

金属有机骨架材料在环境工程领域的应用进展*

周伟男 陈银广[#]

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 金属有机骨架(MOF)材料是一种新型多孔纳米材料,因其具有比表面积高、热稳定性好、种类多样、结构可调等诸多优点,在分离技术方面显示出巨大前景。详细介绍了MOF材料的特性、合成方法以及近年来在环境工程领域的应用情况。MOF材料主要用途为吸附分离具有温室效应的气体(如甲烷、二氧化碳等)以及二氧化硫、挥发性有机物等其他有害气体;还可用于处理含药物、染料、酚类大分子等的有机废水以及含无机阴离子和重金属阳离子等的无机废水。

关键词 金属有机骨架 废水处理 气体吸附分离

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.12.018

Applications progress of metal-organic frameworks in environmental engineering ZHOU Weinan, CHEN Yinguang.
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Metal-organic frameworks, known as a new class of nanoporous materials with large surface area, superior thermal stability, various species, adjustable structure, have wide spread application prospects in the field of separation technology. The characteristics and synthetic methods of metal-organic frameworks were introduced, and the applications of metal-organic frameworks in environmental engineering were reviewed. The main uses of metal-organic frameworks were adsorption and separation on gases with greenhouse effect, such as methane, carbon dioxide and so on, and sulfur dioxide, volatile organic compounds and other harmful gases. Meanwhile, the metal-organic frameworks could be used in the treatment of wastewater, including organic wastewater containing harmful substances such as pharmaceuticals, dyes, phenols, and inorganic wastewater containing inorganic anions and heavy metal ions.

Keywords: metal-organic frameworks; wastewater treatment; gas adsorption and separation

随着工业的迅速发展,环境污染已经成为全球关注的热点,其中水污染和大气污染成为当今亟待解决的问题^[1-2]。吸附法是当前处理废水和气体的主要方法之一,而目前吸附剂普遍存在吸附容量低、选择性差、再生困难等问题,因此寻找高效、低能耗的吸附剂迫在眉睫^[3-4]。通过对金属有机骨架(MOF)材料性质和合成方法的介绍,总结了该材料在废水和气体吸附处理过程中的应用,并指出了其未来的发展方向^[5-7]。

1 材料特性与制备方法

1.1 材料特性

1.1.1 结构和功能多样性

MOF材料是由中心金属离子、金属簇与有机配体通过桥联自行组装反应形成的配位聚合物^[8]。因成键能力、变形性以及极化能力较强,且易与有机配体之间产生较强的结合能力,过渡金属离子(如

Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺)一度是中心金属离子研究的主要目标^[9]。随着研究深入,稀土离子、碱金属离子(Li⁺、Na⁺等)、一些具有特殊性质的离子(In³⁺、Zr⁴⁺)也慢慢进入构建MOF材料中心金属离子的队伍^[10]。MOF材料的合成纤维、合成方法、有机配体和金属离子之间固有配体导致的特定构型导致了MOF材料结构和功能的多样性^[11]。

1.1.2 孔径和高比表面积

MOF材料的孔径与有机配体的大小密不可分,有机官能团越大,材料的孔径也就越大,比表面积也相对较大。实际应用中,针对不同功用会选择不同的配体。对于物质分离与气体吸附,一般选择孔径相对小、孔隙率相对高的MOF材料;而催化反应,则一般选择孔径大的MOF材料^[12]。

1.1.3 不饱和金属位点

MOF材料中不饱和金属位点可以与氨、硫化氢、二氧化碳等气体分子进行配位产生吸附分离作

第一作者:周伟男,男,1992年生,硕士研究生,研究方向为环境污染新材料。[#]通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.41301558)。

用,也可以与某些带氨基或者羧基的物质进行配位产生气体分离和物质吸附的作用。此外,具有不饱和和金属位点的 MOF 也能用作催化反应的催化剂^[13]。

1.2 制备方法

常见的制备 MOF 材料的方法包括常规溶液法、扩散法、水热或溶剂热法、微波法、离子合成法、共结晶法、单晶到单晶的转化法。最常用的方法是常规溶液法,但该方法通常只能看到反应结果,无法看到反应过程,研究价值不大;离子合成法相对新颖,是在常温常压的密闭容器中进行的方法,但由于技术尚未成熟,难以大规模应用;因此仍需要开展大量工作,研究 MOF 制备方法^[14]。

