

基于金属有机框架的水凝胶的制备及其应用研究进展

郭凤钊, 武雯雯, 郑 淼

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年5月15日; 录用日期: 2025年8月2日; 发布日期: 2025年8月13日

摘 要

金属有机骨架(MOF)因其优异性能和独特结构备受关注, 然而其固有的脆性和粉末状晶体状态大大限制了其应用范围。基于MOF的水凝胶不仅具有原有MOF的功能特性, 同时保持了水凝胶柔韧性, 为开发基于MOF的复合应用材料提供了更多可能性。本文综述了MOF基水凝胶的制备及应用进展, 重点介绍了MOF基水凝胶的制备方法, 讨论了纯MOF水凝胶, ZIF基水凝胶, MIL基水凝胶不同类别的应用优势, 此外, 展望了MOF基水凝胶在污水处理、电催化、超级电容器中的应用。

关键词

MOF, 水凝胶, MOF基水凝胶复合材料, 类别, 应用

Advances in the Preparation of Hydrogels Based on Metal-Organic Frameworks and Their Applications

Fengchuan Guo, Wenwen Wu, Miao Zheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 15th, 2025; accepted: Aug. 2nd, 2025; published: Aug. 13th, 2025

Abstract

Metal-organic skeletons (MOF) have attracted much attention due to their excellent properties and unique structure, however, their inherent brittleness and powdery crystalline state greatly limit their applications. MOF-based hydrogels not only have the functional properties of the original MOFs, but also maintain the flexibility of the hydrogels, providing more possibilities for the development of

文章引用: 郭凤钊, 武雯雯, 郑淼. 基于金属有机框架的水凝胶的制备及其应用研究进展[J]. 纳米技术, 2025, 15(3): 61-75. DOI: 10.12677/nanotechnology.2025.153008

MOF-based composite application materials. This paper reviews the progress of the preparation and application of MOF-based hydrogels, focuses on the preparation method of MOF-based hydrogels, discusses the advantages of the application of different categories of pure MOF-based hydrogels, ZIF-based hydrogels, and MIL-based hydrogels, and, in addition, looks forward to the application of MOF-based hydrogels in wastewater treatment, electrocatalysis, and supercapacitors.

Keywords

MOF, Hydrogel, MOF-Based Hydrogel Composites, Class, Application

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/>



Open Access

1. 引言

在人类现代文明不断推进的过程当中，城市化和工业化的不断扩张加剧了环境污染问题。全球范围内产生的垃圾、固液废料有增无减，预计到 2050 年将达到 35 亿吨/每年。另外，人口增长、生活方式改变以及新兴产业的发展，使维持完美的自然生态系统变得更具挑战性。水和空气污染导致了大量因污染引发或加剧的疾病并且导致死亡，这对地球生态系统构成了严重威胁[1][2]。人们对创造友好型环境的兴趣日益增长。人们需要更高效、更具环保效益的方法来处理环境当中的污染物[3][4]。各种物理、化学、生物降解和混合技术已被开发用于降解污染物。

金属有机框架(MOFs)是由有机配体和金属离子连接构成的一类新兴多孔材料[5]。多样性配体和可变性的金属原子，使得它们的结构、孔隙率、官能团和配位点等具有可调节性。与传统多孔材料相比，MOFs 多元的功能特性为气体吸收和储存、染料吸附、药物递送、催化剂的设计提供了理想的创作空间。如王等人通过用 $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ 和 PEI 改性 UiO-66-NH_2 ，合成了一种新型磁性 Zr-MOF 吸附剂($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4\text{-UiO-66-PEI}$)，可以有效吸附水中的 Pb(II) 和 Cr(VI) 。最大吸附容量分别为 273.2 mg/g 和 428.6 mg/g [6]。在气体吸附领域，MOFs 对 H_2 和 CO_2 的吸收与储存被广泛研究[7]-[9]。许多报道中表明 MOFs 对于 CO_2 的吸收以及水中污染物的去除效果显著，明显优于传统吸附剂，是新一代吸附材料的理想候选者[10]。然而 MOFs 具有易脆且化学性质不稳定的特点，大大阻碍了它的发展与探索，攻克 MOFs 材料的缺陷是许多研究者的目标。其中将 MOFs 与其他柔性材料复合是理想策略之一。

水凝胶是以水为分散介质，具有稳定三维网络结构的高分子材料[11]。由于其机械性能强、柔韧性高、孔隙度可调、生物相容性良好等特点被广泛应用于生物医药[12]、化学分离[13]和催化[14]等领域，是作为染料吸附和药物递送的理想材料。水凝胶具有交联的聚合物网络，根据其结构可分为三类：(1) 大凝胶：直径大于 1 mm 的实质性交联结构凝胶。(2) 微凝胶：直径范围在 1 mm 至 100 nm 的 3D 交联网络胶体颗粒胶。(3) 纳米凝胶：直径范围为 1 nm 至 100 nm 的 3D 交联结构的凝胶[15]。纳米凝胶颗粒是由天然大分子、合成聚合物形成。最常见的是生物基聚合物纳米凝胶颗粒，是由亲水性或两亲性天然聚合物链组成的纳米材料。如蛋白质(明胶)、多肽(聚赖氨酸)和多糖(壳聚糖)。而合成聚合物一般包括聚乙烯亚胺，PNIPAM、DMAEMA 等[16]。纳米凝胶颗粒具有独特的性质，如生物相容性、高稳定性、可调节的粒径以及对温度、光、pH 值、离子强度等外部刺激的反应能力[17]。

刚性 MOFs 纳米晶体与柔性聚合物复合可提高 MOF 的灵活性、可加工性及回收性。Lu [18]等人通过在碳布(CC)上生长 Mn-MOF/碳纳米管(CNT)复合材料，明显解决了 MOF 材料导电性差的问题。Zhao

[19]等人设计了双金属 Zn/Co-ZIF@ANF 气凝胶用于吸附 CO_2 ，其结果表明 MOF 凝胶复合材料可产生更多吸附位点的微孔结构，实现高效 CO_2 捕获。Phu [20]等通过微流控制备多孔 SA/PVA/ZIF-8 复合微凝胶在染料吸附表现出了卓越的吸附性能[21]。

结合水凝胶与金属有机骨架(MOF)的独特优势，本文综述了近年来 MOF 基水凝胶的研究进展。首先详细阐述了 MOF 基水凝胶的制备方法，重点对其分类体系进行了深入分析与比较，随后全面展望了该类材料在各个领域的应用前景，旨在为深入理解 MOF 基水凝胶的特性及其实际应用提供理论指导和研究思路。

2. MOF 基水凝胶复合材料的制备方法

制备方法在决定 MOF/水凝胶复合材料的性能和应用方面起着关键作用，包括 MOF 在水凝胶中的分散、MOF 的结构和最终形貌。基于 MOF 的水凝胶通常是通过将 MOF 掺入水凝胶基质中合成的。相应地，MOF 可以被视为分散相，而水凝胶是连续相。主要合成方法有直接混合法、原位 MOF 合成法和一步法等。

2.1. 原位生长法

采用原位生长法合成 MOF 基水凝胶的过程简单可控。因此，合成的基于 MOF 的水凝胶的性能可以通过调控金属离子/团簇的类型或价态来控制。原位生长法的步骤：(1) 将金属离子引入水凝胶中，并通过物理或化学作用将其锚定在水凝胶的网状结构中，(2) 使水凝胶中的金属离子能够与有机配体完全接触，(3) 可以获得在水凝胶孔内原位生长的 MOF 基水凝胶。MOF 基水凝胶是通过原位生长法制备的，可以获得相对均匀分散的 MOF。如图 1 所示制备好的凝胶直接浸入金属盐溶液中，以便于金属离子的锚定于凝胶网络结构后添加的有机配体与金属粒子有效配位后，得到 MOFs/水凝胶复合材料[22]。原位法合成的 MOFs/水凝胶复合材料具有优异的柔韧性，不仅吸水性高、孔隙率高、具备良好的生物相容性和

