

文章编号: 1005-0523(2023)02-0118-09



# MOFs 衍生碳基材料处理有机废水的研究进展

占鹏<sup>1,2</sup>, 胡锋平<sup>1</sup>, 龙兰兰<sup>1</sup>, 陈钧杰<sup>1</sup>, 唐朝春<sup>1</sup>, 彭小明<sup>1</sup>

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西水利职业学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 近些年金属有机框架材料(MOFs)衍生碳基材料可以作为绿色的吸附剂和高效的过硫酸盐催化剂而被广泛应用。介绍了 MOFs 材料的制备工艺以及分析各自优缺点。详细综述了 MOFs 衍生碳材料活化过硫酸盐降解有机废水的机理, 主要包括 MOFs 衍生金属化合物、MOFs 衍生的无金属碳材料、MOFs 衍生过渡金属/碳复合材料。最后对 MOFs 衍生碳材料吸附去除和吸附/氧化耦合处理污染有机物废水的应用情况进行了总结归纳。

**关键词:** MOFs; 有机废水; 吸附; 氧化

**中图分类号:** TQ110.9

**文献标志码:** A

**本文引用格式:** 占鹏, 胡锋平, 龙兰兰, 等. MOFs 衍生碳基材料处理有机废水的研究进展[J]. 华东交通大学学报, 2023, 40(2): 118-126.

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2023.02.001

## Progress in the Treatment of Organic Wastewater by MOFs Derived Carbon-Based Materials

Zhan Peng<sup>1,2</sup>, Hu Fengping<sup>1</sup>, Long Lanlan<sup>1</sup>, Chen Junjie<sup>1</sup>, Tang Chaochun<sup>1</sup>, Peng Xiaoming<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;  
2. Jiangxi Water Resources Institute, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** In recent years, MOFs derived carbon-based materials have been widely used as green sorbents and efficient persulfate catalysts. This paper introduces the preparation process of MOFs materials and analyzes their advantages and disadvantages. The mechanism of activated persulfate degradation of organic wastewater by MOFs derived carbon materials was reviewed in details, including MOFs derived metal compounds, MOFs derived metal-free carbon materials and MOF derived transition metal/carbon composites. Finally, the application of MOFs-derived carbon material adsorption removal and adsorption/oxidation coupling treatment of polluted organic wastewater were summarized.

**Key words:** MOFs; organic wastewater; adsorption; oxidation

**Citation format:** ZHAN P, HU F P, LONG L L, et al. Progress in the treatment of organic wastewater by MOFs derived carbon-based materials[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2023, 40(2): 118-126.

随着全球工业的发展,有机废水作为地表水及地下水的潜在污染源,有可能严重威胁我国城市水

环境安全<sup>[1]</sup>。当前我国有机废水去除主要以理化方法和微生物降解法为主体工艺。生物工艺是处理有

收稿日期: 2022-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(61872141); 江西省水利厅科技项目(202123YBKT27, 202223YBKT44); 江西省教育厅重点科技项目(GJJ215902)

机废水的一种常见手段,但是水体中新兴微污染物会严重抑制微生物的生长繁殖,影响去除效果,其中很重要的一部分原因来自其自身浓度、顽固性等不确定因素会进一步对负责生物降解的微生物产生不良影响,存在产生耐药菌风险<sup>[2]</sup>。膜技术作为现行高效处理技术可用于有机废水的处理,然而存在膜污染、浓差极化及清洗、不可降解有机物和无机成分在膜组件中的积累等问题,而且关键在于一次性投资和运行费用均极高,不适合我国有机废水的处理。混凝具有适用性广、工艺简单、处理成本低等特点,是废水处理中应用最为普遍的关键环节之一<sup>[3-4]</sup>。

吸附法因具有绿色可行、便捷高效的特点而引起国内外学者广泛关注,逐渐成为一种较为有效地去除污染物质的重要方法手段,在有机废水处理中同样可以得到应用<sup>[5]</sup>。但是一般情况下仅依赖吸附剂对新兴微污染物进行吸附去除,难以实现对污染有机物直接矿化去除,只能够起到转移富集有机物的作用,需要后续进一步处理;同时,吸附剂受吸附位点饱和的限制,大幅度地降低了吸附能力,影响吸附效率。基于过硫酸盐活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基治理有机废水,是国内外最近发展起来的新领域, $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基的氧化电位为 +2.5~+3.1 V,其氧化性能超过了  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基,半衰期长达 4 s,保证有足够的时间与污染物质作用而使其发生氧化降解<sup>[6-7]</sup>。然而,在没有吸附剂的情况下,单独使用过硫酸盐氧化工艺存在以下缺陷:首先,自由基半衰期短,自由基难以与污染物高效接触;其次,没有催化剂、氧化剂和污染物三者直接接触,仅通过水体进行电子传输,难以发生非自由基路径以及导致电子传递路径远催化效果不佳的后果。可以通过制备一种材料同时具备吸附和催化过硫酸盐的双功能材料来克服单独工艺所带来的缺陷。基于 MOFs (metal organic framework) 衍生碳基材料具有理想吸附和催化过硫酸盐的功能,制备一种 MOFs 衍生碳基材料来活化过硫酸盐,构建吸附催化耦合体系处理有机废水。