2 材料应用情况

2.1 在气体吸附方面的应用

由于具有比表面积高、热稳定性好的特点,MOF 材料在气体吸附方面表现出巨大潜力^[15]。目前,MOF 材料已经广泛应用于气体吸附中,包括二氧化碳、甲烷等具有温室效应的无害气体,以及二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物等有害气体。

2.1.1 无害气体

(1) 二氧化碳

二氧化碳是最主要的温室气体,其排放对全球气温具有重要的影响^[16]。因此,工业废气中二氧化碳的吸附分离对于改善环境质量而言意义重大^[17]。因具有较高的比表面积和较大的孔体积^[18],对于二氧化碳而言,MOF 材料比传统的分子筛材料具有更高的饱和吸附量^[19]。

2013 年,南京大学 NJU-Bails 研究组合成了 $[Y_2(\text{TPBTM})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{G}$, 因比表面积高达 $1\,152.1\text{ m}^2/\text{g}$, 该材料在二氧化碳吸附方面具有极大的应用潜力^[20]。之后,多项研究报道了可将其他材料加入 MOF 材料以提高材料的吸附能力。有研究报道采用酸辅助水热合成方法,向 MOF 材料 MIL-53(Al)中添加 HCl 和 CH_3COOH , 使得材料对二氧化碳的吸附量从 0.507 g/g 分别提高到了 0.693 、 0.760 g/g ^[21]。此后,三乙烯硫代磷酸酯(TEPA)被加入 MOF 材料,用于将沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 对二氧化碳的吸附量从 0.019 g/g 提高到了 0.239 g/g ^[22]。随后发现,新合成的 MOF 材料 $[\text{InL}][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]-(\text{H}_1\text{L}=9-(3,5\text{-dicarboxyphenyl})\text{carbazole-3,6-dicarboxylic acid})$ 和 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 对二氧化碳的吸附量可达 0.230 、 0.510 g/g ^[23-24]。新

基团的加入可以极大地提高材料的吸附能力,为后续材料功能改性提供了良好的借鉴。

(2) 甲烷

甲烷排入空气之后,在阳光的辐射下与氮氧化物和 $\cdot\text{OH}$ 游离基作用,产生甲醛、过氧化物、臭氧等活性物质,生成一氧化碳,造成二次污染^[25]。同时,甲烷也是重要的温室气体^[26]。MOF 材料对于甲烷的吸附具有非常重要的作用^[27]。

MOF 材料对甲烷的吸附作用在近年得到了广泛的研究。有研究报道,新合成的 Co-MOF-74 Langmuir 比表面积为 $1\,433\text{ m}^2/\text{g}$, 对甲烷的吸附量可达 0.145 g/g , 而 Ni-MOF-74、HKUST-1、PCN-14、Mg-MOF-74、IRMOF-1, 相较 Co-MOF-74 比表面积更高,对甲烷的吸附量也更大,分别为 0.149 、 0.196 、 0.188 、 0.169 、 0.186 g/g ^[28]。接着,有研究报道了 MOF-519 和 MOF-520 的合成,二者对甲烷的吸附量分别为 0.162 g/g 和 0.213 g/g ^[29]。随后,有研究发现了一种新颖的三维微孔 MOF 材料 ZJU-32,其对甲烷的吸附量可达到 0.160 g/g , 这也为基于 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 基团的多孔金属材料的进一步发展做了铺垫^[30]。同年,有研究者发现,在低压下,含有 H_3L_1 、 $\text{H}_3\text{L}_1-\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{L}_1-\text{Cl}$ 3 种有机配体的 MOF 材料对甲烷的吸附能力为 $\text{H}_3\text{L}_1 < \text{H}_3\text{L}_1-\text{CH}_3 < \text{H}_3\text{L}_1-\text{Cl}$; 而在高压下,3 种材料的吸附能力为 $\text{H}_3\text{L}_1 > \text{H}_3\text{L}_1-\text{CH}_3 > \text{H}_3\text{L}_1-\text{Cl}$ ^[31]。这也表明,低压下,被吸附物和吸附剂之间的相互作用在气体吸附过程中十分重要,而在高压下,孔体积和比表面积的变化会影响气体吸附的性质。之后, PANG 等^[32]合成了一种高度多孔 MOF 材料 FJI-H5,它具有刚性弯曲的间苯二甲酸甲酯配体,对甲烷的吸附量可达 $305\text{ cm}^3/\text{g}$ 。最近,新型材料 NU-800 被合成,该材料中独特的叠氮-炔形式,使材料对甲烷的吸附量提高到 0.215 g/g ^[33]。