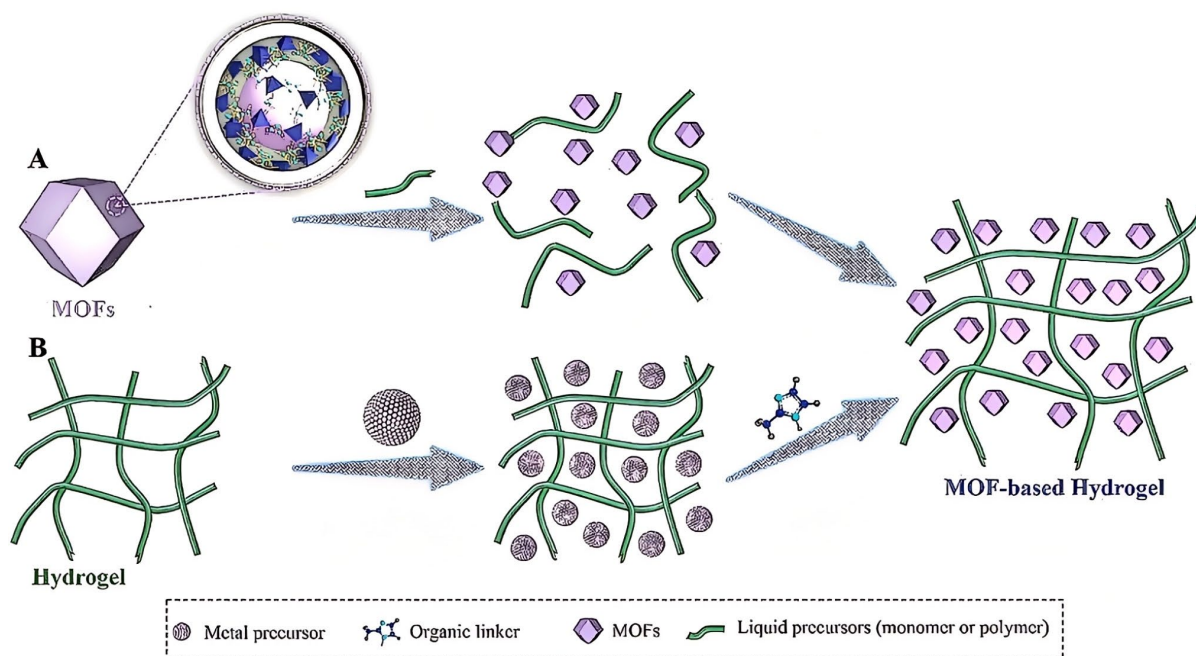


Figure 1. Preparation of MOF-based hydrogels by using (A) a simple mixing method and (B) an *in situ* growth method

图 1. 通过使用(A)简单的混合方法和(B)原位生长方法制备 MOF 基水凝胶

更多的吸附位点等特性,更保持了 MOFs 材料的原始多孔结构及功能特性。通过顺序添加金属前体和有机连接体,使 MOF 在水凝胶的孔隙内生长。金属离子锚定于凝胶网络结构中,与有机配体和活性位点协同作用控制 MOF 的成核与生长。

Chai 等人[23]通过原位生长技术成功构建了 ZIF-8/水凝胶珠,其中海藻酸钠(SA)存在的二价阳离子(M^{2+})具有形成凝胶的能力,金属离子与 SA 的强相互作用参与凝胶化的形成,同时在有机配体的存在下,MOFs 结构可以在 SA 水凝胶网络表面及内部原位生长, Zn^{2+} 锚定于水凝胶珠的网络结构及表面,在有有机配体的协同作用下,参与凝胶化机制并有效控制 ZIF-8 结构及其形貌(图 2)。

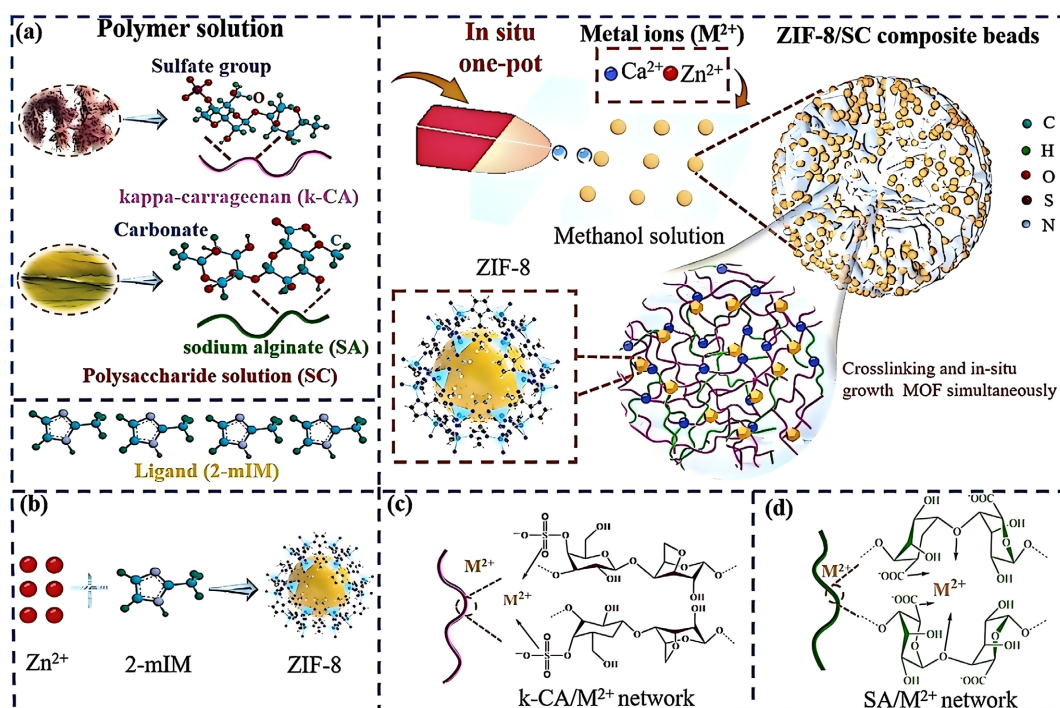


Figure 2. Illustration for the fabrication process of 3D assembled MIL-101-GH compartment
图 2. 三维组装 MIL-101-GH 隔层的制造过程示意图

2.2. 直接混合法

首先,制备好待合成的 MOFs 晶体将其与水凝胶前体混合,待交联反应后,MOFs 晶体被固定于水凝胶结构中即为直接混合法。与原位生长法相比,直接混合法操作简便,成本低廉、MOFs 的含量及结构更易于控制。如 Jiang [24]等人通过模拟酶 MIP 与 Zr-MOFUiO-66-NH₂相结合,设计了一种分子印迹聚合物 MIP/MOFs 混合凝胶材料,此复合材料显示出优异的催化特性。如图 3 所示,丙烯酰氯与伯胺之间的酰化反应的合成修饰 UiO-66-NH₂。将乙烯基化的 UiO-66-NH₂与将 PAAO 和 AA 的单体进行自由基共聚形成交联的 MIP/UiO-66-NH₂杂化水凝胶。复合材料中的近端碱基 pH 缓冲效应,使得它们比单独的 UiO-66-NH₂具有更好的催化效率。

2.3. 一步法

水凝胶基质与 MOFs 的金属盐和有机配体同时加入反应体系即为一步法。MOFs 结构和水凝胶交联在此过程中同时发生。ZIF-8 是由 2-甲基咪唑与锌金属中心组成的多孔拓扑结构材料,可以在温和条件下快速形成,与其他 MOFs 结构相比,它是具有更高热稳定性和水分稳定性的 MOFs 材料。Nie

[25]等在水溶液中通过一步法制备了 ZIF-8/壳聚糖复合凝胶,并将其与纤维素纸有效整合,为有效去除颗粒物开拓了新思路。更有意思的是,在复合凝胶中观察到超小尺寸的 ZIF-8 晶体(图 4)。而不同晶体结构对复合材料的物理化学特性至关重要,因此,可以通过一步法制备不同微观形貌的 MOFs/水凝胶复合材料。

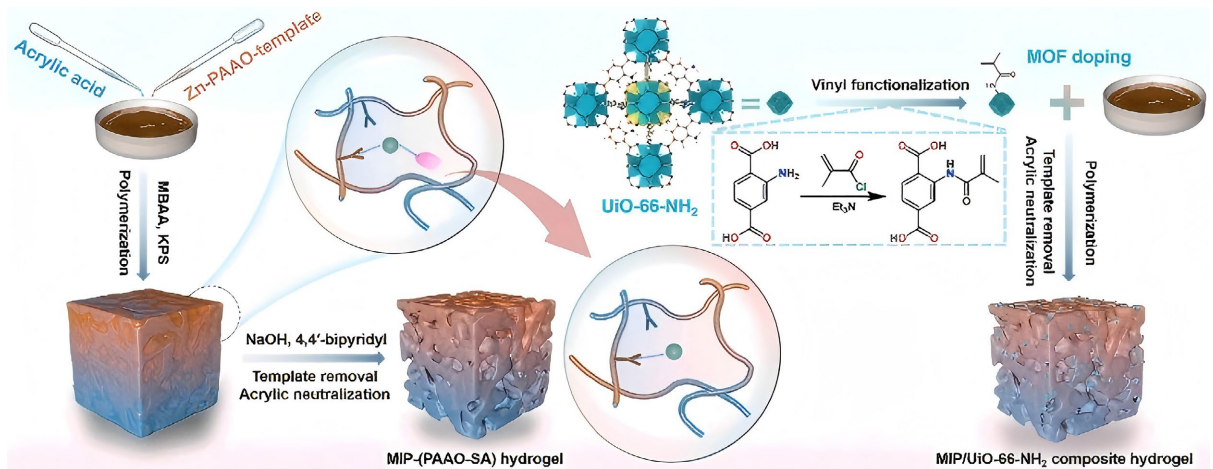


Figure 3. Schematic illustrating of the preparation of MIP-(PAAO-SA) hydrogel and MIP/UiO-66-NH₂ composite hydrogel
图 3. MIP-(PAAO-SA)水凝胶和 MIP/UiO-66-NH₂ 复合水凝胶的制备示意图

