

# 金属-有机框架材料的合成及其在水中 重金属吸附的应用研究现状<sup>\*</sup>

李殿鑫<sup>\*\*</sup> 张 鹏 阳亦青 杨军伟 刘建刚 魏中举

(六盘水师范学院矿业与土木工程学院,六盘水 553004)

**摘 要:**金属-有机框架材料(MOFs)具有设计合成方法多样、合成后易于改性、对重金属吸附量大、平衡时间短等优点,已被广泛研究和应用。近年来,MOFs 在水中重金属吸附中的应用研究,成为了十分热门的课题。水稳性是反映吸附材料在水中稳定性的重要参数,具有良好的水稳性是 MOFs 成功地应用于去除水中重金属离子的前提。本文结合近十年 MOFs 在重金属吸附领域的研究情况,从 MOFs 的合成、水稳性、在重金属吸附中的应用、再生与重复利用几个方面,综述了 MOFs 的合成方法、MOFs 的合成后修饰、MOFs 的水稳性、MOFs 对水中 As、Pb、Hg、Cd、Cr、Cu 等重金属离子的吸附,以及 MOFs 的再生等的研究现状,并提出了今后 MOFs 在重金属吸附领域的研究方向,为 MOFs 在重金属吸附领域中合成与应用提供参考。

**关键词:**金属-有机框架材料;重金属;吸附

**DOI:**10.16507/j.issn.1006-6055.2020.02.007

## Synthesis of Metal-organic Framework Materials and Its Application in Heavy Metal Adsorption in Water<sup>\*</sup>

LI Dianxin<sup>\*\*</sup> ZHANG Peng YANG Yiqing YANG Junwei

LIU Jiangang WEI Zhongju

(School of Mining & Civil Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China)

**Abstract:** Metal-organic framework materials (MOFs) have been widely studied and applied for their various designs and synthesis methods, easy modification after synthesis, large adsorption capacity for heavy metals and short equilibrium time. In recent years, the application of MOFs in the adsorption of heavy metals in water has become a very hot research topic. Water stability is an important parameter to reflect the stability of adsorption materials in water. Good water stability is the premise for MOFs to be successfully used to remove heavy metal ions in water. Based on the research of MOFs in the field of heavy metal adsorption in recent ten years, the synthesis methods of MOFs, post modification of MOFs, water stability of MOFs, adsorption of heavy metal ions, such as As, Pb, Hg, Cd, Cr, Cu and so on, by MOFs, and regeneration of MOFs, are summarized and reviewed in this paper. And the future research direction of MOFs is also proposed in the field of heavy metal adsorption, which provides a reference for the synthesis and application of MOFs in the field of heavy metal adsorption.

**Keywords:** Metal-organic Framework Materials; Heavy Metals; Adsorption

<sup>\*</sup> 贵州省煤炭绿色发展 2011 协同创新中心项目(黔教合协同创新字[2016]02),贵州省科技厅技术基金(黔科合基础[2019]1291 号 21544011,黔科合 LH 字[2015]7607 号),六盘水市非常规能源与三稀资源研究重点实验室项目(52020-2018-03-03),六盘水师范学院高层次人才科研启动金(LPSSYKYJJ201808)

<sup>\*\*</sup> E-mail: dianxin-li@foxmail.com

随着采矿、选矿、冶炼等矿业活动的进行,重金属污染问题已不容忽视。地下水和地表水中常见的重金属污染物有砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)和铜(Cu)等<sup>[1]</sup>。它们在水中的迁移,严重威胁人类的健康。重金属污染治理的方法中,吸附法具有快速、高效、成本低、吸附剂可重复利用等优势,被认为是比较有前景的地下水和地表水中重金属的处理方法<sup>[2]</sup>。

近年来,金属-有机框架材料(Metal-organic framework materials, MOFs)的研究已经成为了热门,其材料设计变化多样,改性研究层出不穷,在重金属吸附领域的应用被证明具有较好的前景<sup>[3]</sup>。MOFs 是通过含金属单元和有机连接体之间的强配位键自组装而成,形成具有超高和永久孔隙率的开放晶体网络<sup>[4]</sup>。在 MOFs 的化学合成中,通常采用水热、溶剂热、电化学、机械化学、微波、逐层生长和高通量等自下而上法生长 MOFs 的取向晶体<sup>[5]</sup>。迄今为止,已制备和表征了 2 万多种不同类型的 MOFs,并广泛应用于气体存储、发光、传感、化学催化、能源产生、生物医学成像、环境修复等领域<sup>[4]</sup>。

MOFs 在水介质中的稳定性是 MOFs 在水处理中应用的前提<sup>[6]</sup>。由于特殊的孔隙率和较高的比表面积,水稳定的微结构材料可以吸附水中的重金属<sup>[7]</sup>。此外,碳纳米管、石墨烯、量子点、金属纳米粒子和金属氧化物等复合材料,已经被应用于制备水稳性 MOF 基纳米颗粒,吸附性能显著提高<sup>[8]</sup>。

本文综述了近十年水稳性 MOFs 基复合材料的合成及其去除水中重金属离子的研究工作,为 MOFs 的合成及其在水中重金属吸附的应用研究提供参考。

## 1 MOFs 的合成

### 1.1 MOFs 的合成方法

1) 普通溶液法:在 100℃ 以下的水或有机溶

剂中将金属盐与有机配体混合,调节 pH 值,搅拌或静置进行反应,析出反应物<sup>[8]</sup>。该方法具有操作简单、合成速度快、合成量大、节能等优点。但所合成的 MOFs 产物通常为较大尺寸的 MOF 单晶,稳定性和适用性较差。

