

•高级氧化技术在新污染物治理中的未来•

DOI:10.15961/j.jsuese.202300393



## MOFs耦合木材复合材料在环境修复方面应用研究进展

彭荣富<sup>1,2</sup>, 朱新锋<sup>2</sup>, 王军宁<sup>2</sup>, 张金辉<sup>2</sup>, 王超海<sup>2</sup>, 翟尚儒<sup>1,3\*</sup>

(1.大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034; 2.河南城建学院 市政与环境工程学院, 河南 平顶山 467041;  
3.浙江科技大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310023)

**摘要:**在中国积极倡导“绿水青山就是金山银山”的绿色发展理念下,开发高效、低成本、零污染的先进可循环污染物去除技术,对于实现“绿水青山”目标至关重要。然而,当前主流的污染物去除技术,如活性炭吸附、高级氧化、膜分离等,虽具备成本优势,却常伴随去除效率低、能耗高及二次污染等问题。在此背景下,以纳米材料为核心的环境纳米技术(涵盖吸附、催化、膜分离等领域)凭借其高效性和功能多样性,在环境修复领域引发了广泛关注。金属有机骨架材料(MOFs)作为一类由金属离子与有机配体构筑的、具有1~3维结构的多功能晶态材料,因其有序的孔道结构、丰富的化学组成及高比表面积,在环境修复领域展现出良好的应用前景。然而,MOFs的粉末形态及其固有的易碎性、不宜加工性及低相容性,限制了其在回收、成型等方面的应用,从而阻碍了其在实际场景中的广泛推广。生物质材料,特别是木材,因其种类丰富、成本低廉及天然的高孔隙率等特性,在环境修复领域备受青睐。木材的多维孔道结构、丰富的羟基/羧基官能团以及良好的加工性能,使其成为固定粉末状MOFs的理想载体。近年来,国内外学者利用木材的这些本征特性,将MOFs作为新型载体,引入功能化纳米粒子或非均相催化剂等活性组分,构建了一系列新型复合结构体系,这些体系在木材、纤维素、凝胶等生物质及其衍生生物基复合材料的制备和生物质催化转化中展现出巨大潜力。本文系统阐述了MOFs与木材的耦合策略,包括混合浸泡法、真空浸渍法、溶剂热法及原位生长法等,并深入解析了MOFs负载于木材表面形成MOFs/木材复合材料的机理,如物理吸附、润湿作用、毛细现象及构造成核位点等。同时,梳理并总结了当前MOFs材料在生物质及其衍生化学品领域的研究进展,重点讨论了MOFs/木材复合材料在气相污染物吸附、重金属离子去除、有害颗粒物过滤及高级氧化等环境修复领域的应用现状,并阐明了MOFs微观结构设计与复合材料宏观性能之间的内在联系。最后,展望了MOFs/木材复合材料未来发展所面临的机遇与挑战,为构建面向环境实际应用的MOFs基复合材料提供了新视角,有望进一步推动其在环境修复领域的广泛应用。

**关键词:**金属有机骨架材料(MOFs);木材;环境修复;水处理

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2024)04-0011-13

金属有机框架(MOFs)是一类由金属离子/簇(常为过渡金属)与有机配体(羧酸类、咪唑类等)通过自组装形成的多孔晶态功能材料<sup>[1]</sup>。近年来,由于其具有孔隙率高、比表面积大、拓扑结构多样且易功能化等特点<sup>[2-3]</sup>,在环境<sup>[4-6]</sup>、生物医学<sup>[7]</sup>以及储能材料<sup>[8-11]</sup>等众多领域拥有潜在的应用前景。然而,因其固有的晶体性质,MOFs主要以粉末和晶体的形态存在,由此带来了不稳定性、导电性差和收集困难等问题,限制了该材料的进一步加工、转移、处理和实际应用<sup>[12]</sup>。

因此,将MOFs与结构稳定的基体结合,合成新的功能复合材料,不仅能保护负载的MOFs晶体,同时还保留了其固有的结构和多孔性,进一步拓宽了MOFs的应用领域。

木材作为一种环境友好且经济天然的多孔材料,具有丰富的活性基团、优良的力学性能和有序的孔道结构,是负载MOFs材料的天然基质<sup>[13]</sup>。经济、可再生的木材作为日常生产、生活的必需品,被广泛应用于建筑构件<sup>[14]</sup>、装饰装修<sup>[15]</sup>、艺术雕刻<sup>[16]</sup>和能源燃

收稿日期:2023-05-25 修回日期:2023-08-06 网络出版日期:2023-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(22206080; 22178037);河南省科技攻关项目(232102321050; 232102521009)

作者简介:彭荣富(1990—),男,博士生。研究方向:新型生物质功能材料;水污染控制。E-mail: rongfu@huuc.edu.cn

\*通信作者:翟尚儒,教授, E-mail: zhairs@dpu.edu.cn

料等<sup>[17]</sup>领域。更重要的是,研究者可以根据需求对木材固有的分层和多孔结构进行设计和修改,且木材主要由沿生长方向有序排列的管状细胞,如管胞、导管和木纤维等构成,这些竖向分布的细胞孔道和丰富的孔隙构造能够为MOFs的负载提供收容场所。因此,将木材与MOFs耦合构筑木材/MOFs复合材料,开发具有新功能的MOFs基新型生物质功能材料,不仅可以克服MOFs的难分离、不易回收及环境暴露潜在毒性等固有缺陷,而且将MOFs的性能优势和木材的结构和功能进行优化组合,为拓展MOFs的应用潜力提供了新途径,具有良好的应用前景。种类繁多、性质迥异的有机配体和金属离子可以组合成多种性能的MOFs材料。因此,构造性能优化和应用广泛的MOFs基新型生物质功能材料可以解决现有材料面临的问题,使其成为具有重要研究价值和开发前景的新兴功能材料,近十年备受学者关注、发展迅速。

首先,本文介绍了MOFs材料的特性和功能,研究了木材对于合成MOFs基新型生物质功能材料的组分和结构优势。然后,综述了常用的MOFs基新型生物质功能材料的合成方法,并对MOFs基新型生物

质功能材料应用在不同的领域的研究方向和价值进行了讨论。最后,分析当前MOFs耦合木材研究中存在的不足,并对其未来发展方向进行展望,以期能为构筑高性能MOFs/木材复合材料提供参考。

## 1 MOFs基新型生物质功能材料的结构设计及合成机理

### 1.1 MOFs材料的特性

MOFs材料具有孔隙率高且孔道大小可调、比表面积高、有特殊金属位点以及结构多样等特点,易于与其他物质结合<sup>[18-20]</sup>。MOFs/木材复合材料微观示意图如图1所示。作为基体的木材内部孔道壁为MOFs材料负载提供空间,其官能团和金属离子可与木材中的特征官能团(羟基、羰基、羧基等)通过酯化、共聚、醚化或分子间氢键结合,形成稳定的MOFs/木材复合材料。有学者<sup>[21-22]</sup>将具有不同电、磁、光学特性的MOFs材料载入木材内部孔道,以拓展MOFs/木材复合材料的功能性和应用性。此外,MOFs材料的孔径从微孔(<2 nm)到大孔(>50 nm)不等,可以容纳多种物质,也赋予MOFs/木材复合材料优异的吸附性能<sup>[23-24]</sup>。

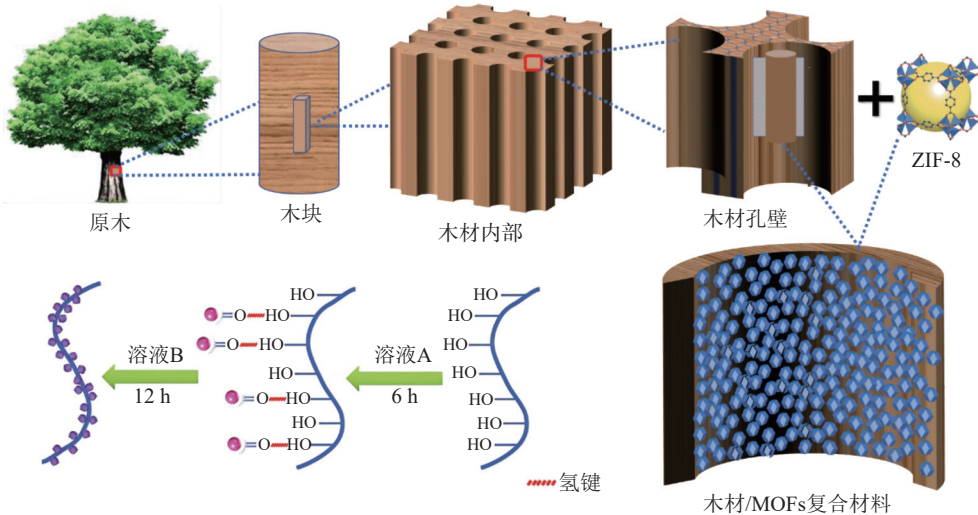


图 1 MOFs/木材复合材料微观示意图

Fig. 1 Microscopic diagram of MOFs/wood composites

为了实现MOFs/木材复合材料特定功能应用,需要在木材内部导管的壁面上均匀且密集地生长出MOFs晶体<sup>[25]</sup>。然而,木材的孔道直径一般在微米级以下<sup>[26]</sup>,因此适当减小晶体尺寸利于MOFs均匀地生长在木材导管的内外壁面上。已有研究应用溶剂热法<sup>[27]</sup>、微波加热法<sup>[28]</sup>、纳米乳液法<sup>[29-30]</sup>对MOFs晶体尺寸进行调节,促进MOFs颗粒生长在木质孔道内。纳米级MOFs与宏观晶体材料相比具有比表面积高、粒径小的优势。大量研究表明新兴的纳米MOFs材料在催化<sup>[31]</sup>、气体吸附<sup>[23-24]</sup>、能量储存<sup>[32-33]</sup>、药物传递<sup>[34]</sup>

