金属有机框架材料在环境化学中的研究进展

张鉴泽, 刘文贤, 王兵庆, 刘军枫*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: ljf@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-07-18; 接受日期: 2017-10-26; 网络版发表日期: 2018-01-25

国家自然科学基金(编号: 21641005)和中国石油科技创新基金(编号: 2016D-5007-0203)资助项目

摘要 金属有机框架(MOFs)是一类由有机桥连配体与无机金属中心通过自组装形成的新型多孔材料。相比传统的多孔材料, MOFs具有比表面积高、孔径均一、结构可调节等优点, 在基础理论研究和实际应用方面都表现出巨大的潜力。近年来, 环境问题日益突出, 开发新型材料解决环境问题迫在眉睫, MOFs材料在环境化学中的应用受到了广泛关注。本文主要介绍MOFs材料在催化、气体存储、气体吸附与分离、气敏传感和水体净化等多个领域的理论研究与应用现状, 并进一步讨论了MOFs材料在该领域面临的挑战和发展趋势。

关键词 金属有机框架, 环境化学, 催化, 气体吸附与分离, 重金属离子净化

1 引言

环境化学是一门研究化学物质在环境中的行为及其对生态体系影响的科学, 是化学学科的一个重要分支。环境化学主要关心的问题一般被称为生态环境问题。从人类发展历史来看, 生态环境问题是自近代初现端倪、在当代越发严峻, 现已威胁到人类生存和发展的一种现象。自从人类掀起第一次工业革命, 将世界带入蒸汽时代开始, 人类历史上从未面临过的各种生态环境问题就不可避免地显现出来。20世纪初的伦敦, 由于煤炭的广泛使用造成了严重的大气污染, 这座城市被称为“雾都”。20世纪中叶伦敦和洛杉矶的几次光化学烟雾事件, 只是人类活动引起环境污染的缩影。而在20世纪中后期, 随着DDT、四乙基铅、氟利昂等一系列曾被广泛使用的化学物质被证实具有巨大的环境破坏力, 世界各国开始反思自身的环境政

策, 并陆续制订相关的环境污染防治法规。1992年6月, 世界各国在巴西里约热内卢召开了联合国环境与发展大会, 会议明确提出了“可持续发展”的理念, 该理念几年后上升为我国的国家战略。1995年诺贝尔化学奖颁给了研究臭氧层空洞形成机制的三位科学家, 意味着生态环境问题受到了极大的重视。自1995年至今的20多年, 世界各国对生态环境问题的关切程度有增无减, 也使得环境化学学科进入了高速发展期。

总的来说, 环境化学的学科特点在于其综合性和复杂性。综合性是指一个生态环境问题的提出与解决, 需要得到包括化学、生物学、地理学、数学等多种研究手段的协作支持, 单一的研究手段难以得出科学的结论; 复杂性是指环境化学研究的对象在生态环境中可能存在着多种物理、化学、生物的变换机制, 大大提升了问题的复杂程度。环境化学上述显著的特点, 使得该学科自形成及发展以来, 一直处于学科交叉的

引用格式: 张鉴泽, 刘文贤, 王兵庆, 刘军枫. 金属有机框架材料在环境化学中的研究进展. 中国科学: 化学, 2018, 48: 231-242
Zhang J, Liu W, Wang B, Liu J. Research progress of metal-organic frameworks in environmental chemistry. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 231-242, doi: 10.1360/N032017-00127

研究前沿. 化学无疑是环境化学最重要的理论和技术基础, 在化学和材料科学高速发展的今天, 运用各种新型技术手段来参与并推动环境化学学科的研究是大势所趋, 金属有机框架材料的研究与应用就是其中之一. 金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)又称为多孔配位聚合物(porous coordination polymers, PCPs), 是一类由有机桥连配体与无机金属(簇)中心通过配位连接形成的一类晶态多孔材料. 自Yaghi等^[1]首次提出“金属有机框架”这一概念以来, 有关MOFs材料的研究逐渐成为配位化学、表面化学、催化化学、能源化学等学科交叉的最前沿方向之一. MOFs材料既拥有类似于沸石类材料的高表面积和高孔隙率的特点, 又包含可调节的孔径以及可变的金属节点和有机配体^[2,3](图1), 这种兼顾无机和有机性质的特点使得MOFs材料与传统的多孔材料相比拥有巨大的优势, 其在新型材料的基础理论研究和实际应用方面都表现出不俗的潜力^[4-10]. 本文以MOFs的应用领域进

行划分, 从催化、气体储存、气体吸附与分离、气敏传感、重金属离子净化等多个与环境化学密切相关的前沿方向阐述MOFs的理论研究与应用现状, 并对MOFs今后的发展方向进行总结与展望.

2 MOFs在催化领域的应用

随着资源匮乏、环境恶化的问题日益严峻, 节能减排降耗的绿色化工过程成为化工领域科研工作者所追寻的目标. 绿色化工的兴起, 使化学工业环境污染的治理由先污染后治理转向从源头上根治环境污染. 催化剂材料作为化工反应过程中的核心部分, 其开发和利用关系着能源和环境等领域的发展和技术进步.

基于现代社会对绿色化工生产的需要, 将拥有超高比表面积、催化性能优越的MOFs应用于催化领域中, 具有极其重要的意义. 近年来, 关于MOFs的催化应用研究已成为一大热点, 在有机合成催化、电催化、光催化甚至仿生催化等^[11-14]许多领域都有广泛的应

图1 MOF-5 (a)、IRMOF-6 (b)、IRMOF-8 (c)的结构示意图^[2]; (d) 一些MOFs次级结构单元(SBUs)示意图; (e) 一些羧酸类MOFs的有机桥连配体^[3] (网络版彩图)

用. MOFs既能利用自身均匀分散的金属节点或功能化有机配体进行催化, 还能够利用框架中大量存在的空腔负载催化活性组分起到催化的作用^[15,16]. 因此, MOFs无论是作为催化剂本身还是催化剂载体, 都具有良好的应用前景. 另外, 我们经常能在文献报道的催化过程中发现MOFs存在多种特性之间的协同效应^[17-19], 从侧面印证了MOFs在催化领域的广阔潜力. 此外, 随着MOFs结构调控方法的不断拓展, 一系列包含多级孔/多级壳层等复杂纳米结构的MOFs^[20-23]也初步展现出优良的催化性能(图2).

