

# 功能化金属有机框架材料(MOFs)在含重金属废水中的应用

曹 尘, 赵宗丹, 段正洋\*

楚雄师范学院资源环境与化学学院, 云南 楚雄

收稿日期: 2024年9月14日; 录用日期: 2024年10月16日; 发布日期: 2024年10月25日

## 摘要

为了缓解工业废水中重金属离子对当前水体环境的破坏作用, 国内外新型吸附材料的多样性更新迅速。有机框架材料(MOFs)及其衍生物凭借其表面积优势和结构多样化优势在众多吸附材料中脱颖而出, 同时依靠良好的水稳定性、成熟的合成工艺、稳定的应用性能、丰富的再生性等, 成为当前研究重金属废水吸附应用的主要材料。基于此, 文章总结了国内外有机框架材料(MOFs)衍生物对含重金属废水污染治理的研究进展, 重点阐述了金属有机框架材料(MOFs)的铁基、铜基、锆基、铝基等功能化改性方法以及在水体中重金属离子的去除方面的应用研究动态, 并对未来金属有机框架材料(MOFs)的功能化及应用前景方面进行了展望。指出通过改进工艺和配位金属功能化修饰, 制备多金属多功能化的MOFs材料是今后的主要研究热点。

## 关键词

有机框架材料(MOFs), 功能化, 重金属离子

# Application of Functionalized Metal-Organic Frame Materials (MOFs) in Wastewater Containing Heavy Metals

Chen Cao, Zongdan Zhao, Zhengyang Duan\*

College of Resources, Environment and Chemistry, Chuxiong Normal University, Chuxiong Yunnan

Received: Sep. 14<sup>th</sup>, 2024; accepted: Oct. 16<sup>th</sup>, 2024; published: Oct. 25<sup>th</sup>, 2024

\*通讯作者。

**文章引用:** 曹尘, 赵宗丹, 段正洋. 功能化金属有机框架材料(MOFs)在含重金属废水中的应用[J]. 材料科学, 2024, 14(10): 1469-1479. DOI: 10.12677/ms.2024.1410160

## Abstract

In order to alleviate the destructive effect of heavy metal ions in industrial wastewater on the current water environment, the diversity of new adsorption materials at home and abroad has been rapidly updated. Organic framework materials (MOFs) and their derivatives stand out among numerous adsorption materials due to their advantages in surface area and diverse structures. At the same time, relying on good water stability, mature synthesis processes, stable application performance, rich regenerability, etc., they have become the main materials for studying the adsorption application of heavy metal wastewater. Based on this, this article summarizes the research progress of derivatives of MOFs in the treatment of heavy metal-containing wastewater pollution at home and abroad, focusing on the functionalization modification methods of MOFs such as iron-based, copper-based, zirconium-based, aluminum-based, and the application research trends in the removal of heavy metal ions in water. The future functionalization and application prospects of MOFs are also discussed. It is pointed out that the preparation of multi-metal multifunctional MOFs materials through improved processes and coordination of metal functionalization modification is the main research hotspot in the future.

## Keywords

MOFs, Functional, Heavy Metal Ions

---

Copyright © 2024 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/>



Open Access

## 1. 引言

随着当前世界工业社会的进一步现代化，人类整体的工业、农业生产质量和生活水平自然也会随之不断地稳步提高，但随之而来的重金属对水资源环境造成的危害严重威胁了人与环境[1]-[3]。核电、金属冶炼都是中国水体重金属超标污染水体的主要重金属来源之一，铀(U)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)都为重金属主要污染物[4][5]。1989年卢里耶[6]最早指出，以重金属为主要污染物的工业废水是具有典型毒性的物质，对生物体具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性。这些结构稳固且不易处理的重金属对地表水和地下水的污染会给人类的身体带来如肾脏损害、心脑血管疾病等危害，最终将削弱人类生活健康水平、破坏人类生产工作[7]。金属配位有机结构框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是国内外近年来研究涌现的一类主要以含杂氮、氧多齿的有机金属配体结构，通过较强的配位催化作用并与其他金属离子或有机金属簇中心进行杂化后，形成结构较好的有机新型金属配位框架聚合物[8]。在催化吸附及分离、催化加氢反应、污水处理、气体储存、电位催化反应和生物分子印迹识别应用领域已展示出十分良好的应用及前景，是国内外当前功能材料领域内的主要热点研究和研究前沿成果之一。本文基于国内外近年来学术性文章，分析了 MOFs 材料在废水含重金属污水处理工艺领域上的成功应用，着重介绍 MOFs 对重金属离子的吸附效果并对未来金属有机框架材料(MOFs)的功能化及应用前景方面进行了展望。