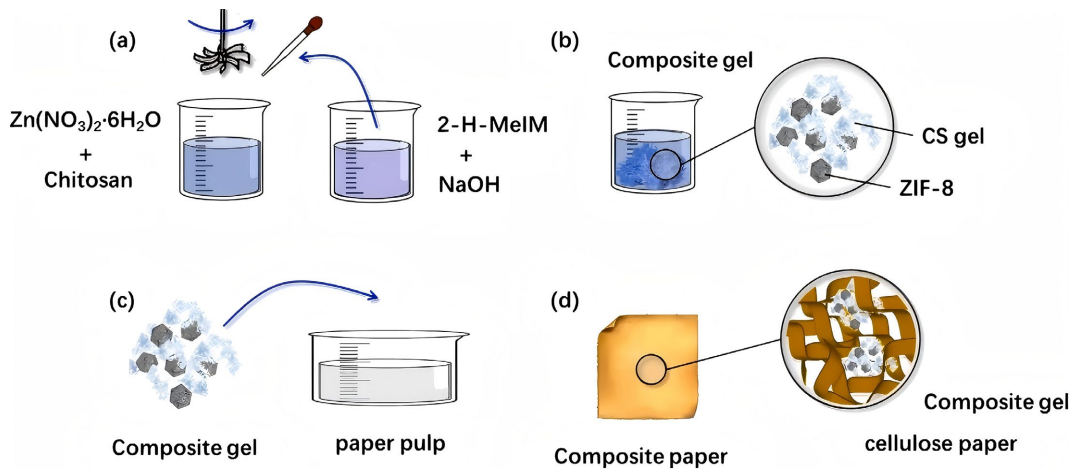


Figure 4. Preparation of ZIF-8/CS composite gel and composite paper
图 4. ZIF-8/CS 复合凝胶和复合纸的制备

3. MOF 基水凝胶复合材料的交联机理

根据水凝胶基质可分为天然聚合物基水凝胶和合成聚合物基水凝胶。天然聚合物主要从一些植物和动物组织中提取,包括多糖(海藻酸盐、纤维素、瓜尔胶、壳聚糖等)、蛋白质和肽(胶原蛋白、明胶等)[26]。天然聚合物具有绿色安全、来源广泛的优点,含有丰富的官能团,可以进行改性赋予其更多的功能。合成聚合物主要有聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸等。与天然聚合物相比,合成聚合物具有更好的稳定性、更高的机械强度,但生物相容性、生物活性和可降解性较差[27]。MOF 基水凝胶的交联主要基于水凝胶基质,此外,金属活性位点对 MOF 以及一些与聚合物交联的官能团可以提高机械强度。按交联方法可分为两类:物理交联和化学交联(图 5)。

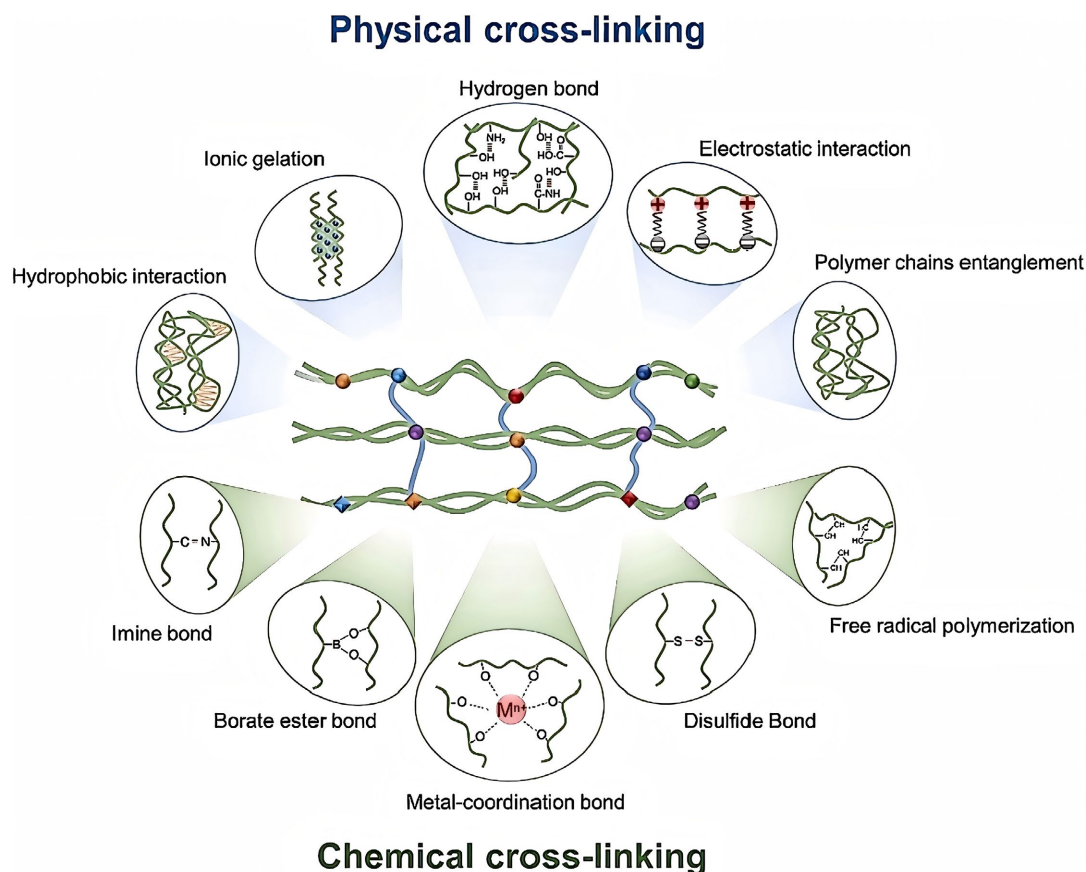


Figure 5. The cross-linking mechanisms of MOF-based antibacterial hydrogels

图 5. MOF 基抗菌水凝胶的交联机理

3.1. 物理交联水凝胶

物理交联水凝胶的形成主要依赖于以下非共价相互作用：离子键合、氢键网络、疏水缔合效应以及高分子链物理缠结。这类动态相互作用的关键特征在于其可逆性，使得水凝胶能够对外界刺激(如 pH、温度、离子强度等)产生响应性行为[28]。多数基于阳离子和阴离子多糖的物理水凝胶是通过静电相互作用形成的，静电相互作用可通过离子强度或 pH 值进行调控。如壳聚糖表现出 pH 敏感性，在酸性介质中易膨胀，在中性或碱性条件下易塌陷。经过疏水改性的多糖倾向于通过疏水/亲水相互作用形成水凝胶。如半乳糖改性木葡聚糖和羟基丁基壳聚糖材料共混的热敏水凝胶的凝胶化力被认为是羟基和氨基的分子间氢键作用[29]。

3.2. 化学交联水凝胶

通常而言，通过化学交联构建的多糖水凝胶相较于物理交联水凝胶表现出更优异的机械性能。在各类化学交联方法中，基于化学引发剂的自由基聚合反应因其高效可控的特性，成为最广泛采用的交联策略之一。如 Li 等人[30]通过无皂乳液聚合技术制备了多响应海藻酸盐/PNIPAM/碳纳米管纳米复合水凝胶，网络中的动态共价键和 CNT 为 APN/PP-CNT 纳米复合水凝胶提供了对多种刺激的响应性，不仅具有温敏性和 pH 响应性，在体外和体内药物释放中均表现出有效的 NIR-II 光响应性，并显示出作为递药载体的潜力。除自由基聚合形成的永久性水凝胶外，水凝胶的交联结构还可通过动态共价键形成，如点击化学等[31]。

4. MOF 基水凝胶复合材料的分类

4.1. 纯 MOF 水凝胶

镧系离子和 5-硼酸形成单独的层各向异性生长形成纳米带，纳米带进一步缠绕产生水凝胶[32]。凝胶表现出固有的三色荧光，因为通过调节镧系离子的类型或比例可以获得全色发射。如 Yin 等人将不同 Eu/Dy/Tb 比的 Eu-Tb-Dy-MOF 水凝胶倒入单独的模具中，如图 6 所示，Eu-Tb-Dy-MOF 水凝胶可以形成不同的形状，在阳光下呈现相同的颜色。有意思的是，在 275 nm 的单波长激发下，它们之间具有明显的色差。这项作为柔性软 MOF 水凝胶的设计提供了一种新方法，可在未来得到广泛应用。