和冷光材料<sup>[35-38]</sup>等方面具有广阔的应用前景。与单一的MOFs和木材相比,MOFs/木材复合材料实现了MOFs官能团和无机金属离子的同时引入,有效地增强了木材的功能和应用潜力。

### 1.2 木材的成分和结构优势

木材细胞壁是以木质素/半纤维素为黏结物质、纤维素为骨架物质,紧密交织形成的天然高分子复合材料,内部细胞的形状、结构和排列决定了木材的分层多孔结构和天然各向异性<sup>[26]</sup>。半纤维素通过氢键与纤维素结合,通过氢键和化学键与木质素结合。

木材纤维富含羟基、羧基等活性基团,能够为MOFs原位生长提供成核位点。木材的多尺度孔隙结构中,大孔主要由导管、管胞、纹状孔、木纤维细胞腔等组成,中孔主要由纤维素聚合产生的微纤维沉积在细胞壁各层形成。相互连接的中空孔道使木材具有定向输送液体的性能和优良的毛细性,有助于MOFs溶液渗透至木材内部<sup>[39]</sup>,优异的孔隙结构为MOFs晶体的生长提供了适宜的空间。

然而,由于天然木材孔道内壁光滑且内部含有一定的填充物(如树脂)等因素,MOFs材料不能稳固地锚定在木材内部。因此,目前常用去木质素、氧化物氧化、NaOH预处理等化学方法对木材进行预处理<sup>[26]</sup>。经预处理后的木材既保留了原有骨架结构,又呈现出更通畅的孔道,且细胞壁上暴露的活性基团易于与MOFs结合。此外,干燥、冷冻、碳化等技术可以作为MOFs/木材复合材料后处理的有效方法,能保留MOFs/木材复合材料的自支撑多孔结构,提高导电性、导热性、磁性和光吸收率<sup>[40]</sup>。

### 1.3 合成机理

合成MOFs晶体的金属盐溶液和有机配体溶液可以通过木材内部孔道以物理吸附、润湿机理、毛细现象等进入木材内部。同时,也有学者通过NaOH等

物质对木材进行预处理,构造成核位点,MOFs与纤维中的羟基和羧基反应均匀地加载到木材通道上,最终合成出具有新功能的MOFs/木材复合材料,在跨学科研究方向上展现出巨大潜力。MOFs/木材复合材料合成机理如图2所示。

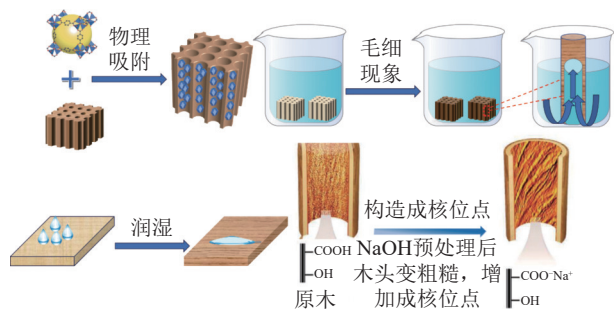


图2 MOFs/木材复合材料的合成机理示意图

Fig. 2 Scheme of synthesis mechanism of MOFs/wood composites

## 2 MOFs/木材复合材料合成方法

MOFs/木材有效结合了木材的有序多孔结构和MOFs材料的功能特性,同时克服了MOFs粉体易团聚、可加工性差等缺陷。MOFs/木材复合材料合成方法如图3所示,不同方法的合成机理及优缺点分析见表1。

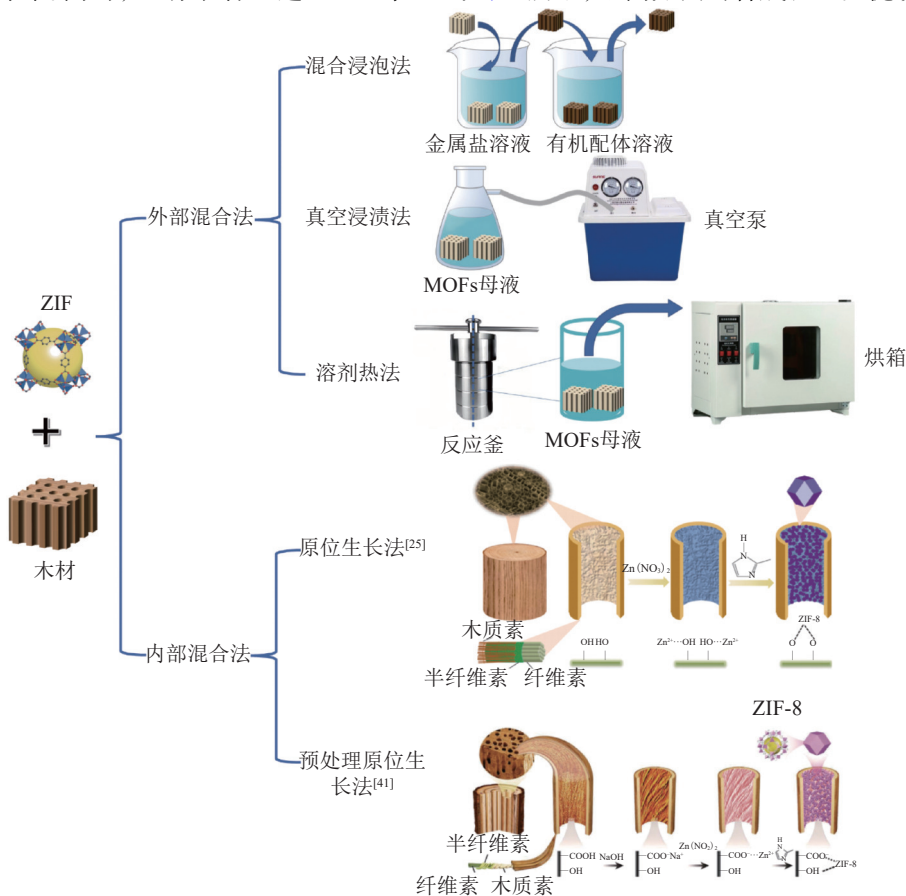


图3 MOFs/木材复合材料的合成方法示意图

Fig. 3 Scheme of synthesis method of MOFs/wood composites

表 1 MOFs/木复合材料的制备方法

Tab. 1 Methods of MOF/wood composite preparation

合成方法	合成过程	合成机理	优点	缺点	
外部混合法	混合浸泡法	木材被浸泡在MOFs母液中	木材毛细吸收MOFs	操作简单	MOFs分布不均匀
	真空浸渍法	真空条件下,将木材浸泡在MOFs母液中	低压环境促进MOFs在木材中均匀生长	MOFs分布均匀	反应环境要求高
	溶剂热法	将木材和MOFs母液放置反应釜中,然后在高温条件下进行合成	在高温高压环境下,MOFs在木材中生长均匀	MOFs分布均匀	反应条件复杂
内部混合法	原位生长法	木材被浸泡在金属盐溶液中后放置有机配体溶液	金属离子与含氧基团结合后与有机配体反应生成MOFs晶体	MOFs负载稳定	MOFs分布不均匀
	预处理原位生长法	木材经NaOH溶液预处理后,再浸泡在MOFs母液中	预处理促进木材形成粗糙的纤维表面和更多的成核点	提高MOFs负载量	反应程序复杂

按照木材是否参与到MOFs材料合成,可将合成方法分为外部混合和内部混合。外部混合的本质是生长的MOFs晶体堆叠在木材的天然内部孔道间隙。目前常用外部混合的合成方法主要有混合浸泡法、真空浸渍、溶剂热法。内部混合的本质是基于木材的羟基、羧基等官能团参与MOFs晶体的生长。合成过程通常分为两步:1)金属离子与木材表面活性基团发生配位作用;2)有机配体与金属离子自组装生长形成MOFs晶体。研究者可对木材进行化学预处理以形成更多成核位点,以提高木材中MOFs晶体的稳定性和负载量。合成方法也可根据不同的反应条件单独使用或组合使用。