2.1.2 有害气体

(1) 二氧化硫

二氧化硫是酸雨形成的主要原因^[34]。二氧化硫的分离对于空气质量的改善具有积极意义^[35]。新材料 Cu-BTC 以 Cu^{2+} 作为中心离子,以 BTC 为连接体,在水热条件下经钼盐浸渍合成。该材料在 473 、 573 、 673 、 773 K 条件下,对二氧化硫的吸附量分别达 0.112×10^{-6} 、 0.418×10^{-6} 、 0.467×10^{-6} 、 $0.707 \times 10^{-6}\text{ mol/mg}$, 表明其在高温情况下对二氧化硫的吸附具有更好的效果^[36]。之后,有研究者使用 NOTT-300 进行实验,在 263 K 条件下,对二氧

化硫吸附量为 $1.458 \text{ cm}^3/\text{g}$; 在 273 K 条件下, 对二氧化硫的吸附量为 $0.356 \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[37]。接着, 有研究发现 MOF-74 在 293 K 时可吸附 $1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的二氧化硫^[38]。对于二氧化碳和二氧化硫两种气体而言, 大部分 MOF 材料会先吸附二氧化硫; 然而, DING 等^[39]在研究中发现, MOF 材料 M/DOBC(此处 M 根据实际组成情况可能是 Mg、Ni、Co 中的一种)更倾向于先吸附二氧化碳。

(2) 挥发性有机物

挥发性有机物排放量大、毒性强, 是造成环境空气污染的重要因素^[40]。MOF 材料在挥发性有机物的吸附中也得到了广泛的应用^[41]。挥发性有机物通常与其他气态分子共同存在, 且气态分子与挥发性有机物之间会产生竞争吸附, 因此空气中的水汽含量会抑制 MOF 对挥发性有机物的吸附作用。LIU 等^[42]合成了一种发光的 MOF 材料 $[\text{Zn}_2(\text{TCPPE})]$, 它显示了强烈的荧光特性以及通过分子极性吸附挥发性有机物的特性。ZHAO 等^[43]研究发现, 当相对湿度从 13% 升高到 34% 时, HKUST-1 对苯的吸附去除率从 94.7% 下降到 72.9% 。同年, XIAN 等^[44]报道了 MIL-101 对 1, 2-二氯甲烷、乙酸乙酯、苯 3 种气体在潮湿空气中的竞争吸附行为, 结果表明 MIL-101 对 3 种气体的吸附量分别为 9.71×10^{-3} 、 5.79×10^{-3} 、 $3.76 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{g}$, 相比于传统吸附剂大很多, 挥发性有机物在工作气氛中与 MOF 材料会产生较强的相互作用。而 LIU 等^[45]合成的一种多孔材料 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-MOF}$, 可用于检测脂肪族挥发性有机物, 如醇、酮、卤代烃等。之后, 一种氧化锌纳米粒子被合成, 这种材料的分级中空纳米笼结构是由锌基 MOF 材料通过直接裂解得到。该材料的气敏性能较好, 对苯和丙酮的气敏性可以达到 $1.53 \times 10^{-5} \text{ mg}/\text{L}$ 和 $5 \times 10^{-8} \text{ mg}/\text{L}$ 的水平^[46]。

(3) 其他有害气体

MOF 材料对其他有害气体吸附的研究相对较少。有研究报道了 MOF-5、IRMOF-3、MOF-74、MOF-177、MOF-199、IRMOF-62 6 种 MOF 材料对二氧化硫、氨气、氯气、四氢噻吩、苯、二氯甲烷、环氧乙烷 7 种有害气体进行选择吸附的情况, 并与卡尔冈 BPL 活性炭进行了对比, 结果见表 1。实验结果表明, 这些 MOF 材料对有害气体的吸附效果均好于卡尔冈 BPL 活性炭, 其中对二氧化硫吸附效果最好的是 MOF-74, 对氨气和氯气吸附效果最好的是 IRMOF-3, 对于四氢噻吩、苯、二氯甲烷、环氧乙烷吸附效果最好的是 MOF-199^[47]。