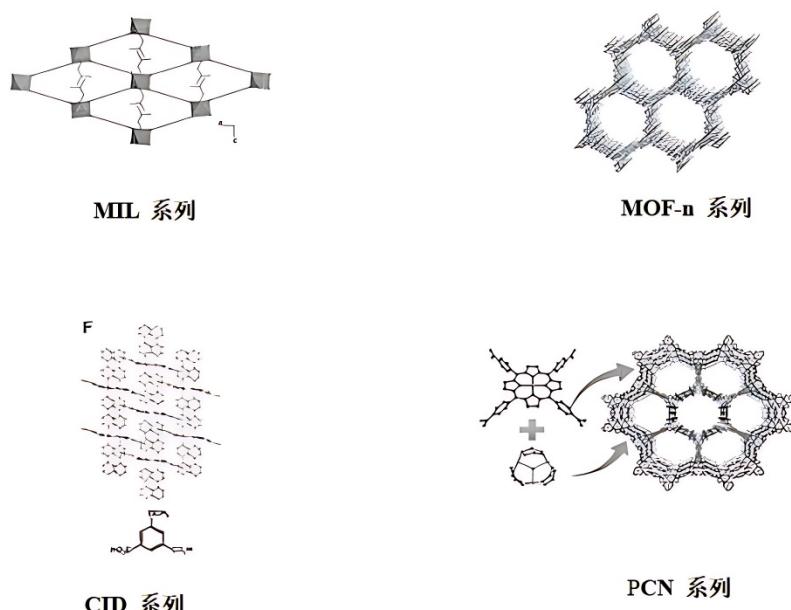
## 2. MOFs 去除废水重金属研究现状

不同的金属 - 有机骨架材料(MOFs)在吸附、催化、传感等方面都有很好的应用前景，例如 MIL-101、ZIF-8、UiO-66 等[9][10]。MOFs 一般具有更大的比表面积和更高的气孔，通过替代有机配合物或金属离

子，可以调整获得多种不同结构性能优良的产品[11]。近年来许多研究显示，MOFs 可以作为一种优良的吸附材料来处理水中的重金属。为使其能更有效、选择性更高地去除水中的重金属离子，很有必要在 MOFs 材料表面引进诸如铁基(Fe-MOFs)、铜基(Cu-MOFs)、锆基(Zr-MOFs)、铝基(Al-MOFs)等对其进行功能化修饰后去除水中金属离子研究。一方面这些活性基团对重金属离子具有较强的改性作用，可以高效地选择性吸附水体中的重金属离子；另一方面，经功能化后的改性 MOFs 材料可拥有良好的疏水性、结构稳定性和异向催化性等特性。所以改性 MOFs 材料对其性能的改进和提高变得尤为重要。故以下主要综述了 MOFs 材料的 Fe 基化、Cu 基化、Zr 基化、Al 基化修饰方法及在去除废水中重金属离子的应用。

## 2.1. 铁基 MOFs 去除水中重金属离子

铁基 MOFs 系列多种多样(如图 1 所示)。主要差别在于 MIL 系列中铁离子与其他不同配体的形成方式不同，在 MIL 系列中铁基 MOFs 主要有 MIL-53(Fe)、MIL-68(Fe)、MIL-100(Fe)、MIL-88B(Fe)和 MIL-127(Fe)等。铁基 MOFs 具有孔隙大、较大的比表面积、孔表面易于修饰等优点，由于其孔表面易于修饰，可使得其对于某些具有特定官能团的客体分子具有选择性吸附的能力[12]。



**Figure 1.** Main series of Fe-MOFs  
**图 1.** Fe-MOFs 的主要系列

MIL (Material of Institut Lavoisier) 家族是由 Ferey 和他的同事提出的，其中一种是以对苯二甲酸为有机配体与三价金属阳离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ )在溶剂热条件下结合，生成化学式相同但结构不同的 MOFs 材料[13][14]。随后，很多的研究者合成了铁基 MOFs 材料，并用于水中重金属离子的去除。如 Thanh 等[15]合成了 Cr-MIL-101 和 Fe-MIL-101 并对两者吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的性能作了比较，结果表明，Fe-MIL-101 最大单层吸附容量为 86.20 mg/g，远高于 Cr-MIL-101 的 57.96 mg/g。肖婷[16]等比较了 Fe-BTC、MIL-53(Fe)、MIL-100(Fe)、MIL-101(Fe)、MIL-88C(Fe)等五种具有不同空间结构的铁基 MOFs 对于水中 Sb(III)和 Sb(V)的吸附性能。结果表明，MIL-101(Fe)对 Sb(III)和 Sb(V)均具有良好的吸附性能，最大吸附容量分别达到了 151.81 和 472.83 mg/g，其中 MIL-101(Fe)在两小时内可去除 98.1% 的 Sb(V)。Chi 等[17]合成具有强配位性不饱和金属位的 Fe(III)-MOFs，发现亚铁离子内亚稳电子层产生内能，依靠