2) 溶剂热法:在反应釜中,将金属盐与有机配体在水或有机溶剂中混合,加热产生高温高压,进而生成 MOFs。反应温度通常为 80 ~ 200℃。该方法是实验室中常用的 MOFs 合成方法,高温高压条件有利于产生较大尺寸单晶。可以采用热平衡加热,也可以采用微波加热方式,以达到节能、省时的目的<sup>[9]</sup>。

3) 扩散法:在相同或不同的溶剂中,将反应物溶解,使含反应物的两种流体在特定介质或界面相互接触并发生反应,形成 MOFs 产物<sup>[10]</sup>。该方法有利于难溶产物结晶的生长,可产生较大尺寸单晶,但产量较低、反应时间长。

4) 固相反应:可不加或加入少量溶剂或盐,在高温下进行反应生成 MOFs<sup>[11]</sup>。该方法有利于结晶的生成,可充当形成多孔结构的模板剂。其中,无溶剂高温固相反应已在无机材料的合成中广泛应用。

### 1.2 MOFs 的合成后修饰

合成后修饰是一锅法合成 MOFs 的重要补充,已被证明是制备具有多种功能的 MOF 的重要手段<sup>[12]</sup>。与直接溶剂热合成相比,为稳健的 MOFs 中配体交换提供了一种在相对温和的条件下将不稳定官能团结合到稳健 MOF 中的替代方法。金属离子交换可以通过用更坚固的金属-配体键取代不稳定的金属-配体键来提高 MOFs 的稳定性。共价改性是合成后改性最常用的方法之一,能定制 MOF 针对特定应用的内表面<sup>[13]</sup>。功能基团通常预先在 MOFs 的连接物上进行进一步

的改性。如氨基官能化连接体 BDC-NH<sub>2</sub> (BDC-NH<sub>2</sub> = 氨基对苯二甲酸酯) 与许多 MOF 相容, 包括 MIL-53 (Al、Cr 和 Fe)、MIL-101 (Al、Cr 和 Fe) 和 UiO-66 等。叠氮化合物和炔烃之间的键合化学也被广泛用于改性 MOFs。Jiang<sup>[14]</sup> 等报道了叠氮化物功能化 Zr-MOFs 的共价改性。MOF 空腔中的叠氮化物基团易于接近且具有活性, 允许与炔烃进行定量的点击反应, 以形成具有定制孔表面的各种 MOF。

除共价改性外, 还可采用合成后金属化修饰<sup>[15]</sup>。Yaghi<sup>[16]</sup> 等报道了 2,2' 双吡啶基的 MOFs 金属化反应。金属化 Zr-MOFs 是烯烃加氢/硼氢化等一系列有机转化反应的有效催化剂。MOFs 中的不饱和金属配位也可被磷酸盐和硫酸盐等配体改性, 使其附着在 Zr-MOFs 簇上<sup>[17]</sup>。

## 2 MOFs 的水稳性

多孔材料的水稳性是其成功应用于去除水中重金属离子和放射性核素的前提<sup>[18]</sup>。水稳性 MOF 在水处理后应保持经 PXRD (Polycrystalline X-ray diffraction, 多晶 X 射线衍射) 检测结构不发生变化, 且满足 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸附等温式。金属配位键是 MOFs 中最薄弱的环节<sup>[19]</sup>。MOFs 在水中的稳定性与配位键的强度密切相关。水与 MOFs 之间的相互作用可以看作是水分子与有机连接体之间和金属离子/金属节点的配位竞争<sup>[20]</sup>。如果金属-有机配位键足够强, 水分子很难取代已有的键。因此, 整个 MOFs 表现出良好的水稳性。金属-配位键的强度也说明了稳定性的基本原理, 并决定了 MOFs 的热力学稳定性<sup>[21]</sup>。影响水稳定性的因素很多, 包括结晶度、金属配位、孔隙率和孔表面疏水性。评价 MOFs 在水中的稳定性时, 还需要考虑温度和 pH

值等条件。综上, MOFs 的水稳定性是由多因素决定的<sup>[20]</sup>。

根据硬/软酸碱原理, 硬酸与硬碱、软酸与软碱之间会形成强配位键。羧酸类配体被认为是硬碱, 因此可与 Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup> 等硬酸性金属离子形成水稳 MOFs。早期研究中, 一些具有代表性的 MOF 在水中具有显著稳定性, 包括 MIL 系列 (如 MIL-53、MIL-100 和 MIL-101 以及 UiO 系列 (如 UiO-66、UiO-67 和 UiO-68)<sup>[4]</sup>。另一类稳定的 MOFs 由软基偶氮配体 (包括咪唑酸盐、吡唑酸盐、三唑酸盐和四唑酸盐) 和软酸金属离子 (如 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 Ag<sup>+</sup>) 组装而成。这一类中最具代表性的是由 Zn<sup>2+</sup> 和咪唑酸盐连接物构建的沸石咪唑酯框架结构材料 (ZIFs)<sup>[22]</sup>。近年来, 以 Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等过渡金属离子为原料合成了三唑和吡唑盐基 MOFs, 它们在水中和强碱环境中具有良好的水稳性<sup>[23]</sup>。