2.1 有机合成催化

纳米催化技术的发展与绿色化工密切相关. 纳米催化剂的催化性能优异, 在生产过程中可以降低原料消耗、减少副产物生成, 从而有效减轻环境负担. 采用具有多孔限域结构的MOFs负载纳米颗粒, 不仅可以使纳米颗粒高度分散、减少活性组分流失, 还能利用MOFs特有的气体富集效应、孔道限制作用等实现多功能催化的目的^[24-31], 本节主要介绍该类型催化剂的应用. Tang等^[32]合成了一种三明治结构的MOFs@Pt@MOFs复合催化剂并用于 α,β -不饱和醛的羰基选择性加氢. 研究表明, MOFs(MIL-101)上的配位不饱和和金属位点能够作为Lewis酸位点活化羰基, Pt纳米颗粒充当催化加氢活性位点. Wang等^[33,34]利用温和的溶剂热法制备了一系列的空心MOF材料, 将其与纳米颗粒复合, 得到了PdCu@Fe^{III}-MOF-5、Pd-Zn/Ni-MOF-2等复合纳米催化剂, 空心结构的存在大大提升了复合材料在卤代硝基苯选择性加氢等反应中的催化效率.

在被修饰的纳米颗粒表面生长MOF材料来制备复合催化剂, 同样能较好地实现对纳米颗粒组分、形貌、尺寸的控制. Huo等^[35-39]利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰贵金属纳米颗粒, PVP的存在能够使纳米颗粒吸附在MOF的生长界面上, 最终实现纳米颗粒在羧基MOFs中的包覆, 该方法合成的一系列催化剂均具有优秀的催化性能. 本课题组^[40]利用负载了金属纳米颗粒的金属氧化物作为模板, 通过改变模板转化过程中加入的有机配体的浓度, 调控纳米颗粒在MOFs中的空间分布(图3). 烯烃加氢的催化结果证明, 将纳米颗粒控制包覆在MOF中靠近MOF表面的位置不仅能有效缩短反应底物的扩散路径, 还能保持MOF孔道带来的尺寸选择性. 最近, 本课题组^[41]还发展了一种通过调控MOF成核速率来实现控制贵金属纳米颗粒

图2 (a~d) 多壳层空心结构MIL-101的透射电子显微镜(TEM)图片(标尺: (a, b) 50 nm; (c, d) 200 nm); (e) 不同催化剂的选择性与转化率示意图(目标反应: 苯乙烯选择性氧化为苯甲醛); (f) 三层空心MIL-101 (TSHM)催化剂的循环性能示意图^[21] (网络版彩图)

图3 ZnO NRs (a), ZnO NRs@Au (b), 不同纳米颗粒分布状态的ZnO NRs@Au@ZIF-8 (c,d)的TEM图片(标尺: 100 nm); (e) 不同催化剂对烯烃加氢的转化率示意图; (f) Pt@ZIF-8-'sur'催化剂的循环性能示意图^[40] (网络版彩图)

@MOF复合催化剂尺寸的方法, 小尺寸的贵金属纳米颗粒@MOF催化剂在催化硝基苯原位加氢并进一步与苯胺反应制备亚胺的串联反应中表现出了较传统大尺寸复合催化剂更高的活性.

2.2 电催化

新型电池的发展目标是实现高效的能量储存与转换, 而电极的电化学性能直接决定了电池的整体性能, 因此对电极材料的研究是能源与环境领域的热点问题. 大多数MOFs对酸碱或水的稳定性较低而难以直接用作电极材料, 开发对常见电解液稳定的MOF电极

材料存在一定的挑战, 但仍有不少成功的尝试. Li等^[42]将MIL-125-NH₂和UiO-66-CH₃与石墨毡的复合电极应用于锌碘液流电池中, 两种MOF的金属节点(Ti和Zr)都具备Lewis酸催化活性, 能够有效促进I⁻/I₃⁻电对的电子转移从而加速电极反应并提高能量效率. Shen等^[43]运用模块化分步合成的策略, 将一种对水不稳定但具有高催化活性的钴金属簇稳定在铁基MOF框架内, 其复合电极在pH 7和13的溶液中均具有优于大多数已知复合电极的OER性能. Duan等^[44]合成了一种NiFe-MOF超薄纳米片阵列, MOF框架中NiO₆氧簇的高活性与材料的大孔径使其在析氧反应(OER)、析氢反应(HER)和水分解反应中均显示出优秀的电催化性能.

2.3 光催化

光催化技术被认为是一种安全、高效的绿色催化技术, 在能源与环境领域受到极大重视. 能够利用近紫外光以及可见光来完成光致电子的激发与转移过程的MOFs均具有潜在的光催化性能. 为了进一步拓展MOFs的光吸收波段, 通常引入富电子共轭配体来缩小其能带间隙. 其中有代表性的是含芳香胺或金属卟啉结构的MOFs, 它们一般具有较强的电子-空穴分离能力, 能够显著提高光催化剂的光激发态寿命.

Chambers等^[45]在研究MIL-125-NH₂光催化氧化芳香醇时发现, 氨基的数目并非与催化速率呈线性关系, 后者在氨基比例约50%时达到最大值. 深入研究表明, 电子迁移过程中产生的Ti³⁺/Ti⁴⁺中间态会阻碍更多活性催化中心Ti³⁺的生成, 从而限制催化剂催化速率的进一步提升. Zhang等^[46]将Co原子引入MOF-525的卟啉单元中, 形成原子级分散的配位不饱和和催化位点. 这些位点在增大CO₂吸附量的同时, 实现了给体(卟啉)-受体(Co)的光电子迁移, 使吸附在Co位点上的CO₂受到活化而还原成CO和CH₄. Wu等^[47]研发了一种双功能半导体MOF光催化剂, 其实验能带宽度仅有2.1 eV, 低于TiO₂及大多数MOFs光催化剂. 理论计算与实验均表明, 该催化剂兼具光解水制氢与光催化降解亚甲基蓝染料的性能, 5 h光照下产氢率达160 μmol/g, 30 min光照下亚甲基蓝去除率超过80%.