本文综述了 MOFs 材料的制备,详细讨论了 MOFs 衍生碳材料活化过硫酸盐降解有机废水。最后,重点介绍了 MOFs 衍生碳材料吸附去除有机废水和 MOFs 衍生碳材料吸附/氧化耦合处理污染

有机物废水,为有机废水高效的去除降解提供有利参考。

## 1 MOFs 材料的制备

通常情况下,以 MOFs 为前驱体,在惰性气体的保护下,通过适当的煅烧过程炭化 MOFs 中的有机配体,可以将 MOF 前驱体的孔隙结构特征转移到多孔炭材料上,从而提供理想的表面性能和微观结构,同时制备得到金属或金属化合物碳复合材料。前驱体 MOFs 材料的制备方法主要包括热溶剂合成法、微波合成法、超声化学合成方法、电化学合成法等等。

### 1.1 热溶剂合成法

热溶剂合成法一般是将含有金属离子的化合物与有机配体化合物溶解在某种有机溶剂中,在高于沸点的温度和大于 1 个标准大气压的压力条件下合成所需的 MOFs 材料。比如 Mahmoodi 等<sup>[8]</sup>把 2.0 mmol 的三甲基丙烯酸和 2.0 mmol 的  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 组成混合溶液放在内衬为特氟隆钢高压釜中充分混合反应。然后将高压釜置于 200 °C 的烤箱中反应 8 h,冷却至室温后,在转速为 6 000 r/min 进行离心 8 min,然后用乙醇、DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 和去离子水洗涤 3 次得到淡橙色固体产物,将高度纯化的固体最后在 80 °C 真空下干燥 12 h 得到 MOFs 材料 MIL-100(Fe)。

热溶剂合成法具有常温条件下反应物能够溶解、操作设备简单、产物结构稳定、晶体尺寸统一等优势,同样也有反应时间较长、需要能量输入等缺陷以及大量的废物生成对环境造成一定影响,如硝酸盐和氯化物,氧化和腐蚀的危害。与有机溶剂相比,水作为溶剂用于合成 MOFs 无毒、稳定、廉价,是一种环境友好的选择,代表着热溶剂合成法制备 MOFs 材料的方向。

### 1.2 微波合成法

在微波合成法中,从热溶剂合成的几天时间可以缩短到几分钟完成,同时良好地控制了产品质量和形状均匀性等重要参数。比如 Li 等<sup>[9]</sup>采用微波辐射法合成了 MOFs 材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MIL-100(Fe)。投加  $\text{H}_3\text{BTC}$  量 1.0 g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球 0.6 g,  $\text{H}_2\text{O}$  12.5 mL 在温度 150 °C 微波下反应仅仅 30 min (300 Hz),就生成了橙棕色固体催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MIL-100(Fe)。除了缩

短反应时间外,微波辅助合成还可以通过提高成核速度来更好地控制颗粒大小,Li和他的团队利用100℃的微波辐射和热溶剂法分别合成了UiO-66,研究发现微波合成法合成的晶体尺寸比传统溶剂热合成的UiO-66小1.6倍。Zhang等<sup>[10]</sup>通过微波法有效地合成了ZIF-67,与溶剂热法获得的1.17 nm孔体积相比,微波法获得的ZIF-67孔体积更大为1.31 nm。

MOFs的制备方法有多种多样,不同的制备方法制备的MOFs材料在结构和性能上存在较大的差异性,Schlesinger等<sup>[11]</sup>比较了6种不同的HKUST-1合成方法:常压回流加热合成、溶剂热合成、电化学合成、微波合成、机械化学合成(外加溶剂)和超声合成。所有的制备都给出了生成物的纯度,最终结果为用微波辐射的方法在一定合成时间内获得最低的产率,通常情况下,低产率阻止了微波合成法的工业化和产业化。

### 1.3 超声化学合成方法

超声化学合成法主要通过空化对反应物质的影响,Asgar等<sup>[12]</sup>利用超声化学法重新合成了非常著名的MOF-2,与溶剂热合成方法制备的MOF-2相比,超声波处理和高温真空活化可以提高制备样品的比表面积。虽然微波法可以通过增加反应时间和前驱体浓度来调节MOF颗粒尺寸,但微波技术对MOF材料的维数的改变能力尚未得到证实。因此,许多研究团队利用微波法与超声化学合成法相结合进行对MOFs材料维度的改变,发现这是一种可以在不影响产品收率和质量的情况下生产高纯度的MOFs耦合技术。例如,Burgaz等<sup>[13]</sup>在三乙胺(TEA)存在下,通过微波和超声波联合使用合成了纳米级MOF-5,研究还发现与超声化学合成法相比,将这两种方法结合使用可在2 min内获得95%的产品收率。

为了更好地控制产物的纯度和形态,结合几种合成方法可以在较短的时间内获得较好的产物收率。超声化学合成方法和微波合成法一样具有合成产品速度快、结构可调等优点,但也存在材料产出率低、难以工业化和产业化,需要进一步对其合成方法优化。