## 3 MOFs 对重金属的吸收

金属-有机框架材料已用于研究去除水中重金属离子。表 1 总结了近年来的部分研究, 并概述了文献中的关键信息。

### 3.1 As

2014 年 Li<sup>[41]</sup> 等描述了 MOF (命名为 MIL-53 (Al)) 在去除 As 中的使用。初始 pH 为 8 时, MIL-53 (Al) 以 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式对 As (V) 的最大吸附量为 106mg/g。FT-IR 和 XPS 分析表明, As (V) 在 MIL-53 (Al) 中的吸附机理是氢键和静电相互作用的结果。MOF 在除 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 外的其他阴离子存在时, 对 As (V) 也具有较好的去除效果。2015 年, Vu<sup>[42]</sup> 等采用 HF 免溶剂热法合成了一种 MOF (MIL-53 (Fe)), 其对 As (V) 的吸附量为 21mg/g。该吸附机理是基于阴离子 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与

表 1 MOFs 及 MOF 基复合材料对水中重金属离子的吸附性能综述

**Tab. 1** Summary of Adsorptive Capability of MOFs and MOF-based Composites for Heavy Metal Ions in Water

MOFs	重金属离子	最大吸附量 $q_{\max}$ (mg/g)	平衡时间 (min)	初始 pH	参考文献
MIL-53 (Al)	As (V)	106	660	8.5	[24]
	Ag (I)	183	180	—	[25]
MIL-53 (Fe)	As (V)	21	120	7.0	[26]
UiO-66	As (V)	303	2880	2.0	[27]
UiO-66-NHC(S)NHMe	Cr (III)/Pb (II)/Hg (II)	117/232/769	240	—	[28]
TMU-5	Cd (II)/Cr (III)/Pb (II)/Co (II)	43/123/251/63	15	10.0	[29]
AMOF-1	Cd (II)/Pb (II)/Hg (II)	41/71/78	1440	—	[30]
ZJU-101	Cr (VI)	245	10	—	[31]
TMU-30	Cr (VI)	145	10	5.6	[32]
Cu-BTC	Cr (VI)	48	—	7.0	[33]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ MIL-100 (Fe)	Cr (VI)	18	120	2.0	[34]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ SiO <sub>2</sub> @ HKUST-1	Hg (II)	264	10	3.0	[35]
SH @ SiO <sub>2</sub> /Cu (BTC) <sub>2</sub>	Hg (II)	210	60	5.5	[36]
Cu-对苯二甲酸-MOF	Pb (II)	80	120	7.0	[37]
3D Co (II) MOF	Pb (II)	—	100	6.0	[38]
MOF-74-Zn	Hg (II)	63	90	6.0	[39]
壳聚糖-MOF	Cu (II)	51	480	5.0	[40]

MOF 之间的 Lewis 酸碱相互作用。2016 年, Audu<sup>[28]</sup> 等用一种名为 UiO-66 的 MOF 的硫化衍生物 UiO-66-(SH)<sub>2</sub> 对 As (III) 和 As (V) (分别为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 进行了双捕获, 发现 As (V) 与 MOF 节点相互作用, 而 As (III) 在 6 h 后分别以 40mg/g 和 10mg/g 的吸附量被硫键连接剂捕获。

3.2 Pb

2014 年 Tahmasebi<sup>[43]</sup> 等采用机械化学法制备了一种带有叠氮官能化多孔的 MOF——TMU-5, 用于吸附 Pb (II)。TMU-5 被证明是一种有效的 Pb (II) 吸附剂。反应 15min 可达到吸附平衡, 最大吸附量 251mg/g。由于其活性位点被质子化, 溶液的低 pH 值会降低 MOF 的吸附量, 因此吸附过程的最佳 pH 值为 10。2015 年 Saleem<sup>[44]</sup> 等报告了使用锆基 MOF (被命名为 UiO-66-NHC (S) NHMe) 作为 Pb (II) 的吸附剂, 其最大吸附量达 232mg/g。Abbasi<sup>[45]</sup> 等引入 3D Co (II) MOF 去除

水中 Pb 离子, 吸附值与溶液 pH 值 (最佳 pH 值为 6)、金属离子浓度和接触时间 (平衡时间约为 100 min) 密切相关。Rahimi 和 Mohaghhe<sup>[29]</sup> 验证了 Cu-对苯二甲酸-MOF 对 Pb 的离子吸收。pH 值为 7 时, 最大吸附量为 80mg/g, 120min 达到平衡。2016 年, Rivera<sup>[46]</sup> 等研究发现 MOF-5 具有优异的从水中吸收 Pb 的功能, 在 45℃ 下最大吸附量达到 659mg/g。由于该 MOF 具有酸性和碱性活性位点结构, 其吸收值在 pH = 5 时为 450mg/g。随着 pH 的升高或降低而增加, 在 pH = 4 时为 750mg/g, 在 pH = 6 时为 660mg/g。

