

镧基 MOFs 材料在有害物质吸附中的应用

周毅 钟鑫 孙海洋 张勉玲 郭孝翀
赣南科技学院 资源与土木工程学院

DOI:10.32629/pe.v3i6.18043

[摘要] 镧基金属有机框架(Ln-MOFs)是一类极具应用前景的新型吸附材料,它巧妙结合了稀土镧离子(La^{3+})的强配位能力与MOFs材料的高比表面积、可调孔道等优点。Ln-MOFs能高效吸附多种有害物质,其核心机制在于镧离子与污染物之间的强配位作用(如与磷酸根、氟离子形成沉淀),并辅以静电吸引、离子交换和孔道筛分等协同效应。它们对阴离子污染物(PO_4^{3-} 、 F^- 、 As(V))、重金属离子(Hg^{2+} 、 Pb^{2+})及有机污染物(染料)均展现出卓越的吸附容量和高选择性。本文简要分析镧基金属有机框架(Ln-MOFs)的吸附机理、具体应用及应用前景,总结了不同类型污染物的吸附特点。尽管面临成本、大规模制备、复杂水体选择性及长期环境稳定性等挑战,但通过针对目标污染物特性进行理性设计,Ln-MOFs在环境修复与水处理领域拥有巨大的发展潜力和应用价值。

[关键词] 镧基金属有机框架(Ln-MOFs); 有害物质; 吸附机理

中图分类号: TU378.4 **文献标识码:** A

The application of lanthanum-based MOFs materials in the adsorption of Hazardous substances

Yi Zhou Xin Zhong Haiyang Sun Mianling Zhang Xiaochong Guo

School of Resources and Civil Engineering, Gannan University of Science and Technology

[Abstract] Lanthanum-based metal organic frameworks (Ln-MOFs) are a new type of adsorption material with great application prospects. They ingeniously combine the strong coordination ability of rare earth lanthanum ions (La^{3+}) with the advantages of high specific surface area and tunable pores of MOFs materials. Ln-MOFs can efficiently adsorb a variety of harmful substances. The core mechanism lies in the strong coordination between lanthanum ions and pollutants (such as the formation of precipitates with phosphate ions and fluoride ions), supplemented by synergistic effects such as electrostatic attraction, ion exchange and channel screening. They exhibit outstanding adsorption capacity and high selectivity for anionic pollutants (PO_4^{3-} , F^- , As(V)), heavy metal ions (Hg^{2+} , Pb^{2+}), and organic pollutants (dyes). This paper briefly analyzes and discusses the adsorption mechanism, specific applications and application prospects of lanthanum-based metal organic frameworks (Ln-MOFs), and summarizes the adsorption characteristics of different types of pollutants. Despite challenges such as cost, large-scale preparation, selectivity in complex water bodies, and long-term environmental stability, Ln-MOFs have great development potential and application value in the fields of environmental remediation and water treatment through rational design based on the characteristics of target pollutants.

[Key words] Lanthanide metal Organic Framework (Ln-MOFs) Harmful substances; Adsorption mechanism

引言

镧基金属有机框架(Ln-MOFs)是一类将稀土离子独特的光、磁性质与MOF材料有序多孔特性完美结合的功能材料。它们不仅是基础科学研究的重要平台,更在传感、照明、催化、生物医学等高科技应用领域展现出不可替代的优势和巨大的发展潜力,是当前材料化学和配位化学领域的研究热点之一。在有害物质吸附方面,镧基金属有机框架(Ln-MOFs)也具有广泛应用,这主

要得益于其高比表面积、可调的孔结构以及镧离子(La^{3+})与多种污染物之间特有的强亲和力。目前磷回收的方法中吸附法因其具有特异性强、处理时间短、吸附效果好等优点受到了广泛关注,并且有很多吸附剂被开发用于磷酸盐的吸附,如天然矿物、工业废料、金属氧化物和氢氧化物、炭质材料、农业废弃物和金属有机骨架MOF材料。以上特性决定镧基金属有机框架(Ln-MOFs)在有害物质吸附方面具有独特的优势。针对不同污染

物的类别,调整Ln-MOFs材料的孔结构,均可达到有效吸附的目的(表1)。

表1 镧基MOFs吸附的主要有害物质类型、具体污染物及其吸附特点

有害物质类别	具体污染物示例	吸附特点
阴离子污染物	磷酸盐 (PO ₄ ³⁻) [1,7]	能与磷酸根形成难溶磷酸盐,吸附容量大(例如La-MOF-X-C对磷酸盐有优异吸附容量和杀菌效果)
	氟离子 (F ⁻) [5,8]	形成氟化镧沉淀,吸附率高(如部分双金属La/Zr-MOFs吸附率可达96.31%)
	砷酸盐 (As(V)) [2]	通过内层络合等作用有效吸附,例如La _{0.75} Fe _{1.0} -MOF对As(V)的最大吸附容量可达242.28 mg/g
重金属离子	汞离子 (Hg ²⁺) [4]	高吸附容量(例如FLMCP水凝胶对Hg ²⁺ 的吸附容量可达620 mg/g)、优异选择性
	其他重金属离子(如Pb ²⁺ 、Cd ²⁺)	通过配位作用、离子交换等机制吸附
有机污染物	阳离子染料(如罗丹明B)	选择性吸附
	多环芳烃 (PAHs) [6]	作为固相萃取吸附剂富集痕量PAHs
	其他有机微污染物(如抗生素、农药)	通过孔道筛分、官能团相互作用等机制吸附