## 2.1 外部混合法

### 2.1.1 混合浸泡法

混合浸泡法是所有MOFs/木材复合材料的合成方法中程序相对简单且适用于温和反应条件的方法。如图3所示,在合成过程中,先将处理过不含木质素的木材浸泡在调制好的金属盐溶液中,然后取出,浸泡在含有有机配体的溶液中。Xiong等<sup>[42]</sup>将不含木质素的木材先后在金属盐溶液和含有有机配体(2-甲基咪唑(2-MI))的溶液中浸泡在室温下放置一夜;12 h后,用乙醇多次清洗样品,然后放置在70 °C真空环境下干燥12 h,成功合成了ZIF-67/木材复合材料。混合浸泡法主要原理是通过物理吸附将MOFs颗粒负载在木材内部通道壁面上。

### 2.1.2 真空浸渍法

由图3可知,在真空条件下,可通过负压将浸渍材料浸渍到其他固体物质中,以改善物质的材料性能或实现满足特定要求的真空应用。其应用原理包括润湿机理、毛细现象和吸附作用。吸附作用就是当浸渍材料与物质微细孔界面处于润湿状态时,一旦两者分子间的距离 $\leq 0.525$  nm,将会产生强大的吸附作用,使浸润材料充满物质的微细孔隙,经固化后就能黏结成为牢固的整体。在浸泡的基础上,真空浸渍工艺有利于溶液渗透至木材内部。在真空浸渍过程中,将木材浸泡在制备好的MOFs溶液中,然后对整个反应体系进行抽真空处理。MOFs溶液通过低压泵

注入木材内部通道,使MOFs纳米颗粒在木材内部均匀生长。Su等<sup>[43]</sup>首先配制了MOF-199的前驱体溶液,倒入装有木材的烧瓶中,搅拌5 min;然后,将烧瓶转移到真空烤箱中静置8 min,在真空释放后保持8 min,烧瓶再次被抽空,保持8 min,然后再次释放真空;这一过程反复进行8次,木材从溶液中取出后用丙酮和乙醇清洗几次,得到MOF-199/木材复合材料HKUST-1。

### 2.1.3 溶剂热法

溶剂热法是MOFs的主要合成方法。如图3所示,溶剂热法指在密闭体系(如高压釜)内,以有机物或非水溶媒为溶剂,在一定的温度和溶液的自生压力下,原始混合物进行反应的一种合成方法。首先,将木材和MOFs溶液放置在内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在容器内产生自生压力,从而在木材内部生长出高质量的MOFs颗粒,适用于室温下不溶的反应物。利用该方法,Guo等<sup>[44]</sup>首先,沿木材生长方向切割厚度和直径分别为5 mm和20 mm的木材薄片备用;然后,称取248 mg  $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 和400 mg  $\text{ZrCl}_4$ 溶于30 mL的DMF中,搅拌60 min,制备成UiO-66- $\text{NH}_2$ 前驱体溶液;将备好木材浸泡在前驱体溶液中,使前驱体溶液充分浸润木材薄片;随后,将木片和前驱体溶液转移到密封的反应釜中,在马弗炉中加热到120 °C,并保持24 h,UiO-66纳米颗粒均匀生长在木材上;最后,经N,N-二甲基甲酰胺和甲醇交替冲洗,最终得到UiO-66/木材过滤膜。

## 2.2 内部混合

### 2.2.1 原位生长法

原位生长法是将金属前体固定在木质通道的内外表面,随后加入配体溶液,在木材导孔内表面直接生长MOFs晶体。该方法制备的MOFs/木材复合材料具有活性位点暴露充分、MOFs负载量高、复合材料结构稳定等优势。

Zhang等<sup>[25]</sup>选用密度低、孔隙度高、机械稳定性好的巴尔沙木作为ZIF-8负载基材。如图3所示, $\text{Zn}^{2+}$ 离子通过微米级通道渗透到木材内部网络中。一旦 $\text{Zn}^{2+}$ 离子穿过木材细胞壁,就会被含氧基团(如羟基、羧基和醛基)捕获并固定在管腔上。随后,配位金属

离子与有机配体反应生成ZIF-8晶体。ZIF-8与木质基材之间存在氢键和静电相互作用,促进ZIF-8紧密附着且界面相容性好。

### 2.2.2 预处理原位生长法

预处理原位生长法利于木材形成纳米孔道和丰富的活性位点,促进更多金属离子与细胞壁纤维素发生配位作用。Tu等<sup>[41]</sup>报道了一种适用于不同树种的简单通用原位生长MOFs的绿色合成方法,如图3所示,其创新点在于首先用NaOH溶液对木材进行预处理,去除半纤维素,并将部分—COOH基团转化为—COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>,对木材固有羧基进行离子交换,为MOFs原位生长提供成核位点;同时,预处理后木材细胞壁表面结构更加粗糙,有利于MOFs的原位锚定。

## 3 MOFs/木材复合材料在环境领域的应用

MOFs和木材基质复合生成的工程材料因其金属离子和有机配体具有孔隙率高且孔道大小可调、比表面积高等固有性质,极大地拓展了其应用潜力。由于3维多孔MOFs/木材复合材料具有分级孔隙率、高渗透性、MOFs颗粒泄漏率低、可重复利用性好等优点,已被广泛应用于气相和液相吸附剂的研究。此外,MOFs/纤维素复合材料的柔韧性、可折叠性和高机械稳定性使其在生物应用、化学传感和电能存储等方面具有广阔的应用前景。例如:引入Fe、Co、Ni金属可以得到磁性MOFs材料<sup>[45]</sup>;稀土金属可以通过配位合成具有理想光学性能的MOFs<sup>[46]</sup>;有机配体中所含的官能团进一步丰富了MOFs材料的结构和性

能<sup>[47]</sup>。不同结构和性能的MOFs与木材及其衍生物的组合也可以产生不同的性能和功能。因此,应根据应用需求选择合适的MOFs与木材结合,以获得所需的功能材料。

### 3.1 吸附气相污染物

随着城市化和工业化的快速发展,有害气体或CO<sub>2</sub>等的积累对人类健康、环境和气候产生了严重影响。因此,开发具有高吸附能力和选择性的气体分离和吸附体系受到了学者的广泛关注。ZIF-8是MOFs材料的典型代表,其由Zn<sup>2+</sup>离子与2-MI相互连接而成,具有很强的疏水性、热稳定性和化学稳定性,目前已用作分离塔、膜分离和传感器等材料来源。因具备优异的吸附性能且合成方法简单,ZIF-8已被广泛应用于溶液中重金属的去除和气体吸附。然而,ZIF-8在溶液中易沉淀到底部且回收难度大,限制了其在吸附方面的广泛应用。木材/MOFs吸附气体的关键在于当气体动力学直径与MOFs分子筛孔径相近时,气体分子能够被束缚于MOFs孔隙内,从而实现气体吸附。MOFs/木材复合材料融合了木材的结构优势和MOFs的吸附特性,为解决这一难题提供了新思路。

Wang等<sup>[48]</sup>在利用巴杉木制作的介孔纤维素模板中原位生长出热稳定微孔MOFs,开发了一种泡沫状复合材料作为CO<sub>2</sub>吸附剂,合成工艺如图4所示。该复合材料在25℃和常压条件下,对CO<sub>2</sub>的吸附量为1.46 mmol/g,比表面积为471 m<sup>2</sup>/g;同时,还提出了解决MOFs与木材细胞壁界面配位策略,显著提高了