不同MOFs或复合材料的催化反应类型及催化活性中心见表1.

3 MOFs在气体储存领域的应用

H₂、CH₄等清洁能源是替代传统化石燃料的较好选择. 由于两种气体在常温常压下的能量密度较低,

表1 不同MOFs或复合材料的催化反应类型及催化活性中心对比

Materials	MOF formula	Reactions	Catalytic sites	Ref.
MIL-101@Pt@MIL-101	Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(BDC) ₃	Selective hydrogenation of C=O groups to α,β-unsaturated aldehydes	Pt NPs	[32]
PdCu@Fe ^{III} -MOF-5	Fe ₂ (BDC) ₃	Selective hydrogenation of 1-chloro-2-nitrobenzene	Pd & Cu NPs	[33]
Pt/UiO-66	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) ₁₂	Olefin hydrogenation; aqueous reaction in 4-nitrophenol reduction; CO oxidation	Pt NPs	[39]
ZnO@Pt@ZIF-8	Zn(mim) ₂	Hexene hydrogenation	Pt NPs	[40]
Pt@UiO-66	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC) ₁₂	Cascade catalysis via reductive imination of nitrobenzene	Pt NPs	[41]
MIL-125-NH ₂	Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (BDC-NH ₂) ₆	Redox reaction of I ⁻ /I ₃ ⁻	Acid	[42]
UiO-66-CH ₃	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BDC-Me ₂) ₆			
MCF-49	[{Fe ₃ (μ ₃ -O)(bdc) ₃ } ₄ {Co ₂ (na) ₄ (L ^T) ₂ }] ₃	Oxygen evolution reaction	dicobalt clusters	[43]
NiFe-MOF	Ni _{0.8} Fe _{0.2} (C ₁₂ H ₆ O ₄)(H ₂ O) ₄	Oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction; overall water splitting	NiO ₆ clusters	[44]
MOF-525-Co	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (TCPP-H ₂) ₃	CO ₂ reduction	Co atoms	[46]
MOF-1	{[Cu ^I Cu ^{II} ₂ (DCTP) ₂][NO ₃ ·1.5DMF]} _n	Photocatalytic hydrogen evolution; degradation of organic dyes	Cu ^I sites	[47]

且不利于储存与长途运输,目前采用的最广泛方式是高压气态储气和低温液态储气.然而这两种方法往往需要较高的能耗,且安全系数较低.因此,发展高效、安全的气体存储方式是新能源技术必须解决的问题.目前,利用固体材料储气被认为是最具前景的气体存储方式之一.随着不同类型的固体储气材料的发展^[48-51],科学家们逐渐对具有高比表面积和高孔隙率的MOFs材料的气体储存性能产生了兴趣,MOFs材料在气体储存领域中的应用也日益得到重视.

2003年,Yaghi课题组^[2]报道了MOFs材料的储氢性能,MOF-5在78 K下氢气的吸附量能够达到4.5 wt%.之后,该课题组一直活跃在MOFs储氢领域的最前沿.2005年他们^[52]提出高表面积、合适的孔径与高的吸附热是提高MOFs储氢量的关键.2007年他们^[53]报道了77 K、70 bar (1 bar=10⁵ Pa)下MOF-177的储氢量为7.5 wt%,并建议将其作为评价其他MOFs储氢性能的基准物.近几年,Yaghi课题组^[54,55]运用计算化学方法对MOFs的储氢能力进行了研究,进一步增进了科学家对MOFs储氢方式的了解.

2016年Yaghi课题组^[56]利用次级结构单元(secondary building units, SBUs) Zn₄O(-CO₂)₆与混合有机配体组装成MOF-905,在80 bar、298 K的条件下获得了目前最高的甲烷储存量(203 cm³/cm³).相比其他MOFs,该类型MOFs具有更低的等量吸附焓,这意味着更多吸附在MOF中的甲烷能被脱附并得以利用.Krause等^[57]在研究DUT-49对甲烷的吸附性能时,发现该材料在压力超过一定限度后,反而释放少量被吸附的甲烷,研究者将这种现象命名为“负性气体吸附”(negative gas adsorption, NGA).进一步研究表明,甲烷在孔隙中的不断吸附导致了DUT-49中有机桥连配体的扭曲,进而达到一种网格变形、孔隙收缩的亚稳态结构,同时伴随少量甲烷气体的释放;当压力进一步加大,孔隙再次被甲烷分子填满,DUT-49又将膨胀回最初的结构(图4).

与上述二者类似,乙炔的储存也面临着同样的难题.乙炔分子中碳碳三键周围的电子云密度最高,sp杂化的碳原子电负性较大,导致碳氢键的极性增强,这种有别于烷烃的性质有助于研究人员设计基于氢键作用吸附的MOFs材料.Zhang等^[58]将MOF-505上的碳碳三键官能团替换成酰胺官能团,发现修饰后的MOF具有较高的乙炔储存量(296 K时为222.4 cm³/g, 273 K时

图4 DUT-49产生负性气体吸附现象的示意图^[57] (网络版彩图)

为296 cm³/g, 1 bar). 计算结果表明,酰胺官能团位点作为开放金属位点之外的第二大活性位点,能与C₂H₂分子形成O···H-C氢键,有效地提高了材料的乙炔吸附性能.Chen等^[59]合成了一种含有硝酸根离子的阳离子型MOF,发现被吸附的乙炔分子可以与框架上的氧原子及框架内的NO₃⁻形成氢键,实验获得的乙炔吸附量高于许多具有开放金属位点的MOFs,这为设计用于乙炔储存的MOFs材料提供了新的思路.