1 吸附机理

镧基MOFs材料能高效吸附有害物质,主要依靠以下几种机制协同作用:

配位作用: 镧基MOFs的核心去除机制主要源于其金属中心La³⁺独特的路易斯酸性与配位特性。La³⁺具有较高的路易斯酸强度及丰富的配位位点,能够与多种含孤对电子的污染物原子(如氧、氟、硫等)发生强烈的配位相互作用^[3]。这种作用不仅限于表面吸附,还可进一步形成稳定的内层表面络合物,甚至在特定条件下转化为难溶性沉淀物,从而实现污染物的高效固定与去除^[2,4]。典型的例证包括,La³⁺可与水体中的磷酸根离子反应生成LaPO₄沉淀^[7],与氟离子反应生成LaF₃沉淀^[8]。这些沉淀反应极大地降低了水中特定阴离子的迁移性与生物可利用性,构成了镧基MOFs高效深度净化功能的结构基础。

静电吸引: 镧基MOFs材料的表面电荷特性具备高度的可调控性,这是其实现高效吸附的关键因素之一。对于磷酸盐、砷酸盐等典型带负电的污染物,当镧基MOFs在特定条件下表面呈现正电性时,可通过强烈的静电引力作用,实现对目标污染物的有效富集与捕获^[2,4]。材料的表面电荷状态显著受溶液pH值调控,因其直接影响材料表面官能团的质子化与去质子化平衡,进而决定了材料与污染物之间的静电相互作用强度。因此,通过调控溶液环境pH,可以优化镧基MOFs对特定荷电污染物的吸附容量与选择性。

离子交换: 阴离子型镧基MOFs材料所特有的离子交换能力,是其去除阴离子污染物的另一重要机制。在此类材料的多孔骨架中,为平衡骨架电荷而引入的可移动平衡离子(例如二甲铵离子),可与溶液中的目标阴离子污染物发生高效的离子交换反应。该过程不仅实现了污染物的有效捕获与固定,也体现了通过预设功能化位点以实现选择性吸附的材料设计策略。

孔道筛分与表面吸附: 金属-有机框架材料固有的高比表面积与可精确调控的孔道结构,是其具备卓越物理吸附能力的结构基础。巨大的比表面作为污染物的主要容纳空间,能够提供大量有效的物理吸附位点;同时,其孔径可在合成过程中通过配体

设计与金属节点的选择进行精细调控,从而实现了对特定分子尺寸污染物的筛分效应,展现出优异的选择性吸附性能^[6]。

2 材料形态与性能优化

传统的粉状La-MOFs虽吸附性能优异,但存在难回收、易团聚、在实际水体中稳定性可能不足等问题。研究也在通过多种方式优化:

复合与固定化: 将La-MOFs与其它基质结合,改善其应用性能。例如将其与聚丙烯腈(PAN)混合通过静电纺丝制成纤维膜,或封装在β-环糊精/聚乙烯亚胺水凝胶中形成FLMCP水凝胶珠^[4],这些复合材料更易于回收和重复使用。

金属掺杂: 构建双金属或多金属MOFs(如La-Fe-MOFs^[2], La-Zr-MOFs^[5])可以产生协同效应,提高材料的稳定性和吸附容量,并可能拓展其吸附污染物范围。

配体功能化: 通过引入特定官能团(如-NH₂, -COOH等)修饰有机配体,可以增强MOFs与目标污染物之间的特异性相互作用,提高选择性和吸附容量^[4,6]。

3 应用前景与挑战

镧基MOFs材料在有害物质吸附领域展现出巨大的应用潜力,但要实现其大规模实际应用,还面临一些挑战:(1)成本与规模化制备:镧金属以及一些有机配体的成本相对较高,且大规模、高纯度、形貌均一的MOFs合成技术仍需突破。(2)稳定性与再生性:在水体、特别是酸性或碱性条件下的化学稳定性,以及多次吸附-解吸循环后的结构稳定性和吸附性能保持能力,需要进一步提高。部分研究表明一些镧基MOFs材料具有良好的再生性^[4]。(3)环境相容性与安全性:需关注材料在使用过程中镧离子可能浸出带来的二次污染问题,以及废弃吸附剂的后续处理处置方法。(4)复杂水体中的选择性:实际水体中存在多种共存离子和天然有机物,它们可能会与目标污染物竞争吸附位点,因此提高镧基MOFs在复杂体系中对目标污染物的选择性吸附能力至关重要。