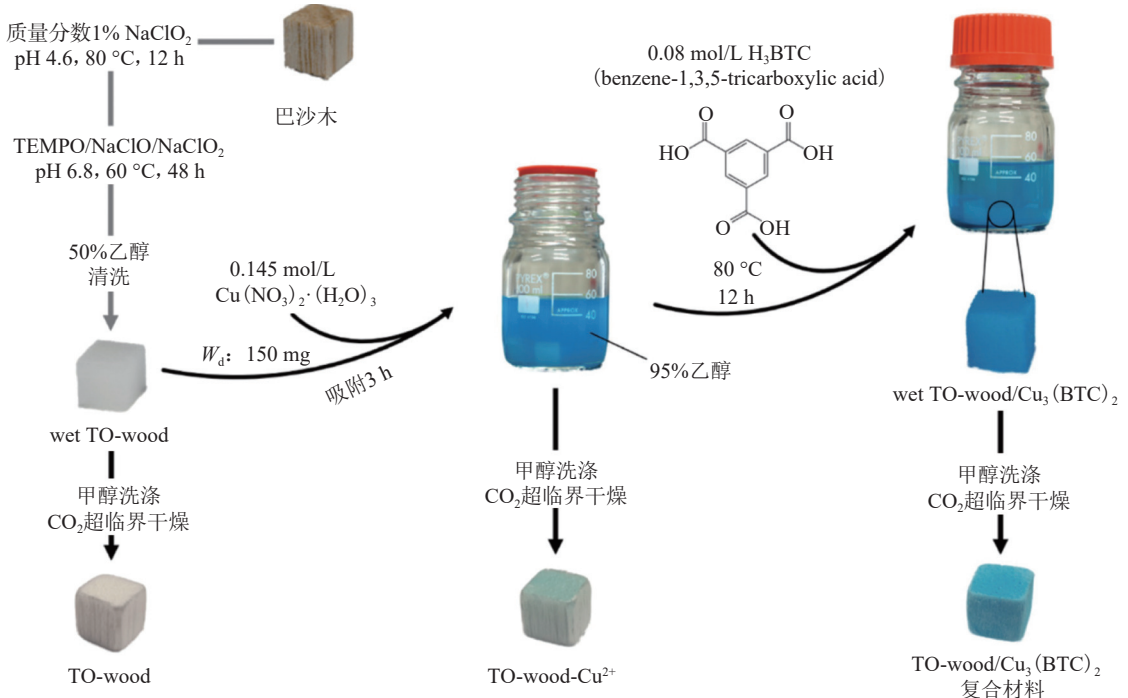


图4 泡沫状MOFs/木材复合材料合成工艺示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 4 Synthesis process diagram of foam MOFs/wood composite<sup>[48]</sup>

MOFs在木结构中的载荷,从而获得了兼具MOFs多功能功能和木材力学的泡沫状复合材料,在环境修复、气体分离和净化、绝缘和催化等方面也有广阔的应用前景<sup>[48]</sup>。

Wang等<sup>[49]</sup>成功将ZIF-8颗粒分散到木材孔隙中,如图5所示,木材的垂直通道结构有利于碘蒸气的循环,增加了碘蒸气与木材的接触面积;ZIF-8/木材复合材料的吸附容量随着碘溶液浓度的增加而增加。如图6所示,当碘化环己烷溶液的浓度为600 mg/L时,ZIF-8/木材复合材料的吸附容量几乎达到饱和,最大吸附容量为1.07 g/g。与纯ZIF-8晶体相比,吸附量增加了27%,吸附时间缩短25%。值得注意的是,ZIF-8/木材复合材料有效抑制了ZIF-8晶体的积累和沉积,有利于吸附后的回收和再利用。MOFs的吸附特性与

木材的多维层状多孔结构互补,表现出良好的吸附性能,具有重要的研究价值。

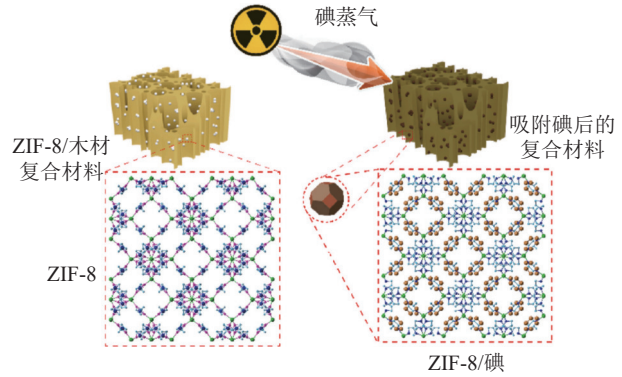
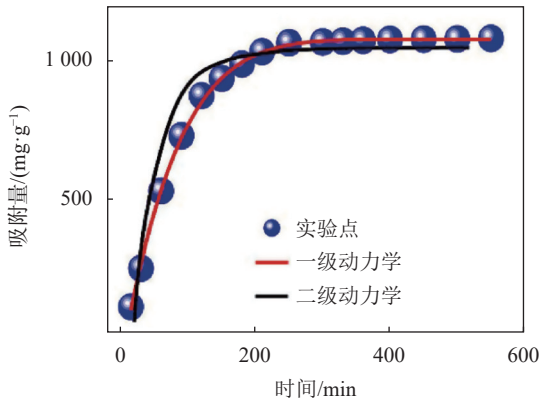
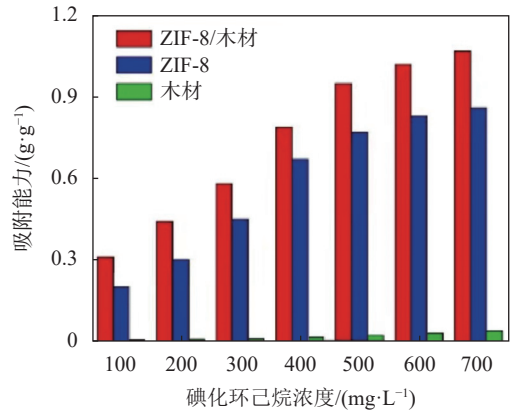


图 5 ZIF-8嵌入式多孔木材吸附碘机理示意图<sup>[49]</sup>  
Fig. 5 Schematic diagram of preparation of I<sub>2</sub> adsorption by ZIF-8 embedded porous wood<sup>[49]</sup>



(a) ZIF-8/木材碘吸附动力学



(b) 不同浓度条件下吸附能力对比

图 6 ZIF-8/wood碘吸附动力学及不同浓度条件下吸附能力对比<sup>[49]</sup>

Fig. 6 ZIF-8/wood iodine adsorption kinetics and comparison of adsorption capacity at different concentrations<sup>[49]</sup>

### 3.2 吸附液相污染物

#### 3.2.1 吸附水中重金属离子

重金属过量排放造成的水污染已对生态系统和公众健康构成了严重威胁。其中,铅(Pb)是最具危害性的金属污染物之一,其急性和慢性毒性、不可降解性和生物蓄积性可对人体的肾脏、神经系统、肝脏和大脑造成致命损害。MOFs由于其极大的表面积、可调谐配体、活性金属位点、可控孔隙率和对目标污染物的强亲和力,在污染修复方面有较大应用潜力。尽管MOFs及其衍生材料在催化过硫酸盐降解有机污染物领域展现出广阔前景,但从水处理工程应用的角度来看,其本征的粉末特性所引发的难分离回收及环境暴露潜在毒性是制约其工程应用的主要技术障碍。特别是对于非均相催化过程,因超细粉末所导致的床层压降剧增、反应器堵塞等是工程应用需要实际考虑的问题。因此,将微纳尺度的MOFs基材料和木材结合,构筑成具有宏观尺度的复合材料(如毫

米/厘米级的薄膜、纤维、凝胶等)是水处理工程实践的关键环节。通过将适当的官能团引入MOFs结构,可提高其对目标污染物的特异性亲和力。氨基官能团的MOFs对Pb<sup>2+</sup>离子具有选择性的吸附作用。

Gu等<sup>[50]</sup>在多孔木炭衬底上原位注入了高密度长方体NH<sub>2</sub>-MIL-53晶体。由于NH<sub>2</sub>-MIL-53独特的3维分层孔结构、丰富的结合位点,以及氨基官能团对Pb<sup>2+</sup>的特定吸附亲和力,所制备的NH<sub>2</sub>-MIL-53/木膜(WC)具有较高的吸附容量、较快的Pb<sup>2+</sup>去除速率、优异的离子选择性,具备出色的Pb<sup>2+</sup>去除能力。同时,宏观尺寸的整体结构能够实现简单的分离,克服了传统纳米吸附剂的固有缺陷。基于NH<sub>2</sub>-MIL-53/WC废水过滤系统实验装置及分解示意图如图7所示。包括NH<sub>2</sub>-MIL-53/WC在内的3种材质连续分离Pb<sup>2+</sup>性能对比如图8所示。由图8可知,预制的单片膜可以进一步组装成用于连续流动废水净化的过滤系统,每千克吸附剂具有处理2 200 kg废水(废水指标: Pb<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、

Na<sup>+</sup> Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>浓度分别为10、100、100、50、50、258、334 mg/L, pH=6.0)的能力,处理后废水中Pb<sup>2+</sup>浓度在世界卫生组织(WHO)的标准(0.010 mg/L)

以下。这表明, NH<sub>2</sub>-MIL-53/WC用于处理静态和流动状态下的废水时,对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能均很优异,具有广阔的应用前景。