### 1.4 电化学合成法

由于制备条件温和,晶体生长速度快,易于放

大,电化学方法成为一种有前景的、环境友好的制备MOFs的技术。与传统的溶剂热合成或微波合成相比,它允许在温和的条件下合成MOFs,同时减少反应时间。电化学合成MOFs的关键思想是引入的金属离子不是通过添加盐溶液,而是通过电化学反应过程的结果。学者研究了阳极溶解电合成棒状MOF-5晶体的薄膜,利用在含H<sub>2</sub>BDC和氟化铵的水溶液中使用锌电极,并在65℃下施加电压(2 V),可以生成致密而厚的MOF-5薄膜。同样Liang等<sup>[14]</sup>利用电解质溶液中的熔盐和1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)溴为模板合成了花状MOF-5。

电化学法合成MOF晶体的过程也非常迅速,只需几分钟,而且可以在环境温度下完成,就像超声化学方法一样。该方法最大的缺点是孔隙体积小,结晶度差,比表面积相对较低,需要额外的电能输入。

### 1.5 机械化学合成法

机械合成法是通过研磨或研磨固体来促进化学反应,不需要或只需要少量的溶剂固态合成MOFs逐渐发展起来,与其他合成法相比是一种更简单、更快的合成技术,可以取代传统的溶剂密集型方法,利用机械力化学方法构建MOFs显著改善了多孔MOFs的合成。由于反应物溶解度低,传统的湿法合成方法无法制备一些MOFs,但是通过机械合成能够实现。机械合成法可以允许使用低溶解度的MOFs前驱体,如氧化物、氢氧化物和碳酸盐作为金属源,然后与有机配体产生的质子结合形成水,这种方法的一个重要优点是,可以只用水作为副产物合成MOFs,从而完全消除纯化阶段,也没有太多的二次污染。按照这一思路,Tanaka等<sup>[15]</sup>提出了氧化锌和咪唑配体利用机械合成法制备ZIF-8的方法。

机械化学合成法温度不像溶剂热法那样高,时间也明显短,平均只有几个小时,干燥时间比实际合成本身要长,这种综合的优点是节省了大量的时间。然而,存在晶体的尺寸大多是预先确定的,并且需要借助外部能源输入。更重要的是,机械化学合成法规模最大的局限在于它本质上是一种生产速度相对较低的批量处理技术。各个MOFs材料的合成方法的优缺点在表1中列出。



表 1 主要合成方法的比较  
Tab.1 Comparison of main synthesis methods

Synthesized method	Advantage	Disadvantage
Hydrothermal synthesis	Stable structure, uniform crystal size and ideal quality	Long reaction time, energy waste, and secondary pollution
Microwave synthesis	Ideal crystal structure, fast synthesis and adjustable structure	Low efficiency and difficult to scale
Sonochemical synthesis	Fast synthesis and adjustable structure	Low efficiency and difficult to scale
Electrochemical synthesis	Fast synthesis	Poor crystal structure, lower specific surface area and the need of power
Mechanochemical synthesis	Fast synthesis and ideal crystal structure	Extra energy input and long drying time

## 2 MOFs 衍生碳材料活化过硫酸盐降解有机废水

大多数 MOFs 材料对水敏感,金属与氧的配位键相对较弱,导致骨架结构破坏,高比表面积和孔径丧失,限制了他们在实际水环境中的应用。虽有部分 MOFs 在活化过硫酸盐中取得了令人满意的效果,但 MOFs 材料一旦溶于水就难以回收,低回收同样严重制约他们在水体环境中的应用。最近,研究者们发现把 MOFs 材料在惰性气体的氛围中进行煅烧,可以保持前驱体 MOFs 材料自身的一切优势,同时显著提高其热稳定性和化学稳定性。经高温煅烧的 MOFs 材料显示出十分出众的吸附和催化过硫酸盐性能。MOF 衍生碳材料主要包括 MOFs 衍生金属化合物、MOFs 衍生的无金属碳材料、MOF 衍生过渡金属/碳复合材料等。

### 2.1 MOFs 衍生金属化合物

传统方法直接制备的金属化合物不能得到具有高比表面积金属化合物。研究发现 MOFs 材料通过控制热处理,随着有机质含量的燃烧,骨架结构得以保留,可望制备出具有高孔隙率和高比表面积的金属氧化物骨架。比如 Yang 等<sup>[16]</sup>以双金属-有机骨架(Co/Fe bi-MOFs)为模板,一步法合成了多孔磁性钴铁氧体纳米晶(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NC),比水热制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒更有效地降解 BPA。引入氧空位(OVs)和提高电荷转移效率(CTE)是提高催化剂活化过氧一硫酸盐能力的有效途径,Liu 等<sup>[17]</sup>以 ZIF-67 为前驱体,通过部分磷化方法合成了具有丰富氧空位和显著增强电荷转移效率的 CoP/CoO<sub>x</sub> 异质纳米颗粒,催化 PMS 降解四环素(TC)。实验结果发现

