DOI:10.20038/j.cnki.mra.2024.000001



金属有机框架材料对水体中重金属离子去除性能及 机理的研究讲展

杨强1,王仁娟1,黄博文1,鲁浩1,范绎蒙1,孔赟1.2*

(1.长江大学资源与环境学院,湖北 武汉 430100; 2. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西西安 710048)

摘要:工业化进程的加快导致全球环境污染日趋严峻,尤其是铬、砷、铅、汞、镉、锌、铜及镍等重金属污染极 为显著。重金属在水体中多以离子态存在,难以生物降解,将对生态环境和人类健康构成巨大威胁,因此 寻求经济、高效的重金属去除方法刻不容缓。水体中重金属去除的方法主要包括离子交换、混凝沉淀、氧 化还原、吸附、膜过滤及电渗析等,其中吸附法具有成本低廉、操作简单和适应性强等诸多优点,被认为是 去除水体中重金属的优选方法之一。金属有机框架材料(MOFs),因其比表面积大、孔隙率高、活性位点丰 富、可调节性强及热/化学稳定性高等特性,被广泛应用于去除水体中的重金属。重点综述了MOFs及其 复合材料对铬、砷、铅、汞、镉、锌、铜及镍重金属离子的去除性能,分析了 MOFs 初始浓度、重金属离子浓 度、接触时间、pH值、温度及干扰离子等因素对重金属去除效果的影响。同时,明确了 MOFs去除重金属 离子的机理。其主要作用机理为吸附、沉淀及氧化还原,其中吸附分为物理吸附和化学吸附,物理吸附主 要包括静电引力、扩散作用和范德华力,化学吸附主要包括开放金属位点/配位作用、酸碱作用及氢键作 用,而沉淀或者氧化还原伴随在吸附过程中。此外,对今后 MOFs 材料在重金属污染防治领域的研究方向 及潜在应用进行了展望,以期为 MOFs 材料在环境污染修复领域的研究和应用提供理论基础。 关键词:金属有机框架材料;重金属离子;吸附去除效果;最大吸附量;吸附去除机理;影响因素;水处理;研

究进展

文献标志码:A

中图分类号:X703

文章编号:1673-9981(2024)02-0309-20

引文格式:杨强,王仁娟,黄博文,等,金属有机框架材料对水体中重金属离子去除性能及机理的研究进展[J],材料研究与应 用,2024,18(2):309-328.

YANG Qiang, WANG Renjuan, HUANG Bowen, et al. Research Progress on the Removal Performances and Mechanisms of Heavy Metal Ions from Aquatic Environments with MOFs[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(2): 309-328.

0 引言

工业化进程的加快导致全球环境污染日趋严 峻,尤其是铬、砷、铅、汞、镉、锌、铜、镍等重金属污染 极为显著[1-2]。上述重金属主要来源于矿山开采、金 属冶炼、石油炼制、材料加工及电镀、印染、电池、制 革等行业[3-5],其在水体中多以离子态存在,难以生 物降解且可通过食物链不断富集,最终对生态环境 和人类健康构成巨大威胁^[6-7]。因此,寻求经济、高 效的重金属去除方法刻不容缓。水体中重金属去除 方法主要包括离子交换、混凝沉淀、氧化还原、膜过 滤及电渗析等[8],然而现有方法存在处理效率低、污 泥产量大、投资成本高、操作条件严苛^[9-11]等局限 性。其中,吸附法具有成本低廉、操作简单、适应性

强等诸多优点,被认为是极具潜力的重金属污染去 除方法之一。

金属有机框架材料(Metal Organic Framework Materials, MOFs)是由金属离子/金属团簇与具有 配位键的有机配体组成的多孔结晶材料[12-13],其具 有比表面积大、孔隙率高、活性位点丰富、可调节性 强及热/化学稳定性好等优点,被广泛应用于吸附、 分离、储存、运输、电极材料和传感领域中[14-16]。 MOFs可分为单一材料和复合材料,常见的不同系 列单一材料包括 MILs、ZIFs、PCNs、UIOs 和 IRMOFs等(见图1),在单一MOFs的基础上进行 修饰、改性或负载可合成种类繁多的复合 MOFs(见 图 2),其中 MIL-101(Fe)^[17]、UiO-66 及其衍生物^[18]

收稿日期:2023-06-25

基金项目:省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室(西安理工大学)开放研究基金项目(2021KFKT-8);湖北省教育 厅重点项目(D20191306);中国博士后科学基金项目(2016M591832)

作者简介:杨强,硕士研究生,研究方向为水环境污染治理。Email:1293072912@qq.com。

通信作者:孔赟,博士,副教授,研究方向为水环境污染治理。Email:ky020241@hotmail.com。

等具有较大的孔隙率和比表面积,对抗生素、重金属 等污染物具有良好的吸附或氧化降解能力^[19]。因此,本文重点阐述了MOFs对水体中8种典型重金 属离子的去除性能,分别从MOFs及重金属的初始 浓度、接触时间、pH值、温度、共存离子方面,分析 MOFs对重金属去除效果的影响,探讨了重金属的 去除机理,同时展望了MOFs材料在重金属污染防 治方面的研究方向及应用,以期为MOFs材料在环 境污染修复领域中的研究和应用提供理论基础。



(a)—UiO-66-NH₂^[18]; (b)—Ce-MOF-66和Ce-MOF-808^[23]; (c)—MOF-MA^[24]; (d)—NH₂-MIL-125(Ti)^[25]; (e)—La-Zr MOFs^[26]。

图 2 典型复合 MOFs 结构示意图 Figure 2 Typical composite MOFs structure diagram

1 MOFs去除重金属的性能

MOFs对重金属的去除性能,可从最大吸附量 和最高去除率两个方面来表征。基于此,综合比较 了不同 MOFs 对铬、砷、铅、汞、镉、锌、铜、镍重金属 的去除效果。

1.1 铬

含铬(Cr)废水主要来源于电镀、制革、印染、造 纸等行业^[27],Cr在水体中常以正三价和正六价存 在,其中Cr³⁺是人体必需的微量元素,而Cr⁶⁺则具有 毒性^[28]。人体接触微量Cr⁶⁺可导致皮炎和皮疹^[29], 摄入一定量的Cr⁶⁺会引起急性呼吸道、肠道疾病,甚 至休克昏迷。Zr-MOFs及其复合材料可以有效地 去除废水中铬。F. M. Valadi等^[30]研究了Zr-MOF 复合材料(MOF-808/chitosan)吸附 Cr⁶⁺的效果及 机理并发现:Zr-MOF复合材料在pH值为5水体中 对 Cr^{6+} 的最大吸附量为320.0 mg·g⁻¹,且经过6次循 环后去除率仍高达72%;根据密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT), 进一步证实了 Zr-MOF 的吸附机理为氢键和静电引力的作用。 Wang等^[31]通过对UiO-66-NH₂进行改性,合成了一 种新型磁性Zr-MOF(Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄-UiO-66-PEI)材料 并发现,该材料在pH值为3.0水体中对Cr⁶⁺的最大 吸附量为428.6 mg·g⁻¹,其吸附过程可能源于静电 引力、配位作用和氧化还原反应的共同作用。S. Prakash Tripathy 等^[32]采用原位溶剂热法制备了 Fe₃O₄@UiO-66-NH₂(MU-2),该复合材料对Cr⁶⁺的 单层最大吸附量为743 mg·g⁻¹,这是因 MU-2 拥有的 大量活性位点和游离羧酸根基团将Cr⁶⁺还原。

此外,铁基、钴基MOFs对Cr⁶⁺亦表现出良好的 去除性能。S.Y.Miao等^[33]首先通过溶剂热法合成 Fe-MOFs,然后将其与聚丙烯腈(PAN)共电纺而获 得复合电纺纳米纤维膜(PAN/MOFs ENFMs),研 究发现:在pH为4.0的水体中,该材料对Cr⁶⁺的最 大吸附量达到127.70 mg·g⁻¹;同时,部分吸附的 Cr⁶⁺进一步被复合材料还原为毒性较小的Cr³⁺。 M.B.Poudel等^[34]通过连续水热法合成了负载赤铁 矿(α -Fe₂O₃)@3D 多 孔 碳 纳 米 纤 维(Co-Al-LDH@Fe₂O₃/3DPCNF)的Co-MOFs,该复合材料 对Cr⁶⁺的最大吸附量为400.40 mg·g⁻¹,其吸附机理 涉及到配位作用、沉淀及静电引力等。

1.2 砷

砷具有极强致癌性及生物积累性,在水体中以 亚砷酸盐 (AsO_3^{3-}) 和砷酸盐 (AsO_4^{3-}) 形态存在 $^{[35]}$, 砷的种类和氧化状态决定了其毒性 $^{[36]}$ 。

目前,关于MOFs吸附去除砷的研究已有诸多 报道,但对砷的吸附量相对比较低。A. Rahmani 等^[37]使用氨基功能化的MIL-68(A1)去除水体中的 As⁵⁺,其最大吸附量为74.29 mg·g⁻¹。W. Ji等^[38]通 过原位晶体生长策略合成了具有同时氧化As³⁺和 吸附As⁵⁺的复合材料MIL-88B/MnO₂/GAC,但其 对As³⁺的去除能力仅为15.13 mg·g⁻¹,这是因为材 料本身缺乏吸附As³⁺的位点。另有研究人员^[39]对 比分析了MOF-808、杂化二氧化硅、氧化铝多孔材 料吸附去除水体中As⁵⁺效果,发现MOF-808 对 As⁵⁺的最大吸附量虽仅为24.83 mg·g⁻¹,但其吸附 能力远高于二氧化硅和氧化铝,这可能是吸附剂与 As⁵⁺之间的静电引力及Zr位点与As⁵⁺之间的相互 作用有关。为进一步提高 MOFs 吸附效果, Pervez 等^[40]合成了可调节有机配体孔径的 Ce-MOFs, 研究 发现 Ce-MOF-66 和 Ce-MOF-808 对 As⁵⁺的最大吸 附量分别为 355.67 和 217.80 mg·g⁻¹, 而对 As³⁺的 最大吸附量则分别为 5.52 和 402.10 mg·g⁻¹, 这是由 于两者的结晶度、形态、粒径及比表面积不同导致 的;此外, Zn-MOFs(Zn-MOF-74)对 As⁵⁺和 As³⁺表 现出优异的吸附性能, 最大吸附量分别达到了 325 和 211 mg·g⁻¹, 通过红外光谱和 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 揭示了 Zn²⁺与 H₂AsO₄⁻或 H₂AsO₃⁻之间存在特殊的 Zn-O-As 配位作用。同理, 锌基和锆基的 MOFs 亦可以利 用中心金属与 As 形成 M-O-As 键, 通过配位作 用对 As 进行去除。

