

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220148

金属有机骨架@纳米纤维素复合材料的制备 及应用研究进展

侯庆喜¹, 王凯晴¹, 霍丹^{1,2}, 杨秋林¹, 吴程伟², 秦建新³

(1. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457;
2. 山东华泰纸业股份有限公司, 广饶 257335; 3. 青岛海王纸业股份有限公司, 青岛 266400)

摘要: 金属有机骨架(MOF)材料和纳米纤维素(NC)是近年来受到广泛关注的两类新型功能材料,它们均在很多领域中展现出了潜在的应用价值和诱人的发展前景。MOF@NC 复合材料将 NC 与 MOF 复合在一起,既有 MOF 材料的优点又兼具 NC 的优点,赋予了 MOF 材料更高的机械强度、更高的比表面积和更优异的性能,极大地扩展了 MOF 材料的应用范围。本文首先阐述 MOF 材料的制备方法,进而重点阐述 MOF@NC 复合材料的制备方法,归纳总结了 MOF@NC 复合材料在水净化、电极材料、生物医药等领域的应用,最后对 MOF@NC 复合材料的未来发展前景进行展望。

关键词: 金属有机骨架; 纳米纤维素; 复合材料; 制备方法; 应用

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2022)06-0069-12

Research Progress in Preparation and Application of Metal-Organic Framework@Nanocellulose Composite Materials

HOU Qingxi¹, WANG Kaiqing¹, HUO Dan^{1,2}, YANG Qiulin¹, WU Chengwei², QIN Jianxin³

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Shandong Huatai Paper Co., Ltd., Guangrao, 257335, China;
3. Qingdao Sea King Paper Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) material and nanocellulose (NC), as two types of new functional materials, have recently drawn much research attention, both of which have shown potential application values and excellent development prospects in many fields. MOF@NC composite material combines NC with MOF. As such, it not only retains the excellent properties of MOF material, but also inherits the advantages of NC. Moreover, it enables MOF material to have higher mechanical strength, higher specific surface area, and better properties, which greatly expands the application range of MOF material. In this article we first describe the preparation method of MOF material, then focus on the preparation method of MOF@NC composite material, and summarize the application of MOF@NC composite material in the fields of water purification, electrode material, biomedical, and so on. Finally, the future development status of MOF@NC composite materials is prospected at the end of the article.

Key words: metal-organic framework; nanocellulose; composite material; preparation methods; application

金属有机骨架(metal-organic framework, MOF) 离子簇作为节点,具有多配位点的有机配体作为连接
材料又称为多孔配位聚合物,是由金属离子或含金属 点,通过配位作用自组装形成的高度有序的网状骨架

收稿日期: 2022-06-16; 修回日期: 2022-09-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21908167); 山东省博士后创新项目(201903071)

作者简介: 侯庆喜(1961—),男,山西大同人,教授;通信作者: 杨秋林,讲师, qiulinyang@tust.edu.cn

结构^[1-2]. MOF 材料具有比表面积高、孔隙率高、结构多样和易于调控修饰等优点,使得该材料在气体存储与分离^[3-5]、吸附^[6-8]、催化^[9-10]、药物运输^[11-12]和传感器^[13-15]等领域得到广泛应用.但是,受自身晶体结构影响,MOF 材料存在机械强度低和可塑性差等缺陷^[16-17],导致其成形和加工困难,严重限制了其应用.目前,将 MOF 材料生长在各种衬底上或衬底内,合成可成形、易加工的复合材料是扩大其应用领域的主要方式.

纳米纤维素(nanocellulose, NC)是指通过化学法、机械法或生物法等将纤维素加工制成在一维尺度上为纳米级的高分子材料^[18].基于尺寸、形貌和制备方法的不同,NC 主要分为 4 种:纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤丝(CNF)、静电纺丝纳米纤维素(ECNF)和细菌纳米纤维素(BC).NC 结合了纤维素和纳米材料的优异性能,不仅具有环保无污染、绿色可再生等优点,而且具有环境友好性、生物相容性、高比表面积、高机械强度和低密度等特性^[19-21],广泛应用于吸附材料^[22-23]、生物医药材料^[24-25]、食品包装材料^[26]和储能材料^[27]等领域.

NC 表面存在大量的活性羟基,容易发生羧基化、磺化和接枝等改性反应进而引入更多的极性基团^[28].改性后 NC 上的极性基团(如羧基和羟基)与金属离子(如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+})进行螯合,添加适当的有机配体溶液后,金属离子与有机配体通过配位作用在 NC 上组装形成 MOF 材料^[29-30].NC 在有利于 MOF 材料成核的同时,还能够减小它的尺寸,降低其团聚的可能性,从而有利于保持 MOF 材料的最佳性能^[31].此外,NC 具有较大的长径比和纤维间的相互作用,使得 MOF@NC 复合材料之中有足够的交联作用(氢键和物理缠结作用),从而使复合材料可以承受更大的应力^[31].因此,MOF 材料与 NC 复合可以改善 MOF 材料存在的缺陷并且增强其性能,使其表现出更优异的应用性能,拓展其应用领域.

1 MOF 材料的制备方法

MOF 材料的制备方法有很多,常见的有溶剂热合成法、电化学合成法、机械化学合成法、微波合成法和超声合成法.

1.1 溶剂热合成法

溶剂热合成法是在密闭的反应釜中加入一定比例的金属盐、有机配体和溶剂,在一个相对高温和高压的环境中通过化学反应和物质溶解度的变化来控制

晶体的形成和生长的一种方法^[32-34].当溶剂为水时,该方法则称之为水热合成法.溶剂热合成法是制备 MOF 材料最常用的方法之一,该方法成功的关键是合成条件的精确控制^[34-35].该方法能够解决室温下反应物不能溶解的问题,与在室温下合成相比,使用该方法合成更有利于高维数 MOF 材料结构的生成.1999 年,Reineke 等^[36]以对苯二甲酸(H_2BDC)和硝酸铽为原料,采用水热合成法成功合成了具有微孔结构的 MOF 材料 $[Tb_2(BDC)_3 \cdot (H_2O)_4]$.近几十年来,随着对 MOF 材料需求的不断增加和对 MOF 材料研究的不断深入,科研人员通过溶剂(水)热合成法成功制备了多种性能更优异的新型 MOF 材料.2005 年,Perles 等^[37]将 Sc^{3+} 、对苯二甲酸以及对苯二甲酸二钠以物质的量比为 2 : 2.5 : 1.5 的比例混合后进行反应,在水热条件下合成了钪基 MOF 材料 $[Sc_2(C_8H_4O_4)_3]$.氮气吸附脱附等温线和热重分析结果显示,该材料具有较大的比表面积、较窄的孔径分布和良好的热稳定性,这些优异的性质使其成为一种潜在的储氢材料.2012 年,McDonald 等^[33]采用溶剂热合成法和微波合成法合成了 $Zn_2(dobpdc)$ 和 $Mg_2(dobpdc)$ 两种新型 MOF 材料.这类新型 MOF 材料在有机胺分子修饰后,在低压下对 CO_2 表现出较强的吸附能力和较高的选择性^[38-40].2017 年,丁美丽等^[41]采用溶剂热合成法以 H_2BDC 、4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸及六水合硝酸锌为原料分别合成了 MOF-5 和具有穿插结构的 Zn-EDB,并探讨了 MOF 材料的结构穿插对染料吸附的影响.结果表明,与 MOF-5 相比,具有穿插结构的 Zn-EDB 的吸附性能较差.这是由于具有穿插结构的 Zn-EDB 部分孔道被分割,其可利用的孔径减小,阻碍了吸附的染料分子在其内部的扩散和传输,使得最终的染料吸附性能随之下降.2020 年,夏雨沛等^[42]通过咪唑羧酸配体(H_3L)与三核铁簇 $[Fe_3(\mu_3-O)(CH_3COO)_6]$ 在水热条件下反应,成功合成了具有三维骨架结构的铁基 MOF 材料.气体吸附实验结果表明,该铁基 MOF 材料具有较高的比表面积且对 CO_2 的吸附量大于对 CH_4 的吸附量,该材料有望成为一种新型的用于 CO_2 和 CH_4 混合气分离的材料.