加速不饱和金属位中的电子转移从而提高了催化剂的活性,有效吸附去除水体中金属离子,制备的 Fe(II)-MOFs 材料在五次废水吸附循环后仍保持 75.44%的去除率。李文清[18]等在此基础上将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3 mmol)、BTC (2 mmol)、 $\text{HNO}_3$  (3 mmol)和 KF (3 mmol)一同通过水热合成法加热反应  $120^\circ\text{C}$  24 h 得黄色 MIL-100(Fe), 该材料是由  $\text{Fe}^{3+}$ 与有机配体组装而成的一种具有正四面体结构的新型 MOFs 材料, 具备良好的生物相容性、稳定性以及灵敏的 pH 响应性, 可以实现新型纳米传递体系对于承载量和稳定性等多方面的要求。进一步改进合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101$  (Fe)材料吸附孔径为 4.8 nm, 比表面积为  $1232 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101$  (Fe)对重金属的吸附能力进一步提升, 且热稳定性高于一些同类的吸附材料, 成为应用前景最好的 MOFs 材料。Zhu 等[19]用铁和 1,3,5-苯三羧酸用简单的溶剂热法合成了金属 - 有机配位聚合物(Fe-BTC), 通过比较 Fe-BTC、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒和块状  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末对砷的最大吸附能力, 结果分别为 57.705、9.093 和 1.569 mg/g, 由此可见 Fe-BTC 不仅对砷表现出优异的吸附能力, 还是 50 nm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的 6.5 倍。为了进一步探索 Fe 基 MOFs 材料对重金属离子的吸附能力, 刘祥祥[20]等将  $\text{Na}_3\text{BTC}$  溶液滴入  $\text{FeCl}_3$  溶液中, 通过磁力搅拌转子不断搅拌生成橘红色的沉淀物 FeBTC 颗粒。FeBTC 是一种无定型 MOFs 颗粒, 与 MIL-100(Fe)具有相似的性质, 在超滤膜的条件下铁羟基氧化物通过与亚砷酸(盐)的配位作用去除 As(III)和 As(V)。Wang 等[21]用  $\text{Al}^{3+}$ 原位修饰 Fe-MOF, 制备  $\text{Al}@\text{Fe-MOF}$  以提高其对亚硒酸盐的吸附性能, 结果表明与 Fe-MOF 相比,  $\text{Al}@\text{Fe-MOF}$  中对 Se(IV)的吸附容量和效率分别提高了 77%和 112%, 平均吸附自由能提高到了 11.62 kJ/mol。Sun 等[22]用简单的溶剂热法成功制备了一种新型的 Fe-Co 基金属有机骨架纳米材料, 该材料对 As(V)和 As(III)的最大吸附容量分别为 292.29 和 266.52 mg/g。董苏[23]将制备得到的 MIL-101(Fe)用量由 5 mg 增加到 20 mg 时, 发现对 As(III)的吸附率由 64.41%上升至 93.49%。在此实验基础上, 该团队将进一步制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101$  (Fe)对工业废水中 Cd(II)进行吸附性能研究, 发现当 pH 为 8 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101$  (Fe)材料对 Cd(II)的吸附率达到 93.80%, 吸附反应在 60 min 即可达到吸附平衡。Zhu 等[24]报道使用 Fe-BTC 吸附去除水溶液中  $\text{As}^{5+}$ , 实验表明使用 Fe-BTC 对  $\text{As}^{5+}$ 吸附容量分别比氧化铁纳米颗粒和商业氧化铁粉末高约 6 和 36 倍。Zhang 等[25]应用电化学合成方法, 用废铁作为铁源, 在乙醇水溶液中电解合成大量 Fe-PCPs, 通过形成 Fe-O-As 吸附去除无机砷, 同时能与有机砷产生共轭, 对有机砷也有较好的吸附效果。Sun 等[26]描述了一种 Fe-BTC/聚多巴胺复合物, 该复合材料能在 1 min 内将 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的  $\text{Pb}^{2+}$ 溶液吸附去除 99.8%, 吸附后的溶液能达到饮用水水平。Wang 等[27]通过合成后修饰将-SO<sub>3</sub>H 引入到  $\text{Cu}_3$  (BTC)<sub>2</sub> 的孔表面上, 修饰后的吸附剂  $\text{Cu}_3$  (BTC)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H 对 Cd<sup>2+</sup>表现出高达 88.7 mg/g 的吸附容量。

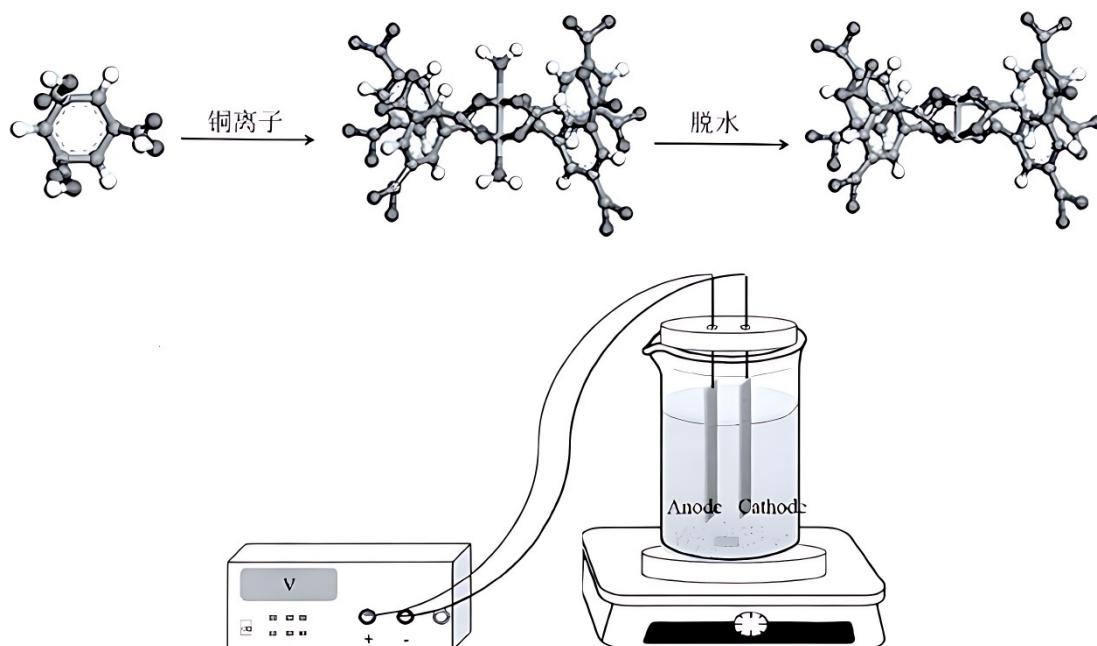
与上述单金属 MOFs 相比, 双金属 MOFs 表现出不同金属之间的良好协同效应, 从而提高了吸附能力、结构稳定性和可回收性, 已成为近年来的研究热点[28]。如赵莹鑫[29]制备了一种用于吸附去除六价铬离子的 Fe/Zr-MOFs 双金属复合材料。结果表明 Fe/Zr-MOFs 可在 120 分钟内达到吸附平衡, 其吸附去除率远高于纯 Fe-MOFs, 这是因为 Fe-MOFs 和 Zr-MOFs 的优点相结合, 使 Fe/Zr-MOFs 复合材料具有更高的比表面积、孔隙和活性位点。