1.3 铅

铅(Pb)是毒性最强的重金属之一^[41],其来源于 采矿、冶金、电池等领域^[42],可在生物体内富集且具 有强腐蚀性^[43-44],对人体中枢神经系统、肾脏、肝脏、 生殖系统、脑功能具有损害作用^[45-46]。因此,去除水 体中 Pb²⁺的研究得到了广泛地关注。

 $Zr-MOFs吸附剂表现出对Pb^{2+}的良好吸附性能。$ Wang等^[31]合成出新型磁性Zr-MOFs吸附剂,其在pH 为4水体中对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 273.2 mg·g⁻¹。文 献[24]指出,采用一步法合成的Zr-MOFs吸附剂 (MOF-MA)在960 min 内可以去除90% 以上的铅, 其最大吸附量为510 mg·g⁻¹,这是由于 MOFs 中的 亚胺、胺或含硫官能团与Pb²⁺发生配位和静电作 用。为进一步考察复合 MOFs 对 Pb²⁺的吸附效果, 通过对锆基、铜基 MOFs 进行负载或改性,结果表 明:采用1,8-二羟基蒽醌改性UiO-66-NH2制备的 MOFs-DHAQ在pH为4水体中对Pb²⁺的最大吸附 量达到213.3 mg·g^{-1[47]},其吸附机理为静电和配位 作用;通过掺杂纳米Fe₃O₄制备的磁性金属有机框 架复合材料(Cu-MOFs/Fe₃O₄),其对Pb²⁺的最大吸 附量达到 219 mg·g^{-1[48]};将纳米 NH₂-SiO₂负载于 Cu-MOFs上制备的NH₂-SiO₂@Cu-MOF,其在pH为 6水体中对Pb²⁺的最大吸附量为166.67 mg·g^{-1[49]},吸 附机理为氨基官能团与Pb²⁺之间的配位作用。此 外,Yin等^[50]首次将氨基功能化的UiO-66-NH₂与超 滤陶瓷膜(CUF)结合用于吸附去除Pb²⁺,发现氨基 官能团与Pb²⁺之间的配位作用有利于复合材料对 Pb^{2+} 的吸附,最大吸附量高达1795.3 mg·g⁻¹,显著高 于 UiO-66-NH₂对 Pb²⁺的吸附量(135.0 mg·g^{-1[51]})。 表明,通过对单一MOFs进行改性或负载,可提高其 吸附性能。

1.4 汞

汞(Hg)主要来源于电镀、采矿、制革等^[9,52],具 有高致毒性和易生物累积等特点,可通过食物、水和 空气等渠道进入人体,导致耳聋、视力丧失、记忆力 减退、胎儿发育畸形,甚至诱发老年痴呆^[53-56]。

关于水体中Hg²⁺去除的研究主要集中于Zr-MOFs 和复合 MOFs, Z. Seyfi Hasankola 等^[21]指出, PCN-221 对 Hg²⁺的最大吸附量为 233 mg·g⁻¹; Liu 等[57]发现, 锆基材料 MOF-808/AO 对 Hg2+的最大 吸附量为383.8 mg·g⁻¹,相比MOF-808 增加了 11.7%; Fu 等^[58]通过比较 UiO-66 及其他改性材料 对Hg²⁺的吸附效果发现,UiO-66-DMTD、UiO-66-SO₃H、UiO-66-NH₂对 Hg²⁺的 去 除 率 分 别 为 93.8%、48.6%和27.0%,均高于原始UiO-66的去 除效果(去除率9.6%),其中UiO-66-DMTD在pH为 3水体中对Hg²⁺的最大吸附量达到为670.5 mg·g⁻¹。 为进一步考察含硫基团对 MOFs 吸附 Hg²⁺的影响, Liang^[59]和 M. Nozohour Yazdi 等^[60]分别将硫氰根和 四硫代钼酸盐引入到 MOFs 中制成 FJI-H12 和 MoS_4 -MOFs, 两者对 Hg²⁺的最大吸附量分别为 439.8和1000 mg·g⁻¹,吸附性能均高于单一MOFs, 吸附机理为硫醇、含氮基团与Hg²⁺之间的配合作用 及酸碱作用。

1.5 镉

冶金、电镀等行业排放的工业废水中含有大量 镉(Cd)^[61-62],人体接触高剂量的镉后会引起肺水肿、 肝损伤和肾功能衰竭等慢性、急性疾病^[63-64]。研究表 明^[65-68],MOFs复合材料可用于吸附Cd²⁺,如二甲基 乙二胺改性材料ZIF-8-mmen、双功能化金属有机框 架TMU-81、乙二胺功能化锆基金属有机框架UiO-66-EDA及含硫官能团改性材料UiO-66@mSiSO₃H, 他们对Cd²⁺的最大吸附量分别为1000、526、217.39 和409.96 mg·g⁻¹,其中UiO-66@mSi-SO₃H的吸附 量是UiO-66的3.6倍,MOFs对Cd²⁺的吸附机理主 要为材料与Cd²⁺之间的静电作用。此外,M. Nozohour Yazdi等^[60]还将四硫代钼酸盐负载于 MOFs上而合成了MoS₄-MOFs,该吸附剂对Cd²⁺的 最大吸附量达到833.3 mg·g⁻¹(去除率为95.2%), 吸附机理则基于酸碱理论和静电引力的共同作用。

1.6 锌

人体缺锌(Zn),会导致生长迟缓、腹泻、免疫力 下降和伤口愈合困难等疾病^[65]。锌为有毒重金属 且不可生物降解,其会在水体中富集并对动植物和 人类构成危害^[9,66]。目前,有关 MOFs 对 Zn²⁺去除 研究的文章较少,部分Zr-MOF及软碱官能团,对 Zn²⁺具备一定的去除潜力。此外,将MOFs进行修 饰、改性或与滤膜相结合,形成的MOF复合材料可 明显地去除Zn²⁺。J.E.Efome等^[67]制备的PAN/ MOF-808对Zn²⁺的最大吸附量为287.06 mg·g⁻¹, 选择PAN与MOF-808结合,是因PAN具有亲水 性,可增加MOF-808对金属离子的吸附效果。M. Nozohour Yazdi等^[60]合成的MoS₄-MOF材料,在pH 为5的水体中对Zn²⁺的最大吸附量为769.2 mg·g⁻¹。

1.7 铜

采矿、冶炼、电镀、黄铜制造等行业会产生大量 的含铜(Cu)污泥及废水^[68],导致环境污染严重^[69]。 为此,UiOs、ZIFs及其复合材料被广泛应用于Cu²⁺ 的吸附。F. Ahmadijokani 等^[70] 合成出UiO-66-EDA,其对Cu²⁺的最大吸附量为208.33 mg·g⁻¹(去 除率超过 80%)。Huang 等^[71]指出:ZIF-8、ZIF-67 对废水中 Cu²⁺的最大吸附量分别为 454.72 和 617.51 mg·g⁻¹, ZIF-67 的吸附性能明显优于 ZIF-8, 这是由于ZIF-67具有较大的孔径、孔隙率及比表面 积;此外,具有相同拓扑结构的ZIF-8和ZIF-67, MOFs中心金属离子分别为Zn和Co,从而导致对 Cu^{2+} 吸附的差异。文献 [73] 和文献 [72] 分别以 ZIF-8、ZIF-67为原材料制备了ZIF-8@GO-7.83% 和 ALG@ZIF-67, 两者对 Cu²⁺的吸附量分别为 153.63 和 483.29 mg·g⁻¹,其中 ALG@ZIF-67 用于 处理含铜初始浓度为670 mg·L⁻¹的工业废水,当其 投加量为0.37 g·L⁻¹时去除率可达99%。表明, ZIFs及其复合材料在含铜废水处理方面具有较大 的潜力。

1.8 镍

線(Ni)主要来源于矿山开采和金属冶炼^[75],具 有致毒性、致癌性和诱变性等^[74]。基于Ni污染现状 及其危害,R. Soltani^[5]、M. Rabiee Faradonbeh等^[76] 分别合成了复合材料LDH/MOF NC和MOF-5-Graphene hybrids(30%),他们对Ni²⁺的最大吸附量 分别为439和1152 mg·g⁻¹,吸附机理为材料表面丰 富的官能团与Ni²⁺之间的配位作用。Wang等^[19]则 以养猪场废水为研究对象,考察了UiO-66对多种重 金属离子共存时Pb²⁺的吸附效果并发现,UiO-66对 Pb²⁺的去除率高达88.8%,并且可同步去除Cr⁶⁺ (76.9%)、As³⁺(83.3%)等其他重金属离子。

表1列出了MOFs对水体中8种重金属离子的 去除性能及机理,表中PSO代表伪一级动力学、 PFO代表伪二级动力学。

离子的去除性能及机理	of MOFs on eight heavy metal ions in water	
;对水体中8种重金属	s and mechanisms	
表1 MOFs	ll performance	
	Remova	