1.2 电化学合成法

在电极表面成核是电化学合成法合成 MOF 的主要方式,其原理是通过外加电压诱导电子在电路中移动,使溶液中的离子附着在电极上完成 MOF 成核.电化学合成法包括阳极溶解合成^[43-44]和阴极沉积合成^[45-46].电化学合成法操作方便,易于控制,能

耗低, 反应条件温和, 且所需反应时间比溶剂热合成法更短.

2005 年, 巴斯夫公司^[47]首次使用阳极溶解法成功合成了 MOF 材料. 其合成机理是: 金属作为阳极发生氧化反应, 持续供应金属离子, 金属离子与电解质溶液中的有机配体在阳极表面自组装形成 MOF 材料^[48]. 2012 年, Joaristi 等^[49]采用阳极溶解的方式合成了 HKUST-1、ZIF-8、MIL-100(Al)、MIL-53(Al) 和 NH₂-MIL-53(Al), 并探讨了溶剂组成、温度、电导率、电流密度等反应参数对 MOF 材料合成的影响. 2016 年, Campagnol 等^[50]以 Cu-BTC 为例, 研究并提出了电化学合成法中阳极溶解合成的 4 个阶段, 这 4 个阶段分别为成核阶段、生长阶段、共生阶段以及分离阶段. 这一研究为阳极溶解合成法的后续研究提供了宝贵的经验. Campagnol 等^[50]也对阴极沉积合成 MOF 材料的过程与机理进行了研究, 阴极沉积合成包括成核阶段、生长阶段和共生阶段, 但不包括分离阶段. 与阳极溶解合成有所不同, 阴极沉积合成的金属源是外加金属盐, 在电场的作用下, 某些含氧酸根(NO₃⁻、ClO₄⁻等)在阴极进行还原反应, 电极附近呈现碱性环境, 有利于有机配体去质子化, 金属阳离子与去质子化的有机配体在阴极表面自组装形成 MOF 材料^[48]. Li 等^[45-46]通过阴极沉积的方式合成 MOF-5, 他们发现, 当锌源从 Zn(NO₃)₂·4.2H₂O 变为 Zn(ClO₄)₂·6H₂O 时, 在保证其他实验参数不变的情况下, 电极上不会沉积 MOF-5 晶体, 这表明了硝酸盐是必不可少的, 水的影响可以忽略不计.

1.3 机械化学合成法

机械化学合成法是指无溶剂或极少量溶剂的情况下研磨固体反应物促进化学反应生成晶体的一种方法. 用于合成 MOF 材料的机械化学合成法一般可以分为: 无溶剂研磨法^[51]、液体辅助研磨法^[52-54]以及离子和液体辅助研磨法^[55]. 2006 年, Pichon 等^[51]利用机械化学合成法在无溶剂条件下合成了 MOF 材料 Cu(INA)₂, 但制得的 MOF 晶体结构较差, 并且含有较多的杂质. 此后, 研究人员对上述方法进行改进. 2010 年, Klimakow 等^[52]在球磨机中通过液体辅助研磨的方法合成了 HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂] 和 MOF-14 [Cu₃(BTB)₂], 由于材料骨架中残存有醋酸分子, 因此材料比表面积初始值相对较低, 并伴随微孔阻塞效应. 为了去除乙酸分子, 得到比表面积显著增加的材料, Klimakow 等^[53]用乙醇对制备的 HKUST-1 和 MOF-14 进行简单活化处理, 活化后 HKUST-1 的比表面积从 758 m²/g 提高到 1 713 m²/g,

MOF-14 的比表面积从 614 m²/g 提高到 1 215 m²/g, 两种 MOF 材料的比表面积得到大幅提升, 并且获得了良好的微孔结构. Friščić 等^[55]采用离子和液体辅助研磨法成功合成了 MOF 材料 [Zn₂(ta)₂(dabco)], 同时发现不同的离子添加剂对 MOF 材料的结构有一定的影响: KNO₃ 或 NH₄NO₃ 作为离子添加剂时, 制备的 MOF 材料呈现方格状的多孔骨架结构; Na₂SO₄ 或 (NH₄)₂SO₄ 作为离子添加剂时, 制备的 MOF 材料呈现超分子六边形拓扑骨架结构.

1.4 微波合成法

微波合成法具有加热速度快、反应时间短、热能利用率高和对环境污染少等优点, 在短时间内可以合成性能更优异的 MOF 材料.

2005 年, Jhung 等^[56]采用微波合成法制备了 MIL-100. 他们将均苯三甲酸、对苯二甲酸铬、氢氟酸和水加入密封的聚四氟乙烯反应釜中, 将反应釜放置在微波炉内反应 4 h (温度为 220 °C), MIL-100 的产率达 44%, 而 Férey 等^[57]采用水热合成法反应 4 d 时产率才能达到相同水平. 由于微波合成法极大地缩短了反应时间, 提高了 MOF 材料的合成效率, 所以越来越多的研究人员采用微波合成法合成 MOF 材料. Thomas-Hillman 等^[58]采用微波合成法将 AlCl₃·6H₂O、3, 3', 5, 5'-联苯四甲酸(H₄BPTC)以及去离子水组成的混合物在微波腔中加热 10 min 得到 MFM-300(Al)-MW, 而 Yang 等^[59]使用水热合成法反应 3 d 才能合成 MFM-300(Al); 并且实验结果表明, MFM-300(Al)-MW 具有更优异的气体吸附性能. Nguyen 等^[60]通过微波合成法合成了有缺陷位点的锆基 MOF 材料(Zr-NDC), 该材料具有优异的吸附能力, 可有效去除有毒有机染料. Gaikwad 等^[61]采用微波合成法合成了一系列不同金属比例的双金属 MOF 材料 UTSA-16(Zn, X; X = Mg, Mn, Cu). 与母体 UTSA-16(Zn)相比, 在 Zn 与其他金属物质的量比为 7:2 的合成条件下合成的 UTSA-16(Zn, X), 对 CO₂ 的吸附容量提高了 9%~18%, 并提高了对 CO₂ 吸附的选择性.

