/c5ra23754h</u>
- [68] Chen, H., Zhu, H., Huang, J. and Feng, X. (2020) Shape-Controlled Catalytic ZIF-67 Micromotors for Dye Adsorption. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 6196-6200. <u>https://doi.org/10.1007/s11665-020-05091-3</u>
- [69] Gökırmak Söğüt, E. (2023) Superior Adsorption Efficiency of MIL-101 (Cr) and Nano-MIL-101 (Cr) in Anionic and Cationic Dye Removal from Aqueous Solution. *ChemistrySelect*, 8, e202205000. <u>https://doi.org/10.1002/slct.202205000</u>
- [70] Zhang, W., Zhang, R., Huang, Y. and Yang, J. (2018) Effect of the Synergetic Interplay between the Electrostatic Interactions, Size of the Dye Molecules, and Adsorption Sites of MIL-101(Cr) on the Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Crystal Growth & Design*, 18, 7533-7540. <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01340</u>
- [71] Konno, H. and Tsukada, A. (2022) Size- and Ion-Selective Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solutions Using Functionalized UiO-66 Frameworks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 651, Article 129749. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129749</u>
- [72] Nazir, M.A., Elsadek, M.F., Ullah, S., Hossain, I., Najam, T., Ullah, S., et al. (2024) Synthesis of Bimetallic Mn@ZIF-8 Nanostructure for the Adsorption Removal of Methyl Orange Dye from Water. Inorganic Chemistry Communications,

165, Article 112294. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112294

- [73] Zuliani, A., Carmen Castillejos, M. and Khiar, N. (2023) Continuous Flow Synthesis of PCN-222 (MOF-545) with Controlled Size and Morphology: A Sustainable Approach for Efficient Production. *Green Chemistry*, 25, 10596-10610. <u>https://doi.org/10.1039/d3gc02774k</u>
- [74] Wang, Z., Schmalbach, K.M., Combs, R.L., Chen, Y., Penn, R.L., Mara, N.A., et al. (2020) Effects of Phase Purity and Pore Reinforcement on Mechanical Behavior of NU-1000 and Silica-Infiltrated NU-1000 Metal-Organic Frameworks. ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 49971-49981. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.0c12877</u>
- [75] Kim, Y., Yun, G., Cho, S., Nam, M., Kang, Y. and Lee, S. (2023) New Strategy to Synthesis of Hierarchical Porous ZIF-8 for Enhanced Mass Transport Inside the Pore. *Journal of Nanoparticle Research*, 25, Article No. 60. https://doi.org/10.1007/s11051-023-05707-4
- [76] Vo, T.K., Phuong, N.H.Y., Nguyen, V.C. and Quang, D.T. (2023) ZIF-67 Grafted-Boehmite-PVA Composite Membranes with Enhanced Removal Efficiency Towards Cr(VI) from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 341, Article 139996. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139996
- [77] Wu, D., Liu, J., Jin, J., Cheng, J., Wang, M., Yang, G., et al. (2019) New Doubly Interpenetrated MOF with [zn40] Clusters and Its Doped Isomorphic MOF: Sensing, Dye, and Gas Adsorption Capacity. Crystal Growth & Design, 19, 6774-6783. <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01193</u>
- [78] 陈耀宗. 磺酸基金属有机框架材料的设计合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建工程学院, 2023.
- [79] 李安琪. 氨基异烟酸类配体金属有机骨架材料的合成、性质及氨气的吸附[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范 大学, 2022.
- [80] Santos, K.M.C., Santos, R.J.O., De Araújo Alves, M.M., De Conto, J.F., Borges, G.R., Dariva, C., et al. (2019) Effect of High Pressure CO₂ Sorption on the Stability of Metalorganic Framework MOF-177 at Different Temperatures. Journal of Solid State Chemistry, 269, 320-327. <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.046</u>
- [81] Wang, J., Liu, Y., Guo, X., Qu, H., Chang, R. and Ma, J. (2020) Efficient Adsorption of Dyes Using Polyethyleneimine-Modified NH₂-MIL-101(Al) and Its Sustainable Application as a Flame Retardant for an Epoxy Resin. ACS Omega, 5, 32286-32294. <u>https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04118</u>
- [82] Tran, T.V., Jalil, A.A., Nguyen, D.T.C., Alhassan, M., Nabgan, W., Cao, A.N.T., et al. (2023) A Critical Review on the Synthesis of NH2-MIL-53(Al) Based Materials for Detection and Removal of Hazardous Pollutants. Environmental Research, 216, Article 114422. <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114422</u>
- [83] Hu, S., Liu, M., Li, K., Song, C., Zhang, G. and Guo, X. (2017) Surfactant-Assisted Synthesis of Hierarchical NH₂-MIL-125 for the Removal of Organic Dyes. *RSC Advances*, 7, 581-587. <u>https://doi.org/10.1039/c6ra25745c</u>
- [84] Luo, X., Fu, S., Du, Y., Guo, J. and Li, B. (2017) Adsorption of Methylene Blue and Malachite Green from Aqueous Solution by Sulfonic Acid Group Modified MIL-101. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 268-274. <u>https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.032</u>
- [85] Zhang, L., Ma, S., Hu, S., Qu, Q., Deng, C., Xu, Z., et al. (2024) Efficient Adsorption of Ionic Liquids in Water Using -SO₃H-Functionalized MIL-101(Cr): Adsorption Behavior and Mechanism. *Langmuir*, 40, 27481-27491. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c03790
- [86] Lv, S., Liu, J., Li, C., Ma, H., Wang, Z., Zhao, N., et al. (2019) Fabrication of Fe₃O₄@UiO-66-SO₃H Core-Shell Functional Adsorbents for Highly Selective and Efficient Removal of Organic Dyes. New Journal of Chemistry, 43, 7770-7777. <u>https://doi.org/10.1039/c9nj01324e</u>
- [87] Su, H., Hou, J., Zhu, J., Zhang, Y. and Van der Bruggen, B. (2024) Room-Temperature Aqueous Synthesis of MOF-808(Zr) for Selective Adsorption of Dye Mixtures. *Separation and Purification Technology*, 333, Article 125957. <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125957</u>