	参 ズ 献	[33]	[31]	[30]	[32]	[34]	[27]	[78]	[62]	[80]	[81]	[23]	[23]	[37]	[40]	[39]
	去除机理	配位作用、静电引力、 氧化还原、沉淀	配位作用、静电引力、 氧化还原	氢键作用、静电引力、 氧化还原	静电引力	配位作用、沉淀、静电 引力	静电引力	配位作用		配位作用、静电引力、 氧化还原	配位作用、范德华力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用	酌位作用	配位作用、静电引力
L	温度 / ℃	25		25		南道	25	40		室温	25	25	25	25 - 50	25	室温
s and mechanisms of MOFs on eight heavy metal ions in water	接触时 间/min	180	1 440	120	180	180	$1 \ 400$	480	720	06	30	480	480	80	240	240
	去 释/%		99.9	l	99.82	94	96.3			88	98.1	94	80	99.87		98
	最大吸附 量/(mg•g ⁻¹)	127.7	428.6	320.0	743.0	400.4	32.36	93.6	222.5	15.42	76.8	355.67	217.80	74.29	325	24.83
	动力学模型	PFO/Webber- Morris	PSO	PSO	PSO	Weber Morris	PSO	PSO	DSG	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO
	等温吸附模型	Freundlich/ Sips/ Redlich- Peterson	Hill	Langmuir	Langmuir	Sips	Langmuir		Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	
/al performanc	吸附剂投加 量/(mg•L ⁻¹)	1 000		400	1 000	50	100	250		1 000	1 000	500	500	50 - 400	1 000	200
able 1 Remov	金属离子初始 浓度/ (mg·L ⁻¹)	100		200	50	20	3	25	50.67	15	50	50	50	2.5 - 50	1 000	IJ
F	pH值	4	ŝ	2	ŝ	2	6.5	2	2	3—11	4	2—12	2—12	3—11	7	4
	MOFs材料	PAN/MOFs EN- FMs	Ni _{0.6} Fe _{2.4} O ₄ -UiO-66- PEI	MOF-808/ chitosan	MU-2	Co-Al-LDH@Fe ₂ O ₃ / 3DPCNF	$UiO-66-NH_2$	Chitosan-MOF	La-Zr MOFs	ZIF -67	NU-1000	Ce-MOF-66	Ce-MOF-808	amino-MIL- 68(A1)	Zn-MOF-74	MOF-808
	予离				+9	C								As^{5+}		

杨强等:金属有机框架材料对水体中重金属离子去除性能及机理的研究进展

313

	参 汝 考 献	[82]	[62]	[23]	[23]	[40]	[38]	[26]	[47]	[24]	[71]	[71]	[51]	[20]	[83]
ë 1	去除机理	静电引力、范德华力	配位作用、静电引力	配位作用	配位作用	配位作用	氧化还原、静电引力、 配位作用、氢键作用	配位作用	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力、 扩散作用	配位作用、静电引力、 扩散作用	酸碱作用、配位作用、 静电引力	酸碱作用、静电引力、 配位作用	离子交换、酸碱作用、 配位作用、静电引力
	温度/ °C	25	25	25	25	25	25	I	25 - 45	25	25	25	40		I
	接触时 间/min	120	1 440	480	480	240	240	720	30	096	210	210	60	20 - 320	15
	去除 率/%	I		06	06		100		86.2	> 60	99.4	99.4	64.09	95.32	>80
	最大吸附 量/(mg·g ⁻¹)	94. 9 74. 1 70. 5 80. 5	233.2	5.52	402.10	211	15.13	83.4	213.3	510	1 119.80	1 348.42	135.0	243.90	128.6
	动力学模型	I	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	DSG	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO
续	等温吸附模型	I	Freundlich	Langmuir	Langmuir	l	Langmuir	Langmuir	Freundlich	Hill	l	l	Langmuir	Langmuir	Langmuir
	吸附剂投加 量/(mg·L ⁻¹)	400	1 000	500	500	1 000	400	I	667	1 000	100	100	100	800	1 000
	金属离子初始 浓度/ (mg·L ⁻¹)	60	600	10	10	l	10	48.37	100	200	200	200	30	100	10 - 400
	pH值	co	6	2—12	2—12	12	2	2	4	4	5.1	5.2	9	9	9
	MOFs材料	α-Fe ₂ O ₃ -350 α-Fe ₂ O ₃ -550 α-Fe ₂ O ₃ -750 Fe ₂ O ₃ -550	La-O-PTAS	Ce-MOF-66	Ce-MOF-808	Zn-MOF-74	Mil-88b/MnO ₂ / GAC	La-Zr MOFs	MOFs-DHAQ	MOF-MA	ZIF-8	ZIF-67	$UiO-66-NH_2$	UiO-66-EDA	MIL-101(Fe)/GO
	子 密					As^{3+}						${ m Pb}^{2+}$			

314

材料研究与应用 2024年第18卷第2期

核	汤强等:金属有	「机框架材料对	水体中重金	[属离子去]	除性能及枝	机理的研究	充进展
_							

99 480 酸碱作用、配位作用、 静电引力	50 25-45 酸碱作用、配位作用	80酸碱作用、配位作用、 静电引力	25 酸碱作用、配位作用	25 配位作用、静电引力	Land Land Land Land Land Land Land Land	酸碱作用、配位作用、 静电引力	诚作用、静电引力	用、配位作用、 争电引力	用、静电引力、 德华力	目、静电作用	、配位作用、 L引力	1、配位作用	在用	、离子交换
99 480 —	50 25-45	80 –	25	25	山田		酸	酸碱作 _書	配位作J 范	配位作月	酸碱作用 静电	酸碱作用	配位	静电作用
99 480	50	80			斑	25	25	I	室温	室温	25	25	25	25
66		4	120	150	180	1 200	30	3.8	120	30	120	80	80	120
	96	94	97.5		67	86.36	94	99.9	98.18	93	93.8	96	82	54.48
833. 3	219 666.7		624.8	254.45	426.76	198.69	909. 1	769. 23	98.18	233	670.5	383. 8	343.6	63
PSO	PSO	PSO		PSO	Weber Morris	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	PFO/PSO
Langmuir	Freundlich	Langmuir	Langmuir	Freundlich/ Temkin	Sips	Langmuir	Langmuir	Langmuir	I	Langmuir	Langmuir Dubinin- Radushkevich	Langmuir	Langmuir	Langmuir
250	$10 - 1 \ 000$	250	1 000	500	50	1 000	500	1 000	2 000	200	I	5 000	5 000	100
10	I	10	25	50	50	20	100	50	200	5—120	200-700	200	200	0.02
9	I	9	IJ	9	9	4	IJ	9	7	7.1	ŝ	IJ	21	9
$\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$ @ UiO-66-NH_2	$Cu-MOFs/Fe_3O_4$	$Fe_3O_4@ZIF-8$	$MS-ZIF_{10}$	UiO-66 NDC/GO	Co-Al-LDH@Fe ₂ O ₃ / 3DPCNF	UiO-66-AMP	MoS_4 -MOF	MOF-2(Cd)	$\begin{array}{l} HKUST-1-\\ MW@H_3-PW_{12}O_{40} \end{array}$	PCN-221	UiO-66-DMTD	MOF-808/AO	MOF-808	MOF-74-Zn
	Fe_3O_4 @UiO-66-NH ₂ 6 10 250 Langmuir PSO 833.	Fe ₃ O ₄ @UiO-66-NH ₂ 6 10 250 Langmuir PSO 833. Cu-MOFs/Fe ₃ O ₄ - - 10-1000 Freundlich PSO 219	Fe ₃ O ₄ @UiO-66-NH ₂ 6 10 250 Langmuir PSO 833. Cu-MOFs/Fe ₃ O ₄ - - 10-1000 Freundlich PSO 219 Fe ₃ O ₄ @ZIF-8 6 10 250 Langmuir PSO 666.	Fe_3O_4 @UiO-66-NH ₂ 6 10 250 Langmuir PSO 833. $Cu-MOFs/Fe_3O_4$ - - 10-1000 Freundlich PSO 219 Fe_3O_4 @ZIF-8 6 10 250 Langmuir PSO 666. MS-ZIF_10 5 25 1000 Langmuir PSO 624.										

31	6
----	---

材料研究与应用 2024年第 18 卷第 2 期

	参	[59]	[06]	[60]	[91]	[92]	[93]	[02]	[94]	[60]	[67]	[88]	[67]	[09]	[02]	[85]	[72]	[95]
	去除机理	酸碱作用、配位作用、 静电引力	静电引力、配位作用	酸碱作用、静电引力	配位作用、扩散作用	静电引力	酸碱作用、配位作用	配位作用、静电引力	酸碱作用、配位作用、 静电引力	酸碱作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力、 范德华力	配位作用、静电引力	酸碱作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、氧化还原	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力
	温度/ ℃	室温	25	25		室道	25	室温		25	室温	运通	室温	25	室道	25	室温	室道
	接触时 间/min	720	1 440	30	60	89	120	20 - 320	180	30	180	120	180	30	20 - 320	120	1 440	300
	去除 率/%	100	95	97.3		85	> 95	89.35	98	95.2	I	32.45		88.5	80.36	96.5	88.64	
	最大吸附 量/(mg·g ⁻¹)	439.8	644	1 000	2 172.9	1 000	409.96	217.39	526	833. 3	225.05	32.45	287.06	769.2	208.33	588.6	153.63	232.97
長1	动力学模型	PSO	Elovich	PSO		PFO	Elovich	DSO	PSO	PSO	DSQ	PSO	PSO	PSO	PSO		PSO	PSO
续	等温吸附模型	I	Temkin	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir		Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir	Langmuir
	吸附剂投加 量/(mg·L ⁻¹)	200	1 000	500	100	1 000	200	800	70	500	667	2 000	667	500	800	1 000	1 000	500
	金属离子初始 浓度/ (mg·L ⁻¹)	10	100	100	5350	50	10	100	20 - 200	100	20	200	20	100	100	25	400	200
	pH值	3—6	Q	IJ	9	9	2	9	4	IJ	4.6	2	4.6	ы	9	ĿΩ	IJ	4
	MOFs材料	FJI-H12	Zr-MOF-NAC	MoS4-MOF	68(W)	ZIF-8-mmen	UiO-66@mSi-SO3H	UiO-66-EDA	TMU-81	MoS_4 - MOF	PAN/MOF-808	HKUST-1- MW@H ₃ -PW ₁₂ O ₄₀	PAN/MOF-808	MoS4-MOF	UiO-66-EDA	$MS-ZIF_{10}$	ALG@ZIF-67	ZIF-8-EGCG
	予 离		Hg ²⁺	D	I		I	I	Cd ²⁺		I	I	Zn^{2+}	I		 + (