1.5 超声合成法

与微波合成法相似, 超声合成法同样具有加热速度快、反应时间短、成本低和效率高等优点. 超声波引起液相中气泡的产生、生长和破裂, 产生大量的局部热量以促进晶体生长^[62-63]. 通过控制超声处理时间可以改善合成材料的形貌和结构^[64]. 2008 年, Qiu 等^[65]在使用超声波辐射的情况下, 让醋酸锌与均苯三甲酸在乙醇水溶液中反应 5 min, 得到 MOF 材料

$Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$, 并且该 MOF 材料得率高达 75.3%. 在实验过程中, 反应时间对 MOF 材料的直径具有重要影响: 反应时间为 5 min 和 10 min 时, MOF 材料的直径为 50 ~ 100 nm; 当反应时间增加至 30 min 时, MOF 材料的直径为 100 ~ 200 nm; 当反应时间增加至 90 min 时, MOF 材料的直径增加至 700 ~ 900 nm. 2018 年, Singbumrung 等^[66]以二甲基甲酰胺、乙醇和去离子水为溶剂, 在 25 °C 条件下, 用超声合成法合成了 Cu-BTC. 实验结果表明, 超声时间对 Cu-BTC 的形貌和结构有明显的影响. 经过 0.5 h 和 1 h 的超声处理得到的 Cu-BTC 颗粒杂乱无章, 而经过 2 h 的超声处理可得到边长为 100 nm 的棱锥状 Cu-BTC 颗粒.

2 MOF@NC 复合材料的制备方法

目前, 将 MOF 材料加入或引入纤维聚合物主要有 3 种策略: 一是在纤维形成之后原位生长 MOF 材料, 即“纤维优先”; 二是 MOF 材料通过共价结合或非共价相互作用(如氢键和静电相互作用)与预制的纤维聚集在一起; 三是纤维形成之前加入 MOF 材料, 即“MOF 优先”^[67]. 基于上述 3 种复合策略, 目前 MOF@NC 复合材料制备方法主要包括原位生长法、溶胶-凝胶法和静电纺丝法.

2.1 原位生长法

原位生长法通常用于制备连续的 MOF 膜. 以 NC 为基底并将其浸在 MOF 生长溶液中, 一定反应条件下 MOF 材料在 NC 上成核和生长, 最终形成薄膜. 该方法操作简单、能耗低, 但存在 MOF 材料在 NC 上负载不均匀的缺点.

Wang 等^[68]在乙醇介质中以 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物氧化的 CNF (TOCNF) 为底物, 利用原位生长法制备了一种荧光性能稳定的 Eu-MOF@TOCNF 复合薄膜. TOCNF 表面有丰富的羧基, 为 Eu^{3+} 提供了大量的吸附位, 有利于 Eu-MOF 在 TOCNF 表面成核和生长. 该复合薄膜在有其他金属离子 (Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^+ 和 Zn^{2+}) 干扰的情况下, 对 Cu^{2+} 具有较高的选择性, 可用于制备高灵敏度的 Cu^{2+} 荧光传感器. 另外, Song 等^[69]采用原位生长法将 ZIF-8 负载在 TOCNF 上, 制备出具有高耐久性的 ZIF-8@TOCNF 复合膜, 用于高选择性地去除阳离子染料. Wang 等^[70]采用原位生长法将 TOCNF 与铽配位聚合物 (Tb-AMP) 结合, 在室温水溶液中成功制备出了一种新型荧光响应纳米纤维素复合薄膜 (Tb-

AMP@TOCNF 薄膜), 制备此薄膜的示意图如图 1^[70]所示. 该薄膜在有其他离子和生物小分子干扰的溶液中仍然对环丙沙星具有良好的选择性、灵敏度和识别能力. 这为今后污染物的比色分析提供了一条新的途径.

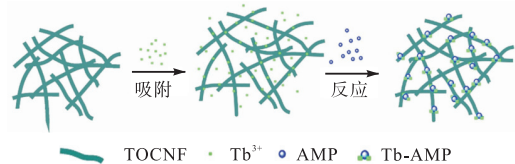


图 1 利用原位生长法制备 Tb-AMP@TOCNF 薄膜的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Tb-AMP@TOCNF film prepared by in-situ growth method

2.2 溶胶-凝胶法

采用溶胶-凝胶法制备 MOF@NC 气凝胶时, 先将金属离子均匀地分散在 NC 悬浮液中, 形成均匀稳定的溶胶体系, 然后加入有机配体, 在一定条件下形成具有三维网络结构的凝胶, 最后通过冷冻干燥得到 MOF@NC 气凝胶. 但该方法会在一定程度上改变 MOF 材料的物理性质和自身高度有序的晶体结构.

2016 年, Zhu 等^[71]采用溶胶-凝胶法制备柔性多孔纳米纤维素杂化气凝胶. 他们将 MOF 颗粒与 CNC 混合在水中形成稳定的胶体悬浮液, 随后将悬浮液添加到羧甲基纤维素 (CMC) 的水溶液中, 最后将混合悬浮液进行冷冻干燥, 制备出均匀、柔韧、易于操作并且结构完整的 CNC-CMC-MOF 杂化气凝胶. 结果表明, CMC 的加入使气凝胶的结构比较致密且不易破裂, 其机械强度得到增强. 2018 年, Zhu 等^[72]以 TOCNF 为模板合成 MOF, 成功地制备出了纤维状 MOF 气凝胶 (如图 2^[72]所示). 他们将预先制备的 CNF 悬浮液与 M^{2+} (Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Co^{2+}) 溶液混合, TOCNF 表面的羧基与 M^{2+} 螯合后得到 CNFs- M^{2+} 水凝胶; 随后加入对应的配体溶液, MOF 晶体进行生长, 得到以 CNFs 为模板的纤维状 MOF 复合气凝胶. 结果显示, 与纤维素气凝胶和不含 CNF 的 MOF 粉末相比, 该气凝胶具有成形性好、机械强度高优点, 且其孔隙率高达 99%, 密度低于 0.1 g/cm^3 , 对不同的分子均有较大的吸附容量、较快的吸附速率和较高的吸附效率.

2.3 静电纺丝法

静电纺丝法是聚合物溶液在强电场作用下进行喷射拉伸从而获得纳米级纤维的一种方法^[73]. 该方法具有设备简单、成本较低、纤维产率较高的优点.

然而, 目前该方法很难实现商业化, 仍需进一步研究优化. 存在的主要问题是纺丝效率较低, 不适合工业上的大规模生产, 且生产出的 NC 多呈现无序形

态. 该方法主要应用于大多数可溶解或可熔融处理的聚合物, 可以将 MOF 材料负载在聚合物纳米纤维中或聚合物纳米纤维上.

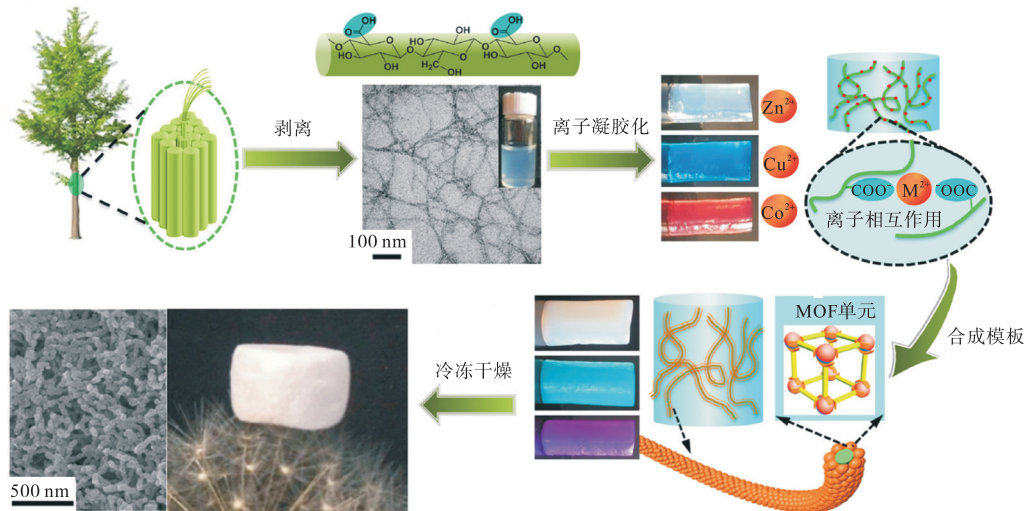


图 2 利用溶胶-凝胶法制备以 CNFs 为模板的纤维状 MOF 气凝胶的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of fibrous MOF aerogels with the template of CNFs prepared by sol-gel method