3.3 Hg

2013 年, Sohrabi 的研究<sup>[47]</sup> 表明, 使用 SH @ SiO<sub>2</sub> /Cu (BTC)<sub>2</sub> 纳米复合材料可吸附 Hg。该复合材料以 MOF-Cu-BUT (HKUST-1) 和巯基改性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为载体, 在其结构内固定化合成。其最大吸附量为 210mg/g, 60min 达到平衡, 最佳 pH 为 6。较高的 pH 值不利于 Hg 的沉淀, 而酸性

pH 值可促进活性中心质子化。研究还发现,该材料具有很好的选择性,溶液中存在不同金属离子对 Hg 离子的吸收影响不明显。2014 年,Liu<sup>[48]</sup>等合成了一组新的合成后改性框架 MOF (Cr-MIL-101-AS),被认为是水溶液中有效的 Hg(II) 吸附剂。对 Cr-MIL-101-AS 进行合成后改性,使其具有密集堆积的硫醇基团(由前体 MOF 的苯甲醇部分转化而来)和烯基。6h 后 10ppm Hg(II) 浓度中 99% 被吸附,而浓度下降为 0.1ppm 去除率降为 93%。该材料可至少重复使用两次无吸附能力损失。2015 年,Saleem<sup>[49]</sup>等在 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的基础上进行共价合成后改性,合成了 UiO-66-NHC(S)NHMe。对该 MOF 的 Hg(II) 吸附性能进行测试发现,改性后的框架对金属离子的吸收增加了 25 倍。当溶液中含有 100mg L<sup>-1</sup> 的目标金属离子时,240min 后去除率达到 99%。单独的 UiO-66 对 Hg 离子的亲和力很小,去除率只有 4%。Huang<sup>[50]</sup>等引入磁性 MOF—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@HKUST-1,对其进行 Hg(II) 吸附试验。结果表明,该材料对 Hg(II) 具有很好的吸附性,10min 内达到平衡,最大吸收容量为 264mg/g。该框架还被发现具有较高的选择性。MOF 在 pH 2~9 的范围内均可吸附 Hg,最佳值为 3。2017 年,Xiong<sup>[51]</sup>等采用溶剂热法合成 MOF-74-Zn,并研究其在水中吸附 Hg(II) 的作用。pH=6 下,最大吸附量为 63mg/g,90min 达到平衡。对于 50ppb 的超低 Hg(II) 浓度,45℃ 时最大去除率为 72%。

### 3.4 Cr

2015 年 Maleki<sup>[52]</sup>等报道了一种基于 Cu-苯三甲酸的 MOF——Cu-BTC,可用于 Cr 的吸附,溶液 pH=7 时,Cr(VI) (以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的形式) 的最大吸附量为 48mg/g。同年,Zheng<sup>[53]</sup>等设计了一种阳离子锆基 MOF——ZJU-101,Cr(VI) 吸附能力

高达 245mg/g。该 MOF 是通过对 MOF-867 进行合成后加入甲基改性形成的,吸附能力是 MOF-867 的 324 倍。初始浓度为 50ppm 溶液中,Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 去除率为 96%,达到吸附平衡仅需 10min。ZJU-101 在其它阴离子(如 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 或 F<sup>-</sup>) 存在下,对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 也有很好的选择吸附性。2016 年,Yang<sup>[54]</sup>等的研究表明,使用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe) 磁性微球可去除水中 Cr(IV) 离子。通过水热反应使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶种原位生长 MOF 壳,在此基础上可制备该复合材料。该材料对 Cr 的最大吸附量为 18mg/g,最适 pH 为 2。这种酸性条件下有利于吸附剂(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>) 和 Cr 离子(HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 之间相互静电作用,吸附量随 pH 值的增加而降低。同年,Aboutorabi<sup>[55]</sup>等合成了一种异烟酸的 N-O 化物基 MOF——TMU-30,用于水中 Cr(VI) (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) 的除去。该框架由一维菱形隧道组成,在溶液 pH 为 2~9 时均可在 10min 内达到平衡,Cr(VI) 的最大吸附量为 145mg/g。PXRD 分析发现,在 pH 为 2~9 范围内的吸附对 MOF 的晶体结构几乎没有影响,pH 高于 9 时结构开始发生变化。选择性吸附试验表明,TMU-30 在除 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等少数离子外的其它离子存在下均可吸附 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>。

### 3.5 Cd

2014 年 Tahmasebi<sup>[43]</sup>等的研究表明,叠氮功能化 TMU-5 MOF 是一种良好的 Cd(II) 吸附剂。最大吸附量为 43mg/g,15min 达到平衡。2015 年,Chakraborty<sup>[56]</sup>等基于 Zn(II) 离子,与柔性四羧酸酯结合合成了 AMOF-1。Cd 离子的最大吸附量为 41mg/g,24 h 达到平衡。AMOF-1 还具有对 Cd(II) 离子的选择性吸附性能。同年,Saleem<sup>[44]</sup>等报道了一种能够吸附 Cd(II) 等离子的 MOF——UiO-66-NHC(S)NHMe,其最大吸附量为

49mg/g。2016 年 Zhang<sup>[40]</sup> 等采用水热法合成锌基 MOF-5 后并改性合成了 HS-mSi@ MOF-5, 该材料能够从水中去除 Cd(II)。30min 达到平衡, 吸附量为 98mg/g。

### 3.6 Cu

2015 年, Bakhtiari 和 Azizian<sup>[57]</sup> 将锌基 MOF-5 作为一种 Cu(II) 吸附剂研究发现, 该框架吸附量为 290mg/g, 30min 达到平衡。吸附值随温度的升高而增大, 最佳 pH 值为 5 ~ 6, Cu 离子以 Cu(OH)<sub>2</sub> 的形式析出。同年, Zheng<sup>[58]</sup> 等研究了几种锆基 MOFs 对 Ni 离子存在下 Cu(II) 的选择性吸附, 结果表明, UiO-66(Zr)-2COOH 是一种较好的 Cu(II) 吸附剂, 由两个羧基螯合而成。与不含羧基的 MOF 相比, 具有羧基的 UiO-66(Zr) 对 Cu 的吸附量显著提高, 而只有一个羧基改性的 MOF 对 Cu 的吸附量很小。pH 从 4 增加到 6, Cu(II) 的吸附容量也随之增加。2016 年, Wang<sup>[34]</sup> 等研究了壳聚糖-MOF 复合材料对 Cu(II) 的吸附性能。该框架是用微波辐射快速合成的, 对 Cu(II) 的最大量为 55mg/g, 8h 时达到平衡, 最佳 pH 值为 5。其吸附机理为重金属离子与 MOF 的 O 原子或-NH<sub>2</sub> 基团之间的相互作用。随着 pH 值的增加, 吸附剂与其他阴离子分子(如 OH<sup>-</sup>)的相互作用导致有效活性位点的减少, MOF 的有效性随之降低。