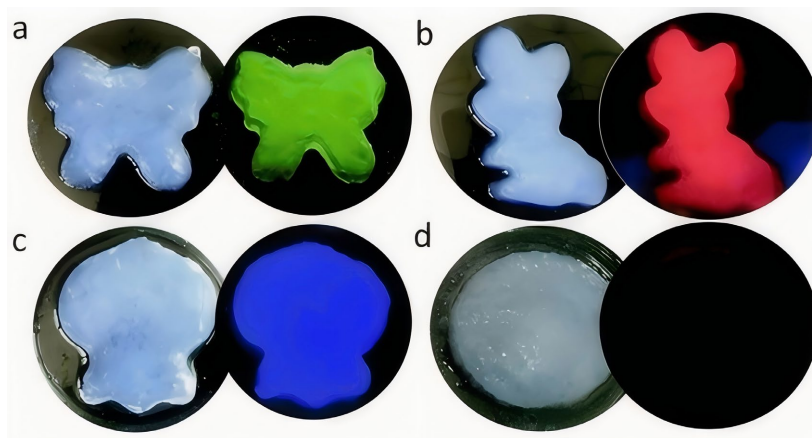


Figure 6. Photographs of (a) Tb-Dy-MOF hydrogel, (b) Eu-Tb-MOF hydrogel, (c) Eu-Dy-MOF-hydrogel, and (d) Eu-Tb-Dy-MOF hydrogel with a mixed metal ratio of 1:1 or 1:1:1 under sunlight (left) and 275 nm excitation (right)

图 6. (a) Tb-Dy-MOF 水凝胶、(b) Eu-Tb-MOF 水凝胶、(c) Eu-Dy-MOF-水凝胶和(d)混合金属比为 1:1 或 1:1:1 的 Eu-Tb-Dy-MOF 水凝胶在阳光下(左)和 275 nm 激发下(右)的照片

4.2. ZIF 基水凝胶复合材料

沸石咪唑骨架(ZIF)由金属离子(Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等)和咪唑配体组成，具有良好的化学稳定性。其中最为典型的有 ZIF-8 和 ZIF-67。如图 7 所示，Chen 等人[33]采用水中原位沉淀法将 ZIF-67 整合到木质素磺酸钠(SL)和丙烯酰胺(AM)的双网络系统中，合成了一种新型水凝胶(ZIF-67@SL)，在活化过氧一硫酸盐(PMS)降解萘(NAP)方面表现出高效催化性能，去除率达 85.43%。此外，该体系对多种多环芳烃均具有高效去除能力，对废水处理提供了新策略。

4.3. 基于 MIL 的水凝胶

相较于其他 MOF 材料，如 HKUST-1、DUT-4 水稳定性差，ZIF-8 吸附能力不足等缺陷，MIL-100(Fe)兼具优异的水热稳定性($>300^\circ\text{C}$)。此外，铁基 MOF 的成本低廉、无毒特性进一步增强了其实用性。如图 8 所示 Luo [34]等人通过硝酸铁(III)和偏苯三甲酸(H_3BTC)自组装制备得到 Fe-BTC 胶体溶胶，通过冷冻干燥，蒸汽固化得到一种新的简便的 MIL100(Fe)干凝胶。其反应温度更低(140°C)，产率更高(85%)，具有较大的孔容。对水蒸气的吸附能力更强，具有良好的吸附-解吸特性。Guo [35]等人通过将金属有机框架(MOFs)与纤维素纳米纤维(CNFs)和海藻酸钠(SA)整合，制备了一种新型的纤维素基水凝胶(MIL-100(Fe)@CNF-SA)。由于 MIL-100(Fe)@CNF-SA 高的比表面积($129.17 \text{ m}^2/\text{g}$)和保水性，实现了尿素的缓慢释放，所得水凝胶对小麦生长的积极影响与作物的发芽率、分蘖数、光合速率和叶绿素含量有关，这验证了它们在灌溉农业中的进一步应用。

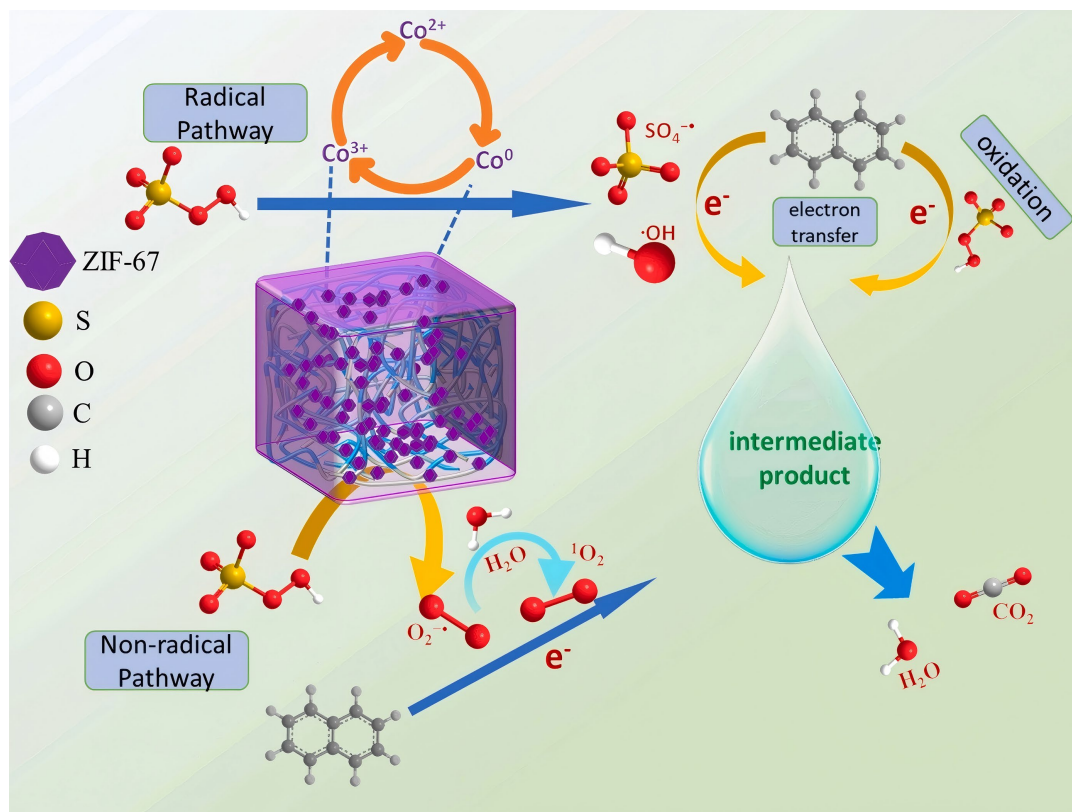


Figure 7. Degradation mechanism of NAP ZIF-67@SL/PMS system

图 7. NAP 的降解机制 ZIF-67@SL/PMS 系统

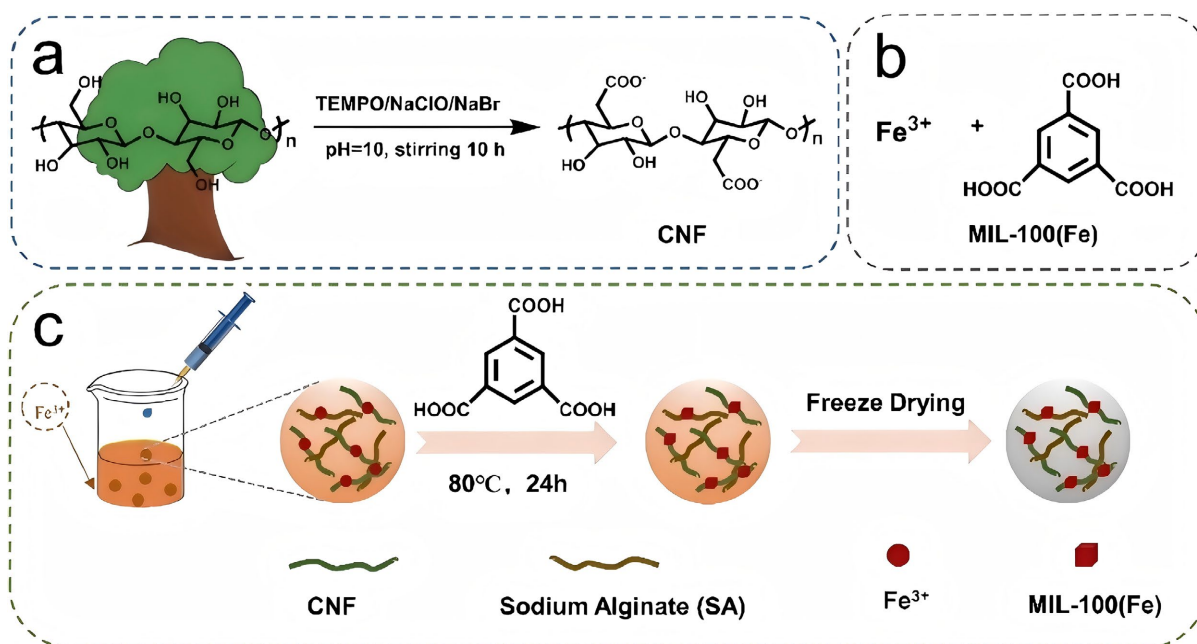


Figure 8. Schematic diagram of the preparation process of MIL-100(Fe)@CNF-SA nanocomposite hydrogel: (a) Preparation of CNF; (b) Structural formula of MIL-100(Fe); (c) Preparation of MIL-100(Fe)@CNF-SA nanocomposite hydrogel