之后, 有研究者报道了几种 MOF 材料对一氧化氮的吸附情况, 其吸附能力既取决于金属阳离子的性质, 又取决于阳离子的结构。MIL-100(Cr)、MIL-100(Fe^{II})、MIL-100($\text{Fe}^{\text{II/III}}$) 3 种材料在 298 K 条件下对一氧化氮的吸附量分别为 3.3×10^{-3} 、 2.7×10^{-3} 、 $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{g}$ 。MIL-127(Fe^{II})、MIL-127($\text{Fe}^{\text{II/III}}$) 两种材料在 523 K 条件下对一氧化氮的吸附量分别是 1.2×10^{-3} 、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{g}$ ^[48]。

2.2 在废水处理方面的应用

2.2.1 有机废水

有机废水是以有机污染物为主的废水, 医药、染料、化工废水中含有大量难降解有机物, 如药物分子、染料分子、醇类分子、芳香族化合物等, 这类有机物结构稳定、难降解, 易造成环境污染。当前, MOF 对难降解有机物的吸附和催化降解作用的研究已经大量开展。

医药废水中主要含药物分子, MOF 材料对药物分子的吸附研究也日益增多。通过对几种 MOF 材料水稳定性进行评估发现, MOF 材料的水稳定性与金属原子簇有关, 其中含有 $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6$ 、 $\text{Cu}(\text{CO}_2)_4$ 、

表 1 部分 MOF 材料对有害气体的动力吸附能力¹⁾
Table 1 Dynamic adsorption capacities of some MOF for gaseous contaminants

气体	MOF-5 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	IRMOF-3 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	MOF-74 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	MOF-177 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	MOF-199 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	IRMOF-62 /($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	卡尔冈 BPL 活 性炭/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	改进系数 ²⁾
二氧化硫	0.001	0.006	0.194 *	<0.001	0.032	<0.001	0.033	5.88
氨气	0.006	0.105 *	0.093	0.042	0.087	0.023	0.001	105.00
氯气		0.335 *		<0.001	0.036	0.092	0.190	1.76
四氢噻吩	0.001	0.007	0.090	<0.001	0.351 *	0.084	0.123	2.85
苯	0.002	0.056	0.096	0.001	0.176 *	0.109	0.155	1.14
二氯甲烷	<0.001	0.001	0.032	<0.001	0.055 *	0.019	0.053	1.04
环氧乙烷	0.001	0.002	0.110	<0.001	0.095 *	0.011	0.010	9.50

注: ¹⁾ * 指表中对某种气体吸附能力最好的 MOF 材料; ²⁾ 为表中吸附能力最好的 MOF 材料与卡尔冈 BPL 活性炭之间的动力吸附能力的比值。

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ 金属原子簇的 MOF 材料的水稳定性依次降低。具有 $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_3$ 的 MIL-100 经活化后可以在水中保持稳定 21 个月。有研究者用水稳定性较好的 MIL-100 吸附质量浓度为 7.5、1.4 $\mu\text{g/mL}$ 的呋喃苯胺酸和柳氮磺胺吡啶水溶液时,发现其吸附量分别为 11.8、6.2 mg/g ^[49]。

随后,在室温下,有研究者提出了简单明了的两步合成法用以合成 ZIF-8 的绿色荧光碳点,即通过调整碳点的数量和调整初始 Zn^{2+} 、2-甲基咪唑的浓度,来改变其荧光强度和尺寸。可控的合成方法和独特的应用使得碳量子点 @ZIF-8 (C-dots@ZIF-8) 复合纳米粒子材料成为多功能生物医学平台中不可或缺的物质。此外,这种方法可以为未来制取各种荧光金属纳米簇(如 AuNCs)@ZIF 复合纳米粒子材料或者 MOF 混合材料指明方向^[50]。

染料废水主要来自造纸、纺织、印刷、染料、塑料等相关行业。为研究材料孔径大小以及静电作用对染料吸附量的影响,HAQUE 等^[51]用 MIL-53(Cr) 和改性的 MIL-101 对染料废水中甲基橙(MO)进行处理,发现经乙二胺和质子化改性的 PED-MIL-101 对 MO 的吸附效果最好,最大吸附量为活性炭的 17 倍,达到 194 mg/g 。此研究之后,为检测水溶液中氨基对吸附行为的影响,一种具有氨基官能团的 MOF 材料——铝氨基对苯二甲酸酯^[52],已经被广泛应用于水溶液中染料分子(如阳离子亚甲蓝(MB)和 MO)的去除。吸附等温线和热力学研究表明,铝氨基对苯二甲酸酯在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时对 MB 的吸附量为 (762 ± 12) mg/g ,高于其他 MOF 材料和其他材料对 MB 的吸附量;非氨基官能团框架与 MB 的静电相互作用可能对静电吸附能力有较大贡献。进一步分析表明,当具有非氨基官能团的框架进入含有 MB 的溶液之后,大约有 30% 的 Al^{3+} 会损失到溶液中,导致有序氨基官能团框架不复存在。另一方面,吸附材料由 PED-MIL-101 变为 MOF-235 时,MO 的吸附量显著增加,而这主要是由于 MOF-325 的带电性质,一些研究人员已经开始利用静电相互作用提高 MOF 材料对染料的吸附能力^[53]。