## 2.2. 铜基 MOFs 去除水中重金属离子

Cu 作为常见的金属配体之一, 因其价格低廉, 性能优越, 在 MOFs 合成中被广泛使用。铜基金属有机骨架材料(Cu-MOFs)是一种高比表面积的金属有机骨架材料, 主要由铜金属离子(金属簇)和有机配体自组装形成(如图 2 所示)。

Cu-MOFs 的概念最早是在 1995 年提出, Yaghi 等[30]合成了三维的铜基 MOFs 后铜基材料被大量发现。Chui 等[31]在 1999 年首次报道合成 Cu-MOFs, 它是通过溶剂热法, 利用均苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ )和硝酸铜反应制备具有面心立方晶体结构的配位聚合物, 由于它结构稳定性好、实验可重复性高等优势, 一直

被作为经典的材料进行研究，对一些污染物能选择性地吸附和分离达到优异的效果。张旭阳[32]溶剂热法制备了高比表面积的  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  晶体，进行巯基功能化改性后采用熔融共混法制备得 Cu-MOF/PLA 复合材料，在吸附剂剂量为 1 mg、pH 为 6、吸附时间为 3 h、 $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度为 120 mg/L 的条件下，Cu-BTC-Th 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性能最佳。钟静萍[33]以 1,3,5-苯三甲酸(BTC)和对羧基苯基硫脲(Th)作为有机配体，通过一步法合成了一种新型的铜基 MOFs 吸附材料(Cu-BTC-Th)，其比表面积高达  $339.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，通过离子交换和配位作用对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量可达 732.86 mg/g。Zhao 等[34]采用凝胶法制备了海藻酸钠/壳聚糖/纤维素纳米纤维/铜离子水凝胶(SCC-Cu)，随后进行原位生长得到 Cu 基 MOF 复合材料(SCC-CuMOF)。由于水凝胶的三维网状结构的引入，复合材料不仅为重金属吸附提供更大的接触面积，还有效地改善了 MOFs 的分散性；另外，其含有大量的羧基、酰胺基、羟基等亲水性基团可与重金属离子结合，对 Pb (II) 的最大吸附量达到 531.38 mg/g，高于绝大多数报道的其他吸附剂。Shi 等[35]制备出新型的二维 MOFs 纳米片，就是由金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  与有机配体二甲基咪唑合成，实验发现其对  $\text{U}^{6+}$  最大吸附量可达 591.79 mg/g。在实际应用中，大多会利用 MOFs 材料的性质，再进一步改性以达到最优吸附效果。如 Ke 等[36]将对  $\text{Hg}^{2+}$  没有吸附效果的 Cu-BTC 经过-SH 改性后，使其对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附容量达 714.29 mg/g。Wang 等[37]在此基础上，再加浓硫酸和过氧化氢达到磺酸功能化后得到 Cu-BTC-HSO<sub>3</sub>，利用-SO<sub>3</sub>H 对  $\text{Cd}^{2+}$  的配位作用，其对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量为 88.7 mg/g。



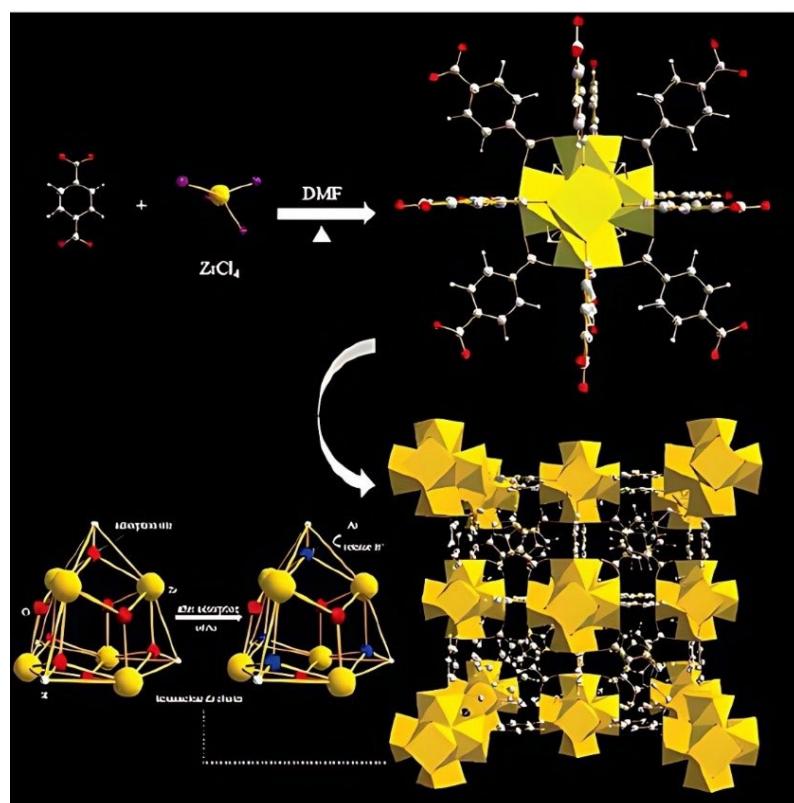
**Figure 2.** Reaction and activation equations and schematic diagram of the device for electrochemical synthesis of Cu-MOFs  
**图 2.** 电化学合成 Cu-MOFs 的反应及活化方程式及装置示意图