图 8. MIL-100(Fe)@CNF-SA 纳米复合水凝胶的制备过程示意图: (a) CNF 的制备; (b) MIL-100(Fe) 的结构式; (c) 制备 MIL-100(Fe)@CNF-SA 纳米复合水凝胶

5. MOF 基水凝胶复合材料的应用研究进展

通常来说, MOFs 的不稳定性会导致循环过程中结构坍塌, 使其难以分离。MOF 基凝胶的开发大大缓解了这些问题。MOFs 基水凝胶的凝胶部分可有利支撑 MOFs 的结构, 从而提高 MOFs 在循环过程中的稳定性, 使其不会对系统造成污染。通常, 含亲水基团的大分子物质可通过物理或化学交联作用形成水凝胶。尽管 MO 的亲水性使其在水中不稳定, 但它们可以从水凝胶的内部结构形成 3D 网络结构, 进一步促进 MOF 的分散。此外, 这种 3D 网络结构还为 MOFs 结构的构建提供了保护层。因此, 被广泛应用于药物运输、伤口愈合、超级电容器、催化、水处理、储能、吸附等领域(图 9)。MOF 基水凝胶复合材料赋予了新兴杂交材料更多的功能特性, 如吸附性, 药物负载和电催化特性等。最重要的是, 还表现出更具前景的生物特性, 如生物相容性、生物安全性和生物利用度。其中多糖 MOFs 的特殊性质为探索各个领域的各种应用提供了新的途径。多糖不仅提供机械强度, 而且使 MOFs 具有柔性, 而不影响 MOFs 的内在特性[36]。此外, 金属离子是 MOFs 的主要成分之一, 倾向于与聚合物形成复合物, 并干扰结晶过程以改善 MOFs 的晶粒[37]。

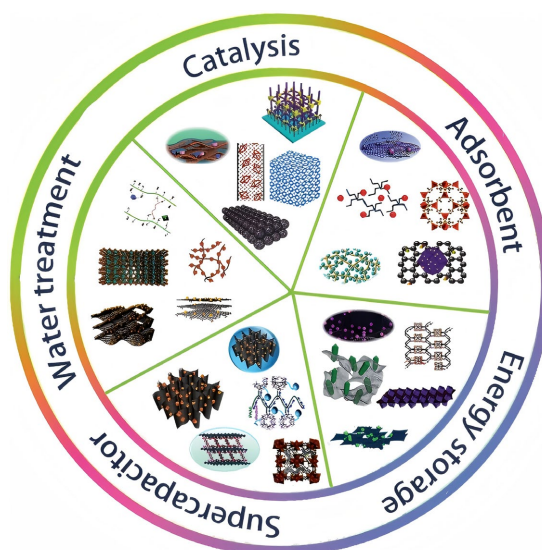


Figure 9. Applications of MOFs materials
图 9. MOFs 材料的应用

5.1. 污水处理

去除污染物的常见技术包括膜过、吸附、离子交换、光化学、混凝、高级氧化过程(AOP)电化学和生物。其中, 吸附法因其简单、高效、低成本和可重复使用等特点被广泛用于污水处理。吸附过程分为物理和化学两大类, 其中物理吸附过程中反应物分子通过物理相互作用与表面相互作用, 包括氢键、范德华力、疏水性、极性、偶极-偶极、静态和 π - π 相互作用, 而在化学吸附中, 吸附质通过电子转移形成化学键与表面相互作用[38]。MOFs 基水凝胶, 因其具有可调的组成和结构、改善的柔韧性、水稳定性和孔结构特性。被广泛应用于药物载体、吸附剂和传感器。特别的, MOFs 基水凝胶具有丰富的活性基团, 能够为反应物提供更多的活性位点和大的比表面积。在水处理中的应用中, MOFs 基水凝胶对重金属离子、抗生素、化学染料和其他有害物质显示出优异的吸附特性。

(1) 金属离子的吸附, 含镉、铬、铅和砷等重金属的废水, 是对人类生存及自然资源构成重大威胁的污染源之一。金属离子的高水溶及毒性, 会长时间累积于动植物体内, 从而造成重大疾病的诱因。因此,

处理金属污染的水具有重要意义。在已经开发的众多方法中,金属污染水的吸附过程研究最多,其中基于 MOFs、水凝胶、沸石、活性炭和聚合物材料的吸附剂被广泛采用。其中 MOF/水凝胶复合材料优势明显。Sneha [39]等人制备了一系列掺杂 UiO-66 的海藻酸盐珠(UiO-66@ABs) (图 10), 其研究的结果表明,吸附剂表面电荷受溶液 pH 值的调节,对 Cr 的吸附有良好的吸附性,其去除率可达 98%。Yang 等人通过将 UiO-66-NO₂ 涂覆在具有官能团明胶水凝胶基质上,形成了一种对水和苹果汁中 Pb(II)的有效吸附剂,从而开发了一种稳定的 MOF/水凝胶薄[40]。其实验结果表明对 Pb(II)的最大吸附量可达 529.52 mg·g⁻¹,远高于单独的明胶水凝胶。

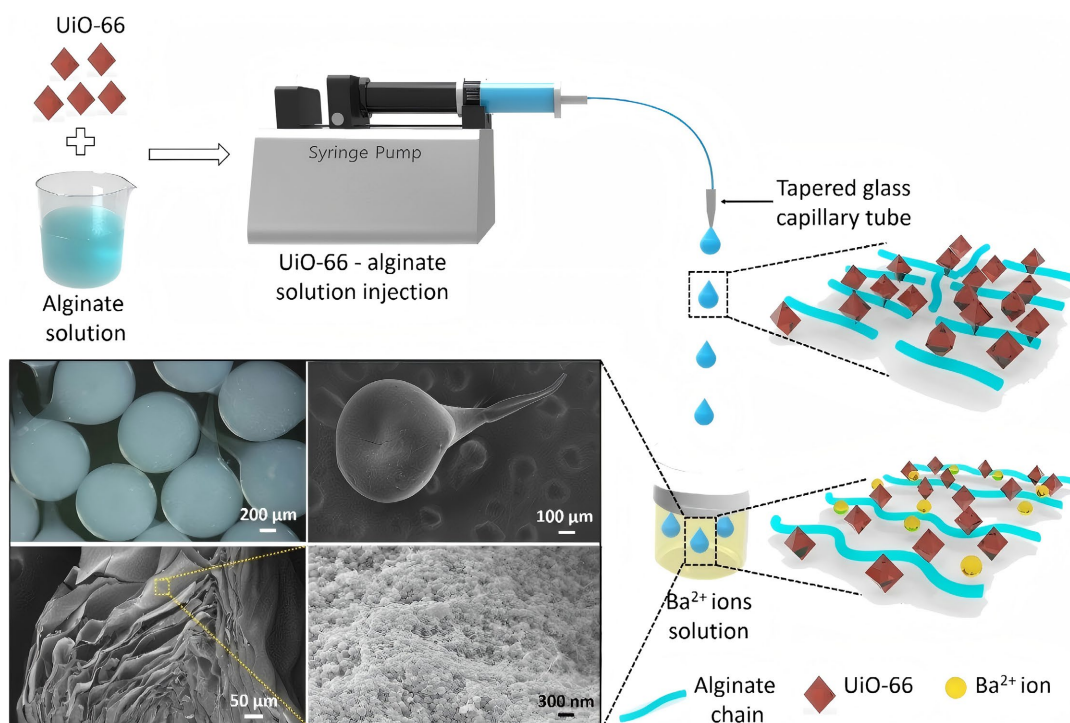


Figure 10. Schematic illustration of the dripping method using a syringe pump for UiO-66@ABs synthesis
图 10. 使用注射泵滴注法合成 UiO-66@ABs 的示意图