### 3.7 其他重金属

2014 年, Tahmasebi<sup>[43]</sup> 等研究 TMU-5 对 Co(II) 的吸附性能发现, TMU-5 通过机械化学方法合成, 并与叠氮和亚胺基官能化。该 MOF 的最大吸附量为 63mg/g, 15min 达到平衡, 最佳 pH 值为 10。TMU-5 是一种有前途的重金属吸附剂。

2015 年, Cheng<sup>[59]</sup> 等合成了一种具有吸附 Ag 离子的 MOF(MIL-53(Al))。该框架由 MIL-53 与

硫醇基团合成后改性而成, 硫醇基团与重金属有很强的协同作用。吸附的 Ag 离子会聚集在一起, 从而产生由硫醇基团稳定框架在内的 Ag 纳米粒子。最大吸附量为 183mg/g, 3h 达到平衡。

同年, Abbasi<sup>[45]</sup> 等合成了 3D Co(II) MOF, 并描述了对水溶液中 Al(III) 和 Fe(III) 的去除功能。由于其在金属离子浸染时会变色(如 Fe(III) 吸附时从紫色变为黄色), 该材料可通过肉眼进行吸附检测。不同浓度的金属离子浓度(10ppm、20ppm、30ppm 和 40ppm)作用下, MOF 对 Fe(III) 和 Al(III) 的去除率分别为 100% 和 90%, 在 80 和 100min 达到平衡, 两种离子的最佳 pH 值均为 6。

2016 年 Wang<sup>[34]</sup> 等采用微波辐射法合成了壳聚糖基 MOF, 作为一种 Ni(II) 吸附剂。MOF 的吸附过程依赖于 Lewis 酸碱相互作用, 其中 Ni 离子(Lewis 酸)与 MOF 的-NH<sub>2</sub> 和 O 原子(Lewis 碱)相互作用。pH 为 5、20℃ 下 Ni(II) 离子达到最大吸附量 60mg/g, 平衡时间为 8 h。

## 4 重金属去除过程中 MOFs 的再生

多孔材料的再生对水稳性 MOFs 在水处理中的应用具有重要意义。本文梳理了几种再生水稳性 MOFs 的有效方法, 主要包括酸(如 HCl 和 HNO<sub>3</sub>)、硫脲和酸、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、EDTA-2Na、Na<sub>2</sub>EDS 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup> 等离子交换引发剂<sup>[4]</sup>。根据 MOFs 的类型和金属种类, 可以采用不同的方法来提高解吸性能。大量研究表明, 用盐酸和 HNO<sub>3</sub> 淋洗可以有效地再生大多数 MOFs(如 ZIF-8、UiO-66、TMU-16-NH<sub>2</sub>、MIL-100(Fe)、MIL-68(In)-NH<sub>2</sub>、MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>)<sup>[28,60,61]</sup>。Song<sup>[62]</sup> 等研究了四种不同的 3D MOF(1-H、1-OH、1-NH<sub>2</sub> 和 1-NO<sub>2</sub>) 在蒸馏水、

0.1M HCl、0.1M HNO<sub>3</sub> 和 0.1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的再生。结果表明,HNO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 能有效地从 1-H、1-OH 和 1-NH<sub>2</sub> 中释放出 U(VI),解吸率在 80% 左右。特别是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Br<sup>-</sup> 等过量的阴离子被认为是触发交换 MOFs 吸附金属物种的最佳因素。Fu<sup>[63]</sup> 等的报告称,暴露于 200 倍摩尔过量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 26h 后,大部分 Cr(VI) 可从 FIR-53 中释放。同时,以 87% 的 Cr(VI) 解吸率可以实现 5 个连续的捕集-释放循环。相比之下,在相同的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度下,FIR-54 中的 Cr(VI) 没有明显的解吸,而以 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 作为离子交换触发剂时,Cr(VI) 的再生率为 91%。综上,水稳定的 MOF 大都是可再生的,使用适当的洗脱液可连续吸附水中的重金属。

## 5 结论和展望

近年来,MOFs 的研究为重金属吸附领域开辟了一个全新的方向。大量研究证明,MOFs 具有吸附动力学快、吸附容量大、选择性好、可重复利用等特点,是较为理想的重金属吸附剂,其研究和应用具有十分重要的意义。未来的研究,可从如下几个方面入手:

1) 反应参数方面,可研究 pH 值、离子强度、竞争离子和存在有机物等溶液条件对 MOFs 的表面性质和金属离子的吸附行为的影响;

2) 选择性吸附方面,设计合理的 MOFs 框架结构,并进行合成后修饰,用于研究多种金属离子同时存在下,MOFs 对某种重金属的吸附行为;

3) MOFs 的水稳性方面,应对水中 MOFs 的长期稳定性、再生 MOFs 吸附重金属后的稳定性,以及吸附剂对环境的二次污染等方面进行研究;