目前，在普适性重金属离子高效吸附材料的开发方面也已取得了重要进展。Peng 等[38]通过甲酸基取代制备出负载了乙二胺四乙酸的 MOF-808，此材料对  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$  等 22 种金属离子的去除率均在 99% 以上，具有极好的普适性和应用前景。随后，孙百鹤[39]以 MOF-808 为基础，通过原位合成的方式将 Fe 离子掺杂进 MOF-808 当中成功合成出一系列具有不同比例的  $\text{ZrxFe}(1-x)\text{-MOF-808}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 0.9$ ) 吸附剂。其中  $\text{Zr0.8Fe0.2-MOF-808}$  对 Sb (V) 和 Sb (III) 的吸附量分别为 524 mg/g 和 310 mg/g，比目前文献中报道的对 Sb (V) 和 Sb (III) 吸附材料都要高。

虽然 Cu 基是 MOFs 材料中最兼顾重金属离子吸附力度和结构完整性强度最全面的材料，但 Cu 基 MOFs 吸附水体中重金属离子种类数量存在不足，接下来，在关注 Cu 基 MOFs 材料去除水体中汞等离子的吸附极限外，还需要关注 Cu 与其他金属离子共存修饰 MOFs 材料的开发应用。

### 2.3. 锆基 MOFs 去除水中重金属离子

锆基 MOFs 材料，是以锆为金属中心合成的 MOF 材料，它克服了传统 MOF 材料在水溶液中不稳定、骨架易塌陷等缺点，具有良好的水热稳定性[40]。在其中，UiO 系列是一类基于锆金属的 MOFs 材料，其中以 UiO-66 最为典型，它在 2008 年由 Cavka 课题组首次报道[41]。其通过微波加热法合成的 UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF 捏入到 PAN/壳聚糖纳米纤维中，通过吸附和膜过滤工艺去除 Pb (II)、Cd (II) 和 Cr (VI) 离子。其对金属离子的吸附顺序为：Pb (II) > Cd (II) > Cr (VI)。合成的 PAN/壳聚糖/UiO66-NH<sub>2</sub> 纳米纤维吸附剂的高重复使用性表明纳米纤维在去除水溶液中的重金属离子方面具有很大的潜力。何兴羽[42]参考 Cavka 等报道的方法，在对 UiO-66 的制备并做了细微的修改基础上，用 0.1812 g 的 2-氨基对苯二甲酸代替 0.2332 g 的对苯二甲酸，研制 UiO-66 (NH<sub>2</sub>) 合成方法与上述 UiO-66 类似(如图 3 所示)。UiO-66 从水中去除 Sb (III) 和 Sb (V) 离子的最大吸附容量分别是 53.5 mg/g 和 99.5 mg/g，而氨基修饰后锆基 MOFs 材料 UiO-66 (NH<sub>2</sub>) 从水中去除重金属 Sb (III) 和 Sb (V) 离子有更为优异的表现分别达到了 61.8 mg/g 和 105.4 mg/g，其对 Sb (III) 和 Sb (V) 的吸附容量相比已经报道过的绝大多数吸附材料要高。



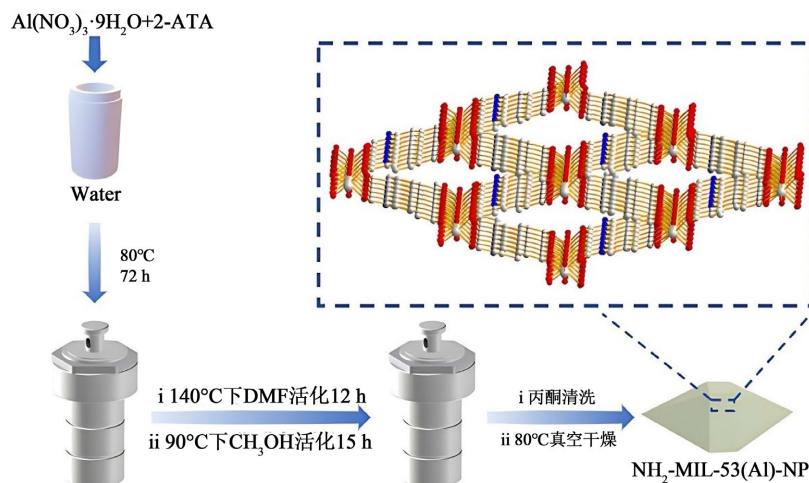
**Figure 3.** Synthesis and arsenic adsorption mechanism of UiO-66  
**图 3.** UiO-66 的合成及砷吸附机理图

禹凡[43]利用利用聚氨酯低聚物对锆基 MOFs (UiO-66-NH<sub>2</sub>)进行接枝改性，获得自黏性锆基有机框架材料(Adh-UiO-66-NH<sub>2</sub>)，Adh-UiO-66-NH<sub>2</sub> 经 5 次重复使用，仍对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 表现出良好的吸附性。Yang 等