2015 年,MOF 材料首次被用于去除水中有机砷化合物,如阿散酸(ASA)和洛克沙肿(ROX)。相比其他活性炭、沸石、针铁矿等材料,MIL-100-Fe 对 ASA 和 ROX 具有更好的吸附效果,并且该材料可通过酸性乙醇洗涤后进行回收。鉴于其高效、快速的吸附能力,以及可再生能力,这种 MOF 材料被广泛应用于去除水中的有机砷化合物^[54]。

罗丹明 B 是一类人工合成染料,因其危险性和致癌作用,其安全性一直广受关注。近期,有研究者从吸附等温线、热力学和动力学角度研究了一种新型的 MOF 材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 对罗丹明 B 的吸附行为。罗丹明 B 与该 MOF 材料的吸附等温线遵循 Freundlich 模型,其动力学也可用二维模型描述;通过热力学参数的描述可知,该过程是一个熵变而不是焓变的过程。实际吸附结果表明,大部分水中的罗丹明 B 在 30 min 内被去除。因该材料具有吸附能力强,吸附速率快的特点,将在罗丹明 B 的吸附应用中扮演重要的角色^[55]。

有研究者发现,从含 Cr(III) 的 MIL-53 对苯酚和甲酚的吸附情况来看,MIL-53(Cr) 吸附量比活性炭高 40%^[56]。同时,有研究者对 MIL-53(Al) 去除废水中的硝基苯(NB)的效果也进行了研究^[57]。MIL-53(Al) 可按 LOISEAU 等^[58]提出的溶剂热法合成,研究发现 NB 与 MIL-53(Al) 的疏水有机配体 $\pi-\pi$ 共轭作用使得吸附进行得非常迅速,而且温度和 pH 会影响吸附效果,但表面积大小与吸附效果无关。这种在有机配体中通过 $\pi-\pi$ 共轭作用提高材料吸附速率的做法也为将来进一步提高 MOF 材料的吸附速率提供了思路。

2.2.2 无机废水

无机废水主要是以无机盐或者无机酸为主的废水,其中主要含有无机分子或者无机盐离子。2015 年,AKHULI 等^[59]首次使用基于双宿主尿素受体的二苯并-18-冠-6-醚对溴化钾进行了固液萃取。研究者通过使用上述材料,对钾盐中的 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 进行固相萃取后发现,该材料对几种阴离子的选择性为 $\text{Br}^- > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{HSO}_4^-$ 。之后,有研究者合成了一种基于锆的 MOF 材料 NU-1000^[60],该材料由含芘四面联接体和 Zr_6 的节点组成。这种结构有助于 SO_4^{2-} 的吸附,其吸附量上限为 56 mg/g 。鉴于核废料中存在 SO_4^{2-} ,MOF 材料在该领域逐渐显现出广阔的应用前景。

重金属阳离子也是一种重要的无机盐离子。这类离子主要来源于冶炼厂除尘排水、矿山坑道排水、废石场淋滤水,以及医药、烟草、农药、电解、颜料、油漆等工业废水。

多孔碳材料由 ZIF-8 框架碳化制得,其比表面积较高,具有羟基和羧基官能团,吸附性能良好。有研究报道了该材料对 Cu^{2+} 的吸附量为 0.30 g/g ,远高于活性炭的 0.05 g/g ^[61]。多孔碳材料对 Cu^{2+} 的吸

附是吸热反应,当 pH 和温度升高时,该材料对 Cu^{2+} 的吸附能力也逐渐提高。随后,又有研究报道了一种基于 Zn^{2+} 的活性连接体材料 AMOF-1, AMOF-1 具有能够捕获和去除水中 ppm 级金属离子的潜力,并且该材料可用作多相催化剂苯并咪唑衍生物的合成研究^[62]。