4) 吸附经济性方面,应对吸附剂的再生和重复利用次数、重复利用率等进行研究;

5) 吸附材料尺寸方面,大多数报道的多孔 MOFs 为微孔结构,可将 MOFs 的孔隙尺寸增大到介孔范围将提升吸附剂的吸附量。

综上,需要对 MOFs 和 MOF 基材料作为吸附剂的吸附行为和吸附机理进行更深层次的研究。这些材料在污染治理中的应用应考虑其稳定性、高吸附容量、高选择性、良好的可重复利用性,以及通过大规模、低成本和环境友好的方法合成 MOFs 和 MOF 基材料,使其可以批量工业生产,为工业应用打下良好基础。

## 参考文献

- [1] 鲍瑞雪,陈松,吴超. 尾矿库重金属污染物迁移的现代数值模拟方法[J]. 中国安全科学学报, 2010,20(12):39-45.  
BAO R, CHEN S, WU C. A Modern Numerical Simulation Method for Heavy-metal Pollutants Migration of Tailings[J]. China Safety Science Journal, 2010,20(12):39-45.
- [2] 谢超然,王兆炜,朱俊民,等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016,36(04):1190-1198.  
XIE C, WANG Z, ZHU J, et al. Adsorption of Lead and Copper from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Walnut Green Husk[J]. Acta Entomologica Circumstantiae, 2016,36(4):1190-1198.
- [3] 李小娟,廖凤珍,叶兰妹,等. 金属有机骨架及其衍生材料活化过硫酸盐在水处理中的应用进展[J]. 化工进展, 2019,38(10):4712-4721.  
LI X, LIAO F, YE L, et al. Progress in the Applications of Metal-organic Frameworks and Derivatives Activate Persulfate in Water Treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(10):4712-4721.

- [4] FENG M, ZHANG P, ZHOU H, et al. Water-stable Metal-organic Frameworks for Aqueous Removal of Heavy Metals and Radionuclides: A Review [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 783-800.
- [5] 徐文媛, 汪焱, 李素颖, 颜菲, 杨绍明, 方智利, 陈曦, 吴晓欣, 郭赞如. 金属有机骨架化合物的合成方法及应用进展 [J]. *应用化工*, 2020, 49(01): 182-189.
- XU W, WANG Y, LI S, et al. Progress in Synthesis and Application of Metal-organic Framework Compounds [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(01): 182-189.
- [6] 黄弋珂. 水稳性金属—有机框架材料的设计合成及其荧光探测重金属离子与色氨酸 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- HUANG Y. Design and Synthesis of Water-stable Metal-organic Frameworks and Heavy Metal Ions/Tryptophan Sensing [D]. Hangzhou: Hangzhou University, 2018.
- [7] 刘航希, 隋红, 李鑫钢, 等. 甲苯分子在铝基金属-有机骨架材料上的吸附特性 [J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3707-3713.
- LIU H, SUI H, LI X, et al. Adsorption Profiles of Toluene Molecules on Al-based Metal Organic Framework [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(11): 3707-3713.
- [8] 冯爱玲, 王彦妮, 徐榕, 等. 多功能 MOFs 基复合材料研究进展 [J]. *功能材料*, 2018, 49(11): 11061-11070.
- FENG A, WANG Y, XU R, et al. Progress of Multifunctional Metal-organic Framework Composites [J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 049(011): 11061-11070.
- [9] Ni Z, Masel R I. Rapid Production of Metal? Organic Frameworks via Microwave-assisted Solvothermal Synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(38): 12394-12395.
- [10] WENCAI Z, CHRISTOF W, LARS H. Liquid- and Gas-Phase Diffusion of Ferrocene in Thin Films of Metal-organic Frameworks [J]. *Materials*, 2015, 8(6): 3767-3775.
- [11] PARK I H, CHANTHAPALLY A, LEE H H, et al. Solid-state Conversion of a MOF to a Metal-organic Polymeric Framework (MOPF) via [2 + 2] Cycloaddition Reaction [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(28): 3665-3667.
- [12] COHEN, SETH M. Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal - organic Frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 970-1000.
- [13] YUAN S, FENG L, WANG K, et al. Stable Metal-organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications [J]. *Advanced Materials*, 2018: 1704303. 1-1704303. 5.
- [14] JIANG J, GÁNDARA, FELIPE, ZHANG Y B, et al. Superacidity in Sulfated Metal - organic Framework-808 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(37): 12844-12847.
- [15] HU Y, VERDEGAAL W M, YU S H, et al. Alkylamine-tethered Stable Metal-organic Framework for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 734-737.
- [16] BLOCH E D, BRITT D, LEE C, et al. Metal Insertion in a Microporous Metal? Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(41): 14382-14384.
- [17] YUAN S, CHEN Y P, QIN J S, et al. Linker In-