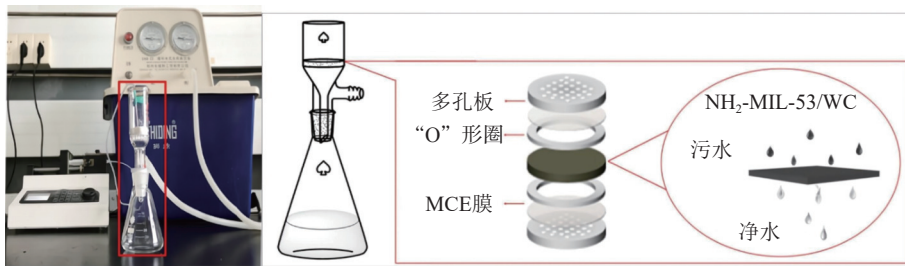
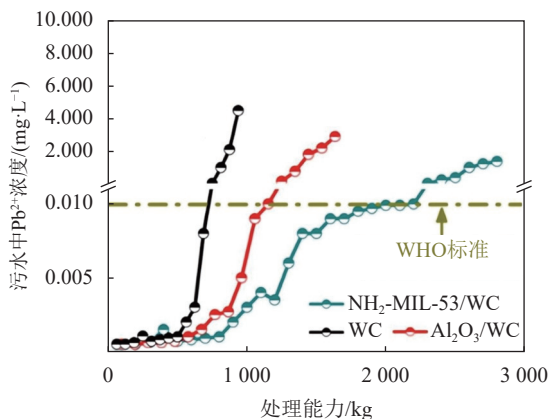


图7 基于NH<sub>2</sub>-MIL-53/WC废水过滤系统实验装置及分解示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 7 Experimental device and decomposition diagram based on NH<sub>2</sub>-MIL-53/wood membrane wastewater filtration system<sup>[50]</sup>



注:处理能力为每千克吸附剂处理废水的量。

图8 3种材质的连续分离Pb<sup>2+</sup>性能对比<sup>[50]</sup>

Fig. 8 Comparison of Pb<sup>2+</sup> performance in continuous separation of three material films<sup>[50]</sup>

### 3.2.2 去除水中有机物

木材固有的复杂穿孔结构促进了水的流动,利

于污水与木材通道内壁充分接触,但其吸附位点相当有限,不能有效地直接从水中吸附污染物。近年来,由于MOFs优异的吸附性能,逐渐被应用于废水处理领域。因此,将MOFs固定在木材通道内壁上制备高通量、高吸附性能的MOFs/木材复合材料,可实现可观的污染物去除能力。Guo等<sup>[44]</sup>利用溶剂热法在柞木中通过在管壁上生长具有良好水稳定性的UiO-66,制备了一种能有效去除水污染物的UiO-66/木材复合膜,如图9所示。

木材丰富的垂直通道提高了水溶液的流动性,同时增加了水中有机污染物与吸附位点(UiO-66)的接触面积,有效提高了废水的去除效率。Guo等<sup>[44]</sup>通过组装3片UiO-66/木膜,设计了便捷的一体化过滤器装置:当污水流经复合膜的孔道结构时,木材管腔表面均匀分布的UiO-66纳米颗粒增加了木材与有机污染物的接触几率,极大提升了复合膜对有机污染物的

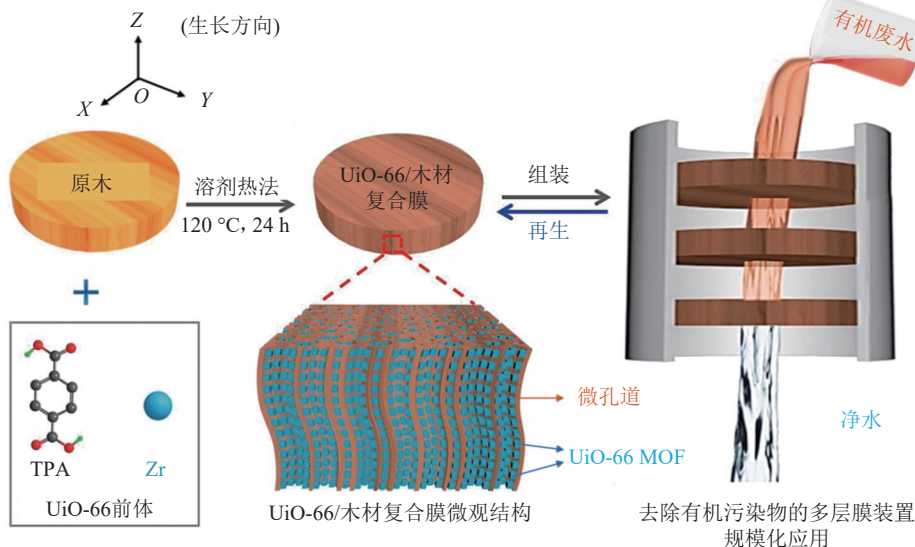


图9 UiO-66/木材复合膜的合成过程示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 9 Scheme of the synthesis process of UiO-66/wood composite film<sup>[44]</sup>

吸附能力, UiO-66/木膜过滤器对Rh6G的吸附容量达 690 mg/g, 对水中各种有机污染物的去除率为96.0%; 用甲醇清洗后, UiO-66/木膜可以重复使用。Ahmadi-jokani等<sup>[51]</sup>揭示了具有良好结构稳定的 UiO-66 材料吸附Rh6G的吸附机制为静电相互作用、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、物理吸附和 UiO-66 的孔吸附作用。UiO-66/木膜的层数可以进行修改, 以满足工业应用的实际要求。开发MOFs/木材复合膜, 可为废水处理提供一种可再生且具有成本效益的策略。

### 3.3 过滤颗粒物

由颗粒物引起的空气污染是全球范围内日益严重的公共卫生危害。颗粒物由液滴或固体颗粒组成, 直径从纳米到微米不等; 其组成成分复杂, 包括有机碳、硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐和铵等。PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>浓度常作为衡量空气质量的指标。通过空气过滤器捕获颗粒物是净化空气的可行方法。Wang等<sup>[52]</sup>提出利用木材过滤器过滤颗粒物的方法, 如图10所示: 利用酸性DES制备多孔脱木质素木材, 然后在木材通道上原位生长MOFs (ZIF-8、MOF-199、UiO-66); 木材过滤器内部具有沿生长方向排列通道(图10(a)), 表现出较弱的气体屏障性能。Wang等<sup>[52]</sup>实验结果表明: 通过该方法制备的过滤器在高效捕获颗粒物方面有很大潜力; ZIF-8功能化木质过滤器对颗粒物的去除效果最好, 对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的去除效率分别为89.8%和91.6%; 此外, 木质过滤器具有良好的稳定性和可重复使用性。同时, Wang等<sup>[52]</sup>详细讨论了木材过滤器内气体的输送途径和颗粒物捕获机制——静电相

互作用、布朗扩散和重力沉降(图10(b)~(c)), 为新型高性能空气过滤器设计提供了参考。

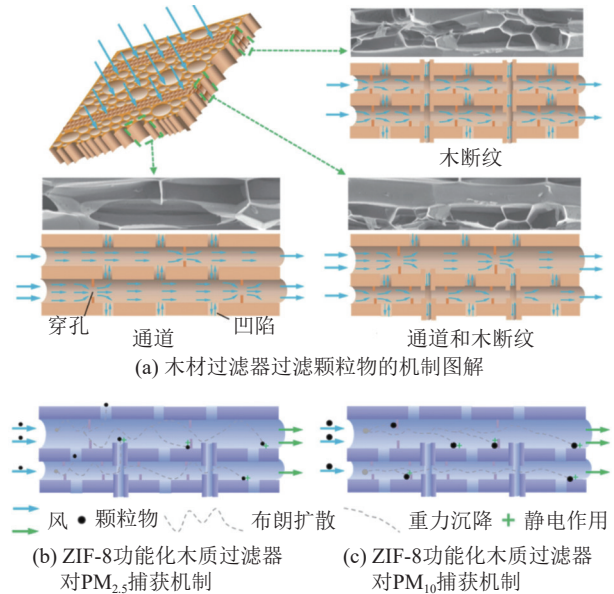


图 10 木材过滤器过滤颗粒物示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of wood filter filtering particulate matters<sup>[52]</sup>

Zhu等<sup>[53]</sup>采用原位生长的方法, 将MOFs (Zn基ZIF-L和Zr基UiO-66-NH<sub>2</sub>)颗粒沉积在去木质素的木基质中, 制备出具有分层多孔结构的空气过滤器, 如图11所示。由图11可知, MOFs晶体紧密且均匀地附着在纤维素表面基团。MOFs晶体颗粒的加入, 可以调整复合过滤器的孔隙率、表面电荷和形态, 从而提高颗粒物的去除性能。

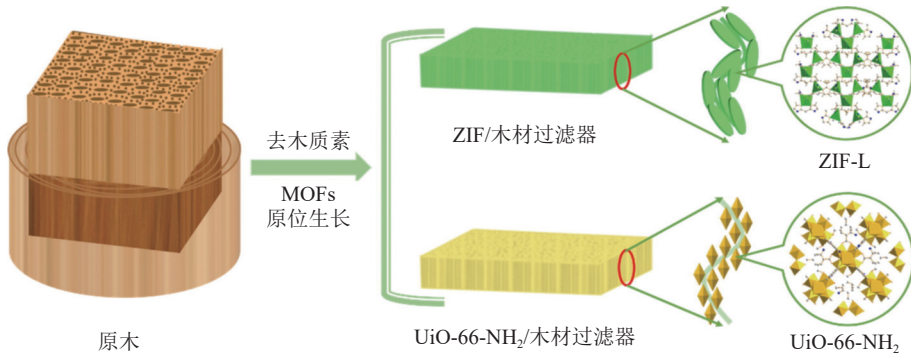


图 11 MOFs沉积木气凝胶过滤器制作示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 11 Scheme of MOFs deposited wood aerogel filter<sup>[53]</sup>