[44]为了获得更多的 MOF 空隙空间作为提高吸附能力的活性点，通过氧化石墨烯(GO)的羧基与 UiO-66 的锆离子配位，设计了 GO-COOH/UiO66 复合材料，发现氧化石墨烯(GO)能将 UiO-66 结构中的空隙转化成吸附活性位点，进而增加了复合材料对海水中 U (VI)的吸附能力。同样，Lu 等[45]通过用石墨烯与锆基 MOFs 材料复合，发现了一种可以检测多种重金属离子(Cd (II)、Pd (II)、Cu (II)、Hg (II))的方法。邓奕璐[46]分别通过溶剂热法和原位生长法制备出 UiO-66、UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 GO@UiO-66-NH<sub>2</sub>，表征分析发现，其中 UiO-66-NH<sub>2</sub> 虽氨基化改性，但保留了 UiO-66 的基本结构和形貌特征，GO@UiO-66-NH<sub>2</sub> 对浓度 5 mg/L 的 Sb (III)吸附量为 22.92 mg/g，去除率可达 96.89%。综上得到结论，GO@UiO-66-NH<sub>2</sub> 是优于原材料的、对 Sb (III)有吸附特异性的良好吸附剂。郁佳程[47]以生物质秸秆为基体，首先制备出性能最优的聚多巴胺改性秸秆材料(Ws-PDA)，然后将纳米水合氧化锆原位沉淀至 Ws-PDA 表面，成功制备复合材料(HZO@Ws-PDA)。HZO@Ws-PDA 在 303 K 时对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的饱和吸附量分别为 102.77 mg/g 和 20.91 mg/g。杨伟霞[48]制备了四种以 Zr-MOFs 为基础的吸附剂(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MIL-53@UiO-66@MnO<sub>2</sub>、刻蚀 UiO-66/壳聚糖复合气凝胶、明胶/UiO-66-O<sub>2</sub>膜复合水凝胶、mono def UiO-66)对水中和苹果汁中的重金属均具有优异的吸附性能。

#### 2.4. 铝基 MOFs 去除水中重金属离子

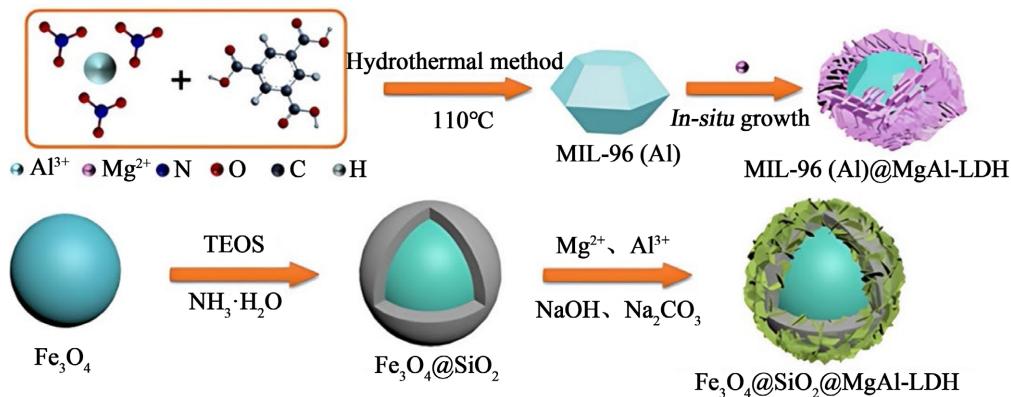
自国丽[49]采用水热溶剂法合成的 NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al)，用于去除水体中重金属污染物砷，认为影响吸附程度的因素分别是 pH 和离子浓度，吸附容量可达 85.2 mg/g。黄从新[50]围绕汞污染控制这一主题，制备了三种不同结构和孔径的金属有机框架除汞吸附剂，分别命名为 NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)-NP (如图 4 所示)、NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)-LP 和 NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)-NR。这三种材料对 Hg (II)的吸附量分别达到 112.75、59.58 和 433.2 mg/g。范经伦[51]分别利用溶剂热法、一锅法、水热法成功制备金属有机框架材料 MIL-68、MIL-68/氧化石墨复合材料和 MIL-53-NH<sub>2</sub>，它们对铀的最大吸附量分别为 267.5、370 和 452 mg/g。最后合成的氨基功能化 MIL-53-NH<sub>2</sub>，不但吸附量显著提升，且在多方面都表现出优异的性能，是一种较好的吸附剂材料。



**Figure 4.** Synthesis process of NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)-NP  
图 4. NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)-NP 的合成过程

孙丹中[52]利用原位生长策略并结合水热法在 MIL-96 (Al)基础上制备 MIL-96 (Al) @MgAl-LDH。在证明该合成方法具有良好的适应性的同时，与 MIL-96 (Al) (最大吸附量 100.232 mg/g)、MgAl-LDH (最大吸附量 83.961 mg/g)对于水中 Cd<sup>2+</sup>吸附能力做对照试验发现，MIL-96 (Al) @MgAl-LDH 依靠层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

的吸附作用、坚固的分级结构和优异的孔隙率性质，对水中 Cd<sup>2+</sup>具有更高的最大吸附量为 148.947 mg/g。在此基础上利用磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 做内核，制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MgAl-LDHX 具有更小的粒径尺寸(如图 5 所示)，并且可实现快速分离回收吸附产物，避免了二次污染问题，对水中 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量分别为 277.916 mg/g。



**Figure 5.** Schematic diagram of the synthesis of MIL-96 (Al) @MgAl-LDH with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MgAl-LDHX  
**图 5.** MIL-96 (Al) @MgAl-LDH 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MgAl-LDHX 合成示意图

### 3. 总结和展望

MOFs 材料在去除污水中重金属离子方面有着很大的应用前景。但是也面临着诸如机械稳定性、热物理稳定性、水稳定性、化学物理稳定和性能稳定等问题。提高改进 MOFs 的合成工艺，开发能特异吸收重金属离子吸附机理的 MOFs 材料逐渐成为科研发展的共识。今后改进的方式和研究方向将主要集中以下方面：

- (1) 探究溶剂的 pH 环境、粒径及共存离子与改性材料的反应问题。尝试减少或利用反应多余产物，打破传统的为了去除某重金属离子而研发的针对性 MOFs 材料，研发具有高度选择性、高吸附性的功能化改性 MOFs 材料，可以同时应用于同种重金属元素的不同价态或含多种不同重金属离子的污水。
- (2) 基于金属配位基对 MOFs 材料的修饰，可以继续提高其在微生物和非金属基团的配位作用，提高工业化生物或非金属有机材料的协同作用，特别是在微生物方向目前主要作用在医疗输送领域，可以逐步考虑在工业方向适当参考。
- (3) 设计和使用不同金属元素和不同类型的有机连接体来构建更加丰富多样的 MOF 材料，尤其是合成功能丰富的多金属 MOF 材料，此时由于两种或多种金属的存在可能产生协同效应，使其在气体的存储和分离、光电传感和多相催化材料的设计等方面表现出更好的性能。