3 应用瓶颈

研究表明,MOF 材料因具有高比表面积、结构可调等性质,在废水处理以及气体吸附方面具有较好的应用前景。MOF 作为一种新功能材料,实现工业大规模应用的瓶颈主要是生产成本、稳定性和吸脱附速率。

生产成本方面,国内对二氧化碳的吸附大多使用变压吸附技术,处理费用大约为 150 元/t;对甲烷的吸附大多以分子筛、多孔碳材料为主,成本约为 790 元/t;而已经实现规模化生产的几种 MOF 材料,如 BASOLITE-A100 (MIL-53)、BASOLITE-C300 (Cu-BTC)、BASOLITE-Z1200 (ZIF-8) 和 BASOLITE-F300 (Fe-BTC),平均售价为 120 元/g,再加上其他各项成本,实际处理费用更高,因此 MOF 材料一般仅限于实验室使用^[63]。尽管如此,MOF 材料在吸附性能方面仍具有较大的优势。处理废水时,目前工业上使用较多的吸附剂包括活性炭、沸石、碳纳米管、树脂等,这些吸附剂普遍存在吸附能力有限、再生能力差等缺点。MOF 材料不仅具有沸石和活性炭材料的多孔性,更可以通过变换金属、有机配体来改变孔道结构,具有高结晶度的特点,但受限于合成成本较高,MOF 材料应用于液相分离的实例还相对较少。

稳定性方面,绝大部分 MOF 材料中金属离子和有机配体之间的键能为 10~200 kJ/mol,远小于离子键和共价键,因此许多 MOF 材料会受到水分子攻击导致配位键断裂和结构的破坏^[64]。

吸脱附速率方面,MOF 材料对很多气体的吸附和脱附速率尚有待进一步提高。

4 展望

针对上述问题,建议今后在以下几个方面进行更多研究:

(1) 降低 MOF 生产成本,研发大规模生产设备。原材料合成方面,尽量以金属氧化物、硫化物之

类容易获取的材料为主,配以对苯二甲酸、间苯二甲酸、甲酸等材料,降低合成成本。同时,尽量提高单位质量 MOF 材料吸附气体的能力,提高材料的使用效率。此外,应创造适当的过滤、搅拌和干燥条件,以得到合适的产品。

(2) 通过引入更加稳定的结合配体,提高中心金属阳离子的强度,控制 MOF 的框架,提高 MOF 材料的稳定性。防止硫化氢和氨气等强极性气体分子对材料节点金属位发生化学吸附,从而引发的结构坍塌。

(3) 考虑平衡与传递的性质,全方位评价材料性质。目前,对于 MOF 在吸附、解吸过程中的动力学研究,更多是侧重于 MOF 的吸脱附能力;而实际应用的过程中,较好的材料应该是同时具备较高的吸脱附能力以及较高的吸脱附速率。因此,更应综合考虑平衡和传递能力的协同影响,开发设计出整体最优的材料。

参考文献:

- [1] HIRTE K, SEIWERT B, SCHÜÜRMAN G, et al. New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2016, 88(1): 880-888.
- [2] YE Chao, CHEN Ruishan, CHEN Mingxing. The impacts of Chinese Nian culture on air pollution [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112(2): 1740-1745.
- [3] MATAMOROS V, RODRÍGUEZ Y, ALBAIGES J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities [J]. *Water Research*, 2016, 88(1): 777-785.
- [4] ESCAPA A, MATEOS R, MARTINEZ E J, et al. Microbial electrolysis cells: an emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 942-956.
- [5] DUMONT E, DELMAS H. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(6): 419-438.
- [6] KAROOR S, SIKKAR K K. Gas absorption studies in micro-porous hollow fiber membrane modules [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(4): 674-684.
- [7] POUREBRAHIM S, KAZEMEINI M, BABAKHANI E G, et al. Removal of the CO_2 from flue gas utilizing hybrid composite adsorbent MIL-53 (Al)/GNP metal-organic framework [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218: 144-