4 MOFs在气体吸附与分离领域的应用

随着城市与工业的发展,大量CO₂、SO₂、NO_x等气体排放所导致的气候变化与空气污染已成为严重的环境问题;另一方面,工业上目前广泛采用深冷分离法分离石油裂解气,该方法往往存在成本高、能耗高、流程复杂的缺点.因此,使用吸附分离技术去除有害污染物、分离多组分混合气体,将是治理空气污染、简化化工生产过程的较为理想的解决方案.

吸附分离技术具有工艺完善、操作方便、成本低廉的优点,在化工领域已经有几十年的应用历史,但气体吸附分离效率的低一直是限制该发展的主要因素.由于众多MOFs对小分子气体有理想的选择吸附性能,因此MOFs在吸附分离如温室气体和有毒气体、裂解气^[60-62]的应用中受到了很大关注.与经典类型的吸附剂相比,MOFs一般利用吸附位点与气体分子的相互作用产生吸附效果,且机理更加多样,大致可分为以下几类:(1)通过配位不饱和金属位点

吸附^[63,64]; (2) 通过酸碱位点吸附^[64]; (3) 通过形成氢键吸附^[65]; (4) 通过极化作用吸附^[66]; (5) 物理吸附^[67]. 多种吸附机理的存在, 进一步为MOFs在该领域中的设计应用创造了空间.

不同官能化的MOFs可对CO₂、SO₂、NO₂等气体产生特异性吸附. 通常含有氨基或羟基侧链的MOFs可大量吸附CO₂或SO₂, 含有氨基的侧链主要通过CO₂反应生成氨基甲酸盐^[68,69]实现吸附, 羟基侧链则与CO₂或SO₂形成氢键^[70,71]实现吸附. 当SO₂被吸附时, 分子之间可能还会存在一定的相互作用^[72]; SO₂和NO₂的末端氧原子负电性较大, 所以两者都能利用氧原子与MOF中的开放金属位点进行配位(如M-MOF-74 (M=Zn, Mg, Ni, Co)). NO₂半充满的最低未占有轨道(LUMO)还会接受来自金属离子的价电子从而削弱N-O键、促进NO₂的分解^[73]. 此外, NO₂能够被UiO-66-NH₂大量吸附, 原因是NO₂能把氨基氧化成重氮盐^[74].

类似地, 采用特殊结构的MOF材料也可以实现不同裂解气组分间的吸附分离. 总的来说, 该类工作的难点主要在于如何设计有效的主-客体相互作用以实现对结构相似、分子量相近的烃类的高效筛分. Cui等^[65]开发了一类用于分离乙烯/乙炔的MOFs, 结果显示, 乙烯/乙炔(99:1, v/v)的理想吸附溶液理论(IAST)选择性达39.7~44.8, 为文献报道的最高值. 他们通过调控该材料的网格结构和孔径大小, 实现被吸附的乙炔分子之间的偶极-偶极相互作用和乙炔-多孔材料间氢键, 获得了较高的乙炔吸附量(0.025 bar时达2.1 mmol/g). Cadiau等^[75]采用尺寸较大的NbOF₅²⁻来增强MOF的孔道限域效应, 材料在丙烯/丙烷的分离过程中仅对丙烯有吸附性, 1.4 g该材料在一次循环中的丙烯分离量高达0.6 mol/kg. 此外, MOFs材料还初步应用于CH₄/CO₂^[76]、H₂/CH₄^[77]、C₄H₆/C₄H₈/C₄H₁₀^[78]等混合体系的分离.

除了三维MOF材料的吸附分离应用得到重视以外, 二维MOF膜分离技术也在近几年逐渐走向成熟. 与传统高分子薄膜相比, MOF膜便于定向设计合成, 具有更高的渗透性和特定的分子选择性, MOFs掺杂的复合基质膜还能克服无机膜脆性大、缺陷多的缺点, 同时进一步提升自身的优点. Fu等^[79]报道了一种可用于H₂/CO₂分离的COF-MOF复合膜, 分离效果突破了高分子薄膜的“罗伯逊上限(Robeson upper bound)”^[80,81]. 研究发现, COF层与MOF层之间存在与MOF层孔径相似

的无定型MOF夹层, 该夹层填满了COF层间的孔隙, 从而产生了明显的分子筛分效应. 在空气净化方面, MOF薄膜同样具有强大的优势. 针对可吸入颗粒物引发的空气污染问题, 国内Wang课题组做了许多具有创新意义的工作. 最初, 他们开发出热压法制备MOF涂层的技术^[82], 使MOF涂层的大规模制备成为可能; 随后, 他们尝试在高聚物纤维上负载MOF涂层^[83], 得到的MOF纳米纤维滤膜对PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂均有良好的去除效果; 接着, 他们将热压法升级为可进行大批量操作的对辊热压法, 并在塑料网、玻璃纤维、金属网等多种基底上生长ZIFs涂层^[84], 得到的ZIFs滤膜在室温下对PM_{2.5}、PM₁₀的去除率超过95%, 滤膜经简单的水洗、烘干后即可重新利用.

5 MOFs在气敏传感领域的应用

作为一种可检测特定气体及其浓度的仪器, 气敏传感器现已普遍应用于气体泄漏监测、气象监测、空气质量监测等环境保护领域. 目前已开发出的气敏传感器可以检测CH₄、CO、CO₂、H₂S、NO_x、乙醇、丙酮等生活和实验室中常见的气体. 如今使用最广泛的气敏传感器是金属氧化物半导体传感器^[85-87], 此类传感器吸附目标气体分子而改变自身的电导率, 根据电导率的变化即可得知目标气体的浓度. MOFs具有高介孔性和巨大的体表面积, 既可以利用自身的孔径筛分气体分子, 充当传感器的保护层^[88,89], 又可以在该类传感器的制备中充当模板^[90,91], 一些柔性MOFs还具有易于形变的骨架结构, 可对客体小分子产生快速响应^[92,93], 有望成为新一代的气敏传感器.