当颗粒物浓度为500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, MOFs沉积木气凝胶过滤器对颗粒物的去除效率如图12所示。

由图12(a)可知: 木材气凝胶对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的去除率分别为70.7%和75.0%; ZIF-L/木材气凝胶对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的去除效率分别为97.6%和99.5%, 主要归因于其带正电荷的ZIF-L层提高了对颗粒物的拦截; 而UiO-66-NH<sub>2</sub>/木材气凝胶由于分层过滤基质和极性—NH<sub>2</sub>基团的存在, 对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的去除

率分别为96.4%和98.9%。MOFs改性的木材气凝胶容易再生, 具有良好可重复使用性能, 为利用可再生材料制备空气过滤器提供了经济有效的策略。由图12(b)~(c)所示, 通过调节风速, 可以很好地调节压降, 当风速增大时, 过滤器压降也增大, PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的过滤效率降低。由图12(d)可知, 当PM<sub>2.5</sub>浓度或PM<sub>10</sub>浓度为100~1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 去除效率基本保持稳定。

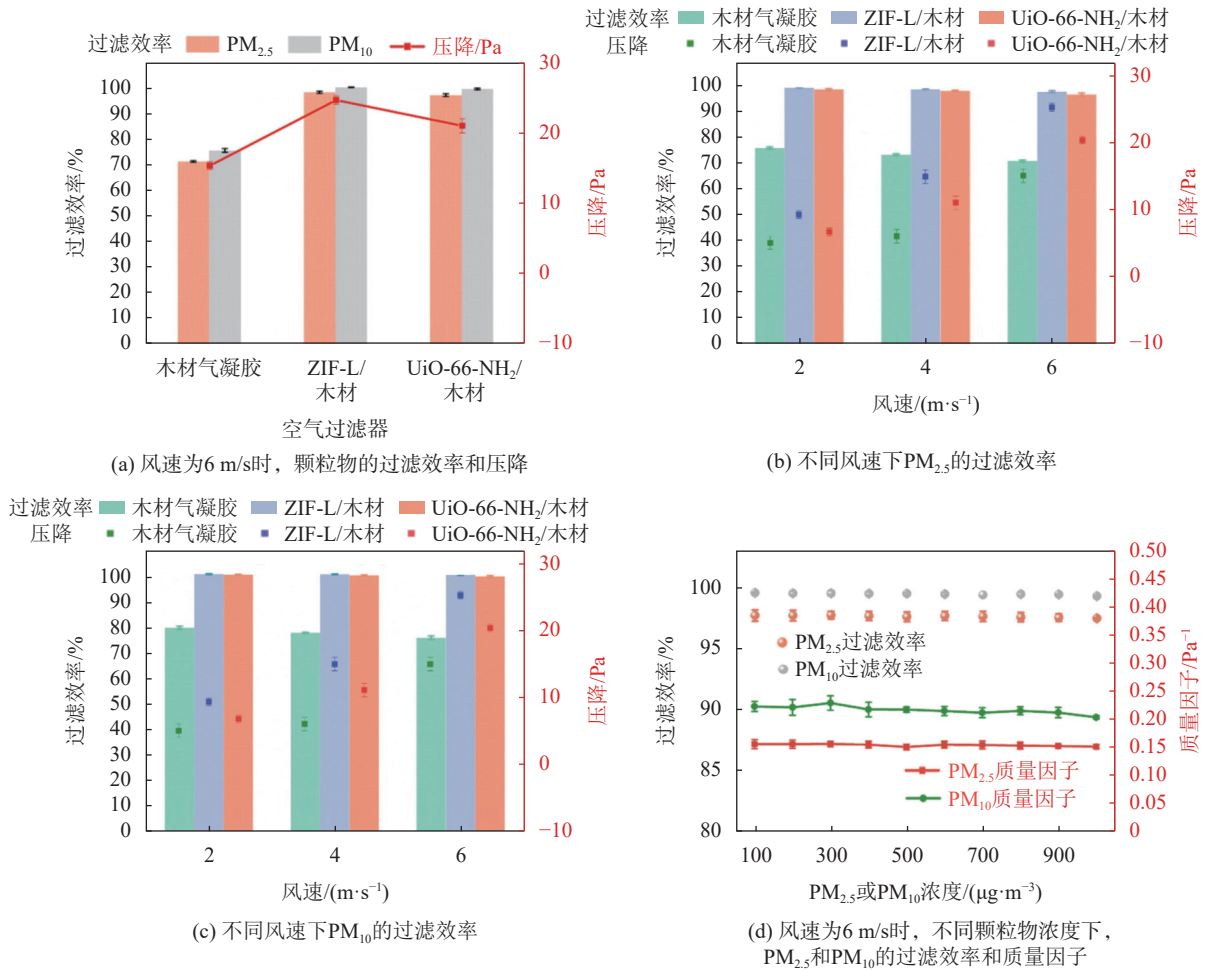


图 12 MOFs沉积木材气凝胶过滤器去除颗粒物实验结果<sup>[53]</sup>

Fig. 12 Experimental results of MOFs deposited wood aerogel filter removing particulate matters<sup>[53]</sup>

### 3.4 其他新兴应用

木材的有机纤维对细菌等微生物来说是丰富的营养物质,使用过程中可能产生细菌污染。因此,新型抗菌木材在材料的设计和合成中至关重要。大量研究表明,在纤维上生长MOFs具有良好的抗菌性能。通常,MOF-199表现出高度的抑菌特性,特别是对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌。因此,在木材上合成抗菌MOFs可以赋予功能木材抗菌性能,从而拓展木材的实际应用。Su等<sup>[43]</sup>在室温下通过简单浸泡,在木材表面合成了均匀致密的MOF-199,如图13所示;抗菌活性试验表明,MOF-199/木材对金黄色葡萄球菌表现出有效的抗菌活性。总的来说,木材复合材料的抗菌效果可以通过在木材表面生长抗菌MOFs来实现,从而保证了木材在家具、织物、橡胶制品等领域的安全应用。

具有高孔隙率的材料是电磁波吸收领域的研究热点。Xu等<sup>[54]</sup>将磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-67十二面体功能粒子嵌入一种特殊的层状木质气凝胶中,合成了轻质可压缩木质电磁吸波复合材料(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-67/木材),如

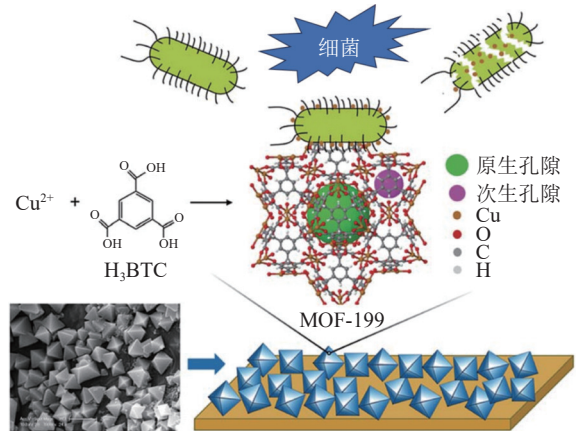


图 13 MOF-199/木材的制备及其抗菌机理示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 13 Preparation of MOF-199/wood and schematic diagram of its antibacterial mechanism<sup>[43]</sup>

图14所示。木质气凝胶基体不仅作为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-67功能颗粒的可压缩载体,还促进了复合材料对微波的多次反射吸收,显示出优异的抗压弹性和高效的微波吸收性能;在1.5 mm的低厚度下,其最大反射损耗约为-23.4 dB,特定的电磁屏蔽效率可达156.3 dB·cm<sup>3</sup>/g。

此外,复合材料在13.5~18.0 GHz的超高频下具有3.5 GHz的吸收带宽。鉴于这些优异的吸收效果,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ /木材有可能作为一种轻质电磁辐射屏蔽材料,特别是用于智能建筑和小型化设备应用,拓宽了功能性木基材料的应用范围。