CoP/CoO<sub>x</sub>+PMS 体系具有较好的 TC 去除性能,其准二级动力学速率常数分别是 CoP<sub>x</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 10.3 倍和 77.4 倍,其中 Co 的浸出率(0.06 mg/L)仅为 CoP<sub>x</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 1/2 和 1/3。此外,混合金属 MOF 衍生出具有独特纳米结构的多种异质结构复合材料,以提高过硫酸盐活化的催化性能<sup>[18]</sup>。同样,Wang 等<sup>[19]</sup>利用蛋黄壳结构的 ZIF-67/Ni-Co LDH 复合材料煅烧的具有双壳结构的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结构。研究发现独特的双壳中空结构使反应物易于进入内外壳的活性位点,促进了反应物的快速浓缩。

### 2.2 MOFs 衍生的无金属碳材料

无金属碳材料能够克服过渡金属离子(如 Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)过载造成的毒性和二次污染的缺陷。MOFs 衍生的无金属碳材料由于其优异的物理化学性能,已被用于过硫酸盐活化下的难降解污染物的去除。一般认为碳纳米材料的石墨化结构有利于过硫酸盐的活化。同时,由于 sp<sup>2</sup> 杂化碳的电荷离域和边缘/空位缺陷的构建,N 掺杂显著增加了过硫酸盐活化的活性位点。因此,富含 N 的 ZIF-8 和 ZIF-67 常被煅烧合成高石墨化的 N 掺杂的炭材料用于过硫酸盐的活化。研究者 Ma 等<sup>[20]</sup>以 ZIF-8 为自牺牲模板制备了 N 掺杂多孔碳(NPC),研究发现 800 °C 热解的 NPC-800 可以保持 ZIF-8 晶体菱形十二面体形态,且氮掺杂含量达到 15.20%。NPC-800 作为多相催化剂,在 PMS 活化降解罗丹明 B 和苯酚时,表现出比传统过渡金属基氧化物和普通碳材料更好的性能。与 ZIF-8 高温退火过程中 Zn 容易蒸发脱离相比,ZIF-67 在热解过程中形成了钴基纳米颗粒,需要酸洗。ZIF-67 煅烧碳材料的一个明显优势

是在热解过程中 Co 金属的催化作用会形成丰富的石墨碳。例如, ZIF-67 在  $N_2/H_2$  下热解, 制备出石墨化程度明显、N 含量高的碳纳米管材料。形成的纳米管封装在松散的框架介孔内有利于促进反应物质的扩散。

### 2.3 MOFs 衍生过渡金属/碳复合材料

与金属化合物和无金属碳材料相比, MOF 衍生的 M(过渡金属)/C 复合材料在过硫酸盐催化活化方面获得了更多的关注, 主要表现在: ① 碳骨架为污染物分子和其他反应物的吸附提供了大的比表面积和丰富的孔隙; ② 碳作为支撑物, 防止金属物种聚集、失活和浸出; ③ 强金属-载体相互作用诱导不同组分(C、M、非金属掺杂剂)之间的协同作用, 促进过硫酸盐的活化。一般来说, MOF 衍生的过硫酸盐活化 M/C 催化剂分为金属纳米颗粒修饰碳材料和单原子分散活性位点的 M-C-N 催化剂。利用水热法制备了一种以过渡金属 Fe 为金属节点且富含 N 元素的 MOFs 材料(Fe-ZIFs), 通过碳化技术在  $N_2$  保护的高压作用下煅烧, 实现碳材料的 Fe, N 共掺杂, 最终生成双功能材料 Fe-N-C, 材料 Fe-N-C 的比表面积高达  $600\text{ m}^2/\text{g}$ , 对高浓度的四环素的吸附去除率和最终降解率分别为 76% 和 98%<sup>[21]</sup>。Chen 等<sup>[22]</sup> ZIFs 材料制备的 Co-N-C 材料活化过硫酸盐对双酚 A 的吸附去除率和最终降解率分别为 82% 和 100%。很多研究也证明了利用在惰性气体 ( $N_2$ 、Ar) 中高温煅烧 MOF 材料, 可以直接合成负载金属离子的纳米多孔碳材料。与传统方法制备工艺比较, 该方法具有金属负载分布均匀、金属负载率高以及金属负载不易浸出, 有利于活化过硫酸盐的作用。比如王爱德等<sup>[23]</sup> 以铜基 MOF 为前驱体制备了纳米多孔碳材料 NPC@Cu, 进行 PMS 的活化, 实验结果发现, 当 NPC@Cu = 0.1 g/L, PMS = 2.00 mmol/L, pH = 7 时, T = 45 min, RhB 降解率可达到 100%。类芬顿反应是一种极具潜力的氧化过程, 耦合光催化氧化工艺所形成的类芬顿氧化反应, 可以大大提升反应速率。比如 Bai 等<sup>[24]</sup> 首次采用一锅法合成了以卟啉为有机配体, 铜为金属节点的超薄 MOF (Cu-TCPP (BA)-MOF)。在可见光下活化 PMS 降解 10 mg/L 罗丹明 B, 结果发现罗丹明 B 在 40 min 内被完全降解。