在传感器表面覆盖一层MOF保护层, 可以提高金属氧化物传感器的抗水汽干扰能力以及对特定分子的选择性. Yao等^[94]制备了应用于丙酮检测的ZnO@ZIF-CoZn核壳状复合材料, 其ZIF-CoZn薄膜兼具疏水性、介孔性和催化能力, 既能抗湿度干扰以增强被包裹的ZnO纳米丝阵列对丙酮的气敏选择性, 又能通过Co²⁺的催化作用提高ZnO的灵敏度. 相比于纯ZnO纳米丝阵列, 复合材料的响应能力和检测限分别提高了20和100倍, 响应和恢复时间分别提高了48%和470%, 最佳工作温度降低了约125℃(图5).

以多孔材料为模板煅烧得到的金属氧化物传感器, 可在较大程度上保留模板材料的多孔性和大表面积, 还具有结构疏松、分散性好、团聚较小等优点.

图 5 (a) 核壳结构的ZnO@ZIF-CoZn复合材料制备过程示意图; (b) 不同丙酮浓度下ZnO@5 nm ZIF-CoZn的响应-恢复曲线; (c) 相对湿度在0%~90%范围内变化的不同气敏材料的变异系数^[94] (网络版彩图)

Wang等^[95]通过煅烧 HKUST-1 模板, 制备了多孔中空的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 笼状气敏材料. 实验中发现, 在HKUST-1晶体生长过程中调节月桂酸的浓度, 可以生长出八面体、缩短八面体和立方体3种不同晶型的MOFs, 其中煅烧后的八面体 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 笼表面积最大、表面吸附氧物种最多, 展现出对乙醇检测的高灵敏性和高选择性.

有别于以上两种方式, 柔性MOFs对特定分子灵敏的结构响应特性是其成为新一代气敏材料的关键. Wang等^[96]设计了一种具有荧光性质的柔性MOF材料, 发现其同时具有液体传感和气体传感的能力. 他们指出, 由于多种主-客体相互作用的存在, 材料吸附不同的挥发性有机溶剂, 会在紫外光的激发下发射不同颜色的可见光, 从而定性地指示溶剂的种类. 同时由于该材料对乙腈的响应快速、灵敏、可逆, 该材料有望

开发成针对乙腈的可视化气敏传感器.

6 MOFs在重金属离子净化领域的应用

由于工厂的不当排放而导致的水污染问题日益严峻, 含有重金属离子的污水极大地威胁着人们的生存. 重金属离子具有很强的生物毒性, 无法在生态环境中降解, 却能经由食物链传递而在生物和人体中富集, 破坏生物体正常的代谢活动, 对人类健康造成很大的危害. 因此, 开发吸附效率更高、吸附量更大的新型重金属吸附剂成为污水净化的主要研究课题之一. 具有高表面积和高孔隙率等结构优势的MOFs材料在这方面被人们寄予厚望. 得益于有机配体的可修饰性及孔径大小的可调节性, 研究者通常针对各种重金属离子的理化性质, 设计合成特定的新型MOFs

用于水体的净化以及重金属离子的检测. MOFs对重金属离子吸附能力的提升可归因于吸附位点数量的提升^[97,98], 以及吸附位点与金属离子的相互作用的增强^[99,100]. 同时由于MOFs独特的结构和性质, 被吸附的重金属离子通常易于洗脱并回收利用.

Ricco等^[101]报道了一种负载了磁性氧化铁纳米颗粒的NH₂-MIL-53(Al)复合材料, 磁性颗粒的存在有利于复合材料的回收, 配体上氨基的存在能够有效提高材料对Pb²⁺的吸附量, 且当氨基的比例提高到100%时, 复合材料对Pb²⁺吸附量可以达到492.4 mg/g; 相比之下, 以HKUST-1为基体的一些磁性复合材料的吸附量不超过190 mg/g. 研究还发现, Pb²⁺与-NH₂配位的同时, 能够使部分MOFs孔隙的孔径变大呈“开放态(open form)”, 从而进一步提高材料对Pb²⁺的吸附量.

最近, Hong等^[102]报道了一种以Ca²⁺和2,5-噻吩二羧酸配位形成的MOF材料FJI-H9. 得益于MOF空腔的限域效应以及活性位点二甲胺DMA分子与Cd(H₂O)₄²⁺形成的强氢键, 该材料可高容量、高选择性吸附Cd²⁺ (最高达286 mg/g). 在母液中经过硝酸处理, 吸附了镉离子的FJI-H9能够进行重构并重复利用. 此外, 该MOF还可作为检测镉离子的荧光指示剂, 检测限低至10 ppm (图6(a, b)).

此外, 将高毒性的高价金属离子还原为低毒性的低价离子并进行富集也是重金属离子净化的方法之一.

Liang等^[103]在水热条件下合成了钢基MIL-68(In)-NH₂, 氨基的引入使其能够在可见光条件下将水体中的Cr(VI)还原成Cr(III). Xiong等^[104]利用Zn-MOF-74一步催化水溶液中FeSO₄还原U(VI), Fe(II)被氧化生成复合物Fe₂O₃@Zn-MOF-74, 同时U(VI)被还原成UO₂沉淀并富集, 在浓度为1 ppm的U(VI)溶液中铀的去除效率高达83.2%.

除了重金属离子的吸附, MOFs材料在重金属离子的传感领域也受到很大重视. Zhong等^[105]制备了两种Eu³⁺掺杂的UiO-66 (Eu³⁺@UiO-66-COOH和Eu³⁺@UiO-66-2COOH). Eu³⁺@UiO-66-2COOH中的双羧基能够特定结合Cu²⁺, 使配体-Eu³⁺的能量转移受到限制, 从而导致荧光淬灭. 当Cu²⁺浓度减少至10⁻⁹ mol/L级别时, 该现象仍可被观测到, 证明了该方法在重金属离子痕量检测领域的有效性(图6(c, d)).