### 基金项目

云南省地方高校联合专项基金 - 青年项目(202001AP070044); 楚雄师范学院大学生科研课题项目(XSKY22016)。

### 参考文献

- [1] 陆艳, 刘钦, 罗中秋, 等. 改性镍铁渣吸附剂对 Cr(VI)吸附性能的影响及机理分析[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(12): 4378-4388.
- [2] Sun, J., Mu, Q., Kimura, H., Murugadoss, V., He, M., Du, W., et al. (2022) Oxidative Degradation of Phenols and Substituted Phenols in the Water and Atmosphere: A Review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5, 627-640.

<https://doi.org/10.1007/s42114-022-00435-0>

- [3] 张开兴, 贾志文, 秦永剑, 等. 水体重金属离子吸附材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(7): 255-262.
- [4] 周爱玲, 贾爱忠, 赵新强, 等. 污水重金属离子选择性吸附的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 50-59.
- [5] 金长先, 邵大冬, 高乾宏. 磷酸酯功能化超高分子量聚乙烯纤维的制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(2): 34-45.
- [6] 卢里耶. 工业污水的化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [7] 朱佳琪, 杨珣. 城市湖泊底泥重金属污染状况及其评价[J]. 当代化工研究, 2023(6): 1-5.
- [8] 陈晗, 秦磊, 黄燕, 等. 金属有机骨架材料在工业污染物吸附中的应用及研究进展[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(5): 668-674.
- [9] 李小娟, 何长发, 黄斌, 等. 金属有机骨架材料吸附去除环境污染物的进展[J], 化工进展, 2016, 35(2): 586-594.
- [10] Jamshidifard, S., Koushkbaghi, S., Hosseini, S., Rezaei, S., Karamipour, A., Jafari Rad, A., et al. (2019) Incorporation of UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF into the PAN/Chitosan Nanofibers for Adsorption and Membrane Filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **368**, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.024>
- [11] Kitaura, R., Onoyama, G., Sakamoto, H., Matsuda, R., Noro, S. and Kitagawa, S. (2004) Immobilization of a Metallo Schiff Base into a Microporous Coordination Polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 2684-2687. <https://doi.org/10.1002/anie.200352596>
- [12] Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D., Seo, Y., Chang, J., et al. (2007) Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. *Chemical Communications*, **2007**, 2820-2822. <https://doi.org/10.1039/b704325b>
- [13] Barthelet, K., Marrot, J., Férey, G. and Riou, D. (2004) V<sup>III</sup>(OH){O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>}.(HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H)<sub>x</sub>(DMF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> (or MIL-68), a New Vanadocarboxylate with a Large Pore Hybrid Topology: Reticular Synthesis with Infinite Inorganic Building Blocks? *Chemical Communications*, **2004**, 520-521. <https://doi.org/10.1039/b312589k>
- [14] Barthelet, K., Adil, K., Millange, F., Serre, C., Riou, D. and Férey, G. (2003) Synthesis, Structure Determination and Magnetic Behaviour of the First Porous Hybrid Oxyfluorinated Vanado (III)Carboxylate: MIL-71 or V<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>{O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>}·H<sub>2</sub>O. *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2208-2212. <https://doi.org/10.1039/b306852h>
- [15] Minh Thanh, H.T., Thu Phuong, T.T., Le Hang, P.T., Tam Toan, T.T., Tuyen, T.N., Mau, T.X., et al. (2018) Comparative Study of Pb(II) Adsorption onto MIL-101 and Fe-MIL-101 from Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 4093-4102. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.021>
- [16] 肖婷. 铁基金属有机骨架材料对水中锑的吸附去除及其机理研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Chi, H., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Ding, S. and Li, X. (2019) Ferrous Metal-Organic Frameworks with Stronger Coordinatively Unsaturated Metal Sites for Persulfate Activation to Effectively Degrade Dibutyl Phthalate in Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **377**, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.081>
- [18] 李文清, 毕军霞, 唐诗雨, 等. 基于新型铁基 MOFs 负载青蒿素的纳米载药体系构建及抗肿瘤活性研究[J]. 吉林医药学院学报, 2022, 43(3): 171-174.
- [19] Zhu, B., Yu, X., Jia, Y., Peng, F., Sun, B., Zhang, M., et al. (2012) Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal-Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 8601-8607. <https://doi.org/10.1021/jp212514a>
- [20] 刘祥祥. 铁基 MOFs 纳米复合膜制备及其除砷特性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [21] Wang, R., Xu, H., Zhang, K., Wei, S. and Deyong, W. (2019) High-Quality Al@Fe-MOF Prepared Using Fe-MOF as a Micro-Reactor to Improve Adsorption Performance for Selenite. *Journal of Hazardous Materials*, **364**, 272-280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.030>
- [22] Sun, J., Zhang, X., Zhang, A. and Liao, C. (2019) Preparation of Fe-Co Based MOF-74 and Its Effective Adsorption of Arsenic from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, **80**, 197-207. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.013>
- [23] 董苏. 铁基 MOFs 材料用于水中 As(III)和 Cd(II)吸附效果的研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南大学, 2017.
- [24] Zhu, B., Yu, X., Jia, Y., Peng, F., Sun, B., Zhang, M., et al. (2012) Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal-Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 8601-8607. <https://doi.org/10.1021/jp212514a>
- [25] Zhang, M., Jia, J., Huang, K., Hou, X. and Zheng, C. (2018) Facile Electrochemical Synthesis of Nano Iron Porous