### 3 MOFs 衍生碳材料吸附去除有机废水

由于 MOFs 材料具有独特有机-无机框架结构, 高温碳化可去除金属离子, 有机相可转化为多孔碳材料, 得到的碳材料表现出极高的热稳定性和化学稳定性。其中 MOFs 材料吸附有机物污染物的过程是一个较为复杂的过程, 其吸附机理主要有  $\pi$ - $\pi$  共轭作用、酸碱共轭作用、静电作用、氢键作用、金属配位作用以及疏水作用等<sup>[25]</sup>。Zn 由于其低沸点 ( $907\text{ }^\circ\text{C}$ ) 可以蒸发生成孔隙, 所以锌基 MOFs 的热裂解可以产生孔隙率高、吸附性能好的多孔碳吸附剂, Pan 等<sup>[26]</sup> 利用含 Zn 的 MOFs (ZIF-8) 作为前驱体, 得到多孔碳作为去除水中环丙沙星的有效吸附剂。MOFs 具有巨大的表面积和多个活性位点, 这些活性位点可以通过合成后的功能化来定制, 无需改变结构而备受瞩目。Liang 等<sup>[27]</sup> 通过 MOFs 衍生碳的氧化改性, 制备了一种有效的吸附剂, 以有效去除燃料中的含氮化合物。MOFs 衍生碳对吡啶 (CARB) 和苯腈 (BENZ) 的吸附性能分别是活性炭的 4 倍和 26 倍。此外, 与迄今为止报道的吸附剂相比, MOFs 衍生碳对 CARB 和 BENZ 的去除效果最好, 吸附过程的主要机理是氢键作用。很多研究发现, MOFs 材料中的过渡金属在高温条件下可以作为一种催化剂, 把有机连接体催化生成碳纳米管, 促进对污染物的吸附。Liang<sup>[27]</sup> 根据  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的物质量比例分别为 3:1、1:1 和 1:3 制备 3 种不同形式的 Zn/Co-ZIF, 在 Ar 流量恒定和  $900\text{ }^\circ\text{C}$  条件下进行碳化制备 Co-CNT/NPCX, 研究发现在高温的煅烧过程中 Co 作为催化剂使得生物质碳被催化生成碳纳米管 (CNT), 同时发现 Co 与 Zn 摩尔比为 3:1 的材料喹诺酮吸附量最大, 为  $118.3\text{ mg/g}$ , 吸附机理主要为静电吸附、金属配位吸附和  $\pi$ - $\pi$  吸附。同样, 很多研究者在不同温度下对 MOFs 材料进行煅烧, 研究不同温度下热处理对金属-有机骨架纳米多孔碳吸附性能的影响。MOFs 衍生碳材料微晶粉末特性使其难以从液相中分离回收, 造成二次环境污染, 从而限制了其实际应用, 为了克服这些缺点, 一些研究人员将膜材料与 MOFs 结合起来。然而, MOFs 与膜之间的结合力比较弱仍然是一个很大的挑战。磁性吸附剂的特性为工程分离开辟了新的应用领域, Qu 等<sup>[28]</sup> 利用比表面积大、易磁分离的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒掺杂到 ZIF-8

的吸附体中,一种可再生的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$  复合材料,并将其用于废水中苯酚污染物的吸附去除。作者系统性地研究了 pH 值、结合时间和初始浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$  吸附苯酚污染物性能的影响,以评估吸附容量和可重复使用性。得益于高吸附活性和丰富孔隙结构的双重作用,所制备出的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$  表现出优异的苯酚污染物吸附容量(129.8 mg/g)和吸附速率(20 min)。综上,以 MOFs 为模板或前驱体制备纳米多孔碳材料已成为 MOFs 材料

的研究热点之一。在适宜的条件下碳化 MOFs 材料,可以得到比表面积更大、微孔结构更丰富的衍生碳材料;通过对前驱体 MOFs 材料结构的设计可得到具有不同形貌和孔结构的多孔碳材料,且得到的碳材料具有高热稳定性、化学稳定性。相对于前驱体 MOFs 材料,衍生碳材料对水体中污染物的吸附性能更好,且其可应用于更加苛刻的环境中。表 2 展示了 MOFs 衍生碳材料对废水中不同污染物的吸附对比情况。

表2 MOF 衍生碳材料对废水中不同污染物的吸附对比

Tab.2 Adsorption of different pollutants in wastewater by MOF derived carbon materials

MOFs	Contaminant	Adsorbability/(mg/g)	Equilibrium time/min	Optimum pH	Adsorption mechanism
CA/MOF-DPC	MB	41.36	360	11	Hydrophobic interaction and hydrogen bond <sup>[29]</sup>
NiO/Co@C	Pesticides	62.2	20	7	Electrostatic interaction and $\pi-\pi$ interaction <sup>[30]</sup>
Zn/Co-NPC	ONZ	320	180	3	Electrostatic interaction, Hydrogen bond, coordination and $\pi-\pi$ interaction <sup>[31]</sup>
CF-1100	Toluene	208.5	300	7	Electrostatic interaction <sup>[32]</sup>
MC-800	CTC	1 158	42.1	3	Hydrogen bond <sup>[33]</sup>
GZC-10	RhB	383	240	/	Hydrogen bond and $\pi-\pi$ interaction <sup>[34]</sup>
MOF-5	SMX	625	150	4	$\pi-\pi$ interaction and hydrogen bond