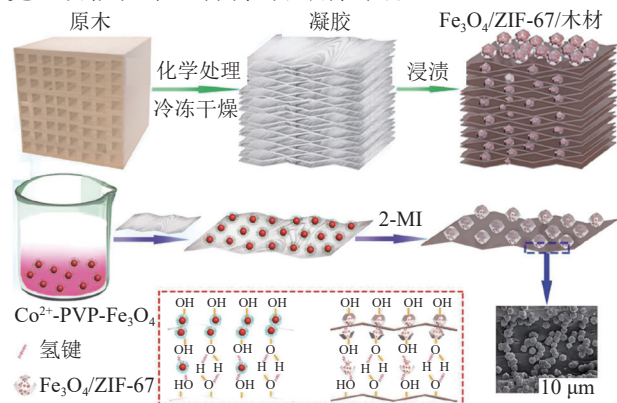


图 14  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ /木材的制备流程示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of the preparation process of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ /wood<sup>[54]</sup>

## 4 总结与展望

本文综述了新型MOFs/木材复合材料在环境修复方面的应用研究进展。木材作为MOFs载体提供了机械稳定性且克服了MOFs粉末难分离、不易回收等缺点,而MOFs保留其原有的特性且提高了木材的功能适用性。MOFs/木材复合材料合成方法分为外部混合法和内部混合法。外部混合法的本质是生长的MOFs晶体堆叠在木材的天然内部孔道间隙。内部混合法的本质是基于木材的羟基羧基等参与MOFs晶体的生长。因MOFs优良特性与木材层级多孔结构的有效结合,MOFs/木材复合材料表现出多孔性、多功能性和可加工性,现有研究制备了具有多种优良性能的先进功能材料,在吸附气/液相污染物、过滤有害颗粒物、去除水中有机物等领域具有应用优势,同时越来越多的学者研究其在电磁波吸附、催化、阻燃、抗菌等领域的新兴应用。然而,目前MOFs/木材复合材料研究尚处于起步阶段,增强MOFs与木材间配位作用是保证木材/MOFs具有长期稳定性的关键。未来研究应通过物理、化学手段精准调控木材的微观形貌、化学组成及孔隙结构,为MOFs原位生长提供更多成核位点,提高MOFs负载量。因此仍有诸多问题需要深入探索,未来的研究应关注以下几个方面:

1) 木材多样性。由于生长环境和树种的不同,木材的各种微观结构为MOFs/木材复合材料多样性提供了更多的选择或可能性。木材微观结构的变化对木材的力学性能、比孔隙体积和密度等固有特性有较大的影响。木材密度小则孔径较大,孔隙率较高,

利于MOFs在通道内的充分生长,但材料强度不够;反之亦然。然而,少有研究者关注木材品种对MOFs载荷量的影响机制。因此,在未来的研究中应给予更多的关注。

2) 木材预处理技术。为使木材内壁更适合成核和充分生长MOFs晶体,有必要对木材进行预处理,使孔道更加畅通。因此,木材预处理技术也值得学者深入研究。

3) 新型技术手段调控。碳化将木材的纤维含量转化为碳,同时保持其高度分层的框架结构和良好的骨骼稳定性。因此,未来研究应通过化学、物理等科学方法精准调控木材的形貌、组成及结构,为MOFs原位生长提供更多成核位点,提高MOFs负载量,碳材料明显提高了材料整体的电子传输能力,在电化学、催化等领域有大量的应用。同时,制备MOFs材料原位生长碳纳米管,开展对高导电性、高比表面积和高度有序分布的纳米金属中心产生的协同提升作用进行研究至关重要。

### 参考文献:

- [1] Fu Hao, Ou Pengfei, Zhu Jia, et al. Enhanced protein adsorption in fibrous substrates treated with zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) nanoparticles[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(12): 7626–7636.
- [2] Zhou Hongcai, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673–674.
- [3] Masoomi M Y, Morsali A, Dhakshinamoorthy A, et al. Mixed-metal MOFs: Unique opportunities in metal-organic framework(MOF) functionality and design[J]. *Angewandte Chemie(International Ed in English)*, 2019, 58(43): 15188–15205.
- [4] He Hanbing, Li Ren, Yang Zhihui, et al. Preparation of MOFs and MOFs derived materials and their catalytic application in air pollution: A review[J]. *Catalysis Today*, 2021, 375: 10–29.
- [5] Pi Yunhong, Li Xiyi, Xia Qibin, et al. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants(POPs) in water by metal-organic frameworks(MOFs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 351–371.
- [6] Wu Mingbang, Zhang Chao, Xie Yi, et al. Janus metal-organic frameworks/wood aerogel composites for boosting catalytic performance by le châtellier's principle[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(43): 51039–51047.
- [7] Chen Wei, Wu Chunsheng. Synthesis, functionalization, and applications of metal-organic frameworks in biomedicine[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(7): 2114–2133.
- [8] Mehtab T, Yasin G, Arif M, et al. Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 632–646.
- [9] Wang Hailong, Zhu Qilong, Zou Ruqiang, et al. Metal-organ-

- ic frameworks for energy applications[J].*Chem*,2017,2(1):52–80.
- [10] Kang Minxia,Zhou Shuai,Xiong Lingheng,et al.Research progress of metal organic framework in supercapacitors[J].*Journal of Materials Engineering*,2019,47(8):1–12.[亢敏霞,周帅,熊凌亨,等.金属有机骨架在超级电容器方面的研究进展[J].*材料工程*,2019,47(8):1–12.]
- [11] Chen Dan,Yang Rong,Zhang Weihua,et al.Research progress of MOFs-based materials in electrochemical energy storage[J].*Chemical Industry and Engineering Progress*,2018,37(2):628–636.[陈丹,杨蓉,张卫华,等.有机金属骨架材料在电化学储能领域中的研究进展[J].*化工进展*,2018,37(2):628–636.]
- [12] Ma Xiaofan,Xiong Ye,Liu Yushan,et al.When MOFs meet wood:From opportunities toward applications[J].*Chem*,2022,8(9):2342–2361.
- [13] Xia Guangda,Yang Tianyu,Liu Yu,et al.Biomorphic porous TiO<sub>2</sub> with wood template size scaling for improved adsorption and photocatalysis performance[J].*Wood Science and Technology*,2023,57(2):447–466.
- [14] Kim S,Kim K,Jun G,et al.Wood-nanotechnology-based membrane for the efficient purification of oil-in-water emulsions[J].*ACS Nano*,2020,14(12):17233–17240.
- [15] Cabral M R,Blanchet P.A state of the art of the overall energy efficiency of wood buildings—An overview and future possibilities[J].*Materials*,2021,14(8):1848.
- [16] Tazuru S,Mertz M,Itoh T,et al.Wood identification of Japanese and Chinese wooden statues owned by the Museum of Fine Arts,Boston,USA[J].*Journal of Wood Science*,2022,68(1):11.
- [17] Konik E U,Król D.Wood waste as components of fuels used in cement plants[J].*Drewno*,2016,59(197):213–221.
- [18] Wang Yutong,Feng Liang,Fan Weidong,et al.Topology exploration in highly connected rare-earth metal-organic frameworks via continuous hindrance control[J].*Journal of the American Chemical Society*,2019,141(17):6967–6975.
- [19] Xu Chaoping,Zheng Tengfei,Liu Yue,et al.Acoustomicrofluidic synthesis of hierarchically porous metal-organic frameworks[J].*Materials Letters*,2021,285:129052.
- [20] Si Tiantian,Wang Shuai,Zhang Haixia,et al.Design and evaluation of novel MOF-polymer core-shell composite as mixed-mode stationary phase for high performance liquid chromatography[J].*Mikrochimica Acta*,2021,188(3):76.
- [21] Zhang Wenjia,Li Mei,Zhong Lei,et al.A family of MOFs@Wood-Derived hierarchical porous composites as freestanding thick electrodes of solid supercapacitors with enhanced areal capacitances and energy densities[J].*Materials Today Energy*,2022,24:100951.
- [22] Zhang Xiongfei,Wang Zhongguo,Ding Meili,et al.Advances in cellulose-metal organic framework composites: Preparation and applications[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2021,9(41):23353–23363.
- [23] Wang Zhenggong,Wang Dong,Zhang Shenxiang,et al.Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance[J].*Advanced Materials*,2016,28(17):3399–3405.
- [24] Pei Yun,Qin Junxian,Wang Jun,et al.Fe-based metal organic framework derivative with enhanced Lewis acidity and hierarchical pores for excellent adsorption of oxygenated volatile organic compounds[J].*Science of the Total Environment*,2021,790:148132.
- [25] Zhang Xiongfei,Wang Zhongguo,Song Lian,et al.*In situ* growth of ZIF-8 within wood channels for water pollutants removal[J].*Separation and Purification Technology*,2021,266:118527.
- [26] Chen Chaoji,Kuang Yudi,Zhu Shuze,et al.Structure–property–function relationships of natural and engineered wood [J].*Nature Reviews Materials*,2020,5:642–666.
- [27] Katz M J,Brown Z J,Colón Y J,et al.A facile synthesis of UiO-66,UiO-67 and their derivatives[J].*Chemical Communications*,2013,49(82):9449–9451.
- [28] Amo-Ochoa P,Givaja G,Miguel P J S,et al.Microwave assisted hydrothermal synthesis of a novel CuI-sulfate-pyrazine MOF[J].*Inorganic Chemistry Communications*,2007,10(8):921–924.
- [29] Ganguli A K,Ganguly A,Vaidya S.Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials[J].*Chemical Society Reviews*,2010,39(2):474–485.
- [30] Qiu Lingguang,Xu Tao,Li Zongqun,et al.Hierarchically micro- and mesoporous metal-organic frameworks with tunable porosity[J].*Angewandte Chemie*,2008,47(49):9487–9491.
- [31] Semrau A L,Stanley P M,Urstoeger A,et al.Substantial turnover frequency enhancement of MOF catalysts by crystallite downsizing combined with surface anchoring[J].*ACS Catalysis*,2020,10(5):3203–3211.
- [32] Chen Taiying,Huang Y J,Li Chunting,et al.Metal-organic framework/sulfonated polythiophene on carbon cloth as a flexible counter electrode for dye-sensitized solar cells[J].*Nano Energy*,2017,32:19–27.
- [33] Wen Ping,Gong Peiwei,Sun Jinfeng,et al.Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2015,3(26):13874–13883.
- [34] Lu Jiawei,Zhang Weidong,Yuan Lin,et al.One-pot synthesis of glycopolymer-porphyrin conjugate as photosensitizer for targeted cancer imaging and photodynamic therapy[J].*Macromolecular Bioscience*,2014,14(3):340–346.
- [35] Cai Xuechao,Xie Zhongxi,Li Dandan,et al.Nano-sized metal-organic frameworks:Synthesis and applications[J].*Coordination Chemistry Reviews*,2020,417:213366.