(2) 有机污染物的吸附,工业发展使得有机污染物大量产生,此外,在日常生产生活中,洗涤剂、除草剂和塑料的生产使用均能产生这些有机毒分子化合物。双酚 A (BPA)是一种典型的内分泌干扰物,广泛用于生产聚碳酸酯塑料和环氧树脂。即使是少量的 BPA 也会损害人类的神经和内分泌系统。因此,有必要开发有效的方法来处理 BPA 污染的水。Luo [41]等人提出了一种铝基 MOFs/海藻酸钠-壳聚糖(al-MOF/SACS)复合珠作为去除 BPA 的吸附剂,其吸附机制主要由 π - π 堆积、氢键和阳离子相互作用组成。

(3) 有机染料吸附,染色废水是造成水源污染的罪魁祸首之一。其中,亚甲基蓝(MB)是一种水溶性吩噻嗪衍生物,常被用作棉花染色的化学染料。Ribeiro [42]等人通过阿拉伯胶(AG)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的反应合成了甲基丙烯酸酯阿拉伯胶(AGMA)。然后将其与丙烯酸修饰的 UiO-66、聚丙烯酸钠(PSA)、聚丙烯酰胺(PAAm)通过自由基聚合合成杂化水凝胶。将此吸附剂用于吸附亚甲基蓝(MB),结果表明在溶液 pH = 7 时吸附量可达 768.03 mg·g⁻¹,此外,该吸附剂在五个循环中表现出优异的解吸/吸附效率。

5.2. 超级电容器

超级电容器是使用极化电解质来储存能量的一种新型电源。与传统的电容器和电池相比,超级电容

器具有高耐用性、高功率密度和能量密度、易于操作和维护、体积小、容量大、环保、高温可靠性高,安全性高等突出优势[43]。MOFs 材料的出现为超级电容器提供了新的发展方向,将凝胶与 MOFs 复合将拓展出新的发展市场。Zhao [44]等人以 Co 纳米粒子改性的氮自掺杂多孔碳化壳聚糖水凝胶(CCA-Co)为前体。原位生长 Co 掺杂的 Ni-MOF (Co-Ni-MOFs)得到分层复合材料(CCA-Co@MOF)(图 11)。有意思的是,气凝胶中 Co 纳米粒子的存在促进了 CCA 和 MOFs 的自组装并参与 MOFs 的生长,使其复合材料更具优异的电化学性能。

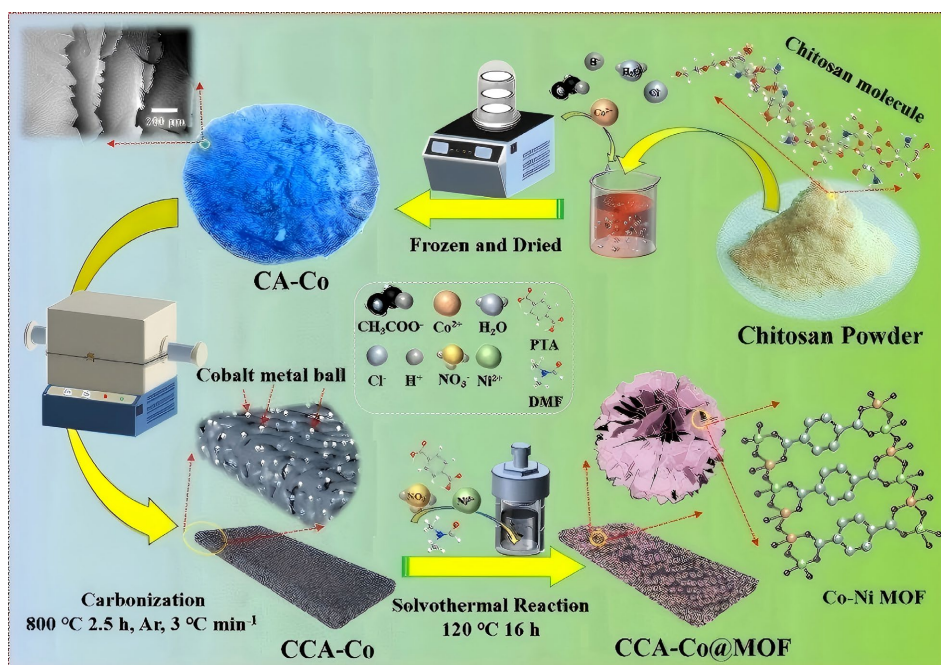


Figure 11. Schematic for the synthesis process of CCA-Co@MOF

图 11. CCA-Co@MOF 的合成过程示意图

5.3. 电催化

MOFs 材料属于非均相催化剂,与均相催化剂相比,非均相催化剂的产物更易分离、回收,同时金属损失量较少的优点,因此,在电催化领域应用广泛。作为一种新型的非均相催化剂,MOFs 基气凝胶的催化活性位点可以来源于金属离子或有机配体。MOFs 基气凝胶具有低密度、优异的机械性能、良好的稳定性,可以为反应物提供不同的反应空间。MOFs 材料可以通过化学修饰来改变其功能特性,如改性有机配体和金属离子的官能团。同时,也可以通过调整金属离子/簇来进行 MOFs 形貌结构的控制。MOFs 催化反应的催化中心以三种不同的方式引入。(1) 引入有机官能团获得可以充当路易斯酸或碱的活性中心。(2) 引入不饱和金属中心。(3) 合成后改性可用于将催化活性中心引入 MOFs 结构。其中游离官能团充当“表面配体”。Cui [45]等人报道了一种钴包埋的氮掺杂 GA(Co-N-GA)MOFs@GA 复合材料,并将其用作 ORR 的催化剂(图 12),多孔催化剂具有高表面积(466.6 m²/g)和分级孔隙率,包括大孔、中孔和微孔。由于分级孔隙率和高比表面积的协同作用,Co-N-GA 在 0.1 mol/L KOH 中表现出优异的 ORR 活性和稳定性。表明,Co-N-GA 的 ORR 活性、耐久性和选择性优于商业 Pt/C,表明其在实际应用中的优势。

5.4. 气体吸附

永久孔隙率、高比表面积和众多功能化使 MOF 基水凝胶具有更好的可回收性和便携性,提高了其

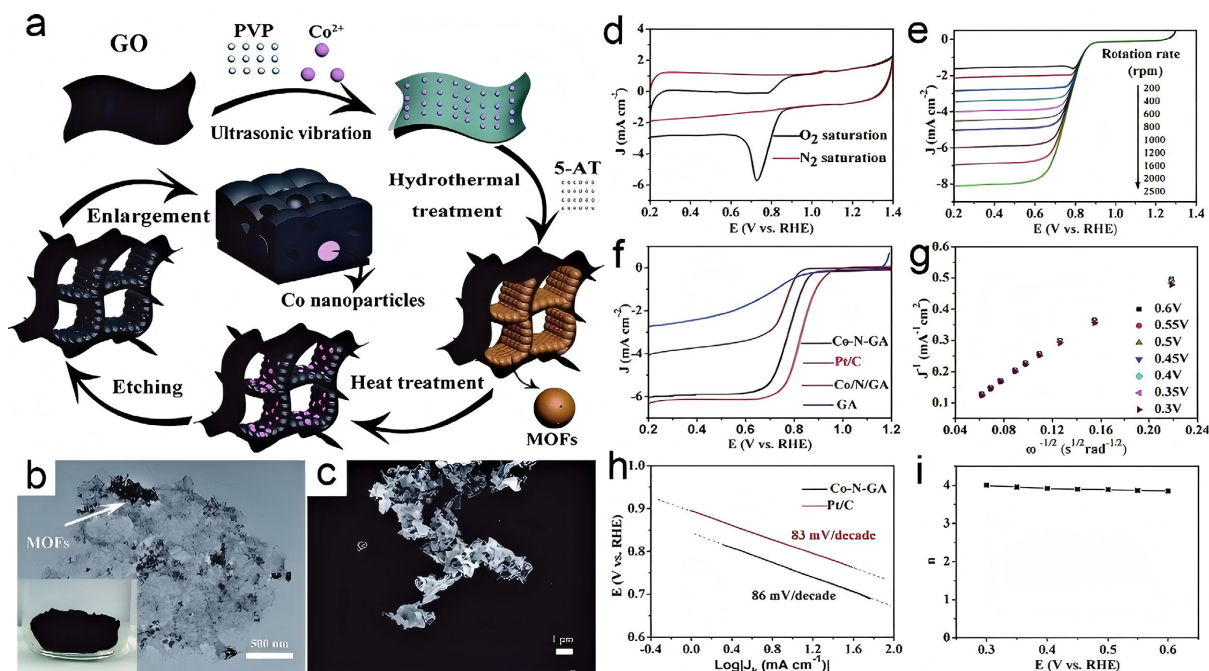


Figure 12. Flow chart for the preparation of rGO-PDA/ZIF-8 aerogel

图 12. rGO-PDA/ZIF-8 气凝胶的制备流程图

气体吸附的应用价值。在二氧化碳排放增加导致的全球变暖的刺激下，二氧化碳的吸附变得越来越重要[46]。将 ZIF-8 掺入 GA 基质，其对 CO_2 吸收储存从 $0.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (原始 GA) 增加到 $0.99 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (ZIF8@GA)。ZIF-8 和 GA 之间的协同效应不仅高效吸附 CO_2 ，同时机械坚固性随着 GA 中 ZIF-8 含量的增加而得到改善[47]，此外，Pinto [48] 等人制备了 UiO-66@polyurethane 具有 $0.213 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的孔体积和 $511 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 BET 表面积。该泡沫对正己烷和苯蒸气的吸附能力超过 70%。具有良好的宏观机械性。开发更多种类的 MOF 基气凝胶来吸附空气中常见的有害气体，以减少其对人体的危害。