#### 4 MOFs 衍生碳材料吸附/氧化耦合处理污染有机废水

自由基都存在半衰期短和迁移距离近的缺陷,其中  $\text{OH}\cdot$  小于  $1 \mu\text{s}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$   $30 \sim 40 \mu\text{s}$ , 最小化活性自由基到目标有机分子的迁移距离的方法是优化催化性能的迫切需要,显然吸附剂的浓缩大大地降低了自由基与污染物间的距离,可以明显提高自由基的利用效率,制备吸附和催化过硫酸的双功能材料来克服单独工艺所带来的缺陷。然而,经高温煅烧的 MOFs 材料显示出十分出众的吸附和催化过硫酸盐性能,使有机污染物在固液界面通过吸附-催化-氧化三元耦合的方式被生成的自由基路径和非自由基路径降解。研究发现碳化铁( $\text{Fe}_3\text{C}$ )由于其高反应活性和高比表面积,具有良好的活化 PMS 的能力<sup>[35]</sup>。在 PMS 活化过程中, $\text{Fe}_3\text{C}$  不仅作为  $\text{Fe}(\text{II})$  源,还促进  $\text{Fe}(\text{II})$  再生,从而减少铁沉淀。但  $\text{Fe}_3\text{C}$  粒子的高表面能和固有磁性会阻碍活化活性,有利

于聚集。 $\text{Fe}_3\text{C}$  与第二相(生物炭、碳球、粘土等)的复合是防止  $\text{Fe}_3\text{C}$  聚集的有效方法。Gan 等<sup>[36]</sup>通过对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载 MOF-74(Zn)的简单热解过程制备  $\text{Fe}_3\text{C}$  负载多孔碳( $\text{Fe}_3\text{C}-\text{C}$ )复合材料是可行的。 $\text{Fe}_3\text{C}-\text{C}$  复合材料由  $\text{Fe}_3\text{C}$  和多孔碳组成,在激活 PMS 时,具有良好的吸附和催化能力,结合了自由基和非自由基降解途径,有利于高浓度水中 EDCs 的快速去除。MOFs 碳基载体往往具有良好的吸附能力,可将目标污染物在催化剂上预富集,然后催化活化过硫酸盐产生自由基对吸附的污染物进行原位降解,而释放出污染物在溶液中进一步吸附的位点,重复吸附-降解循环保证了有机污染物的快速降解。Chen 构建一个新型吸附催化双功能 Co-N-C 活化 PMS 降解双酚 A(BPA),研究发现材料 Co-N-C 的吸附催化具有协同作用<sup>[37]</sup>。Li 等<sup>[38]</sup>开发一种双功能催化剂  $\text{FeCo}-\text{NC}$ , 通过活化过氧单硫酸盐(PMS)高效催化氧化难降解有机物,研究结果不仅为 PMS 活化提供了丰富的具有最佳结合能的  $\text{CoN}_4$



位点,产生单线态氧作为活性物种,而且为有机吸附提供了丰富的吡咯 N 位点。双反应位点大大缩短了活性物质的迁移距离,从而提高了类芬顿催化性能。Hu 等<sup>[39]</sup>利用 Fe、Cu 共掺杂制备了吸附催化双功能材料 Fe/Cu@NC-x, 研究发现双功能材料 Fe/Cu@NC-x 中煅烧温度不同导致双功能材料中的 N 含量种类也会发生变化,根据相关性分析得出吡咯 N 的含量多少直接影响材料的吸附和催化性能,其机理反应机理如图 1。

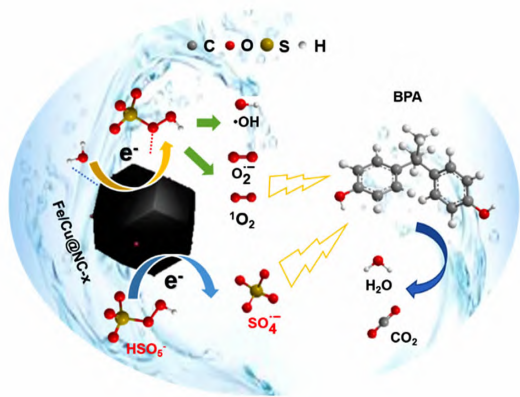


图 1 双功能材料 Fe/Cu@NC-x 活化过硫酸氢盐降解双酚 A 的机理图

Fig.1 Proposed BPA degradation mechanism by Fe/Cu@NC-x/PMS system

双功能催化剂的制备能够克服吸附去除难以实现对污染有机物直接矿化去除,只能够起到转移富集有机物的作用,需要后续进一步处理;同时,吸附剂受吸附位点饱和的限制,大幅度地降低了吸附能力,更重要的是战胜了在没有吸附剂的情况下,单独使用过硫酸盐氧化工艺存在的以下缺陷:首先,自由基半衰期短,自由基难以与污染物高效接触;其次,没有催化剂、氧化剂和污染物三者直接接触,仅通过水体进行电子传输,难以发生非自由基路径以及导致电子传递路径远催化效果不佳的后果。