Rose 等^[74]采用静电纺丝法将 MOF 颗粒与纤维基材料复合在一起, 该复合材料可用作个人防护材料以及柔性过滤材料. 研究表明: 当 MOF 颗粒与纤维直径相差不大时, 复合材料呈珍珠项链状, MOF 颗粒负载率低, 存在部分孔隙被堵塞的情况; 当 MOF 颗粒与纤维直径相差较大时, 复合材料呈蛛网状, 此时 MOF 颗粒负载率高达 80%, 且无孔隙被堵塞. Hua 等^[75]通过静电纺丝法将 UiO-66-(COOH)₂ 纳米粒子嵌入到聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维中, 构建了柔性 PAN/UiO-66-(COOH)₂ 纳米纤维膜 (如图 3^[75]所示), 实现了稀土离子的有效回收和可持续利用. 研究发现, 单纯的 PAN 纳米纤维膜几乎不吸附 Ln³⁺, 而 PAN/UiO-66-(COOH)₂ 纳米纤维膜对 Ln³⁺ 的吸附量随 UiO-66-(COOH)₂ 负载率的增加而逐渐增加, 并且当 UiO-66-(COOH)₂ 纳米粒子在纳米纤维膜上的负载率高达 60% 时, 膜仍然表现出良好的柔韧性. 静电纺丝法制备 MOF@NC 复合材料中, MOF 材料负载率的高低与聚合物溶液浓度的大小有很大的关系^[76-78]. Singbumrung 等^[77]采用静电纺丝法将 Cu-BTC 与聚乙烯醇 (PVA) 复合在一起, 制备了具有抑菌性能的 Cu-BTC/PVA 纤维材料, 并考察了 PVA 溶液质量分数对纤维形态的影响. 结果表明 PVA 溶液质量分数会影响纤维的形态: 当 PVA 溶液质量分数为 5% 时, 可以看到纺锤状的珠子散布在纤维上; 当 PVA 溶液质量分数增加到 10% 时, 纤维由珠状变为

均匀的纤维状, 纤维直径也随之增大; 当 PVA 溶液质量分数增加到 15% 时, 纤维变得不均匀, 且直径变得更大.

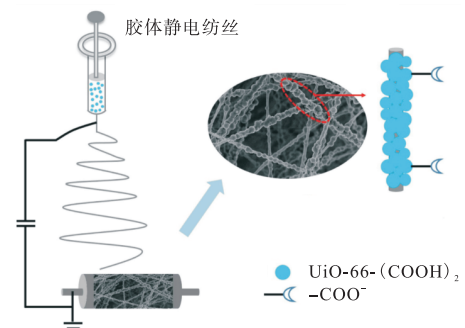


图 3 利用静电纺丝法制备 PAN/UiO-66-(COOH)₂ 纳米纤维膜示意图

Fig. 3 Schematic diagram of PAN/UiO-66-(COOH)₂ nanofibrous membranes prepared by electrospinning

3 MOF@NC 复合材料的应用

在 MOF 合成的过程中, NC 作为载体与 MOF 复合在一起^[31], 两者结合在一起具有“1+1>2”的协同作用; 这不仅克服了 MOF 材料的缺点, 而且赋予了 MOF 材料更高的机械强度、更高的比表面积和更优异的功能, 同时进一步拓展了 MOF 在水净化、电极材料、生物医药以及其他领域的应用.

3.1 水净化领域

近年来,MOF 材料因其具有高比表面积、高孔隙率和易于调控修饰等特点而被广泛应用于水净化领域,但受其自身晶体结构的影响,其在水净化领域的发展被严重限制.如:MOF 材料常以粉末状形式存在,具有机械强度低、可塑性低等缺点,使其不能轻易产生形变;MOF 材料在水溶液中稳定性差,其骨架容易塌陷,导致其回收困难.这些缺点严重限制了 MOF 材料的应用范围,而 MOF 材料与 NC 复合可以改善上述缺陷,增加材料的宏观可成型性和孔隙率.目前,研究者以罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙、重金属盐、阿司匹林、盐酸四环素等多种化合物作为模型污染物来研究 MOF@NC 复合材料的吸附性能.

Zhu 等^[72]以 TOCNF 为模板,制备了纤维状 MOF 气凝胶(以 ZIF-8 为例),并研究该气凝胶对罗丹明 B 的吸附性能.研究表明,当 ZIF-8 负载率为 33% 时,该气凝胶具有最高的吸附速率和平衡吸附量,分别为 0.036 g/(mg·h) 和 83.3 mg/g,明显高于 ZIF-8 和 CNF-Zn²⁺气凝胶的相关结果.并且,该气凝胶的平衡吸附数据与 Langmuir 吸附模型吻合,可以得出其最大吸附量为 81 mg/g,同时通过计算可知其分配系数为 8 800 mL/g,这样高的吸附量和分配系数超过 Fe₃O₄/MIL-100(Fe)、MIL-125(Ti)、果壳、甘蔗渣、沸石、蒙脱石和高岭石以及合成树脂等大多数吸附材料的吸附量和分配系数.赵中琦等^[79]制备了新型复合材料 Fe₃O₄@CNF@Zn-BTC,用于吸附去除污水中的磷元素.研究表明,常温常压下在 10 mg/L 的含磷水样中加入极少量 Fe₃O₄@CNF@Zn-BTC 材料吸附 60 min 后,可将磷元素质量浓度降至 0.44 mg/L,去除率高达 95.6%.Li 等^[80]采用物理混合、原位合成和冷冻干燥相结合的方法制备了一种基于 ZIF-67 的改性细菌纤维素/壳聚糖(BC/CH)复合气凝胶.ZIF-67 的加入大大增加了复合气凝胶的比表面积和孔隙率.当 ZIF-67 的负载率为 46.1% 时,ZIF-67/BC/CH 复合气凝胶的比表面积达到 268.7 m²/g,远大于 BC/CH 气凝胶的比表面积(8.4 m²/g).结果表明,此复合气凝胶对重金属离子(Cu²⁺、Cr⁶⁺)和有机染料(活性红 X-3B)均表现出良好的吸附性能,ZIF-67/BC/CH 气凝胶去除重金属离子和有机污染物的示意图如图 4 所示.该复合气凝胶对 Cu²⁺和 Cr⁶⁺的吸附容量分别为 200.6 mg/g 和 152.1 mg/g,且对活性红 X-3B 的去除率接近 100%.这些研究都体现了比表面积对 MOF@NC 复

合材料吸附性能的关键作用.