7 结论与展望

综上所述, 经过近20年的发展, MOFs已经在催化、气体储存、气体吸附与分离等诸多环境化学相关领域展现出了巨大的应用潜力. 然而, 从目前的研究现状考虑, MOFs材料的实际应用仍存在着一些亟待解决的问题: (1) MOFs的热稳定性和化学稳定性通常较差, 这很大程度上限制了其在环境化学中的实际应用. 对MOFs进行表面改性或利用配体的功能化修

图6 (a) FJI-H9可逆吸附镉离子示意图; (b) 不同Cd²⁺浓度下FJI-H9的荧光光谱^[102]; (c) Eu³⁺@UiO-66-2COOH荧光淬灭效应示意图; (d) 278 nm波长激发下Eu³⁺@UiO-66-2COOH探测不同浓度Cu²⁺的光致发光光谱^[105] (网络版彩图)

饰调控其亲疏水性,是目前常用的提高MOFs材料稳定性的方法。(2)对MOFs材料纳微结构进行调控以提升其性能的研究较为缺乏.现阶段对MOFs材料结构调控的研究多集中在有机配体的尺寸调控和功能化方面,这往往面临着合成条件苛刻、稳定性差等问题.借助无机纳米材料结构调控的方法,对MOFs晶体的纳微结构进行调控,通过构筑具有等级孔结构、多壳层空心结构、阵列结构等复杂结构的MOFs材料是提升其性能的有效途径。(3)MOFs的制备策略较单一,

水热/溶剂热法是MOFs合成的主要方法,然而该方法通常耗时较长,且能耗较高.开发出适合大规模生产的MOFs制备新方法能够有效推进MOFs应用的进一步发展.

总之,随着研究发展的深入,MOFs材料有望在不久的将来实现产业化、规模化应用,甚至带来科技层面上的技术革新.希望在日后的研究中,上述问题能得到很好的解决,从而为新型材料的研究开辟出一条崭新的道路,进一步推动环境化学学科的发展.

参考文献

- Yaghi OM, Li G, Li H. *Nature*, 1995, 378: 703–706
- Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2003, 300: 1127–1129
- Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 1230444
- Lee JY, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen SBT, Hupp JT. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1450–1459
- Rowsell JLC, Millward AR, Park KS, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5666–5667
- Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1477–1504
- Kreno LE, Hupp JT, Van Duyne RP. *Anal Chem*, 2010, 82: 8042–8046
- Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi M, Sebban M, Taulelle F, Férey G. *Angew Chem*, 2006, 118: 6120–6124
- Tang Q, Liu S, Liu Y, He D, Miao J, Wang X, Ji Y, Zheng Z. *Inorg Chem*, 2014, 53: 289–293
- Wu G, Huang J, Zang Y, He J, Xu G. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1360–1363
- Huang YB, Liang J, Wang XS, Cao R. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 126–157
- Jahan M, Liu Z, Loh KP. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5363–5372
- Chen YZ, Wang ZU, Wang H, Lu J, Yu SH, Jiang HL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2035–2044
- Chen Y, Ma S. *Dalton Trans*, 2016, 45: 9744–9753
- Fujita M, Kwon YJ, Washizu S, Ogura K. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1151–1152
- Seo JS, Whang D, Lee H, Jun SI, Oh J, Jeon YJ, Kim K. *Nature*, 2000, 404: 982–986
- Chen YZ, Zhou YX, Wang H, Lu J, Uchida T, Xu Q, Yu SH, Jiang HL. *ACS Catal*, 2015, 5: 2062–2069
- Li B, Leng K, Zhang Y, Dynes JJ, Wang J, Hu Y, Ma D, Shi Z, Zhu L, Zhang D, Sun Y, Chrzanowski M, Ma S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4243–4248
- Yang Q, Xu Q, Jiang HL. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4774–4808
- He S, Chen Y, Zhang Z, Ni B, He W, Wang X. *Chem Sci*, 2016, 7: 7101–7105
- Liu W, Huang J, Yang Q, Wang S, Sun X, Zhang W, Liu J, Huo F. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5512–5516
- Cai G, Jiang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 563–567
- Zhang T, Liu W, Meng G, Yang Q, Sun X, Liu J. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1771–1775
- Huang YB, Shen M, Wang X, Shi PC, Li H, Cao R. *J Catal*, 2015, 330: 452–457
- Huang Y, Zhang Y, Chen X, Wu D, Yi Z, Cao R. *Chem Commun*, 2014, 50: 10115–10117
- Yang Q, Xu Q, Yu SH, Jiang HL. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3685–3689
- Xiao JD, Shang Q, Xiong Y, Zhang Q, Luo Y, Yu SH, Jiang HL. *Angew Chem*, 2016, 128: 9535–9539
- Chen L, Chen H, Luque R, Li Y. *Chem Sci*, 2014, 5: 3708–3714
- Liu H, Chang L, Bai C, Chen L, Luque R, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5019–5023
- Xu X, Lu Y, Yang Y, Nosheen F, Wang X. *Sci China Mater*, 2015, 58: 370–377
- Hou C, Zhao G, Ji Y, Niu Z, Wang D, Li Y. *Nano Res*, 2014, 7: 1364–1369
- Zhao M, Yuan K, Wang Y, Li G, Guo J, Gu L, Hu W, Zhao H, Tang Z. *Nature*, 2016, 539: 76–80
- Zhang Z, Chen Y, Xu X, Zhang J, Xiang G, He W, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 429–433
- Zhang Z, Chen Y, He S, Zhang J, Xu X, Yang Y, Nosheen F, Saleem F, He W, Wang X. *Angew Chem*, 2014, 126: 12725–12729