## 5 结束语

近年来,MOFs 衍生碳基材料因具有良好的物理化学性质稳定以及生物相容性等特点,吸引了广大研究者利用过渡金属负载碳基作为过硫酸盐活化剂的研究兴趣,同时过渡金属负载碳基能够克服金属离子的浸出造成的环境二次污染以及避免金属离子团聚的缺陷,是一种经济、绿色安全的催化

剂,代表着新一代过硫酸盐催化剂的研究方向。尽管如此,利用 MOFs 衍生碳基材料应用于有机废水相关研究才处于初级阶段,还有许多问题需要进一步探讨和研究。

1) 加强研究 MOFs 衍生碳基材料负载过渡金属催化剂中活性位的局域构建、空间分布、动态变化等,为吸附反应和类芬顿反应的机理研究奠定基础。

2) 目前,MOFs 衍生碳基材料应用于过硫酸盐活化处理有机废水,在分析强化吸附/催化氧化体系中吸附作用和催化氧化作用对污染物去除的各自贡献没有进一步分析,吸附作用和催化氧化作用耦合机理尚不明确。

3) 目前,研究者们制备的 MOFs 衍生碳基材料催化剂基本为粉末状,粉末状催化剂投加在有机废水中存在难以回收、处理成本高以及造成二次污染等缺陷。我们需要进一步把粉末状的催化剂制成膜以实现工业化以及产业化。在实现工业化和产业化的同时,可以采用农业废弃物以及水厂活性污泥等为原料,这样不仅可以节省成本,更重要的是能够实现废物利用最终达到以废制废的环保目的。

4) 现阶段的实验基本处于小试阶段,研究者还应加强对实际废水的研究,以反映 MOFs 衍生碳基材料在有机废水处理方面工艺实际应用中的可行性。

## 参考文献:

- [1] ZHANG M, XIAO C, YAN X, et al. Efficient removal of organic pollutants by metal-organic framework derived Co/C yolk-shell nanoreactors: Size-exclusion and confinement effect[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(16): 10289-10300.
- [2] EONG E, YUN B, JEEHYE, BAYARKHUU, et al. Hydrophilic photocatalytic membrane via grafting conjugated polyelectrolyte for visible-light-driven biofouling control[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 282: 119587.
- [3] KUMAR M, JAISWAL S, SODHI K K, et al. Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance[J]. *Environment International*, 2019, 124: 448-461.
- [4] 朱学武, 成小翔, 甘振东, 等. 饮用水中抗生素去除技术研究进展[J]. *给水排水*, 2017, 53(5): 135-141.

ZHU X W, CHENG X X, GAN Z D, et al. Research progress

- on antibiotic removal technology in drinking water[J]. *Water Supply and Drainage*, 2017, 53(5): 135–141.
- [5] ASERE T G, STEVENS C V, LAING G D. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 676: 706–720.
- [6] CHEN X J, HU X M. Kinetics of the removal of NO using PMS-Fe(II) system activated by high temperature and Fe(II) ions in the multi-stage stirred bubble reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122144.
- [7] LI X W, MA J, GAO Y F, LIU X T, et al. Atrazine degradation in the Fe(III)/peroxymonosulfate system via accelerating Fe(II) regeneration by benzoquinone [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131995.
- [8] MAHMOODI N M, ABDI, et al. Metal-organic framework (MIL-100(Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 100: 357–366.
- [9] LI S J, CUI J N, WU X, et al. Rapid in situ microwave synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 408–416.
- [10] ZHANG C, CHU S, LIU B, et al. MOF-mediated fabrication of coralloid Ni<sub>2</sub>P@CdS for enhanced visible-light hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569(15): 150987.
- [11] SCHLESINGER M, SCHULZE S, HIETSCHOLD M, et al. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu<sub>2</sub>(btc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(btc)(OH)(H<sub>2</sub>O)] [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 132: 121–127.
- [12] ASGHAR A, IQBAL N, NOOR T. Ultrasonication treatment enhances MOF surface area and gas uptake capacity [J]. *Polyhedron*, 2020, 181: 114463.
- [13] BURGAZ E, ERCIYES A, ANDAC M, et al. Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 485: 118e24.
- [14] LIANG W B, D'ALESSANDRO D M. Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3706–3708.
- [15] TANAKA S, KIDA K, NAGAOKA T, et al. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 7884–7886.
- [16] YANG S J, QIU X J, JIN P K, et al. MOF-templated synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and its coupling with peroxymonosulfate for degradation of bisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 329–339.
- [17] LIU Y Y, ZOU H Y, MA H Y, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by MOF-derived CoP/CoO<sub>x</sub> heterostructured nanoparticles for the degradation of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(2): 132816.
- [18] WANG M M, CUI Y K, CAO H Y, et al. Activating peroxydisulfate with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> double-shelled nanocages to selectively degrade bisphenol A—a nonradical oxidation process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119585.
- [19] WANG H F, CHEN L Y, PANG H, et al. MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 1414–1448.
- [20] MA W J, DU Y C, WANG N, et al. ZIF-8 derived nitrogen-doped porous carbon as metal-free catalyst of peroxy monosulfate activation [J]. *Research Article*, 2017, 24: 16276–16288.
- [21] 占鹏, 朱建华, 彭小明, 等. Fe, N 共掺杂材料的制备以及高效降解四环素 [J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(6): 187–196.
- ZHAN P, ZHU J H, PENG X M, et al. Removal of tetracycline from water by activation of persulfate with Fe, N co-doped mesoporous materials [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(6): 187–196.
- [22] CHEN M T, WANG N, ZHU L H. Single-atom dispersed Co-N-C: A novel adsorption-catalysis bifunctional material for rapid removing bisphenol A [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348: 187–193.
- [23] 王爱德, 冯振东, 覃大禹, 等. 负载零价铜的纳米多孔碳材料催化氧化罗丹明 B 的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2020, 56(4): 703–709.
- WANG A D, FENG Z D, QIN D Y, et al. Study on the catalytic oxidation of rhodamine B by nanoporous carbon materials loaded with zero valence copper [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2020, 56(4): 703–709.
- [24] BAI Y, NIE G Z, HE Y, et al. Cu-MOF for effectively organic pollutants degradation and E. coli inactivation via catalytic activation of peroxymonosulfate [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 132: 104156.
- [25] HASAN Z, JHUNG S H. Removal of hazardous organics