- stallation: Engineering Pore Environment with Precisely Placed Functionalities in Zirconium MOFs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016; 8912-8919.
- [18] WANG C, LIU X, KESER DEMIR N, et al. Applications of Water Stable Metal-organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45 (18): 5107-5134.
- [19] CANIVER J, FATEEVA A, GUO Y, et al. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16): 5594-5617.
- [20] BURTCH N C, JASUJA H, WALTON K S. Water Stability and Adsorption in Metal-organic Frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (20): 10575-10612.
- [21] FENG D, WANG K, WEI Z, et al. Kinetically Tuned Dimensional Augmentation as a Versatile Synthetic Route towards Robust Metal-organic Frameworks[J]. *Nature Communications*, 2014, 5 (1): 1-9.
- [22] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, et al. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103 (27): 10186-10191.
- [23] LIN Z, LÜ J, HONG M, et al. Metal-organic Frameworks Based on Flexible Ligands (FL-MOFs): Structures and Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16): 5867-5895.
- [24] LI Z, YANG J, SUI K, et al. Facile Synthesis of Metal-organic Framework MOF-808 for Arsenic Removal[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 412-414.
- [25] CHENG X, LIU M, ZHANG A, et al. Size-controlled Silver Nanoparticles Stabilized on Thiol-functionalized MIL-53 (Al) Frameworks [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (21): 9738-9745.
- [26] LI J, WU Y, LI Z, et al. Characteristics of arsenate Removal from Water by Metal-organic Frameworks (MOFs) [J]. *Water Science and Technology*, 2014, 70 (8): 1391-1397.
- [27] AUDU C O, NGUYEN H G T, CHANG C, et al. The Dual Capture of AsV and AsIII by UiO-66 and Analogues [J]. *Chemical Science*, 2016, 7 (10): 6492-6498.
- [28] FENG Y, JIANG H, LI S, et al. Metal-organic Frameworks HKUST-1 for Liquid-phase Adsorption of Uranium[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 431: 87-92.
- [29] RAHIMI E, MOHAGHEGH N. Removal of Toxic Metal Ions from Sungun Acid Rock Drainage Using Mordenite Zeolite, Graphene Nanosheets, and a Novel Metal-organic Framework[J]. *Mine Water and the Environment*, 2016, 35 (1): 18-28.
- [30] FANG Q, YUAN D, SCULLEY J, et al. Functional Mesoporous Metal-organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-selective Catalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49 (24): 11637-11642.
- [31] LI X, GAO X, AI L, et al. Mechanistic Insight into the Interaction and Adsorption of Cr(VI) with Zeolitic Imidazolate Framework-67 Microcrystals from Aqueous Solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 274: 238-246.
- [32] RAPTI S, POURNARA A, SARMA D, et al. Rapid, Green and Inexpensive Synthesis of High

- Quality UiO-66 Amino-functionalized Materials with Exceptional Capability for Removal of Hexavalent Chromium from Industrial Waste[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(5): 635-644.
- [33] LI L, FENG X, HAN R, et al. Cr(VI) Removal via Anion Exchange on a Silver-triazolate MOF [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 622-628.
- [34] WANG K, TAO X, XU J, et al. Novel Chitosan-MOF Composite Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(12): 1365-1368.
- [35] HUANG L, HE M, CHEN B, et al. A Designable Magnetic MOF Composite and Facile Coordination-based Post-synthetic Strategy for the Enhanced Removal of  $Hg^{2+}$  from Water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11587-11595.
- [36] SOHRABI M R. Preconcentration of Mercury(II) Using a Thiol-functionalized Metal-organic Framework Nanocomposite as a Sorbent [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(3): 435-444.
- [37] ZOU F, YU R, LI R, et al. Microwave-assisted Synthesis of HKUST-1 and Functionalized HKUST-1-@ H [J]. *Chemphyschem*, 2013, 14(12): 2825-2832.
- [38] ZHANG J, XIONG Z, LI C, et al. Exploring a Thiol-functionalized MOF for Elimination of Lead and Cadmium from Aqueous Solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 43-50.
- [39] XIONG Y Y, LI J Q, GONG L L, et al. Using MOF-74 for  $Hg^{2+}$  Removal from Ultra-low Concentration Aqueous Solution [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 246: 16-22.
- [40] KOBIELSKA P A, HOWARTH A J, FARHA O K, et al. Metal-organic Frameworks for Heavy Metal Removal from Water [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 358: 92-107.
- [41] LI J, WU Y, LI Z, et al. Characteristics of Arsenate Removal from Water by Metal-organic Frameworks (MOFs) [J]. *Water Science and Technology*, 2014, 70(8): 1391-1397.
- [42] VU T A, LE G H, DAO C D, et al. Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption using Novel MIL-53(Fe) as a Highly Efficient Adsorbent [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(7): 5261-5268.
- [43] TAHMASEBI E, MASOOMI M Y, YAMINI Y, et al. Application of Mechanothesized Azine-decorated Zinc(II) Metal-organic Frameworks for Highly Efficient Removal and Extraction of Some Heavy-metal Ions from Aqueous Samples: A Comparative Study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(2): 425-433.
- [44] SALEEM H, RAFIQUE U, DAVIES R P. Investigations on Post-synthetically Modified UiO-66-NH<sub>2</sub> for the Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 221: 238-244.
- [45] ABBASI A, MORADPOUR T, VAN H K. A New 3D Cobalt(II) Metal-organic Framework Nanostructure for Heavy Metal Adsorption [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 430: 261-267.
- [46] RIVERA J X, XED M, A, et al. Highly Efficient Adsorption of Aqueous Pb(II) with Mesoporous Metal-organic Framework-5: An Equilibrium and Kinetic Study [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 1-9.