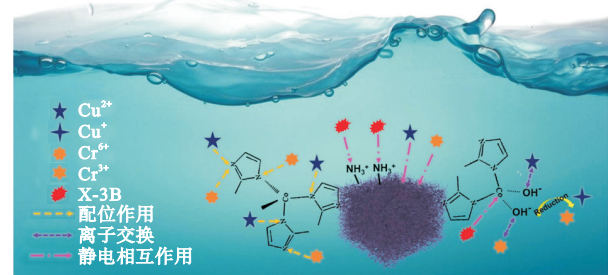


图 4 ZIF-67/BC/CH 复合气凝胶去除重金属离子和有机污染物的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the removal of heavy metal ions and organic pollutants by ZIF-67/BC/CH composite aerogels

3.2 电极材料领域

将 MOF 材料应用在电子元件中主要存在 3 个方面的限制^[81-82]: (1)MOF 材料的导电性较差,阻碍了电荷在框架中的转移,影响电子元件的电化学性能;(2)MOF 颗粒容易团聚,导致电极活性比表面积下降,影响电子元件的放电容量;(3)MOF 材料固有的晶体性质,限制了 MOF 材料的实际应用范围.以 NC 为基底,将其与 MOF 复合形成复合材料,可以显著提高其电导率,增强其电化学性能.

Li 等^[83]通过对 ZIF-8/ZIF-67 和 BC 的热解与氧化,制备了一种具有三维多孔结构的 Co₃O₄@N-CNFs 材料(制备过程见图 5^[83]),并将其用作钠离子电池的负极材料.结果表明,该电极材料具有较高的容量和良好的循环寿命稳定性.当电流密度为 100 mA/g 时,经过 50 次循环,容量为 450 mA·h/g;当电流密度为 1.6 A/g 时,经过 1 000 次循环后仍保持 220 mA·h/g 的可逆容量.

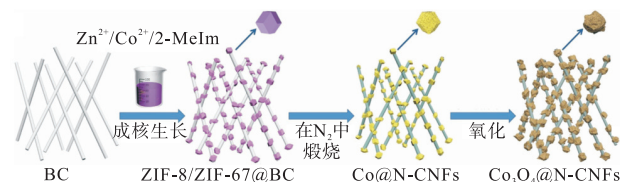


图 5 多孔 Co₃O₄@N-CNFs 复合材料的制备工艺示意图

Fig. 5 Schematic diagram for the prepared process of the porous Co₃O₄@N-CNFs composites

Li 等^[84]将酶包埋在 ZIF-8 中并牢固地固定在醋酸纤维素纳米纤维膜上,制备 CA/ZIF-8@酶复合膜,将其浸泡在多壁碳纳米管(MWCNTs)悬浊液中,干燥后置于金纳米粒子(AuNPs)悬浊液中进行吸附,最终成功制备出 CA/ZIF-8@酶/MWCNTs/Au 复合膜;

并将该复合膜用作酶修饰电极, 制备出基于酶生物燃料电池的自供电式葡萄糖生物传感器. 酶分子极易受外界因素的影响, 这限制了酶系统在实际操作中的有效性, 而 ZIF-8 的加入可以有效地保护酶分子. NC 的加入有利于传感器在体内外保持长期的稳定. 研究人员对该生物传感器进行长达 15 h 的连续监测, 该生物传感器表现出良好的稳定性.

3.3 生物医药领域

MOF 材料是一个多孔结构的材料, 且具有比表面积大和孔隙率高的特点, 其对药物具有高负载能力, 可作为良好的药物载体^[85-87]; 同时, MOF 材料也具有优异的抑菌活性. MOF 材料由金属离子和有机配体组成, 大多数金属离子(如 Ag^+ 、 Zn^{2+} 以及 Cu^{2+} 等)具有抗菌活性, 且部分有机配体也具有好的抑菌活性以及生物相容性^[88]. MOF@NC 复合材料中, NC 的加入可以降低 MOF 材料团聚的可能性, 使其具有更高的孔隙率和比表面积, 从而在提高对药物负载能力的同时降低 MOF 材料降解对生物体造成的潜在毒理作用^[31, 89]. MOF@NC 复合材料具有良好的抑菌性能、生物相容性以及生物降解性, 在生物医学领域具有广阔的应用前景.

2019 年, Ma 等^[90]采用原位生长法制备了一种可生物降解的 Ag-MOFs@CNF@ZIF-8 空气过滤器(过滤器的结构和过滤机理见图 6^[90]), 其对大肠杆菌具有良好的抑菌性能. 结果表明, Ag-MOFs 和 ZIF-8 具有协同作用, 当 Ag 和 Zn 含量分别为 18% 和 10% 时, Ag-MOFs@CNF@ZIF-8 空气过滤器的抑菌圈直径为 18.1 mm, 比 ZIF-8@CNF@CF 复合材料以及 Ag-MOFs@CNF@CF 复合材料的抑菌圈直径(分别为 9.8 mm、13.2 mm)都要大.

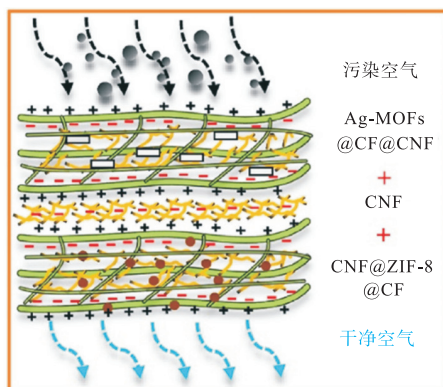


图 6 Ag-MOFs/CNF/ZIF-8 过滤器的结构和过滤机理
Fig. 6 Structure and filtration mechanism of Ag-MOFs/CNF/ZIF-8 filter

Sultan 等^[91]在 TOCNF 上原位合成 ZIF-8, 制备出 ZIF-8/TOCNF 混合油墨, 并将姜黄素和亚甲基蓝封装在 ZIF-8/TOCNF 混合油墨中, 最终通过 3D 打印和 CaCl_2 交联得到复合水凝胶. 结果表明, 复合水凝胶中药物分子的负载量随 ZIF-8 含量的增加而增加. 此外, 复合水凝胶可以通过改变 pH 来调节药物的释放速率.

3.4 其他领域

除了以上领域以外, MOF@NC 复合材料还可应用于其他领域, 如隔热阻燃材料^[92]、电磁干扰屏蔽材料^[93]等. Zhou 等^[92]基于 CNF 与 Al-MIL-53, 采用原位合成和逐步组装的方法, 制备了 CNF@Al-MIL-53 气凝胶(CAM). 由于此气凝胶具有较高的孔隙率、较低的导热系数以及多孔网络和纳米纤维结构, 所以可用作隔热阻燃的材料. Fei 等^[93]采用原位合成和冷冻干燥技术制备了 ZIF-67@CNF 复合气凝胶, 并将其放在温度为 700 ~ 900 °C 的管式炉中热解, 将 ZIF-67/CNF 复合气凝胶转化为 Co/C@CNF 气凝胶, 用作电磁干扰屏蔽材料. 结果表明, Co/C@CNF 气凝胶的电磁屏蔽性能与其热解温度有关. 在 900 °C 下热解的 Co/C@CNF 气凝胶密度低至 1.74 mg/cm³, 且表现出高电磁屏蔽性能(35.1 dB).

4 展 望

近年来, MOF@NC 复合材料的制备与应用取得了很大的进展, 其种类与制备方法越来越多, 物理化学性质也越来越优异, MOF@NC 复合材料已成为未来材料领域的研究热点之一. 尽管 MOF@NC 复合材料表现出优异的功能特点和广阔的应用前景, 但是目前的相关研究仍存在一些困难与挑战.