- from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283:329-339.
- [26] PAN Y, DING Q J, LI B H, et al. Self-adjusted bimetallic zeolitic-imidazolate framework-derived hierarchical magnetic carbon composites as efficient adsorbent for optimizing drug contaminant removal[J]. *Chemosphere*, 2020, 263(10): 128101.
- [27] LIANG Y X, ZHANG Q Y, LI S M, et al. Highly efficient removal of quinolones by using the easily reusable MOF derived-carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423:127181.
- [28] QU Y, QIN L, LIU X G, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-8 composite as an effective and recyclable adsorbent for phenol adsorption from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294:121169.
- [29] TAHAZADEH S, KARIMI H, MOHAMMADI T, et al. Fabrication of biodegradable cellulose acetate/MOF-derived porous carbon nanocomposite adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 299:122180.
- [30] ZHAO J L, HUANG P F, WANG X M, et al. Efficient adsorption removal of organic nitrogen pesticides: Insight into a new hollow NiO/Co@C magnetic nanocomposites derived from metal-organic framework[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 136(9): 120608.
- [31] ZHENG H Y, WU D P, CHEN Y, et al. Efficient capture of ormidazole through cobalt/zinc-containing nanoporous carbons derived from cobalt/zinc-based MOF-74[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 308:122936.
- [32] LI Z H, YUAN Y, WU H, et al. Investigation of MOF-derived humidity-proof hierarchical porous carbon frameworks as highly-selective toluene absorbents and sensing materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125034.
- [33] FAN S Y, QU Y F, YAO L X, et al. MOF-derived cluster-shaped magnetic nanocomposite with hierarchical pores as an efficient and regenerative adsorbent for chlortetracycline removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586:433-444.
- [34] WANG J, WANG Y L, LIANG Y, et al. Nitrogen-doped carbons from in-situ glucose-coated ZIF-8 as efficient adsorbents for Rhodamine B removal from wastewater[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 310:110662.
- [35] MA W J, WANG N, DU Y C, et al. One-step synthesis of novel Fe<sub>3</sub>C@nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene nanosheets for catalytic degradation of Bisphenol A in the presence of peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356:1022-1031.
- [36] GAN L, WANG L J, XU L J, et al. Fe<sub>3</sub>C-porous carbon derived from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loaded MOF-74 (Zn) for the removal of high concentration BPA: The integrations of adsorptive/catalytic synergies and radical/non-radical mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125305.
- [37] CHEN M T, WANG N, ZHU L H. Single-atom dispersed Co-N-C: A novel adsorption-catalysis bifunctional material for rapid removing bisphenol A[J]. *Catalysis Today*, 2019, 348:187-193.
- [38] LI X, HUANG X, XI S B, et al. Single cobalt atoms anchored on porous N-Doped graphene with dual reaction sites for efficient fenton-like catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469-12475.
- [39] HU F P, ZHAN P, LONG L L, et al. Activation of peroxymonosulfate by ZIFs derived Fe/Cu encapsulated N-doped carbon for bisphenol a degradation: The role of N doping [J]. *Chemosphere*, 2022, 293:133455.



通信作者: 占鹏(1988—),男,博士研究生,研究方向为水和废水处理理论与技术。E-mail:jxslzp1988@163.com。

(责任编辑:吴海燕)