- 35 Xu Z, Zhang W, Weng J, Huang W, Tian D, Huo F. *Nano Res*, 2016, 9: 158–164
- 36 Lu G, Li S, Guo Z, Farha OK, Hauser BG, Qi X, Wang Y, Wang X, Han S, Liu X, DuChene JS, Zhang H, Zhang Q, Chen X, Ma J, Loo SCJ, Wei WD, Yang Y, Hupp JT, Huo F. *Nat Chem*, 2012, 4: 310–316
- 37 Zhang W, Liu Y, Lu G, Wang Y, Li S, Cui C, Wu J, Xu Z, Tian D, Huang W, DuCheneu JS, Wei WD, Chen H, Yang Y, Huo F. *Adv Mater*, 2015, 27: 2923–2929
- 38 Liu Y, Zhang W, Li S, Cui C, Wu J, Chen H, Huo F. *Chem Mater*, 2014, 26: 1119–1125
- 39 Zhang W, Lu G, Cui C, Liu Y, Li S, Yan W, Xing C, Chi YR, Yang Y, Huo F. *Adv Mater*, 2014, 26: 4056–4060
- 40 Yang Q, Liu W, Wang B, Zhang W, Zeng X, Zhang C, Qin Y, Sun X, Wu T, Liu J, Huo F, Lu J. *Nat Commun*, 2017, 8: 14429
- 41 Wang B, Liu W, Zhang W, Liu J. *Nano Res*, 2017, 10: 3826–3835
- 42 Li B, Liu J, Nie Z, Wang W, Reed D, Liu J, McGrail P, Sprenkle V. *Nano Lett*, 2016, 16: 4335–4340
- 43 Shen JQ, Liao PQ, Zhou DD, He CT, Wu JX, Zhang WX, Zhang JP, Chen XM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1778–1781
- 44 Duan J, Chen S, Zhao C. *Nat Commun*, 2017, 8: 15341
- 45 Chambers MB, Wang X, Ellezam L, Ersen O, Fontecave M, Sanchez C, Rozes L, Mellot-Draznieks C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8222–8228
- 46 Zhang H, Wei J, Dong J, Liu G, Shi L, An P, Zhao G, Kong J, Wang X, Meng X, Zhang J, Ye J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14310–14314
- 47 Wu ZL, Wang CH, Zhao B, Dong J, Lu F, Wang WH, Wang WC, Wu GJ, Cui JZ, Cheng P. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4938–4942
- 48 Westlake DG. *J Less Common Met*, 1983, 91: 275–292
- 49 Carpetis C, Peschka W. *Int J Hydrogen Energy*, 1980, 5: 539–554
- 50 Li J, Furuta T, Goto H, Ohashi T, Fujiwara Y, Yip S. *J Chem Phys*, 2003, 119: 2376–2385
- 51 Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. *Appl Phys A*, 2001, 72: 157–165
- 52 Rowsell JLC, Yaghi OM. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4670–4679
- 53 Furukawa H, Miller MA, Yaghi OM. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3197–3204
- 54 Tranchemontagne DJ, Park KS, Furukawa H, Eckert J, Knobler CB, Yaghi OM. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13143–13151
- 55 Barman S, Khutia A, Koitz R, Blacque O, Furukawa H, Iannuzzi M, Yaghi OM, Janiak C, Hutter J, Berke H. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18823–18830
- 56 Jiang J, Furukawa H, Zhang YB, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10244–10251
- 57 Krause S, Bon V, Senkovska I, Stoeck U, Wallacher D, Többers DM, Zander S, Pillai RS, Maurin G, Coudert FX, Kaskel S. *Nature*, 2016, 532: 348–352
- 58 Zhang M, Li B, Li Y, Wang Q, Zhang W, Chen B, Li S, Pan Y, You X, Bai J. *Chem Commun*, 2016, 52: 7241–7244
- 59 Chen DM, Tian JY, Liu CS, Chen M, Du M. *Chem Eur J*, 2016, 22: 15035–15041
- 60 Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2008, 319: 939–943
- 61 Vellingiri K, Kumar P, Kim KH. *Nano Res*, 2016, 9: 3181–3208
- 62 Matsuda R, Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, Belosludov RV, Kobayashi TC, Sakamoto H, Chiba T, Takata M, Kawazoe Y, Mita Y. *Nature*, 2005, 436: 238–241
- 63 García E J, Mowat J P S, Wright P A, Pérez-Pellitero J, Jallut C, Pirngruber G D. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 26636–26648
- 64 Petit C, Bandoz TJ. *Dalton Trans*, 2012, 41: 4027–4035
- 65 Cui X, Chen K, Xing H, Yang Q, Krishna R, Bao Z, Wu H, Zhou W, Dong X, Han Y, Li B, Ren Q, Zaworotko MJ, Chen B. *Science*, 2016, 353: 141–144
- 66 Rowsell JLC, Spencer EC, Eckert J, Howard JAK, Yaghi OM. *Science*, 2005, 309: 1350–1354
- 67 Du M, Li L, Li M, Si R. *RSC Adv*, 2016, 6: 62705–62716
- 68 Fracaroli AM, Furukawa H, Suzuki M, Dodd M, Okajima S, Gándara F, Reimer JA, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8863–8866
- 69 McDonald TM, Mason JA, Kong X, Bloch ED, Gygi D, Dani A, Crocellà V, Giordanino F, Odoh SO, Drisdell WS, Vlasisavljevich B, Dzubak AL, Poloni R, Schnell SK, Planas N, Lee K, Pascal T, Wan LF, Prendergast D, Neaton JB, Smit B, Kortright JB, Gagliardi L, Bordiga S, Reimer JA, Long JR. *Nature*, 2015, 519: 303–308
- 70 Chen KJ, Madden DG, Pham T, Forrest KA, Kumar A, Yang QY, Xue W, Space B, Perry Iv JJ, Zhang JP, Chen XM, Zaworotko MJ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10268–10272
- 71 Yang S, Sun J, Ramirez-Cuesta AJ, Callear SK, David WIF, Anderson DP, Newby R, Blake AJ, Parker JE, Tang CC, Schröder M. *Nat Chem*, 2012, 4: 887–894
- 72 Savage M, Cheng Y, Easun TL, Eyley JE, Argent SP, Warren MR, Lewis W, Murray C, Tang CC, Frogley MD, Cinque G, Sun J, Rudić S, Murden RT, Benham MJ, Fitch AN, Blake AJ, Ramirez-Cuesta AJ, Yang S, Schröder M. *Adv Mater*, 2016, 28: 8705–8711
- 73 Tan K, Zuluaga S, Wang H, Canepa P, Soliman K, Cure J, Li J, Thonhauser T, Chabal YJ. *Chem Mater*, 2017, 29: 4227–4235