4 如何选择和设计镧基MOFs材料

面对不同的污染物,可以从以下几个方面选择和设计合适的镧基MOFs材料以用于吸附不同类型的污染物:(1)明确目标污染物:首先需要分析目标污染物的物理化学性质,如分子大小、电荷性质、官能团等。(2)匹配材料特性:对于大型分子污染物(如某些染料),需要选择具有较大孔径的MOFs。对于重金属或阴离子污染物,可利用La³⁺的强配位能力,并可通过掺杂其他金属离子(如Fe³⁺、Zr⁴⁺)增强效果^[2,5]。对于极性或可电离的污染物,可以考虑引入特定官能团(如氨基、羧基)以增强氢键或静电相互作用^[6]。(3)考虑实际应用场景:若需要固定床柱操作,可将MOFs制成复合滤膜^[1,7]或颗粒;若处理低浓度污染物,高比表面积的粉体可能更有效^[6]。(4)关注材料的稳定性和再生能力:在选择和设计时,材料的化学稳定性(尤其是在应用环境的pH条件下)和易于再生的特性应作为重要考量因素。

5 总结

镧基金属-有机框架材料因其结构和功能的高度可调性,在

多种有害物质的高效吸附方面展现出独特优势。随着材料合成方法与修饰策略的持续发展,以及对吸附过程机理研究的不断深入,铜基MOFs材料的结构设计更加精准,吸附性能亦得到系统提升。因此,在未来的水处理、污染控制及环境修复等多个领域,该类材料有望为实现高效、精准的目标污染物去除提供关键材料支撑,并推动吸附技术在环境治理中的进一步应用

[项目基金]

2024年江西省自然科学基金-“金属铬催化烷基卤代物不对称交叉偶联反应研究”(编号:2024BAB21013),赣南科技学院2024年大学生创新创业训练计划项目省级课题-“铜基MOFs材料的合成及其在废水中磷、氟等离子体的去除性能研究”(项目编号:S202413434035)。

[参考文献]

[1]樊克玉,何琴琴,张伟杰,等.铜基MOF/聚丙烯腈电纺纤维材料的制备及其对磷的吸附性能[J].环境工程学报,2025,(1):91-102.

[2]Xue Jiang,Sha Su,Boxian Ren,Yewei Qiu.Lanthanum-Doped iron MOFs:A sustainable solution for Arsenic(V)and phosphate pollution in water[J].Separation and Purification Technology,2025,354,129098.

[3]张晨旭,王盈超,师正辉,等.铜基MOF晶体材料、制备方法及在天然气脱碳中的应用方法:CN118955923B[P].2025-9-16.

[4]Asma O.Obaid,Amnah S.Al Zbedy,Kameilah S.Alrashdi,Mes hari M.Aljohanic,Sara A.Alqarni,Ameena M.Al-Bonayan,Hana M. Abumeiha,Nashwa M.MetwalyMercury capture using functionali

zed metal-organic framework encapsulated in dual hydrogel layers of β -cyclodextrin and polyethylenimine: Synthesis, characterization,adsorption,thermodynamics,and Box-Behnken design analysis[J]Carbohydrate Polymer Technologies and Applications.2025,10,100793.

[5]侯嫫,巩欣童,张敏,等.双金属除氟剂及其制备方法和应用有效:CN118059831B[P].2024-10-29.

[6]张旭阳.新型MOFs的制备及其作为固相萃取吸附剂的性 能研究[D].河北:华北电力大学2018.

[7]蒋峰芝,蒋小梅,张雪妮.一种多孔铜基金属有机框架La MOF-X-C吸附剂及滤膜的制备方法和应用技术:CN118179449A [P].2024-6-14

[8]赵璐云,胡家朋,刘瑞来,等.La-金属有机骨架化合物的制 备及其除氟性能研究[J].化学通报,2021,(1):75-80.

作者简介:

周毅(2005-),男,汉族,江西赣州人,本科生在读,研究方向: 矿物加工与吸附。

钟鑫(2005-),男,汉族,江西九江人,本科生在读,研究方向: 矿物加工与吸附。

孙海洋(2005-),男,汉族,黑龙江佳木斯人,本科生在读,研 究方向: 矿物加工与吸附。

张勉玲(1997-),女,汉族,江西赣州人,硕士,助教,研究方向: 农产品加工及贮藏工程。

郭孝翀(1994-),男,汉族,江西赣州人,博士,讲师,研究方向: 有机化学和食品化学。