就 MOF@NC 复合材料而言, 为了制备出形貌、性能等更好的复合材料, 研究人员需要考虑 MOF 材料与 NC 的相容性、MOF 材料在 NC 上的团聚、复合材料的应用性能等问题. 目前采用的 3 种制备方法中: 原位生长法操作简单、能耗低, 但存在 MOF 材料在 NC 上负载不均匀的缺点; 溶胶-凝胶法会在一定程度上改变 MOF 材料自身高度有序的晶体结构和物理性质; 静电纺丝法在聚合物形成过程中, 会导致纤维变形. 相对来说, 3 种方法中原位生长法是更优的制备方法. 随着研究人员的不断努力, 制备方法在不断创新, 将有越来越多的 MOF@NC 复合材料出现. 相比于 MOF@NC 复合材料在理论研究中的迅

猛发展,其工业化生产进程较为缓慢,这主要是因为制备方法存在的缺点以及制备成本等问题.在保证 MOF@NC 复合材料应用性能的基础上,通过不断创新对其制备方法进行优化,得到更有效、更经济、更环保的 MOF@NC 复合材料,实现 MOF@NC 复合材料的工业化生产,是未来的研究方向.

MOF 材料在生物医药领域被广泛研究,研究范围包括药物递送、抑菌材料、肿瘤治疗等,但其应用也存在一些困难.如 MOF 材料在生理条件下其晶体结构可能会受到影响,MOF 材料在生物体内降解之后对生物体的毒理作用也需要进一步研究,等等.要将 MOF 材料更好地应用于生物医药领域,可以引入生物相容性好且无毒或低毒的纳米载体,使其能够在血液中进行长时间循环并被有效代谢排出,这使 MOF@NC 复合材料成为一种潜在的生物医药材料. MOF 材料与 NC 复合之后,复合材料具有更高的孔隙率和比表面积,从而提高了对活性物质(如药物、抑菌剂、精油等)的负载能力;同时,NC 具有良好的生物降解性和生物相容性,MOF 材料降解产生金属离子和有机配体,金属离子可与纤维素表面的官能团结合,减弱 MOF 材料的降解可能对生物体造成的潜在毒理作用.

纳米酶的研究是人工模拟酶研究领域的重要研究方向.纳米酶突破了以往人工模拟酶催化效率不高的局限性,目前已被广泛用于医疗、环境等领域.虽然纳米酶的研究已经取得重大进展,但仍然存在应用模式单一、催化机理不够明确等问题. MOF 材料在纳米酶领域主要有以下两方面的应用:一方面是 MOF 材料含有丰富的配体,便于修饰改善类酶的活性;另一方面是 MOF 材料可以作为多种酶的载体.目前将 MOF 材料用于纳米酶的研究已有报道,但将 MOF@NC 复合材料用于纳米酶的研究尚未见报道,而 MOF@NC 复合材料用于纳米酶较 MOF 材料更有优势,如 MOF 材料与 NC 复合之后不仅保持了 MOF 材料原有的结构特性(比如较大的比表面积和丰富的孔隙结构),而且克服了 MOF 材料存在的缺陷;MOF 材料与 NC 复合之后可以改善 MOF 材料的催化性能,解决 MOF 材料固有的化学不稳定性等.因此,MOF@NC 复合材料有望成为下一代纳米酶的研究重点,为高活性纳米酶的制备带来新的思路.

MOF@NC 复合材料已经成为科研人员的研究热点,随着诸多研究领域科研人员的不断努力,MOF@NC 复合材料将会在更多的领域得到实际

应用.

参考文献:

- [1] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [2] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [3] KNEBEL A, GEPPERT B, VOLGMANN K, et al. Defibrillation of soft porous metal-organic frameworks with electric fields[J]. *Science*, 2017, 358(6361): 347-351.
- [4] SUGINOME S, SATO H, HORI A, et al. One-step synthesis of an adaptive nanographene MOF: adsorbed gas-dependent geometrical diversity[J]. *Journal of the American chemical society*, 2019, 141(39): 15649-15655.
- [5] HE Y D, SUN M Z, ZHAO Q H, et al. Effective gas separation performance enhancement obtained by constructing polymorphous core-shell metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2019, 11(33): 30234-30239.
- [6] ZHENG J, BARPAGA D, TRUMP B A, et al. Molecular insight into fluorocarbon adsorption in pore expanded metal-organic framework analogs[J]. *Journal of the American chemical society*, 2020, 142(6): 3002-3012.
- [7] BHADRA B N, YOO D K, JHUNG S H. Carbon-derived from metal-organic framework MOF-74: a remarkable adsorbent to remove a wide range of contaminants of emerging concern from water[J]. *Applied surface science*, 2020, 504: 144348.
- [8] DHAKA S, KUMAR R, DEEP A, et al. Metal-organic frameworks(MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2019, 380: 330-352.
- [9] AHSAN M A, JABBARI V, EL-GENDY A A, et al. Ultrafast catalytic reduction of environmental pollutants in water via MOF-derived magnetic Ni and Cu nanoparticles encapsulated in porous carbon[J]. *Applied surface science*, 2019, 497: 143608.
- [10] ZHANG M, WANG L W, ZENG T Y, et al. Two pure MOF-photocatalysts readily prepared for the degradation of methylene blue dye under visible light[J]. *Dalton transactions*, 2018, 47(12): 4251-4258.

- [11] WU M X , YANG Y W. Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy[J]. *Advanced materials*, 2017, 29 (23) : 1606134.
- [12] GUO L N, CHEN Y, WANG T, et al. Rational design of metal-organic frameworks to deliver methotrexate for targeted rheumatoid arthritis therapy[J]. *Journal of controlled release*, 2021, 330: 119–131.
- [13] LIN R B, LIU S Y, YE J W, et al. Photoluminescent metal-organic frameworks for gas sensing[J]. *Advanced science*, 2016, 3 (7) : 1500434.
- [14] LI J L, YUAN S, QIN J S, et al. Stepwise assembly of turn-on fluorescence sensors in multicomponent metal-organic frameworks for in vitro cyanide detection[J]. *Angewandte chemie*, 2020, 132 (24) : 9405–9409.
- [15] GU C C, BAI L P, PU L, et al. Highly sensitive and stable self-powered biosensing for exosomes based on dual metal-organic frameworks nanocarriers[J]. *Biosensors and bioelectronics*, 2021, 176: 112907.
- [16] BURTCHE N C, JASUJA H, WALTON K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks[J]. *Chemical reviews*, 2014, 114 (20) : 10575–10612.
- [17] KITAO T, ZHANG Y Y, KITAGAWA S, et al. Hybridization of MOFs and polymers[J]. *Chemical society reviews*, 2017, 46 (11) : 3108–3133.
- [18] 杜海顺, 刘超, 张苗苗, 等. 纳米纤维素的制备及产业化[J]. *化学进展*, 2018, 30 (4) : 448–462.
- [19] TANG J T, SISLER J, GRISHKEWICH N, et al. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 494: 397–409.
- [20] MONDAL S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials[J]. *Carbohydrate polymers*, 2017, 163: 301–316.
- [21] CHEN W S, YU H P, LI Q, et al. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers[J]. *Soft matter*, 2011, 7 (21) : 10360–10368.
- [22] RODRIGUES F H A, MAGALHÃES C E C, MEDINA A L, et al. Hydrogel composites containing nanocellulose as adsorbents for aqueous removal of heavy metals: design, optimization, and application[J]. *Cellulose*, 2019, 26 (17) : 9119–9133.
- [23] MAUTNER A, KWAU Y, WEILAND K, et al. Natural fibre-nanocellulose composite filters for the removal of heavy metal ions from water[J]. *Industrial crops and products*, 2019, 133: 325–332.
- [24] CURVELLO R, KERR G, MICATI D J, et al. Engineered plant-based nanocellulose hydrogel for small intestinal organoid growth[J]. *Advanced science*, 2021, 8 (1) : 2002135.
- [25] KLEMM D, PETZOLD-WELCKE K, KRAMER F, et al. Biotech nanocellulose: a review on progress in product design and today's state of technical and medical applications[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 254 : 117313.
- [26] AHANKARI S S, SUBHEDAR A R, BHADARIA S S, et al. Nanocellulose in food packaging: a review[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 255: 117479.
- [27] GUO R Q, ZHANG L X, LU Y, et al. Research progress of nanocellulose for electrochemical energy storage: a review[J]. *Journal of energy chemistry*, 2020, 51 : 342–361.
- [28] CHEN Y M, ZHANG L, YANG Y, et al. Recent progress on nanocellulose aerogels: preparation, modification, composite fabrication, applications[J]. *Advanced materials*, 2021, 33 (11) : 2005569.
- [29] KIM M L, OTAL E H, HINESTROZA J P. Cellulose meets reticular chemistry: interactions between cellulosic substrates and metal-organic frameworks[J]. *Cellulose*, 2019, 26 (1) : 123–137.
- [30] PINTO M S, SIERRA-AVILA C A, HINESTROZA J P. In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton[J]. *Cellulose*, 2012, 5 (19) : 1771–1779.
- [31] LU Y, LIU C Z, MEI C T, et al. Recent advances in metal organic framework and cellulose nanomaterial composites[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2022, 461: 214496.
- [32] RABENAU A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry[J]. *Angewandte chemie international edition in English*, 1985, 24 (12) : 1026–1040.
- [33] MCDONALD T M, LEE W R, MASON J A, et al. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc) [J]. *Journal of the American chemical society*, 2012, 134 (16) : 7056–7065.
- [34] SHI W D, SONG S Y, ZHANG H J. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures[J]. *Chemical society reviews*, 2013, 42 (13) : 5714–5743.
- [35] ZHONG M, KONG L J, LI N, et al. Synthesis of MOF-derived nanostructures and their applications as anodes in lithium and sodium ion batteries[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2019, 388: 172–201.
- [36] REINEKE T M, EDDAOUDI M, FEHR M, et al. From

- condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites[J]. *Journal of the American chemical society*, 1999, 121(8): 1651–1657.
- [37] PERLES J, IGLESIAS M, MARTÍN-LUENGO M Á, et al. Metal-organic scandium framework; useful material for hydrogen storage and catalysis[J]. *Chemistry of materials*, 2005, 17(23): 5837–5842.
- [38] SIEGELMAN R L, MCDONALD T M, GONZALEZ M I, et al. Controlling cooperative CO₂ adsorption in diamine-appended Mg₂(dobpdc) metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American chemical society*, 2017, 139(30): 10526–10538.
- [39] XU J, LIU Y M, LIPTON A S, et al. Amine dynamics in diamine-appended Mg₂(dobpdc) metal-organic frameworks[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2019, 10(22): 7044–7049.
- [40] MCDONALD T M, MASON J A, KONG X Q, et al. Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks[J]. *Nature*, 2015, 519(7543): 303–308.
- [41] 丁美丽, 江海龙. 金属有机框架材料的结构穿插对染料吸附性能的影响[J]. *中国科技论文*, 2017, 12(12): 1327–1330.
- [42] 夏雨沛, 王晨雪, 郑金玉, 等. 基于咪唑羧酸配体构筑铁基金属有机框架及其对 CO₂/CH₄ 混合气体的分离性质[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(11): 2415–2420.
- [43] AL-KUTUBI H, GASCON J, SUDHÖLTER E J R, et al. Electrosynthesis of metal-organic frameworks: challenges and opportunities[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(4): 462–474.
- [44] SCHÄFER P, VAN DER VEEN M A, DOMKE K F. Unraveling a two-step oxidation mechanism in electrochemical Cu-MOF synthesis[J]. *Chemical communications*, 2016, 52(25): 4722–4725.
- [45] LI M Y, DINCĂ M. Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(33): 12926–12929.
- [46] LI M Y, DINCĂ M. On the mechanism of MOF-5 formation under cathodic bias[J]. *Chemistry of materials*, 2015, 27(9): 3203–3206.
- [47] MUELLER U, SCHUBERT M, TEICH F, et al. Metal-organic frameworks: prospective industrial applications[J]. *Journal of materials chemistry*, 2006, 16(7): 626–636.
- [48] 魏金枝, 王雪亮, 孙晓君, 等. 绿色电化学法合成金属有机骨架材料的研究现状[J]. *材料导报*, 2018, 32(9): 1435–1441.
- [49] JOARISTI A M, JUAN-ALCAÑIZ J, SERRA-CRESPO P, et al. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks[J]. *Crystall growth & design*, 2012, 12(7): 3489–3498.
- [50] CAMPAGNOL N, VAN ASSCHE T R C, LI M, et al. On the electrochemical deposition of metal-organic frameworks[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(10): 3914–3925.
- [51] PICHON A, LAZUEN-GARAY A, JAMES S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework[J]. *CrystEngComm*, 2006, 8(3): 211–214.
- [52] KLIMAKOW M, KLOBES P, THÜNEMANN A F, et al. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas[J]. *Chemistry of materials*, 2010, 22(18): 5216–5221.
- [53] KLIMAKOW M, KLOBES P, RADEMANN K, et al. Characterization of mechanochemically synthesized MOFs[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2012, 154: 113–118.
- [54] FRIŠČIĆ T, TRASK A V, JONES W, et al. Screening for inclusion compounds and systematic construction of three-component solids by liquid-assisted grinding[J]. *Angewandte chemie*, 2006, 118(45): 7708–7712.
- [55] FRIŠČIĆ T, REID D G, HALASZ I, et al. Ion- and liquid-assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating[J]. *Angewandte chemie*, 2010, 122(4): 724–727.
- [56] JHUNG S H, LEE J H, CHANG J S. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate[J]. *Bulletin of the Korean chemical society*, 2005, 26(6): 880–881.
- [57] FÉREY G, SERRE C, MELLOTT-DRAZNIKES C, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. *Angewandte chemie*, 2004, 116(46): 6456–6461.
- [58] THOMAS-HILLMAN I, STEVENS L A, LANGE M, et al. Developing a sustainable route to environmentally relevant metal-organic frameworks: ultra-rapid synthesis of MFM-300(Al) using microwave heating[J]. *Green chemistry*, 2019, 21(18): 5039–5045.
- [59] YANG S H, SUN J L, 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.
- [60] NGUYEN L H T, NGUYEN H T T, LE B Q G, et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis of defective zirconium-organic framework as a recyclable nano-adsorbent with superior adsorption capacity for efficient removal of toxic organic dyes[J]. *Colloid and interface science communications*, 2022, 46: 100511.
- [61] GAIKWAD R, GAIKWAD S, HAN S. Bimetallic UTSA-16 (Zn, X; X = Mg, Mn, Cu) metal organic framework developed by a microwave method with improved CO₂ capture performances[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2022, 111: 346–355.
- [62] XU H X, ZEIGER B W, SUSLICK K S. Sonochemical synthesis of nanomaterials[J]. *Chemical society reviews*, 2013, 42(7): 2555–2567.
- [63] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Beyond pristine metal-organic frameworks: preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2018, 376: 20–45.
- [64] 王玮, 吴云, 迟博伟. 超声法辅助合成金属-有机骨架材料[J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(9): 32–33.
- [65] QIU L G, LI Z Q, WU Y, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines[J]. *Chemical communications*, 2008(31): 3642–3644.
- [66] SINGBUMRUNG K, MOTINA K, PISITSAK P, et al. Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications[J]. *Fibers and polymers*, 2018, 19(7): 1373–1378.
- [67] PETERSON G W, LEE D T, BARTON H F, et al. Fibre-based composites from the integration of metal-organic frameworks and polymers[J]. *Nature reviews materials*, 2021, 6(7): 605–621.
- [68] WANG H P, PEI Y J, QIAN X R, et al. Eu-metal organic framework@TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils photoluminescence film for detecting copper ions[J]. *Carbohydrate polymers*, 2020, 236: 116030.
- [69] SONG Y H, SEO J Y, KIM H, et al. Structural control of cellulose nanofibrous composite membrane with metal organic framework (ZIF-8) for highly selective removal of cationic dye[J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 222: 115018.
- [70] WANG H P, QIAN X R, AN X H. Tb-coordination polymer-anchored nanocellulose composite film for selective and sensitive detection of ciprofloxacin[J]. *Carbohydrate polymers*, 2022, 287: 119337.
- [71] ZHU H, YANG X, CRANSTON E D, et al. Flexible and porous nanocellulose aerogels with high loadings of metal-organic-framework particles for separations applications[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(35): 7652–7657.
- [72] ZHU L T, ZONG L, WU X C, et al. Shapeable fibrous aerogels of metal-organic-frameworks templated with nanocellulose for rapid and large-capacity adsorption[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4462–4468.
- [73] LIU X M, XIE L H, WU Y F. Recent advances in the shaping of metal-organic frameworks[J]. *Inorganic chemistry frontiers*, 2020, 7(15): 2840–2866.
- [74] ROSE M, BÖHRINGER B, JOLLY M, et al. MOF processing by electrospinning for functional textiles[J]. *Advanced engineering materials*, 2011, 13(4): 356–360.
- [75] HUA W K, ZHANG T H, WANG M, et al. Hierarchically structural PAN/UiO-66-(COOH)₂ nanofibrous membranes for effective recovery of Terbium(III) and Europium(III) ions and their photoluminescence performances[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 370: 729–741.
- [76] DWYER D B, DUGAN N, HOFFMAN N, et al. Chemical protective textiles of UiO-66-integrated PVDF composite fibers with rapid heterogeneous decontamination of toxic organophosphates[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2018, 10(40): 34585–34591.
- [77] SINGBUMRUNG K, MOTINA K, PISITSAK P, et al. Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications[J]. *Fibers and polymers*, 2018, 19(7): 1373–1378.
- [78] WAHIDUZZAMAN, ALLMOND K, STONE J, et al. Synthesis and electrospinning of nanoscale MOF (metal organic framework) for high-performance CO₂ adsorption membrane[J]. *Nanoscale research letters*, 2017, 12: 6.
- [79] 赵中琦, 赵研, 郎朗, 等. Fe₃O₄@CNF@Zn-BTC 复合材料制备及其去除水中磷的性能[J]. *环境工程*, 2021, 39(8): 93–98.
- [80] LI D W, TIAN X J, WANG Z Q, et al. Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 383: 123127.
- [81] ZHOU S Y, KONG X Y, ZHENG B, et al. Cellulose nanofiber@conductive metal-organic frameworks for high-performance flexible supercapacitors[J]. *ACS Nano*,