- 152.
- [8] AGUILERA SIGALAT J, BRADSHAW D. Synthesis and applications of metal-organic framework-quantum dot (QD@MOF) composites[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 267-291.
 - [9] PANELLA B, HIRSCHER M, PUTTER H, et al. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 520-524.
 - [10] 宋莉芳, 夏慧芸, 陈华鑫. 中孔金属有机骨架材料的制备与应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(7): 1132-1142.
 - [11] ARICI M, YESILEL O Z, TAS M, et al. Construction, structural diversity, and properties of seven Zn(II)-coordination polymers based on 3,3',5,5'-azobenzene tetracarboxylic acid and flexible substitute bis(imidazole) linkers[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(9): 5448-5459.
 - [12] ZHENG Jun, WU Mingyan, JIANG Feilong, et al. Stable porphyrin Zr and Hf metal-organic frameworks featuring 2.5 nm cages: high surface areas, SCSC transformations and catalyses[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(6): 3466-3470.
 - [13] QIN Lei, LI Zhaowen, XU Zehai, et al. Organic-acid-directed assembly of iron-carbon oxides nanoparticles on coordinatively unsaturated metal sites of MIL-101 for green photochemical oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 500-508.
 - [14] JIANG Ning, DENG Zhiyong, WANG Gongying, et al. Preparation of metal-organic frameworks and application for CO₂ adsorption and separation[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(10): 1645-1654.
 - [15] XU Yaoyao, WU Xiangxia, WANG Youyou, et al. Hydrothermal syntheses of a series of cluster-based micro-porous luminescent cadmium(II) metal-organic frameworks with 4-amino-benzene-1,2,4-triazole: topological diversity, gas adsorption and photo-luminescent characterization[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(48): 25172-25182.
 - [16] JENN A, AZEVEDO I, MICHALEK J. Alternative fuel vehicle adoption increases fleet gasoline consumption and greenhouse gas emissions under United States corporate average fuel economy policy and greenhouse gas emissions standards[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2165-2174.
 - [17] KUESGENS P, ROSE M, SENKOVSKA I, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 120(3): 325-330.
 - [18] DE D, PAL T, NEOGI S, et al. A versatile Cu(II) metal-organic framework exhibiting high gas storage capacity with selectivity for CO₂; conversion of CO₂ to cyclic carbonate and other catalytic abilities[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(10): 3387-3396.
 - [19] PENTYALA V, DAVYDOVSKAYA P, ADE M A, et al. Carbon dioxide gas detection by open metal site metal organic frameworks and surface functionalized metal organic frameworks[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 363-368.
 - [20] TANG Kuanzhen, YUN Ruirui, LU Zhiyong, et al. High CO₂/N₂ selectivity and H₂ adsorption of a novel porous yttrium metal-organic framework based on N,N',N"-tris(isophthalyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(4): 1382-1385.
 - [21] MA Yuanhui, LIN Jing, XUE Yanming, et al. Acid-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of high-specific-surface metal-organic frameworks[J]. *Materials Letters*, 2014, 132: 90-93.
 - [22] MARTINEZ F, SANZ R, ORCAJO G, et al. Amino-impregnated MOF materials for CO₂ capture at post-combustion conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 55-61.
 - [23] ZHONG Ruiqin, XU Zhilong, BI Wenzhu, et al. A charged metal-organic framework for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2016, 443: 299-303.
 - [24] LEE S Y, PARK S J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 23: 1-11.
 - [25] BUCHHOLZ R R, PATON WALSH C, GRIFFITH D, et al. Source and meteorological influences on air quality (CO, CH₄ & CO₂) at a Southern Hemisphere urban site[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 126: 274-289.
 - [26] TIAN H, LU C, CIAIS P, et al. The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere[J]. *Nature*, 2016, 531(7593): 225-228.
 - [27] ØIEN ØDEGAARD S, BOUCHEVREAU B, HYLLAND K, et al. UiO-67-type metal-organic frameworks with enhanced water stability and methane adsorption capacity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(5): 1986-1991.
 - [28] MASON J A, VEENSTRA M, LONG J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(1): 32-51.
 - [29] GÁNDARA F, FURUKAWA H, LEE S, et al. High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5271-5274.
 - [30] CAI Jianfeng, RAO Xingtang, HE Yabing, et al. A highly porous NbO type metal-organic framework constructed from an expanded tetracarboxylate[J]. *Chemical Communications*.