	参 文卷 献	[96]	[26]	[71]	[71]	[73]	[98]	[66]	[2]	[68]	[78]	[2]	[26]	[19]	[92]	[09]	
	去除机理	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力、 扩散作用、范德华力	静电引力、配位作用、	静电引力	配位作用	酸碱作用、配位作用、 静电引力、沉淀	配位作用、扩散作用	配位作用	配位作用	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力	配位作用、静电引力、 氧化还原	酸碱作用、静电引力	
	温度/ ℃	室温	30	25	25	45	室温			25	20	22	室温	室温	室温	25	
	接触时 间/min	240		210	210	150		1 440	43.8	360	480	120	06	270	300	30	
	去除 率/%		95.4	97.4	97.4	98		99.4	97.9	66		> 90	96	83. 3		80.6	
	最大吸附 量/(mg·g ⁻¹)	756.82	14.34	454.72	617.51	482.29	18.9	325	434.78	200	60	441	1 152		82.9	714.3	
续表1	动力学模型	PFO/PSO	PSO	PSO	PSO	PFO	PSO	PSO	PSO	PSO	PSO	Avrami	PSO	PSO	PSO	PSO	
	等温吸附模型	Langmuir	Freundlich	I		Langmuir	I	Langmuir	Langmuir	Langmuir		Langmuir	Freundlich		Langmuir	Langmuir	
	吸附剂投加 量/(mg·L ⁻¹)	l	500	100	100	10	50	1 000	1 000	500		400	250	4 000	500	500	
	金属离子初始 浓度/ (mg•L ⁻¹)	100	20	200	200	40	78.9	10	20	200	I	100	300	70.3±6.7	200	100	
	pH值	5.6	ß	5.1	5.2	9	6.5	5.0 - 8.9	9	6.8	D	8		×	4	21	
	MOFs材料	NiCo(BDC)@MnO ₂ MOF	ZIF-8	ZIF-8	ZIF-67	ZIF-8@GO-7. 83%	ZIF/CA-24	CoCNSP	MOF-2(Cd)	Zn-mI-BDC	chitosan-MOFs	LDH/MOF NC	MOF-5-Graphene hybrids(30%)	UiO-66	ZIF-8-EGCG	MoS4-MOF	
	室					Cu^{2+}			. 1				N1:2+	IN	. '		

2 MOFs去除重金属的影响因素

MOFs去除重金属离子涉及吸附、沉淀及氧化还原等过程,因此重点探讨MOFs及重金属的初始浓度、接触时间、pH值、温度、共存离子等因素,对重金属离子去除的影响效果(见图3)。





2.1 MOFs初始浓度

MOFs通过提供更多的活性位点用于吸附或氧 化还原去除重金属离子,重金属的去除效果随着 MOFs投加量的增加而呈现递增趋势,直至吸附平 衡或饱和。研究表明^[24,49]:当NH₂-SiO₂/Cu-MOF 初始浓度从 200 mg·L⁻¹增加至 700 mg·L⁻¹时,其对 Pb^{2+} 的去除率由 62.5% 增加到将近 100%^[49]; MOF-MA初始浓度从 50 mg·L⁻¹增加至 200 mg·L⁻¹ 时,其对Hg²⁺、Pb²⁺的去除率分别由64%增加至 90% 和77% 增加至98%^[24]。MOFs在吸附污染物 会发生团聚现象,因此导致其吸附性能减弱。 ALG@ZIF-67吸附Cu²⁺实验结果表明^[72], 当吸附剂 投加量增加到2000 mg·L⁻¹时,其对Cu²⁺的吸附容 量呈先增加后减小的变化趋势,这与过量的 ALG@ZIF-67吸附剂发生团聚有关。PCN-221去 除痕量Hg²⁺时也发现^[21],吸附剂PCN-221投加量增 加时会出现聚集现象。因此, MOFs 吸附去除重金 属时需要避免团聚现象发生。

2.2 重金属的初始浓度

重金属离子浓度会直接影响 MOFs 的去除效 果。在较低的初始浓度条件下,重金属离子与吸附 剂上的活性位点充分结合,去除性能高;而随着初始 浓度不断增大,吸附剂对重金属的吸附量不断增加, 吸附剂表面的活性位点吸附饱和后去除性能不再增 加。Xiong等^[89]考察了MOF-74-Zn对不同初始浓度 Hg²⁺的吸附效果,当Hg²⁺浓度为0.02,0.04和0.05 mg·L⁻¹时去除率分别为54.48%、69.71%和 72.26%,去除率随着Hg²⁺初始浓度增加而增加^[21], 原因是Hg²⁺浓度较高时传质驱动力较大;而UiO-66及其改性后的复合材料(浓度200—500 mg·L⁻¹) 的去除率与Hg²⁺浓度呈正相关,但当Hg²⁺浓度高于 500 mg·L⁻¹时吸附效果几乎不变^[58]。此外,当重金 属初始浓度从0.5 mg·L⁻¹增加到50 mg·L⁻¹时, LDH/MOF NC对Hg²⁺和Ni²⁺的吸附量不断增加, 但当重金属初始浓度达到100 mg·L⁻¹时吸附量几乎 恒定^[5]。

2.3 接触时间

达到吸附平衡所需的时间为接触时间,其与吸附 剂表面的活性位点有关,丰富的活性位点可以使吸附 过程在较短的时间内达到平衡,从而快速去除重金 属。例如,吸附剂LDH/MOF NC与重金属离子作用 时,在1-20 min内对Hg²⁺的吸附量从80 mg·g⁻¹增加 到 500 mg·g⁻¹, 而对 Ni²⁺的吸附量从 50 mg·g⁻¹增加 到 410 mg·g⁻¹, 且在 20 min 后均达到吸附平衡, 快 速的吸附能力得益于该材料表面丰富的一COOH、 -NH₂、-NH-和-OH等官能团提供了大量的活 性位点^[5]。另有研究表明^[49], NH₂-SiO₂@Cu-MOF 对 Pb²⁺的吸附仅需 10 min 左右便达到平衡,吸附动 力学证实 NH₂-SiO₂@Cu-MOF 具有较大的吸附潜 力。Pb²⁺吸附实验结果表明^[71],ZIF-8初始浓度为 2.0、0.5和0.2g·L⁻¹时达到吸附平衡的时间分别为 15、60和120min,即吸附剂初始浓度越大吸附平衡 所需时间越短。Ahmad 等^[100]发现,ZIF-8 和 ZIF-67 对废水中 Pb²⁺的吸附平衡时间均为 17.5 min。一 般来说,物理吸附会在较短的接触时间内达到吸附 平衡,而化学吸附则会在更长的时间内达到吸附 平衡。

2.4 溶液 pH 值

溶液 pH 值会改变吸附剂的结构和重金属离子 的存在状态,此外还会影响吸附或氧化还原体系的 反应进程。

在碱性条件下,只有少数的MOFs对重金属离 子去除效果较好。在溶液pH值为9.0和12时,Zn-MOF-74和 La-O-PTAS对As³⁺的最大吸附量达 211和233.2 mg·L^{-1[40]};在溶液pH值为8时,LDH/ MOF NC对Ni²⁺的最大吸附量达441 mg·L^{-1[5]}。上 述MOFs主要是通过配位作用去除重金属离子,而 UiO-66是通过静电引力去除Ni²⁺(pH=8)^[19]。

在酸性条件下,尤其是溶液pH值为4-6时,大 多数的MOFs对重金属离子表现出良好的吸附性 能;而当pH<3时,由于水合氢离子(H₃O⁺)与重金 属阳离子之间竞争吸附剂表面的活性位点,从而不 利于 MOFs 吸附重金属。例如, PCN-221 在酸性条 件下去除Hg²⁺的效果不佳,这是因为Hg²⁺与H₃O⁺ 之间竞争吡咯功能位点导致的,而提高pH值可以 增大吡咯功能位点与Hg²⁺之间的静电引力^[21]。在 强酸性条件下, MOFs对Cr和As形成的含氧酸盐 的吸附性能良好。例如,UiO-66-AMP吸附剂,在 pH=2条件下其表面官能团产生质子化,氢离子与 铬酸盐结合吸附Cr⁶⁺,随着pH值从2增加到7时,吸 附剂表面质子化程度降低引起的静电作用减弱,吸 附效率趋近于零^[87]。此外,溶液pH值过低或者过 高,均会破坏 MOFs 吸附剂的结构,从而降低重金属 的吸附效果。当pH<3时, MS-ZIF₁₀^[85]、MOF-808 及MOF-808/AO^[57]出现了结构塌陷的情况,吸附效 果显著降低;当 pH>12时, Ce-MOF-66和 Ce-MOF-808^[23]会产生大量的氢氧化物离子,从而导致 MOF结构塌陷,使吸附性能变差;当2<pH<7时, UiO-66-EDA 对 Pb²⁺、Cd²⁺和 Cu²⁺的去除率均随 pH值的增加而增加,这可能与UiO-66-EDA表面电 荷有关^[70]。然而, pH值对 MOFs 去除 Fe²⁺、Zn²⁺和 Ni²⁺等的影响很小。当2<pH<8时,UiO-66和 UiO-66-NH₂对上述金属离子的吸附能力几乎一 致^[19],而CoCNSP MOFs对Hg²⁺、Pb²⁺和Cu²⁺表现 出同等高效的吸附速率[99],说明静电引力并非 MOFs吸附重金属的决定因素。