- 2019, 13 (8) : 9578–9586.
- [82] WANG L, FENG X, REN L T, et al. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI[J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(15) : 4920–4923.
- [83] LI L, WANG Q M, ZHANG X Y, et al. Unique three-dimensional Co_3O_4 @N-CNFs derived from ZIFs and bacterial cellulose as advanced anode for sodium-ion batteries[J]. Applied surface science, 2020, 508 : 145295.
- [84] LI X, FENG Q, LU K Y, et al. Encapsulating enzyme into metal-organic framework during in-situ growth on cellulose acetate nanofibers as self-powered glucose biosensor[J]. Biosensors and bioelectronics, 2021, 171 : 112690.
- [85] CAI W, CHU C C, LIU G, et al. Metal-organic framework-based nanomedicine platforms for drug delivery and molecular imaging[J]. Small, 2015, 11 (37) : 4806–4822.
- [86] SUN C Y, QIN C, WANG X L, et al. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems[J]. Expert opinion on drug delivery, 2013, 10(1) : 89–101.
- [87] ORELLANA-TAVRA C, BAXTER E F, TIAN T, et al. Amorphous metal-organic frameworks for drug delivery[J]. Chemical communications, 2015, 51(73) : 13878–13881.
- [88] 齐野, 任双颂, 车颖, 等. 金属有机框架抗菌材料的研究进展[J]. 化学学报, 2020, 78(7) : 613–624.
- [89] LIU X L, XIAO Y, ZHANG Z Y, et al. Recent progress in metal-organic frameworks@cellulose hybrids and their applications[J]. Chinese journal of chemistry, 2021, 39(12) : 3462–3480.
- [90] MA S S, ZHANG M Y, NIE J Y, et al. Design of double-component metal-organic framework air filters with $\text{PM}_{2.5}$ capture, gas adsorption and antibacterial capacities[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 203 : 415–422.
- [91] SULTAN S, ABDELHAMID H N, ZOU X, et al. Cello-MOF : nanocellulose enabled 3D printing of metal-organic frameworks[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(2) : 1805372.
- [92] ZHOU S Y, APOSTOLOPOULOU-KALKAVOURA V, DA COSTA M V T, et al. Elastic aerogels of cellulose nanofibers@metal-organic frameworks for thermal insulation and fire retardancy[J]. Nano-micro letters, 2020, 12(1) : 9.
- [93] FEI Y, LIANG M, YAN L W, et al. Co/C@cellulose nanofiber aerogel derived from metal-organic frameworks for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. Chemical engineering journal, 2020, 392 : 124815.

责任编辑:周建军

(上接第32页)

- [20] FENG Y, LIU J H, WU D L, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation[J]. Chemical engineering journal, 2015, 280 : 514–524.
- [21] ZHAO X F, NIU C G, ZHANG L, et al. Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxy-monosulfate[J]. Chemosphere, 2018, 204 : 11–21.
- [22] GONG C, CHEN F, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. Chemical engineering journal, 2017, 321 : 222–232.
- [23] LIANG C, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55(9) : 1213–1223.
- [24] LIANG C J, HUANG C F, CHEN Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water research, 2008, 42(15) : 4091–4100.
- [25] FAN Y, JI Y F, ZHENG G Y, et al. Degradation of atrazine in heterogeneous Co_3O_4 activated peroxymonosulfate oxidation process: kinetics, mechanisms, and reaction pathways[J]. Chemical engineering journal, 2017, 330 : 831–839.
- [26] ZHANG W, TAY H L, LIM S S, et al. Supported cobalt oxide on MgO: highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions[J]. Applied catalysis B: environmental, 2010, 95(1/2) : 93–99.
- [27] ZHANG H M, JIA Q Z, YAN F Y, et al. Heterogeneous activation of persulfate by CuMgAl layered double oxide for catalytic degradation of sulfameter[J]. Green energy & environment, 2022, 7(1) : 105–115.
- [28] 张磊, 林子雨, 张文静. 紫外强化 CuO 活化过硫酸盐降解罗丹明 B 染料废水[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11) : 82–89.

责任编辑:周建军