5.5. 食品包装

水凝胶薄膜/涂层具有良好的降解性、可调的机械强度和阻隔性能，是不可生物降解塑料包装的可持续、高效和安全的替代品。通过装载抗菌剂和抗氧化剂，它可以主动、智能地杀死细菌，去除氧气，确保食品质量[49]。林等人[50]通过使用 MOF-199 (HKUST-1) 封装具有抗菌和抗氧化性能的姜黄素，并与羧甲基淀粉(CMS)/聚乙烯醇(PVA)交联，开发了一种具有水响应释放和协同抗菌活性的多功能生物膜。将其应用于火龙果和鳄梨的保鲜，结果表明，与对照组相比，该薄膜可以将火龙果的新鲜度延长至少 4 天，这证明它可以抑制水果腐败并延长保质期。此外，王等人[51]通过逐层组装法将负载量子点的 ZIF-8 集成到 CS 和 SA 基质中，负载在 ZIF-8 中的优异光催化半导体量子点表现出可见光响应特性。在可见光照射条件下，它们可以与环境中的水和氧气反应，产生活性氧(ROS)，这表明它们不仅可以与 ZIF-8 释放的 Zn^{2+} 协同发挥抗菌作用，还可以通过氧化乙烯来实现乙烯清除作用。同时，金属有机骨架 ZIF-8 的大比表面积和高孔隙率使其具有更多吸附乙烯气体的活性位点，使其能够与 ROS 协同吸附和降解乙烯。

6. 结论及展望

基于 MOF 的水凝胶，MOF 的作用主要是利用其自身的优势(功能可调性、物理和化学性质)与其他组分相互作用，基于 MOF 的水凝胶克服了 MOF 的刚性和脆性缺点，提高了复合材料在实际应用中的可

加工性。不同的 MOF 基质对应不同的功能属性, 纯 MOF 的水凝胶、基于 ZIF 的凝胶和基于 MIL 的水凝胶均具备各自的优势, 为后续 MOF 基水凝胶的研究和优化提供了更广泛的研究。由于生物相容性和功能多样性的需求, MOF 基水凝胶材料在气体吸附、污水处理、催化降解、传感、药物递送等领域已大放光彩, 尽管基于 MOF 的水凝胶复合材料表现出了优异的性能, 但仍然存在许多挑战。我们应该考虑进一步优化合成机制及表征方法, 探讨其机理。通过不同单元之间的协同效应来实现更多功能特性的结果。

参考文献

- [1] Koul, B. and Taak, P. (2018) Biotechnological Strategies for Effective Remediation of Polluted Soils. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2420-8>
- [2] Koul, B., Poonia, A.K., Singh, R. and Kajla, S. (2022) Strategies to Cope with the Emerging Waste Water Contaminants through Adsorption Regimes. In: Shah, M., Rodriguez-Couto, S. and Biswas, J., Eds., *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*, Elsevier, 61-106. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85583-9.00027-2>
- [3] Chen, Z., Osman, A.I., Rooney, D.W., Oh, W. and Yap, P. (2023) Remediation of Heavy Metals in Polluted Water by Immobilized Algae: Current Applications and Future Perspectives. *Sustainability*, **15**, Article 5128. <https://doi.org/10.3390/su15065128>
- [4] Uma, V.S., Panigrahi, S., Chandrasekaran, S., Srinivas, C.V. and Venkatraman, B. (2023) Development of Marine Activated Algal-Bacterial Granule: A Novel Replacement to the Conventional Algal Remediation Processes. *Algal Research*, **69**, Article ID: 102914. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102914>
- [5] Bharadwaj, P.K., Feng, P., Kaskel, S. and Xu, Q. (2019) Metal-Organic Frameworks and Their Applications. *Chemistry—An Asian Journal*, **14**, 3450-3451. <https://doi.org/10.1002/asia.201901288>
- [6] Wang, C., Xiong, C., He, Y., Yang, C., Li, X., Zheng, J., et al. (2021) Facile Preparation of Magnetic Zr-MOF for Adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from Water: Adsorption Characteristics and Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, **415**, Article ID: 128923. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128923>
- [7] Usman, M., Iqbal, N., Noor, T., Zaman, N., Asghar, A., Abdelnaby, M.M., et al. (2021) Advanced Strategies in Metal-Organic Frameworks for CO₂ Capture and Separation. *The Chemical Record*, **22**, e202100230. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100230>
- [8] Zhao, M., Ban, Y. and Yang, W. (2022) Assembly of Ionic Liquid Molecule Layers on Metal-Organic Framework-808 for CO₂ Capture. *Chemical Engineering Journal*, **439**, Article ID: 135650. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135650>
- [9] Zhao, M., Ban, Y., Yang, K., Zhou, Y., Cao, N., Wang, Y., et al. (2021) A Highly Selective Supramolecule Array Membrane Made of Zero-Dimensional Molecules for Gas Separation. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 20977-20983. <https://doi.org/10.1002/anie.202108185>
- [10] Far, H.S., Hasanzadeh, M., Najafi, M. and Rabbani, M. (2023) Highly Porous Organoclay-Supported Bimetal-Organic Framework (Co-Ni-MOF/OC) Composite with Efficient and Selective Adsorption of Organic Dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 43714-43725. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25374-1>
- [11] Lin, X., Zhang, X., Wang, Y., Chen, W., Zhu, Z. and Wang, S. (2025) Hydrogels and Hydrogel-Based Drug Delivery Systems for Promoting Refractory Wound Healing: Applications and Prospects. *International Journal of Biological Macromolecules*, **285**, Article ID: 138098. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138098>
- [12] Cao, Q., Chen, W., Zhong, Y., Ma, X. and Wang, B. (2023) Biomedical Applications of Deformable Hydrogel Micro-robots. *Micromachines*, **14**, Article 1824. <https://doi.org/10.3390/mi14101824>
- [13] Bai, S., Han, Q., Gao, X., et al. (2024) Acid-Induced *in Situ* Phase Separation and Percolation for Constructing Bi-Continuous Phase Hydrogel Electrodes with High Conductivity and Robust Mechanical Properties. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4386262/v1>
- [14] Wang, X. and Wang, Q. (2021) Enzyme-laden Bioactive Hydrogel for Biocatalytic Monitoring and Regulation. *Accounts of Chemical Research*, **54**, 1274-1287. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00832>
- [15] Arif, M., Rauf, A. and Akhter, T. (2024) A Review on Ag Nanoparticles Fabricated in Microgels. *RSC Advances*, **14**, 19381-19399. <https://doi.org/10.1039/d4ra02467b>
- [16] Chafran, L. and Carfagno, A. (2024) Synthesis of Multi-Responsive Poly(NIPA-Co-DMAEMA)-PBA Hydrogel Nanoparticles in Aqueous Solution for Application as Glucose-Sensitive Insulin-Releasing Nanoparticles. *Journal of Diabetes & Metabolic Disorders*, **23**, 1259-1270. <https://doi.org/10.1007/s40200-024-01421-7>
- [17] Deng, Y., Xi, J., Meng, L., Lou, Y., Seidi, F., Wu, W., et al. (2022) Stimuli-Responsive nanocellulose Hydrogels: An overview. *European Polymer Journal*, **180**, Article ID: 111591. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111591>