2.5 温度

温度可改变反应体系中分子或离子的扩散速度,从而影响吸附平衡及反应进程。对于吸热吸附过程,升温有利于吸附发生,并且提高MOFs吸附效果。研究发现^[57,92-93],随着吸附体系温度的增加, MOF-808和MOF-808/AO对Hg²⁺的吸附效率均提高了10%以上^[57],MOF-74-Zn^[89]及Zr-MOF-NAC^[90]对Hg²⁺的吸附效果也有所提升,表明升温为吸附过程提供了能量,从而提高了吸附效率。对于放热吸附过程,升温反而会抑制吸附剂的吸附效果。Wang等^[78]考察了温度对chitosan-MOFs吸附不同重金属的影响,发现Cu²⁺和Cr⁶⁺的吸附量随着温度的升高而升高,但Ni²⁺的吸附量呈现相反的变化趋势,表明chitosan-MOFs对Ni²⁺的吸附为放热过程。因此,温度对MOFs去除重金属的影响主要取决于放热或吸热过程。

2.6 共存离子

共存离子对 MOFs吸附重金属的影响因离子种 类不同而有所差异,其通过溶液 pH 值或静电引力 作用影响 MOFs与金属离子的竞争吸附,从而影响 重金属去除效果。Wu等^[77]分别考察了常见阴离子 对 UiO-66-NH₂吸附 Cr⁶⁺的干扰作用并发现,Cl⁻和 NO₃⁻对UiO-66-NH₂去除效果影响不大,而随着 SO₄²⁻、 CO₃²⁻、HCO₃⁻和 PO₄³⁻浓度的增大(0-2 mol·L⁻¹), UiO-66-NH₂对 Cr⁶⁺的去除率降低。文献[101] 指 出,SO₄²⁻、NO₃⁻等阴离子对 GO-CS@MOF 吸附 Cr⁶⁺有影响,随着阴离子浓度增加对 Cr⁶⁺的吸附量 有所下降,而随着 Fe³⁺、Mg²⁺等阳离子浓度增加对 Cr⁶⁺的吸附量显著增加。

除此之外,研究人员还考察了水体中有多种重 金属离子共存时, MOFs 对个别重金属的去除效果。 例如,在Cd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺和Cr⁶⁺共存且初始浓度相 同的条件下,ZIF-8-EGCG^[95]、ALG@ZIF-67^[72]对 Cu²⁺的最大吸附量分别为 232.97 和 115.11 mg· g⁻¹,吸附效果明显高于其他金属离子,这是由于 Cu^{2+} 的高电负性及与MOFs中Zn²⁺近似的半径,使 得 Zn²⁺通过离子交换轻易地被 Cu²⁺取代。另有研 究表明^[94],当Cd²⁺与同等电荷的Hg²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、 Ti²⁺和 Mg²⁺共存时, TMU-81 对 Cd²⁺的吸附具有显 著优势,其原因是TMU-81的氧官能化空腔为Cd²⁺ 提供了有利的吸附条件,同时TMU-81特有的孔道 几何形状和尺寸阻止了空腔中的氧原子与其他阳离 子结合。综上所述可知,当水体中有多种重金属离 子共存时, MOFs 往往对其中的一种重金属表现出 优异的吸附性能,其对重金属离子的去除性能主要 取决于活性位点,尤其是通过静电作用、配位作用、 氢键作用、氧化还原等去除重金属离子的行为过程 与活性位点息息相关。因此,可以通过优化上述多 种影响因素,寻求处理重金属污染的最佳 MOFs 材料。

3 MOFs去除重金属机理

鉴于重金属的难降解特性,MOFs去除重金属 以吸附为主,然而对不同价态的Cr和As,其还可通 过氧化还原去除。根据MOFs去除重金属的不同作 用机理,本文重点探讨吸附、沉淀和氧化还原。

3.1 吸附

3.1.1 物理吸附

物理吸附主要包括静电引力、扩散作用和范德 华力。静电引力是MOFs去除重金属离子常见的吸 附机理之一,但该机理与反应体系 pH密切相关。 当 pH 值较低时,重金属离子和 MOFs 表面质子化 均带正电,两者之间产生静电排斥;随着 pH 值增 大,吸附剂表面带负电,此时 MOFs-DHAQ、MOF-MA、UiO-66-AMP 等与 Pb²⁺之间产生较强的静电 引力^[24,47,87];同理,低 pH 值时 H₃O⁺及 ZIF-8-mmen 材料中的 NH₂⁺与 Cd²⁺相互排斥,但当 pH 值增至 6 时 MOFs 表面质子化和正电荷密度逐渐减弱,静电 引力作用增强,Cd²⁺的去除率随之升高到 85%^[92]。 UiO-66-NH₂可以通过静电引力对 Cr⁶⁺选择吸附,当 带有一个自由电荷的氯离子和硝酸根离子作为干扰 离子时,其对 Cr⁶⁺表现出强的选择吸附,而带有更多 电荷的硫酸根离子作为干扰离子时其选择吸附性较 差^[94]。 PCN-221 对 Hg²⁺的吸附,主要是 Hg²⁺与卟 啉接头中心离子之间的静电作用^[21]。

扩散作用可能存在于整个吸附过程中,是通过浓度梯度驱动使重金属离子与MOFs表面接触,并使重金属离子进入MOFs的孔隙中,从而达到去除目的。Abney等^[91]将MOFs68(W)的高饱和容量和快速吸附,归因于软硫原子的均匀分布及扩散作用所产生的协同效应;Latrach等^[68]合成的Zn-mI-BDC相较于ZIF-8对Cu²⁺表现出更好的吸附性能,这是由于BDC配体增加了MOFs的吸附位点和有效孔隙,对金属离子扩散更加有利。扩散作用可以通过颗粒内扩散模型(The Webber and Morris model)来研究,该模型拟合的结果表征不同的吸附机制。ZIF-8和ZIF-67对Cu²⁺的吸附存在两个阶段,第一阶段是吸附较快的阶段,该阶段由颗粒内扩散控制,

吸附剂外表面吸附位点基本饱和;第二阶段趋向于 最终吸附平衡,该阶段吸附剂内表面吸附位点饱和, 颗粒内扩散开始减慢^[71]。虽然颗粒内扩散参与了 吸附过程,但不是唯一的吸附速率控制步骤。

扩散作用促使重金属离子与 MOFs 接触, 而范 德华力能将重金属离子吸附于 MOFs 表面。在分子 间最普遍的范德华力作用下,孔隙率或表面积将对 吸附效果产生显著的影响。Liu等[82]以MIL-100 (Fe)为原材料,合成了4种赤铁矿纳米棒和磁铁矿 纳米颗粒(α-Fe₂O₃-350、α-Fe₂O₃-550、α-Fe₂O₃-750和 Fe_3O_4-550)并用于去除As⁵⁺,结果发现As⁵⁺吸附量 与MOFs比表面积、孔容和孔径大小有关,并且吸附 容量随着孔体积的增加而增加。Zou 等^[88]合成了复 合 MOFs HKUST-1-MW@H₃PW₁₂O₄₀,该材料在吸 附 Pb²⁺和 Cd²⁺之后表面积和空体积均有所减小,这 主要是因为吸附的金属离子堵塞了孔道。Huang 等^[71]对 ZIF-67 和 ZIF-8 的吸附性进行了研究并发 现,ZIF-67对废水中Pb²⁺和Cu²⁺的去除效果明显优 于ZIF-8,这归因于ZIF-67具有较大的比表面积和 更合适的孔径分布。Lin 等^[81]通过分析比较 NU-1000吸附Cr₂O₇²⁻前后的不同发现,吸附后NU-1000 的比表面积和孔体积均小幅度地减小,表明重铬酸 盐在NU-1000的孔道中被捕获。高比表面积、高孔 隙率及合适的孔道窗口,不仅可以提高整体的吸附 性能,还有利于对重金属的选择吸附。图4为 MOFs对重金属离子的物理吸附机制。



(a)—electrostatic interactions; (b)—diffusion effect; (c)—Van der Waals forces.