- 2011,50(13):1552-1554.
- [31] WANG Yanlong, TAN Chunhong, SUN Zhihao, et al. Effect of functionalized groups on gas-adsorption properties; syntheses of functionalized microporous metal-organic frameworks and their high gas-storage capacity[J]. Chemistry - A European Journal, 2014, 20(5): 1341-1348.
- [32] PANG Jiandong, JIANG Feilong, WU Mingyan, et al. Coexistence of cages and one-dimensional channels in a porous MOF with high H₂ and CH₄ uptakes [J]. Chemical Communications, 2014, 50(22): 2834-2836.
- [33] GOMEZ GUALDRON D A, GUTOV O V, KRUNGLEVICIUTE V, et al. Computational design of metal-organic frameworks based on stable zirconium building units for storage and delivery of methane[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(19): 5632-5639.
- [34] SEN T, ASTARCIOGLU M, ASARCIKLI L, et al. The effects of air pollution and weather conditions on the incidence of acute myocardial infarction[J]. The American Journal of Emergency Medicine, 2016, 34(3): 449-454.
- [35] REZAEI F, ROWNAGHI A A, MONJEZI S, et al. SO₂/NO_x removal from flue gas streams by solid adsorbents; a review of current challenges and future directions[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(9): 5467-5486.
- [36] YANG Sihai, SUN Junliang, RAMIREZ CUESTA A J, et al. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host [J]. Nature Chemistry, 2012, 4(11): 887-894.
- [37] DATHE H, PERINGER E, ROBERTS V, et al. Metal organic frameworks based on Cu²⁺ and benzene-1,3,5-tricarboxylate as host for SO₂ trapping agents[J]. Comptes Rendus Chimie, 2005, 8(3/4): 753-763.
- [38] GLOVER T G, PETERSON G W, SCHINDLER B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(2): 163-170.
- [39] DING Lifeng, YAZAYDIN A O. How well do metal-organic frameworks tolerate flue gas impurities? [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(43): 22987-22991.
- [40] LIVAGE C, EGGER C, NOGUES M, et al. Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 5 Synthesis and crystal structure of MIL-9; a new three-dimensional ferrimagnetic cobalt(II) carboxylate with a two-dimensional array of edge-sharing Co octahedra with 12-membered rings[J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(12): 2743-2747.
- [41] SAPSANIS C, OMRAN H, CHERNIKOVA V, et al. Insights on capacitive interdigitated electrodes coated with MOF thin films; humidity and VOCs sensing as a case study[J]. Sensors, 2015, 15(8): 18153-18166.
- [42] LIU Xungao, WANG Hui, CHEN Bin, et al. A luminescent metal-organic framework constructed using a tetraphenylthene-based ligand for sensing volatile organic compounds[J]. Chemical Communications, 2015, 51(9): 1677-1680.
- [43] ZHAO Zhenxia, WANG Sha, YANG Yan, et al. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1) [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(1): 79-89.
- [44] XIAN Shikai, YU Ying, XIAO Jing, et al. Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101(Cr) in humid atmosphere[J]. RSC Advances, 2015, 5(3): 1827-1834.
- [45] LIU Guoqiang, WAN Mingxi, HUANG Zhenghong, et al. Preparation of graphene/metal-organic composites and their adsorption performance for benzene and ethanol[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(6): 566-571.
- [46] LI Wenhui, WU Xiaofeng, HAN Ning, et al. MOF-derived hierarchical hollow ZnO nanocages with enhanced low-concentration VOCs gas-sensing performance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 225: 158-166.
- [47] GANGULY S, PACHFULE P, BALA S, et al. Azide-functionalized lanthanide-based metal-organic frameworks showing selective CO₂ gas adsorption and postsynthetic cavity expansion[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(7): 3588-3590.
- [48] EUBANK J F, WHEATLEY P S, IEBARS G, et al. Porous, rigid metal(III)-carboxylate metal-organic frameworks for the delivery of nitric oxide[J]. API. Materials, 2014, 2(12): 1-10.
- [49] CYCLOSZ K, MATZGER A. Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water[J]. Langmuir, 2010, 26(22): 17198-17202.
- [50] LIU He, WANG Tingting, AN Jiping, et al. Carbon nanodots@zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles for simultaneous pH-responsive drug delivery and fluorescence imaging [J]. Crystengcomm, 2014, 16(16): 3259-3263.
- [51] HAQUE E, JHUNG S H. Synthesis of isostructural metal-organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating; effect of synthesis methods and metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(3): 866-872.
- [52] HAQUE E, LO V, MINETT A I, et al. Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101(Al) [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(1): 193-203.
- [53] SINGHA D, MAHATA P. Highly selective and sensitive luminescence turn-on-based sensing of Al³⁺ ions in aqueous medium using a MOF with free functional sites[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(13): 6373-6379.

(下转第110页)