- [36] Wang Lu, Han Yuzhen, Feng Xiao, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 361–381.
- [37] Lin Ruibiao, Xiang Shengchang, Zhou Wei, et al. Microporous metal-organic framework materials for gas separation[J]. *Chem*, 2020, 6(2): 337–363.
- [38] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3242–3285.
- [39] Sedighi-Gilani M, Griffa M, Mannes D, et al. Visualization and quantification of liquid water transport in softwood by means of neutron radiography[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55(21/22): 6211–6221.
- [40] Liu Mingquan, Xu Min, Xue Yifei, et al. Efficient capacitive deionization using natural basswood-derived, freestanding, hierarchically porous carbon electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37): 31260–31270.
- [41] Tu Kunkun, Puértolas B, Adobes-Vidal M, et al. Green synthesis of hierarchical metal-organic framework/wood functional composites with superior mechanical properties[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1902897.
- [42] Xiong Ye, Xu Lulu, Yang Caixia, et al. Implanting FeCo/C nanocages with tunable electromagnetic parameters in anisotropic wood carbon aerogels for efficient microwave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(36): 18863–18871.
- [43] Su Minglei, Zhang Rong, Li Huairui, et al. *In situ* deposition of MOF199 onto hierarchical structures of bamboo and wood and their antibacterial properties[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(69): 40277–40285.
- [44] Guo Ruixue, Cai Xiaohui, Liu Hanwen, et al. *In situ* growth of metal-organic frameworks in three-dimensional aligned lumen arrays of wood for rapid and highly efficient organic pollutant removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2705–2712.
- [45] Jing Yanqiu, Cheng Yuyuan, Wang Lin, et al. MOF-derived Co, Fe, and Ni Co-doped N-enriched hollow carbon as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125539.
- [46] Mahata P, Mondal S K, Singha D K, et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(2): 301–328.
- [47] Yuan Shuai, Lu Weigang, Chen Yingpin, et al. Sequential linker installation: Precise placement of functional groups in multivariate metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(9): 3177–3180.
- [48] Wang Shennan, Wang Cheng, Zhou Qi. Strong foam-like composites from highly mesoporous wood and metal-organic frameworks for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(25): 29949–29959.
- [49] Wang Zhuang, He Yi, Zhu Lin, et al. Natural porous wood decorated with ZIF-8 for high efficient iodine capture[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 258: 123964.
- [50] Gu Yue, Wang Yongchuan, Li Huaimeng, et al. Fabrication of hierarchically porous NH<sub>2</sub>-MIL-53/wood-carbon hybrid membrane for highly effective and selective sequestration of Pb<sup>2+</sup>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124141.
- [51] Ahmadijokani F, Mohammadkhani R, Ahmadipouya S, et al. Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125346.
- [52] Wang Zhongguo, Yin Fengyue, Zhang Xiongfei, et al. Delignified wood filter functionalized with metal-organic frameworks for high-efficiency air filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 293: 121095.
- [53] Zhu Xiuying, Fan Zhixiu, Zhang Xiongfei, et al. Metal-organic frameworks decorated wood aerogels for efficient particulate matter removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 182–188.
- [54] Xu Lulu, Xiong Ye, Dang Baokang, et al. *In-situ* anchoring of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-67 dodecahedrons in highly compressible wood aerogel with excellent microwave absorption properties[J]. *Materials & Design*, 2019, 182: 108006.

## Research Progress in the Application of MOFs Coupled Wood Composites in Environmental Remediation

PENG Rongfu<sup>1,2</sup>, ZHU Xinfeng<sup>2</sup>, WANG Junning<sup>2</sup>, ZHANG Jinhui<sup>2</sup>, WANG Chaohai<sup>2</sup>, ZHAI Shangru<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Light Industry & Chemical Eng., Dalian Polytechnic Univ., Dalian 116034, China;

2. School of Municipal and Environmental Eng., Henan Univ. of Urban Construction, Pingdingshan 467041, China;

3. School of Environmental and Nature Resources, Zhejiang Univ. of Sci. and Technol., Hangzhou, 310023, China)

**Abstract:** In light of the national advocacy that “green waters and green mountains are golden mountains and silver mountains,” developing advanced, recyclable pollutant removal technologies that are efficient, cost-effective, and pollution-free has become crucial. Traditional technologies such as activated carbon adsorption, advanced oxidation, and membrane separation remain prevalent due to their low cost. However, these methods often suffer from low efficiency, high energy consumption, and secondary pollution issues. Environmental nanotechnology, centered on nanomaterials (including adsorption, catalysis, and membrane separation), has attracted significant attention for its high efficiency and functional diversity. Metal-organic frameworks (MOFs), multifunctional crystalline materials composed of metal ions and organic ligands, exhibit structures ranging from one-dimensional to three-dimensional. As an emerging class of porous materials, MOFs offer promising applications in environ-

mental remediation due to their ordered pores, rich structures, and extensive surface area. However, the crystal structure of MOFs typically results in a powdered form that is inherently fragile, unsuitable for processing, and low compatibility. These limitations hinder their recycling, processing, and molding, severely restricting their practical application. Biomass materials have attracted great interest globally due to their diversity, low cost, and inherent high porosity. Wood, one of the most common and abundant biomass materials, features a natural multidimensional pore structure, abundant hydroxyl/carboxyl groups, and good processability, making it an ideal substrate for immobilizing powdered MOFs. In recent years, scholars have used its intrinsic structure and characteristics to introduce functional nanoparticles or heterogeneous catalysts and other active components to build a new structural system with MOFs as a novel carrier, which has emerged as a current research focus and is progressively being applied in the development of biomass and its derivatives-based composites such as wood, cellulose, gel, and in the catalytic conversion of biomass. The expanding foundational research demonstrates considerable potential for application. Accordingly, this study comprehensively introduces the coupling strategies between MOFs and wood, such as mixed immersion, vacuum immersion, solvothermal, and in situ growth methods. In addition, the mechanisms of MOFs loading onto wood to a couple of MOF/wood composite materials, such as physical adsorption, the wetting mechanism, capillary phenomenon, self-growth pressure, and nucleation sites, are revealed. The study also summarizes the representative achievements in the application research of MOF materials in biomass and its derived chemicals. Based on this, the current application status of these MOF/wood composites in environmental remediation fields such as gas phase adsorption, heavy metal ion removal, harmful particle filtration, and advanced oxidation is discussed, and the correlation between the microstructure design of MOFs and the macroscopic performance of the composite materials is clarified. Finally, the opportunities and challenges faced in developing MOF/wood composite materials are explored. This review provides a new perspective on the design and construction of MOF-based composite materials for practical environmental applications, which is anticipated to enhance their application in environmental remediation.

**Key words:** Metal-organic frameworks (MOFs); wood; environmental remediation; water treatment

(编辑 陈雪)

引用格式: Peng Rongfu, Zhu Xinfeng, Wang Junning, et al. Research progress in the application of MOFs coupled wood composites in environmental remediation[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2024, 56(4): 11–23. [彭荣富, 朱新锋, 王军宁, 等. MOFs 耦合木材复合材料在环境修复方面应用研究进展[J]. *工程科学与技术*, 2024, 56(4): 11–23.]