- Coordination Polymer Using Scrap Iron for Simultaneous and Cost-Effective Removal of Organic and Inorganic Arsenic. *Chinese Chemical Letters*, **29**, 456-460. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.09.062>
- [26] Sun, D.T., Peng, L., Reeder, W.S., Moosavi, S.M., Tiana, D., Britt, D.K., et al. (2018) Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal-Organic Framework/Polydopamine Composite. *ACS Central Science*, **4**, 349-356. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00605>
- [27] Wang, Y., Ye, G., Chen, H., Hu, X., Niu, Z. and Ma, S. (2015) Functionalized Metal-Organic Framework as a New Platform for Efficient and Selective Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 15292-15298. <https://doi.org/10.1039/c5ta03201f>
- [28] Han, C., Xie, J. and Min, X. (2022) Efficient Adsorption  $H_3AsO_4$  and Cr(VI) from Strongly Acidic Solutions by La-Zr Bimetallic MOFs: Crystallinity Role and Mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 108982. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108982>
- [29] 赵莹鑫. 铁基金属有机骨架复合材料的制备及其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 黄石: 湖北师范大学, 2024.
- [30] Yaghi, O.M., Li, H., Davis, C., Richardson, D. and Groy, T.L. (1998) Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 474-484. <https://doi.org/10.1021/ar970151f>
- [31] Chui, S.S.-Y., Lo, S.M.-F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G. and Williams, I.D. (1999) A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ . *Science*, **283**, 1148-1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- [32] 张旭阳. Cu-MOF/PLA 熔喷用复合材料的制备及重金属吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- [33] 钟静萍. 改性高岭土和Cu-MOF材料吸附去除废水中  $Pb^{2+}$  的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [34] Zhao, H., Sun, J., Du, Y., Zhang, M., Yang, Z., Su, J., et al. (2023) In-Situ Immobilization of CuMOF on Sodium Alginate/Chitosan/Cellulose Nanofibril Composite Hydrogel for Fast and Highly Efficient Removal of  $Pb^{2+}$  from Aqueous Solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, **322**, Article 123928. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123928>
- [35] Shi, M., Xu, M. and Gu, Z. (2019) Copper-Based Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets as Horseradish Peroxidase Mimics for Glucose Fluorescence Sensing. *Analytica Chimica Acta*, **1079**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.042>
- [36] Ke, F., Qiu, L., Yuan, Y., Peng, F., Jiang, X., Xie, A., et al. (2011) Thiol-Functionalization of Metal-Organic Framework by a Facile Coordination-Based Postsynthetic Strategy and Enhanced Removal of  $Hg^{2+}$  from Water. *Journal of Hazardous Materials*, **196**, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.069>
- [37] Wang, Y., Cheng, L., Liu, Z., Wang, X., Ding, B., Yin, L., et al. (2015) An Ideal Detector Composed of Two-Dimensional Cd(II)-Triazole Frameworks for Nitro-Compound Explosives and Potassium Dichromate. *Chemistry—A European Journal*, **21**, 14171-14178. <https://doi.org/10.1002/chem.201502167>
- [38] Peng, Y., Huang, H., Zhang, Y., Kang, C., Chen, S., Song, L., et al. (2018) A Versatile MOF-Based Trap for Heavy Metal Ion Capture and Dispersion. *Nature Communications*, **9**, Article No. 187. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02600-2>
- [39] 孙百鹤. 铁/铜离子改性 MOF-808 的制备及其去除重金属和有机污染物的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2021.
- [40] 丁琳. MIL-101 和 Zr-MOFs 改性与煅烧材料的制备及其去除重金属性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [41] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., et al. (2008) A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- [42] 何兴羽. 锆基 MOFs 吸附去除水中砷、锑离子和汞离子检测性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [43] 禹凡, 张向阳, 朱海霖, 等. 自黏性锆基金属有机框架材料在重铬酸根离子吸附中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 88-94.
- [44] Yang, P., Liu, Q., Liu, J., et al. (2017) Interfacial Growth of Metal Organic Framework (UiO-66) on the Functionalization of Graphene Oxide (GO) as a Suitable Seawater Adsorbent for Extraction of Uranium (VI). *Journal of Materials Chemistry A*, **175**, 1039-1050.
- [45] Lu, M., Deng, Y., Luo, Y., Lv, J., Li, T., Xu, J., et al. (2018) Graphene Aerogel-Metal-Organic Framework-Based Electrochemical Method for Simultaneous Detection of Multiple Heavy-Metal Ions. *Analytical Chemistry*, **91**, 888-895. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03764>

- 
- [46] 邓奕璐. 氧化石墨烯-锆基金属有机框架复合材料对水中 Sb(III)的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2021.
  - [47] 郁佳程. 新型锆基纳米复合材料的制备及其重金属深度净化特性[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
  - [48] 杨伟霞. 锆基金属有机框架材料去除苹果汁中的重金属离子[D]: [博士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2022.
  - [49] 自国丽. Al 基 MOFs 材料催化转化生物质及其吸附去除水体污染物的研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 云南大学, 2014.
  - [50] 黄从新. 结构和孔径可调的铝基金属有机框架材料的制备及其对水中 Hg(II)的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2022.
  - [51] 范经伦. 铝基金属有机框架材料的制备及其铀吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
  - [52] 孙丹中. 原位生长策略构筑铝基水滑石功能材料及其对重金属镉的吸附性能探究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020 .