图4 MOFs对重金属离子的物理吸附机制^[81]

Figure 4 Physical adsorption mechanisms of MOFs on heavy metal ions

3.1.2 化学吸附

化学吸附主要包括开放金属位点/配位作用、酸

碱作用及氢键作用。MOFs合成过程中未参与配位的金属离子称为开放金属位点(open metal sites,

OMS),其可作为重金属阴离子的配位点进行配位。 Cu-MOFs 吸附 Cr⁶⁺时, MOFs 框架中的 NO[®] 首先 与HCrO4⁻发生配位作用,然后Cr⁶⁺与作为开放金属 位点的中心金属Cu²⁺通过静电引力相互作用,进而 取代水分子形成更稳定的配位键[103]。与此同时,通 过羧基(-COOH)、羟基(-OH)、巯基(-SH)和氨 基 $(-NH_{2})$ 等官能团修饰的有机配体可以调节 MOFs上的活性位点数量,使MOFs吸附剂配位作 用增强,从而具有优良的选择吸附性。Zhao等^[47]合 成的 MOFs-DHAQ含有多种官能团,其吸附 Pb²⁺后 所形成的混合物结合能发生明显偏移,表明 MOFs 通过配位作用吸附 Pb2+;此外, A. F. Abdel-Magied 等^[84]利用 XPS,分析了 ZIF-8 和 Fe₃O₄@UiO-66-NH₂ 吸附 Pb²⁺前后结合能的变化,证明两种吸附剂中的 亚胺基和氨基分别与Pb²⁺发生配位作用,从而有效 地去除 Pb²⁺。

酸碱作用是MOFs去除重金属的化学吸附机理 之一。根据软硬酸碱理论(Soft Hard Acid Based, HSAB),即硬酸优先与硬碱结合、软酸优先与软碱 结合^[104],向MOFs中引入富含N、S和O元素的官能 团(硫氰基、砜基、硫醇基、嗪基或胺基等),修饰后的 MOFs作为软碱可与软酸金属离子发生酸碱作 用^[90],由此提高对重金属离子的吸附性能。Wang 等^[87]通过引入硬碱含氮官能团与P=O/P-O基团 修饰合成了UiO-66-AMP,该材料对Pb²⁺和Cr⁶⁺的 吸附能力得到有效地提升,这归因于引入的硬碱与 硬酸(Pb²⁺或Cr⁶⁺)发生了酸碱作用。鉴于MoS4²⁻ 基团的软碱硫离子可与重金属离子发生软酸碱相互 作用,将MoS4²⁻基团负载于MOFs上,形成的MoS4-MOF对废水中的软酸离子(如Hg²⁺和Cd²⁺)及边界 酸离子(如Ni²⁺、Zn²⁺和Pb²⁺)均有较高的吸附 能力^[94]。

此外,吸附过程中MOFs可提供与N、O、F形成 强极性键的氢原子,而重金属阴离子则可提供带负 电荷的氧原子,氢、氧原子可形成稳定的氢键,部分 MOFs可通过氢键作用去除重金属离子。MOF-808/chitosan复合材料中的一NH₃和一OH基团为 $Cr_2O_7^{2-}$ 中的氧原子提供了氢键活性位点,且 $Cr_2O_7^{2-}$ 与氢键活性位点形成的氢键作用要强于HCrO₄⁻, 该材料通过氢键作用对 Cr^{6+} 的最大吸附量高达 320.0 mg·g^{-1[30]}。图5为MOFs对重金属离子的化 学吸附机制。



(a)—coordination interaction; (b)—acid-base interaction; (c)—hydrogen bonding.

图 5 MOFs 对重金属离子的化学吸附机制



3.2 沉淀

修饰后的MOFs在去除重金属离子时会发生沉淀,从而达到去除重金属的目的。M.B.Poudel 等^[34]对吸附重金属的Co-Al-LDH@Fe₂O₃/3DPCNF 进行XPS分析并发现,O1s和C1s的结合能发生了 变化,其中O1s与金属离子配位后向较低的结合能 移动,C=C峰和一OH功能峰的减少表明金属离子 发生了配位作用和沉淀,这进一步证实了Co-Al-LDH@Fe₂O₃/3DPCNF对Cr⁶⁺和Pb²⁺产生吸附作 用。此外, PAN/MOFs ENFMs 中的 Fe-MOFs 表面的 Fe^{2+} 可被氧化为 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 在 $pH \ge 4.0$ 时会发生羟基化反应, 导致 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 在 PAN/MOFs 表面沉淀而形成 $Fe(OH)_3$ 和 $Cr(OH)_3$,这进一步证明了金属氢氧化物可在 PAN/MOFs 表面沉积^[33]。

3.3 氧化还原

MOFs的多孔结构,不仅使其具有吸附功能,同时还拥有氧化还原能力。基于Cr和As在水体中以不同价态形式存在,MOFs除了吸附不同价态离子

外,还可发生氧化还原反应,从而促进目标离子的去 除。文献[31]指出, Cr⁶⁺可被Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄-UiO-66-PEI中的Fe²⁺还原为Cr³⁺,在反应后的MOFs上可 同时检测到Cr⁶⁺和Cr³⁺,表明吸附和氧化还原共存 (见图 6)。另有研究表明^[33],吸附于 PAN/MOFs ENFMs上的部分Cr⁶⁺可被还原为Cr³⁺,这与材料中 的 Fe²⁺和-OH 基团有关。文献[95]指出,ZIF-8-EGCG 在吸附 Cr⁶⁺的过程中亦发生了氧化还原,即 -EGCG上的酚羟基(-OH)使Cr⁶⁺发生快速螯合 和还原,而中间产物醌和咪唑中的N均有助于Cr6+ 的还原。Zhao 等^[105]合成的层柱状 NNU-36 对 Cr⁶⁺ 的光催化降解率达到95.3%,该材料的支撑配体产 生的光生电子主要用于还原Cr⁶⁺。文献[38]指出, MIL-88 B/MnO₂/GAC 去除 As³⁺时也存在吸附和 氧化还原过程,首先大量的As³⁺通过静电引力吸附 在 MIL-88 B/MnO₂/GAC 表面, 然后被 MnO₂纳米 线的氧空位氧化成 As^{5+} ,而 Mn^{4+} 则被还原成 Mn^{2+} , 最后As⁵⁺被MOFs成功吸附。GUO等^[85]首次指出 MOFs 去除 Cu²⁺时涉及到氧化还原,在 MS-ZIF₁₀吸附Cu²⁺和Pb²⁺过程中N/O基团与Cu²⁺、Pb²⁺产生配 位作用,部分Cu²⁺被基团中的N还原。



图 6 Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄-UiO-66-PEI 复合 MOFs 材料对 Cr⁶⁺ 的去除机理^[31]

Figure 6 Removal mechanism of Cr^{6+} by $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_{4}-UiO-66-PEI$ composite MOFs

综上所述可知, MOFs去除重金属离子的机理 不同:对单一价态的重金属离子, 主要通过吸附方式 去除,以化学吸附为主、物理吸附为辅; 而对少数重 金属离子, 其通过沉淀方式去除; 对可变价态的重金 属离子, 则主要通过吸附和氧化还原的协同作用去 除。因此, 根据 MOFs 对重金属离子的去除机理, 通 过 MOFs 将高毒性的重金属离子氧化还原至低毒性 状态, 再通过吸附、沉淀等途径去除目标污染物。

4 结语

重金属污染对人类健康及生存环境造成了严重 威胁。为此,本文总结了MOFs对铬、砷、铅、汞、镉、 锌、铜及镍重金属离子的去除效果,分析了MOFs初 始浓度、重金属离子浓度、接触时间、pH值、温度、干 扰离子等因素对重金属去除效果的影响,并对 MOFs去除重金属离子的机理进行了归纳。尽管 MOFs对去除水体中重金属离子展现出巨大的应用 潜力,但在实际废水处理工程应用方面仍面临着重 大挑战。

(1)MOFs及其复合材料具备从水体中去除重 金属离子的能力,但合成MOFs的金属配体及有机 溶剂等原材料价格昂贵,且合成条件苛刻、产量偏 低。因此,寻求绿色、经济、高产的合成方法及开发 高效回收利用技术,是MOFs及其复合材料产业化 应用的前提。

(2)MOFs及其复合材料通过官能团修饰、改性,可以提高其对重金属离子的去除性能。然而,在 实际处理废水时会受到pH值、环境温度及共存离 子等诸多因素影响。因此,亟需开发稳定性好、吸附 性强和选择性高的MOFs材料。

(3)MOFs及其复合材料的工程化应用,会导致 其残存于环境中,以此带来的二次污染及生态毒性 会严重威胁水生生物的安全。因此,需深入研究 MOFs及其复合材料对水生生物的生态毒性及致毒 机制,同时还需关注MOFs及其复合材料在环境中 的迁移和转化。

参考文献:

- AL OSMAN M, YANG F, MASSEY I Y. Exposure routes and health effects of heavy metals on children [J]. Biometals, 2019, 32(4): 563-573.
- [2] GHAEDI A M, PANAHIMEHR M, NEJAD A R S, et al. Factorial experimental design for the optimization of highly selective adsorption removal of lead and copper ions using metal organic framework MOF-2 (Cd) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 15-26.
- [3] BRIFFA J, SINAGRA E, BLUNDELL R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans [J]. Heliyon, 2020, 6(9): e04691.
- [4] 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.
- [5] SOLTANI R, PELALAK R, PISHNAMAZI M, et al. A water-stable functionalized NiCo-LDH/MOF nanocomposite: Green synthesis, characterization, and its environmental application for heavy metals adsorption [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14 (4) : 103052.
- [6] LI C F, ZHOU K H, QIN W Q, et al. A review on heavy metals contamination in soil: Effects, sources,

and remediation techniques [J]. Soil & Sediment Contamination, 2019, 28(4): 380-394.

- [7] ALI H, KHAN E, ILAHI I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation [J]. Journal of Chemistry, 2019, 2019: 6730305.
- [8] SHRESTHA R, BAN S, DEVKOTA S, et al. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (4): 105688.
- [9] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [10] RATHI B S, KUMAR P S, SHOW P L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 124413.
- [11] BARAKAT M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4(4): 361-377.
- [12] RU J, WANG X M, WANG F B, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111577.
- [13] ALAERTS L, KIRSCHHOCK C E, MAES M, et al. Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium (IV) terephthalate MIL-47 [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2007, 46(23): 4293-4297.
- [14] ABDOLLAHI N, MOUSSAVI G, GIANNAKIS S. A review of heavy metals' removal from aqueous matrices by metal-organic frameworks (MOFs): Stateof-the art and recent advances [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107394.
- [15] ZHANG Y Z, CHENG T, WANG Y, et al. A simple approach to boost capacitance: flexible supercapacitors based on manganese oxides@MOFs via chemically induced in situ self-transformation [J]. Adv Mater, 2016, 28(26): 5242-5248.
- [16] 陈跃颖,盘盈滢,杜文卿,等.金属-有机框架在锂离 子电池电极材料中的应用[J].材料研究与应用, 2022,16(1):68-80.
- [17] ZHANG Z, CHEN Y, WANG Z, et al. Effective and structure-controlled adsorption of tetracycline

hydrochloride from aqueous solution by using Fe-based metal-organic frameworks [J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148662.