- [47] SOHRABI M R. Preconcentration of Mercury(II) Using a Thiol-functionalized Metal-organic Framework Nanocomposite as a Sorbent[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(3):435-444.
- [48] LIU T, CHE J, Hu Y, et al. Alkenyl/Thiol-derived Metal-organic Frameworks (MOFs) by Means of Postsynthetic Modification for Effective Mercury Adsorption [J]. *Chemistry*, 2014, 20(43):14090-14095.
- [49] SALEEM H, RAFIQUE U, DAVIES R P. Investigations on Post-synthetically Modified UiO-66-NH<sub>2</sub> for the Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 221:238-244.
- [50] HUANG L, HE M, CHEN B, et al. A Designable Magnetic MOF Composite and Facile Coordination-based Post-synthetic Strategy for the Enhanced Removal of Hg<sup>2+</sup> from Water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21):11587-11595.
- [51] XIONG Y Y, LI J Q, GONG L L, et al. Using MOF-74 for Hg<sup>2+</sup> Removal from Ultra-low Concentration Aqueous Solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 246:16-22.
- [52] MALEKI A, HAYATI B, NAGHIZADEH M, et al. Adsorption of Hexavalent Chromium by Metal Organic Frameworks from Aqueous Solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28:211-216.
- [53] ZHANG Q, YU J, CAI J, et al. A Porous Zr-cluster-based Cationic Metal-organic Framework for Highly Efficient Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Removal from Water [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(79):14732-14734.
- [54] YANG Q, ZHAO Q, REN S, et al. Fabrication of Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100(Fe) Magnetic Microspheres for the Removal of Cr(VI) in Aqueous Solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 244:25-30.
- [55] ABOUTORABI L, MORSALI A, TAHMASEBI E, et al. Metal-organic Framework Based on Isonicotinate N-Oxide for Fast and Highly Efficient Aqueous Phase Cr(VI) Adsorption[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(11):5507-5513.
- [56] CHAKRABORTY A, BHATTACHARYYA S, HAZRA A, et al. Post-synthetic Metalation in an Anionic MOF for Efficient Catalytic Activity and Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(13):2831-2834.
- [57] BAKHTIARI N, AZIZIAN S. Adsorption of Copper Ion from Aqueous Solution by Nanoporous MOF-5: A Kinetic and Equilibrium Study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 206:114-118.
- [58] ZHANG Y, ZHAO X, HUANG H, et al. Selective Removal of Transition Metal Ions from Aqueous Solution by Metal-organic Frameworks[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88):72107-72112.
- [59] CHENG X, LIU M, ZHANG A, et al. Size-controlled Silver Nanoparticles Stabilized on Thiol-functionalized MIL-53(Al) Frameworks [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21):9738-9745.
- [60] ZHANG N, YUAN L, GUO W, et al. Extending the Use of Highly Porous and Functionalized MOFs to Th(IV) Capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30):25216-25224.
- [61] ROUSHANI M, SAEDI Z, BAGHELANI Y M.

Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using TMU-16-NH<sub>2</sub> Metal Organic Framework[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,2017,7:89-96.

[ 62 ] SONG L L, CHEN C, LUO F, et al. Isorecticular MOFs Functionalized in the Pore Wall by Different Organic Groups for High-performance Removal of Uranyl Ions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2016,310(1):317-327.

[ 63 ] FU H, XU Z, ZHANG J. Water-stable Metal-organic Frameworks for Fast and High Dichromate

Trapping via Single-crystal-to-single-Crystal Ion Exchange[ J ]. Chemistry of Materials, 2015, 27(1):205-210.

作者贡献说明

李殿鑫:撰写论文初稿,修改论文;

张 鹏:收集、整理资料;

阳亦青:设计文章框架;

杨军伟:收集、整理资料;

刘建刚:收集、整理资料;

魏中举:收集、整理资料。



## 日本航天领域知识产权动向

2020 年 3 月 31 日,日本经济产业省及内阁府航天开发战略推进事务局发布航天领域知识产权对策与支持方向报告,介绍了日本在航天领域的知识产权动向、航天企业的知识产权策略、航天领域知识产权保护以及发展方向。

**日本航天工业面临的总体形势:**随着技术革新、新型商业模式的发展及需求的增加,其他行业的私营企业也逐渐加入航天领域。全球航天市场规模正在以每年 2% ~3% 的增长速度扩大,新型商业模式的出现是推动其增长的原因之一。当前欧美企业正积极地向日本及其他国家申请相关专利。

**航天领域竞争环境的变化及海外专利动向:**以欧美为中心的卫星及小型火箭业务急速增长,国际竞争日益激烈,且呈现配件民用化、产品量产化及低价化的趋势。另一方面,日本航天企业与欧美相比,专利申请数量较少。2003—2017 年,在 13 个主要航空国家的航天器(火箭、卫星)相关专利的申请中,中国申请数量最多,占 25.9%,日本仅占 9.2%。

**日本国内企业知识产权战略存在的问题:**大多数企业难以掌握海内外其他公司的专利动向;近年来新成立了众多准备进军海外市场的中小企业、新兴企业,同时还有准备采取低价量产商业模式的企业,上述企业均可能存在高新技术外流的风险;此外,还存在经营资源不足、知识产权人才欠缺等问题。

**子领域专利申请倾向:**火箭制造发射、地面服务的海外企业专利申请较多;零件/组件制造、地面服务的技术外流风险较高;火箭制造和发射,卫星/探查器制造等方面,大多数海外企业所申请的专利权范围较大。

**航天领域知识产权存在的问题:**航天器发射到太空,导致侵权问题难以识别;主要由政府主导且参与企业较少,导致商业专利保护必要性较低;熟悉航天领域的律师较少;一些机器、技术,从研发到产品化耗时较长。

谢金秀(四川大学)编译自

[https://www.meti.go.jp/press/2019/03/20200331018/20200331018\\_a.pdf](https://www.meti.go.jp/press/2019/03/20200331018/20200331018_a.pdf)