- 74 Peterson GW, Mahle JJ, DeCoste JB, Gordon WO, Rossin JA. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6235–6238
- 75 Cadiau A, Adil K, Bhatt PM, Belmabkhout Y, Eddaoudi M. *Science*, 2016, 353: 137–140
- 76 Carrington EJ, McAnally CA, Fletcher AJ, Thompson SP, Warren M, Brammer L. *Nat Chem*, 2017, 9: 882–889
- 77 Chokbunpiam T, Fritzsche S, Caro J, Chmelik C, Janke W, Hannongbua S. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 10455–10462
- 78 Liao PQ, Huang NY, Zhang WX, Zhang JP, Chen XM. *Science*, 2017, 356: 1193–1196
- 79 Fu J, Das S, Xing G, Ben T, Valtchev V, Qiu S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7673–7680
- 80 Robeson LM. *J Membrane Sci*, 1991, 62: 165–185
- 81 Robeson LM. *J Membrane Sci*, 2008, 320: 390–400
- 82 Chen Y, Li S, Pei X, Zhou J, Feng X, Zhang S, Cheng Y, Li H, Han R, Wang B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3419–3423
- 83 Zhang Y, Yuan S, Feng X, Li H, Zhou J, Wang B. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5785–5788
- 84 Chen Y, Zhang S, Cao S, Li S, Chen F, Yuan S, Xu C, Zhou J, Feng X, Ma X, Wang B. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606221
- 85 Wan Q, Li QH, Chen YJ, Wang TH, He XL, Li JP, Lin CL. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3654–3656
- 86 Kolmakov A, Klenov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M. *Nano Lett*, 2005, 5: 667–673
- 87 D'Arienzo M, Armelao L, Mari C M, Polizzi S, Ruffo R, Scotti R, Morazzoni F. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5296–5304
- 88 Drobek M, Kim JH, Bechelany M, Vallicari C, Julbe A, Kim SS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 8323–8328
- 89 Li WJ, Gao SY, Liu TF, Han LW, Lin ZJ, Cao R. *Langmuir*, 2013, 29: 8657–8664
- 90 Lv Y, Zhan W, He Y, Wang Y, Kong X, Kuang Q, Xie Z, Zheng L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 4186–4195
- 91 Gao P, Liu R, Huang H, Jia X, Pan H. *RSC Adv*, 2016, 6: 94699–94705
- 92 Yanai N, Kitayama K, Hijikata Y, Sato H, Matsuda R, Kubota Y, Takata M, Mizuno M, Uemura T, Kitagawa S. *Nat Mater*, 2011, 10: 787–793
- 93 Yanai N, Uemura T, Inoue M, Matsuda R, Fukushima T, Tsujimoto M, Isoda S, Kitagawa S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4501–4504
- 94 Yao MS, Tang WX, Wang GE, Nath B, Xu G. *Adv Mater*, 2016, 28: 5229–5234
- 95 Wang Y, Lü Y, Zhan W, Xie Z, Kuang Q, Zheng L. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12796–12803
- 96 Wang JH, Li M, Li D. *Chem Sci*, 2013, 4: 1793–1801
- 97 Jamali A, Tehrani AA, Shemirani F, Morsali A. *Dalton Trans*, 2016, 45: 9193–9200
- 98 Ke F, Qiu LG, Yuan YP, Peng FM, Jiang X, Xie AJ, Shen YH, Zhu JF. *J Hazard Mater*, 2011, 196: 36–43
- 99 Qin Q, Wang Q, Fu D, Ma J. *Chem Eng J*, 2011, 172: 68–74
- 100 Shi L, Wang T, Zhang H, Chang K, Meng X, Liu H, Ye J. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500006
- 101 Ricco R, Konstas K, Styles MJ, Richardson JJ, Babarao R, Suzuki K, Scopece P, Falcaro P. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19822–19831
- 102 Xue H, Chen Q, Jiang F, Yuan D, Lv G, Liang L, Liu L, Hong M. *Chem Sci*, 2016, 7: 5983–5988
- 103 Liang R, Shen L, Jing F, Wu W, Qin N, Lin R, Wu L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 162: 245–251
- 104 Xiong YY, Li JQ, Yan CS, Gao HY, Zhou JP, Gong LL, Luo MB, Zhang L, Meng PP, Luo F. *Chem Commun*, 2016, 52: 9538–9541
- 105 Zhao X, Liu D, Huang H, Zhong C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 224: 149–154

Research progress of metal-organic frameworks in environmental chemistry

Jianze Zhang, Wenxian Liu, Bingqing Wang, Junfeng Liu^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding author (email: ljf@mail.buct.edu.cn)

Abstract: In the past decades, environmental problems have become more and more prominent and the development of new materials to solve environmental problems is imperative. Metal-organic frameworks (MOFs), assembled by organic bridging ligands and inorganic metal centers, are emerging as a relatively new class of porous materials. Comparing to conventional porous materials, MOFs possess high surface area, uniform aperture and adjustable structure, which endow them enormous potential applications in the field of environmental chemistry. Here, we introduce the recent progress in the theoretical and practical research of MOFs related to environmental chemistry, specifically in the applications of catalysis, gas storage, gas adsorption and separation, gas sensing and heavy-metal removal. The challenge and prospective investigation trends of MOFs in environmental chemistry are also proposed and discussed.

Keywords: metal-organic frameworks, environmental chemistry, catalysis, gas adsorption and separation, heavy-metal removal

doi: [10.1360/N032017-00127](https://doi.org/10.1360/N032017-00127)