- [18] KANDIAH M, NILSEN M H, USSEGLIO S, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs
 [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22 (24): 6632-6640.
- [19] WANG L, DAI X, MAN Z, et al. Dynamics and treatability of heavy metals in pig farm effluent wastewater by using UiO-66 and UiO-66-NH₂ nanomaterials as adsorbents [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2021, 232(7): 1-15.
- [20] SAKAMAKI Y, TSUJI M, HEIDRICK Z, et al. Preparation and applications of metal-organic frameworks (MOFs) : A laboratory activity and demonstration for high school and/or undergraduate students [J]. Journal of Chemical Education, 2020, 97 (4): 1109-1116.
- [21] SEYFI HASANKOLA Z, RAHIMI R, SHAYEGAN H, et al. Removal of Hg²⁺ heavy metal ion using a highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal-organic framework [J]. Inorganica Chimica Acta, 2020, 501: 119264.
- [22] JIANG J, SANDLER S I. Monte carlo simulation for the adsorption and separation of linear and branched alkanes in IRMOF [J]. Langmuir, 2006, 22 (13) : 5702-5707.
- [23] PERVEZ M N, CHEN C, LI Z, et al. Tuning the structure of cerium-based metal-organic frameworks for efficient removal of arsenic species: The role of organic ligands [J]. Chemosphere, 2022, 303(1): 134934.
- [24] WANG C, LIN G, XI Y, et al. Development of mercaptosuccinic anchored MOF through one-step preparation to enhance adsorption capacity and selectivity for Hg (II) and Pb (II) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 113896.
- [25] GONG X Y, HUANG Z H, ZHANG H, et al. Novel high-flux positively charged composite membrane incorporating titanium-based MOFs for heavy metal removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125706.
- [26] HAN C, XIE J, MIN X. Efficient adsorption H₃AsO₄ and Cr (VI) from strongly acidic solutions by La-Zr bimetallic MOFs: Crystallinity role and mechanism
 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108982.
- [27] HE C W, GU L P, XU Z X, et al. Cleaning chromium pollution in aquatic environments by bioremediation, photocatalytic remediation, electrochemical remediation and coupled remediation

systems [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(3): 561-576.

- [28] SINGH H P, MAHAJAN P, KAUR S, et al. Chromium toxicity and tolerance in plants [J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11 (3) : 229-254.
- [29] HOSSINI H, SHAFIE B, NIRI A D, et al. A comprehensive review on human health effects of chromium: Insights on induced toxicity [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(47): 70686-70705.
- [30] VALADI F M, SHAHSAVARI S, AKBARZADEH E, et al. Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr (VI) adsorption from aqueous solution: Experimental and DFT study [J]. Carbohydr Polym, 2022, 288: 119383.
- [31] WANG C, XIONG C, HE Y, et al. Facile preparation of magnetic Zr-MOF for adsorption of Pb (II) and Cr (VI) from water: Adsorption characteristics and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128923.
- [32] PRAKASH TRIPATHY S, SUBUDHI S, DAS S, et al. Hydrolytically stable citrate capped Fe₃O₄@UiO-66-NH₂ MOF: A hetero-structure composite with enhanced activity towards Cr (VI) adsorption and photocatalytic H₂ evolution [J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 606(1): 353-366.
- [33] MIAO S Y, GUO J R, DENG Z M, et al. Adsorption and reduction of Cr(VI) in water by iron-based metalorganic frameworks (Fe-MOFs) composite electrospun nanofibrous membranes [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 370: 133566.
- [34] POUDEL M B, AWASTHI G P, KIM H J. Novel insight into the adsorption of Cr(VI) and Pb(II) ions by MOF derived Co-Al layered double hydroxide@hematite nanorods on 3D porous carbon nanofiber network [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129312.
- [35] OUYANG L, WANG Y, ZHANG P, et al. Heterostructured MWCNTs@PANI@TiO₂ nanocomposites for enhanced adsorption of As (III) from aqueous solution: adsorption and photocatalytic oxidation behaviors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(25): 11743-11756.
- [36] LIU X, WANG Y, ZHANG T C, et al. One-pot synthesis of a magnetic TiO₂/PTh/γ-Fe₂O₃ heterojunction nanocomposite for removing trace arsenite via simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption
 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 60(1): 528-540.

- [37] RAHMANI A, SHABANLOO A, ZABIHOLLAHI S, et al. Facile fabrication of amino-functionalized MIL-68 (Al) metal-organic framework for effective adsorption of arsenate (As(V)) [J]. Sci Rep, 2022, 12(1): 11865.
- [38] JI W, MIAO X, ZHANG T C, et al. Fe-metalorganic-framework/MnO₂ nanowire/granular activated carbon nanostructured composites for enhanced As (III) removal from aqueous solutions [J]. Applied Surface Science, 2022, 606: 155011.
- [39] LIZQ, YANGJC, SUIKW, et al. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal [J]. Materials Letters, 2015, 160: 412-414.
- [40] YU W, LUO M, YANG Y, et al. Metal-organic framework (MOF) showing both ultrahigh As(V) and As(III) removal from aqueous solution [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 269: 264-270.
- [41] CAO C Y, QU J, WEI F, et al. Superb adsorption capacity and mechanism of flowerlike magnesium oxide nanostructures for lead and cadmium ions [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 4283-4287.
- [42] CLEMENS S, MA J F. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods [J]. Annu Rev Plant Biol, 2016, 67: 489-512.
- [43] VILELA D, PARMAR J, ZENG Y, et al. Graphenebased microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water [J]. Nano Lett, 2016, 16(4): 2860-2866.
- [44] BERTAGNOLLI C, GRISHIN A, VINCENT T, et al. Recovering heavy metal ions from complex solutions using polyethylenimine derivatives encapsulated in alginate matrix [J]. Industrial &. Engineering Chemistry Research, 2016, 55(8): 2461-2470.
- [45] LUO X, LIU L, DENG F, et al. Novel ion-imprinted polymer using crown ether as a functional monomer for selective removal of Pb(II) ions in real environmental water samples [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(28): 8280-8286.
- [46] YU C, HAN X, SHAO Z, et al. High efficiency and fast removal of trace Pb(II) from aqueous solution by carbomethoxy-functionalized metal-organic framework
 [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(3): 1474-1482.
- [47] ZHAO J, WANG C, WANG S, et al. Experimental and DFT study of selective adsorption mechanisms of Pb (II) by UiO-66-NH₂ modified with 1, 8dihydroxyanthraquinone [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 83: 111-122.
- [48] SHI Z, XU C, GUAN H, et al. Magnetic metal

organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 539: 382-390.

- [49] MOHAMMADI N, MOUSAZADEH B, HAMOULE T. Synthesis and characterization of NH₂-SiO₂@Cu-MOF as a high-performance adsorbent for Pb ion removal from water environment [J]. Environment, Development and Sustainability, 2020, 23(2): 1688-1705.
- [50] YIN N, WANG K, WANG L, et al. Aminofunctionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 619-628.
- [51] YIN N, WANG K, LI Z. Rapid microwave-promoted synthesis of Zr-MOFs: An efficient adsorbent for Pb (II) removal [J]. Chemistry Letters, 2016, 45(6): 625-627.
- [52] ROUHANI F, MORSALI A. Fast and selective heavy metal removal by a novel metal-organic framework designed with In-situ ligand building block fabrication bearing free nitrogen [J]. Chemistry, 2018, 24(21): 5529-5537.
- [53] BENNICELLI R, STEPNIEWSKA Z, BANACH A, et al. The ability of azolla caroliniana to remove heavy metals (Hg (II), Cr (III), Cr (VI)) from municipal waste water [J]. Chemosphere, 2004, 55 (1): 141-146.
- [54] TCHOUNWOU P B, AYENSU W K, NINASHVILI N, et al. Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health [J]. Environ Toxicol, 2003, 18(3): 149-175.
- [55] BOSE-OREILLY S, MCCARTY K M, STECKLING N, et al. Mercury exposure and children's health [J]. Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care, 2010, 40(8): 186-215.
- [56] ZAHIR F, RIZWI S J, HAQ S K, et al. Low dose mercury toxicity and human health [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2005, 20(2): 351-360.
- [57] LIU Q, ZHANG Q, LIU B, et al. A new synthesis and adsorption mechanism of ZrO₂ based metal-organic frames for efficient removal of mercury ions from aqueous solution [J]. Ceramics International, 2019, 45 (12): 15720-15724.
- [58] FU L, WANG S, LIN G, et al. Post-functionalization of UiO-66-NH₂ by 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water [J]. J Hazard Mater, 2019, 368: 42-51.
- [59] LIANG L, CHEN Q, JIANG F, et al. In situ largescale construction of sulfur-functionalized metalorganic

framework and its efficient removal of Hg (II) from water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (40): 15370-15374.

- [60] NOZOHOUR YAZDI M, DADFARNIA S, HAJI SHABANI A M. Synthesis of stable S- functionalized metal-organic framework using MoS₄²⁻ and its application for selective and efficient removal of toxic heavy metal ions in wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104696.
- [61] LEE S M, LALDAWNGLIANA C, TIWARI D. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) contaminated waste waters [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195-196: 103-111.
- [62] ZHANG X, YAN L, LI J, et al. Adsorption of heavy metals by l-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies [J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 562: 149-158.
- [63] SATARUG S, BAKER J R, URBENJAPOL S, et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population [J]. Toxicol Lett, 2003, 137(1-2): 65-83.
- [64] BOGUSZ A, OLESZCZUK P, DOBROWOLSKI R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water [J]. Bioresour Technol, 2015, 196: 540-549.
- [65] Panel on Micronutrients Sourlon, INTERPRETATION O, Use of Dietary Reference Intakes Tscotseodri. Dietary reference intakes for vitamin a, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc [J]. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, 2001 (1) : 502-553.
- [66] AHMARUZZAMAN M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 166(1-2): 36-59.
- [67] EFOME J E, RANA D, MATSUURA T, et al. Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 18619-18629.
- [68] LATRACH Z, MOUMEN E, KOUNBACH S, et al. Mixed-ligand strategy for the creation of hierarchical porous ZIF-8 for enhanced adsorption of copper ions [J]. ACS Omega, 2022, 7(18): 15862-15869.
- [69] REHMAN M, LIU L, WANG Q, et al. Copper

environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2019, 26(18): 18003-18016.