- [18] Lu, S., Xie, F., Liu, H., Liu, Y., Zhang, Z., Shang, W., *et al.* (2023) Construction and Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Composite Mn-MOFs Materials Electrode for High-Performance Flexible Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **466**, Article ID: 143063. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143063>
- [19] Zhao, H., Zhang, L., Chen, S., Zhuang, X. and Zhao, G. (2024) Bimetallic Metal-Organic Framework Aerogels Supported by Aramid Nanofibers for Efficient CO₂ Capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, **674**, 537-546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.06.125>
- [20] Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I. and Liz-Marzán, L.M. (2013) Multifunctionality in Metal@Microgel Colloidal Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 20-26. <https://doi.org/10.1039/c2ta00112h>
- [21] 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 ID: 123016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123016>
- [22] Sun, W., Zhao, X., Webb, E., Xu, G., Zhang, W. and Wang, Y. (2023) Advances in Metal-Organic Framework-Based Hydrogel Materials: Preparation, Properties and Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 2092-2127. <https://doi.org/10.1039/d2ta08841j>
- [23] Chai, Y., Zhang, Y., Wang, L., Du, Y., Wang, B., Li, N., *et al.* (2022) *In Situ* One-Pot Construction of MOF/Hydrogel Composite Beads with Enhanced Wastewater Treatment Performance. *Separation and Purification Technology*, **295**, Article ID: 121225. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121225>
- [24] Jiang, P., Niu, Y., Cao, J., Xie, D., Li, J. and Guo, T. (2024) A MOF-Doped Molecularly Imprinted Polymer/MOF Hybrid Gel Incorporating with pH-Buffering Sodium Acrylate for Practical Detoxification of Organophosphorus Nerve Agents. *Chemical Engineering Journal*, **481**, Article ID: 148377. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148377>
- [25] Nie, J., Xie, H., Zhang, M., Liang, J., Nie, S. and Han, W. (2020) Effective and Facile Fabrication of MOFs/Cellulose Composite Paper for Air Hazards Removal by Virtue of *in Situ* Synthesis of MOFs/Chitosan Hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, **250**, Article ID: 116955. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116955>
- [26] Yang, J., Chen, Y., Zhao, L., Zhang, J. and Luo, H. (2022) Constructions and Properties of Physically Cross-Linked Hydrogels Based on Natural Polymers. *Polymer Reviews*, **63**, 574-612. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2137525>
- [27] Guo, B., Dong, R., Liang, Y. and Li, M. (2021) Haemostatic Materials for Wound Healing Applications. *Nature Reviews Chemistry*, **5**, 773-791. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00323-z>
- [28] Hu, W., Wang, Z., Xiao, Y., Zhang, S. and Wang, J. (2019) Advances in Crosslinking Strategies of Biomedical Hydrogels. *Biomaterials Science*, **7**, 843-855. <https://doi.org/10.1039/c8bm01246f>
- [29] Zhang, J., Zhu, Y., Song, J., Yang, J., Pan, C., Xu, T., *et al.* (2018) Novel Balanced Charged Alginate/PEI Polyelectrolyte Hydrogel That Resists Foreign-Body Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 6879-6886. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17670>
- [30] Li, B., Lin, T., Lai, Y., Chiu, T. and Yeh, Y. (2025) Engineering Multiresponsive Alginate/PNIPAM/Carbon Nanotube Nanocomposite Hydrogels as On-Demand Drug Delivery Platforms. *Small*, **21**, Article ID: 2407420. <https://doi.org/10.1002/smll.202407420>
- [31] Thambi, T., Phan, V.H.G. and Lee, D.S. (2016) Stimuli-Sensitive Injectable Hydrogels Based on Polysaccharides and Their Biomedical Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, **37**, 1881-1896. <https://doi.org/10.1002/marc.201600371>
- [32] Chen, F., Wang, Y., Guo, W. and Yin, X. (2019) Color-Tunable Lanthanide Metal-Organic Framework Gels. *Chemical Science*, **10**, 1644-1650. <https://doi.org/10.1039/c8sc04732d>
- [33] Chen, W., Liu, Z., Xie, Y., Guo, X., Xie, H., Chen, J., *et al.* (2025) Synthesis of ZIF-67 Composite Lignin Hydrogel and Its Catalytic Degradation of Naphthalene by PMS in Wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, **298**, Article ID: 139700. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139700>
- [34] Luo, Y., Tan, B., Liang, X., Wang, S., Gao, X., Zhang, Z., *et al.* (2019) Dry Gel Conversion Synthesis of Hierarchical Porous MIL-100(Fe) and Its Water Vapor Adsorption/Desorption Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 7801-7807. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01647>
- [35] Guo, L., Wang, Y., Wang, M., Shaghaleh, H., Hamoud, Y.A., Xu, X., *et al.* (2021) Synthesis of Bio-Based MIL-100(Fe)@CNF-SA Composite Hydrogel and Its Application in Slow-Release N-Fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, **324**, Article ID: 129274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129274>
- [36] Salgaonkar, M., Nadar, S.S. and Rathod, V.K. (2018) Combi-Metal Organic Framework (Combi-MOF) of α -Amylase and Glucoamylase for One Pot Starch Hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **113**, 464-475. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.092>
- [37] Inonu, Z., Keskin, S. and Erkey, C. (2018) An Emerging Family of Hybrid Nanomaterials: Metal-Organic Framework/Aerogel Composites. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 5959-5980. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01428>

- [38] Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V. and Maity, A. (2017) An Update on Synthetic Dyes Adsorption onto Clay Based Minerals: A State-of-Art Review. *Journal of Environmental Management*, **191**, 35-57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
- [39] Daradmare, S., Xia, M., Le, V.N., Kim, J. and Park, B.J. (2021) Metal-Organic Frameworks/Alginate Composite Beads as Effective Adsorbents for the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution. *Chemosphere*, **270**, Article ID: 129487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129487>
- [40] Yang, W., Wang, J., Han, Y., Luo, X., Tang, W., Yue, T., *et al.* (2021) Robust MOF Film of Self-Rearranged UiO-66-NO₂ Anchored on Gelatin Hydrogel via Simple Thermal-Treatment for Efficient Pb(II) Removal in Water and Apple Juice. *Food Control*, **130**, Article ID: 108409. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108409>
- [41] Luo, Z., Chen, H., Wu, S., Yang, C. and Cheng, J. (2019) Enhanced Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Aluminum-Based MOF/Sodium Alginate-Chitosan Composite Beads. *Chemosphere*, **237**, Article ID: 124493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124493>
- [42] Ribeiro, S.C., de Lima, H.H.C., Kupfer, V.L., da Silva, C.T.P., Veregue, F.R., Radovanovic, E., *et al.* (2019) Synthesis of a Superabsorbent Hybrid Hydrogel with Excellent Mechanical Properties: Water Transport and Methylene Blue Absorption Profiles. *Journal of Molecular Liquids*, **294**, Article ID: 111553. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111553>
- [43] Hou, X., Sun, J., Lian, M., Peng, Y., Jiang, D., Xu, M., *et al.* (2022) Emerging Synthetic Methods and Applications of MOF-Based Gels in Supercapacitors, Water Treatment, Catalysis, Adsorption, and Energy Storage. *Macromolecular Materials and Engineering*, **308**, Article ID: 2200469. <https://doi.org/10.1002/mame.202200469>
- [44] Zhao, K., Sun, X., Fu, H., Guo, H., Wang, L., Li, D., *et al.* (2023) *In Situ* Construction of Metal-Organic Frameworks on Chitosan-Derived Nitrogen Self-Doped Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **632**, 249-259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.038>
- [45] Zhu, Z., Yang, Y., Guan, Y., Xue, J. and Cui, L. (2016) Construction of a Cobalt-Embedded Nitrogen-Doped Carbon Material with the Desired Porosity Derived from the Confined Growth of MOFs within Graphene Aerogels as a Superior Catalyst Towards HER and Orr. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 15536-15545. <https://doi.org/10.1039/c6ta05196k>
- [46] Cherubini, F., Peters, G.P., Berntsen, T., Strømman, A.H. and Hertwich, E. (2011) CO₂ Emissions from Biomass Combustion for Bioenergy: Atmospheric Decay and Contribution to Global Warming. *GCB Bioenergy*, **3**, 413-426. <https://doi.org/10.1111/j.1757-1707.2011.01102.x>
- [47] Jiang, M., Li, H., Zhou, L., Xing, R. and Zhang, J. (2017) Hierarchically Porous Graphene/ZIF-8 Hybrid Aerogel: Preparation, CO₂ Uptake Capacity, and Mechanical Property. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 827-834. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17728>
- [48] Pinto, M.L., Dias, S. and Pires, J. (2013) Composite MOF Foams: The Example of UiO-66/Polyurethane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 2360-2363. <https://doi.org/10.1021/am303089g>
- [49] Yao, T., Zeng, X., Tao, X. and Xu, H. (2024) Recent Progress of MOF-Based Antibacterial Hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, **487**, Article ID: 150641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150641>
- [50] Liang, Y., Yao, Y., Liu, Y., Li, Y., Xu, C., Fu, L., *et al.* (2022) Curcumin-Loaded HKUST-1@ Carboxymethyl Starch-Based Composites with Moisture-Responsive Release Properties and Synergistic Antibacterial Effect for Perishable Fruits. *International Journal of Biological Macromolecules*, **214**, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.022>
- [51] Wang, M., Nian, L., Wu, J., Cheng, S., Yang, Z. and Cao, C. (2023) Visible Light-Responsive Chitosan/Sodium Alginate/QDs@ZIF-8 Nanocomposite Films with Antibacterial and Ethylene Scavenging Performance for Kiwifruit Preservation. *Food Hydrocolloids*, **145**, Article ID: 109073. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109073>