- [70] AHMADIJOKANI F, TAJAHMADI S, BAHI A, et al. Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water [J]. Chemosphere, 2021, 264(Pt 2): 128466.
- [71] HUANG Y, ZENG X, GUO L, et al. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194: 462-469.
- [72] LIZ, GUOZ, ZHANGT, et al. Fabrication of in situ ZIF-67 grown on alginate hydrogels and its application for enhancing Cu (II) adsorption from aqueous solutions [J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2021, 207: 112036.
- [73] LI D, XU F. Removal of Cu (II) from aqueous solutions using ZIF-8@GO composites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 302: 122406.
- [74] HE M, WANG L, LV Y, et al. Novel polydopamine/ metal organic framework thin film nanocomposite forward osmosis membrane for salt rejection and heavy metal removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124452.
- [75] KUMAR V, DWIVEDI S K. A review on accessible techniques for removal of hexavalent chromium and divalent nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 295: 126229.
- [76] RABIEE FARADONBEH M, DADKHAH A A, RASHIDI A, et al. Newly MOF-graphene hybrid nanoadsorbent for removal of Ni (II) from aqueous phase [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017, 28(3): 829-836.
- [77] WU S, GE Y, WANG Y, et al. Adsorption of Cr (VI) on nano Uio-66-NH₂ MOFs in water [J]. Environ Technol, 2018, 39(15): 1937-1948.
- [78] 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.
- [79] YOU D, SHI H, YANG L, et al. Tuning the effective utilization of adsorption sites in La-MOFs via a steric hindrance effect towards enhanced As (Ⅲ) removal [J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8 (11): 3387-3394.
- [80] 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.

- [81] LIN Z J, ZHENG H Q, ZHENG H Y, et al. Efficient capture and effective sensing of Cr₂O₇²⁻ from water using a zirconium metal-organic framework [J]. Inorg Chem, 2017, 56(22): 14178-14188.
- [82] LIU Z M, WU S H, JIA S Y, et al. Novel hematite nanorods and magnetite nanoparticles prepared from MIL-100(Fe) template for the removal of As(V) [J]. Materials Letters, 2014, 132: 8-10.
- [83] LU M, LI L, SHEN S, et al. Highly efficient removal of Pb²⁺ by a sandwich structure of metal-organic framework/GO composite with enhanced stability [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(2): 1032-1037.
- [84] ABDEL-MAGIED A F, ABDELHAMID H N, ASHOUR R M, et al. Magnetic metal-organic frameworks for efficient removal of cadmium(II), and lead (II) from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107467.
- [85] GUO J, FU K, PEI J, et al. Macro-constructing zeolitic imidazole frameworks functionalized sponge for enhanced removal of heavy metals: The significance of morphology and structure modulation [J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 630(A): 666-675.
- [86] SINGH S, BASAVARAJU U, NAIK T S K, et al. Graphene oxide-based novel MOF nanohybrid for synergic removal of Pb (II) ions from aqueous solutions: Simulation and adsorption studies [J]. Environmental Research, 2023, 216: 114750.
- [87] WANG H, WANG S, WANG S, et al. Adenosine-functionalized UiO-66-NH₂ to efficiently remove Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and isothermal adsorption [J]. J Hazard Mater, 2022, 425: 127771.
- [88] ZOU F, YU R, LI R, et al. Microwave-assisted synthesis of HKUST-1 and functionalized HKUST-1-@H₃PW₁₂O₄₀: Selective adsorption of heavy metal ions in water analyzed with synchrotron radiation [J]. Chemphyschem, 2013, 14(12): 2825-2832.
- [89] XIONG Y Y, LI J Q, GONG L L, et al. Using MOF-74 for Hg²⁺ removal from ultra-low concentration aqueous solution [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 246: 16-22.
- [90] LIN G, ZENG B, LIU X, et al. Enhanced performance of functionalized MOF adsorbents for efficient removal of anthropogenic Hg(II) from water [J]. Journal of Cleaner Production, 2022(6): 134766.
- [91] ABNEY C W, GILHULA J C, LU K, et al. Metalorganic framework templated inorganic sorbents for rapid and efficient extraction of heavy metals [J]. Adv

Mater, 2014, 26(47): 7993-7997.

- [92] BINAEIAN E, MALEKI S, MOTAGHEDI N, et al. Study on the performance of Cd²⁺ sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): Optimization of the process by RSM technique [J]. Separation Science and Technology, 2019, 55(15): 2713-2728.
- [93] LIU J, CUI H, LI J, et al. A research on the cadmium ions adsorption of sulfhydryl- and sulfo-functionalized UIO-66 with silica layer from water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (1): 104621.
- [94] ESRAFILI L, FIRUZABADI F D, MORSALI A, et al. Reuse of predesigned dual-functional metal organic frameworks (DF-MOFs) after heavy metal removal [J]. J Hazard Mater, 2021, 403: 123696.
- [95] WEN J, HU X. Metal selectivity and effects of coexisting ions on the removal of Cd, Cu, Ni, and Cr by ZIF-8-EGCG nanoparticles [J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 589: 578-586.
- [96] KOPPULA S, JAGASIA P, PANCHANGAM M K, et al. Synthesis of bimetallic metal-organic frameworks composite for the removal of copper (II), chromium (VI), and uranium (VI) from the aqueous solution using fixed-bed column adsorption [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 312: 123168.
- [97] ZHOU L, LI N, OWENS G, et al. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 628-637.
- [98] HOU X, ZHOU H, ZHANG J, et al. High adsorption pearl-necklace-like composite membrane based on metal-organic framework for heavy metal ion removal
 [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2018, 35(6): 1700438.

- [99] LI J, DUAN Q, WU Z, et al. Few-layered metalorganic framework nanosheets as a highly selective and efficient scavenger for heavy metal pollution treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123189.
- [100] AHMAD K, SHAH H U, ASHFAQ M, et al.
 Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of Pb²⁺ & Hg²⁺ from water [J]. Food Chem Toxicol, 2021, 149: 112008.
- [101] SAMUEL M S, SUBRAMANIYAN V, BHATTACHARYA J, et al. A GO-CS@MOF [Zn (BDC) (DMF)] material for the adsorption of chromium (VI) ions from aqueous solution [J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 152: 116-125.
- [102] DUTTA S, SAMANTA P, JOARDER B, et al. A Water-stable cationic metal-organic framework with hydrophobic pore surfaces as an efficient scavenger of oxo-anion pollutants from water [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(37): 41810-41818.
- [103] SHAO Z, HUANG C, WU Q, et al. Ion exchange collaborating coordination substitution: More efficient Cr (VI) removal performance of a waterstable Cu (II) -MOF material [J]. J Hazard Mater, 2019, 378: 120719.
- [104] MORADI M. Mercuric chloride adsorption on sulfurcontaining BC₂N nanotube: Toward HSAB concept
 [J]. Structural Chemistry, 2013, 25(4): 1091-1097.
- [105] ZHAO H, XIA Q, XING H, et al. Construction of pillared-layer MOF as efficient visible-light photocatalysts for aqueous Cr(VI) reduction and dye degradation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4449-4456.

Research Progress on the Removal Performances and Mechanisms of Heavy Metal Ions from Aquatic Environments with MOFs

YANG Qiang¹, WANG Renjuan¹, HUANG Bowen¹, LU Hao¹, FAN Yimeng¹, KONG Yun^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100; 2. State Key Laboratory of Ecohydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Shaanxi Xi'an, 710048)

Abstract: The acceleration of industrialization has been leading to increasingly severe global environmental pollution, particularly in heavy metal pollutants such as chromium, arsenic, lead, mercury, cadmium, zinc, copper and nickel, etc. Removal methods for heavy metals from aquatic environments mainly include ion exchange, coagulation and sedimentation, oxidation-reduction, adsorption, membrane filtration, and electrodialysis. Among them, adsorption is considered one of the most promising methods for its advantages such as low cost, simple operation, and strong adaptability. Metal-organic framework materials (MOFs) are widely used for heavy metal removal due to their large surface area, high porosity, rich

active sites, strong tunability, and excellent thermal/chemical stability. Therefore, this paper focuses on the removal performance of MOFs and their composite materials for eight typical heavy metal ions. It also analyzes the effects of factors such as initial MOFs concentration, heavy metal ion concentration, contacting time, pH value, temperature, and co-existing ions on the removal performances of heavy metals. Based on this, the main mechanisms of MOFs for removing heavy metal ions are explained by adsorption, precipitation, and oxidation-reduction, adsorption can be divided into physical adsorption and chemical adsorption mainly includes electrostatic attraction, diffusion, and van der waals forces, while chemical adsorption mainly includes open metal sites/coordination, acid-base interactions, and hydrogen bonding. Meanwhile, surface precipitation or redox reactions occur during the adsorption process. Additionally, this paper proposes the future research direction and potential applications of MOFs in the prevention and control of heavy metal, providing a theoretical basis for the research and application of MOFs in the field of environmental pollution remediation.

Keywords: metal-organic framework materials (MOFs); heavy metal ions; adsorption removal performance; maximum adsorption capacity; adsorption removal mechanism; influencing factors; water treatment

(学术编辑:李艳辉)