

综述

二维 MOFs 纳米片用于去除环境污染物的研究进展

孙心怡, 周露露*, 胡静*

(上海应用技术大学 香料香精化妆品学部, 上海 201418)

摘要: 金属有机框架材料 (MOFs) 作为一种由金属节点和有机配体通过自组装连接而成的具有周期性网络结构的晶体多孔材料, 因其大比表面积、高孔隙率和可修饰等特点, 已被广泛应用于不同领域。然而, 零维、一维和三维材料通常存在活性位点少、与污染物接触面积不足等问题, 而二维 MOFs 纳米片具有超大的比表面积、丰富的暴露活性位点、厚度可调性及优异的机械性能等优点, 可以快速有效地捕获水体中的污染物。该文综述了近 5 年二维 MOFs 纳米片在去除环境污染物方面的应用进展, 重点介绍了二维 MOFs 纳米片的制备方法、去除污染物的主要机制及污染物种类; 介绍了二维 MOFs 纳米片的改性的策略, 如复合或衍生策略可以显著提高去除效率; 以密度泛函理论计算的角度揭示了 MOFs 与污染物内部相互作用的机制; 最后, 对 MOFs 的改性的策略、相互作用机制和系统的理论指导进行了总结和展望。

关键词: 金属有机框架; 纳米片; 吸附; 催化; 污染物; 环境

中图分类号: X505; TB383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1883-12

Research progress on two-dimensional MOFs nanosheets for environmental pollutant removal

SUN Xinyi, ZHOU Lulu*, HU Jing*

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Metal-organic frame materials (MOFs), a crystalline porous material with periodic network structure connected by metal nodes and organic ligands through self-assembly, have been widely used in various fields because of their high specific surface area, high porosity and modifiability. However, MOFs with zero-, one- and three-dimension usually have problems such as fewer active sites and insufficient contact area with pollutants, while two-dimensional MOFs nanosheets have the advantages of large specific surface area, abundant exposure active sites, thickness adjustability, excellent mechanical properties, as well as quick and effective capture of aqueous pollutants. Herein, the application progress of two-dimensional MOFs nanosheets in the removal of environmental pollutants in the past five years was reviewed, with the focus on the preparation method, the main pollutant removal mechanism and the types of pollutants. The modification strategies of two-dimensional MOFs nanosheets were then introduced, such as composite or derivative strategies which could significantly improve the removal efficiency. The interaction mechanism between MOFs and pollutants was discussed from the perspective of density functional theory calculation. Finally, the modification strategies, interaction mechanism and systematic theoretical guidance of MOFs were summarized and prospected.

Key words: metal-organic frameworks; nanosheets; absorption; catalysis; pollutants; environment

随着工业化的加速推进,大量化学污染物通过挥发、渗透等途径融入自然环境中,对大气、水体、土

壤及沉积物造成深远且严重的污染^[1-2]。这类环境污染物以其难降解性、长距离交互迁移渗透潜力、生物累

收稿日期: 2024-08-13; 定用日期: 2024-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240632

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078196、22278268); 上海市自然科学基金项目 (22ZR1460400); 上海市青年科技英才扬帆计划资助项目 (23YF1446300)

作者简介: 孙心怡 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: icetee0224@yeah.net. 联系人: 周露露 (1996—), 女, 讲师, E-mail: zll@sit.edu.cn; 胡静 (1982—), 女, 教授, E-mail: hujing616@126.com。

积效应及高生物毒性为显著特征^[3], 其长期积累与持续释放对生态平衡及人类健康构成了潜在的威胁^[4-5], 因此, 亟需探索并开发高效的新型污染物去除技术。

金属有机框架材料 (MOFs) 作为一类由金属离子或金属簇与有机配体通过自组装形成的具有高度结晶性和周期性网络结构的新型有机-无机杂化材料^[6], 已在气体储存、气体传感与分离^[7]、能源转换与存储^[8]、抗菌^[9]及催化^[10]等多个领域展现出卓越的应用潜力^[11]。MOFs 因其优异的光催化活性与良好的结构稳定性, 已在环境污染物的吸附与降解方面展现出优异的性能, 为解决环境污染问题提供了新的视角^[12]。根据维度分类, MOFs 可细化为零维纳米颗粒、一维纳米棒/纳米线/纳米管、二维纳米片及三维层状纳米结构或块状材料。其中, 二维 MOFs 纳米片具有超大的比表面积、丰富的暴露活性位点、厚度可调性及优异的机械性能等优点^[13], 可以快速有效地捕获水体中的污染物^[14-15]。

鉴于此, 本文将系统综述二维 MOFs 纳米片的制备方法及其在环境污染物去除领域的最新研究进展 (图 1), 旨在深入探讨其结构特性与去除污染物性能之间的内在联系, 为二维 MOFs 纳米片在环境治理领域的进一步开发与应用提供理论基础与实践指导, 以期为推动环境可持续发展贡献力量。

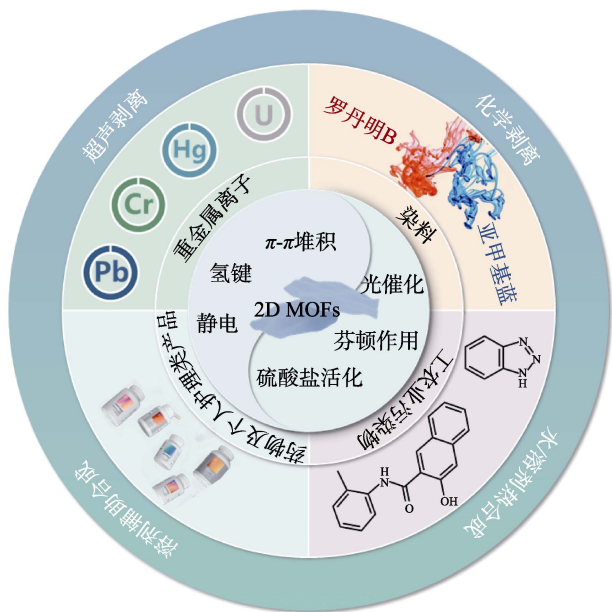


图 1 二维 MOFs 的制备方法、去除污染物的机制及污染物的种类

Fig. 1 Synthesis method of two-dimensional MOFs, main mechanism of pollutant removal and pollutant types

1 制备方法

目前, 二维 MOFs 的制备方法主要分为自上而下和自下而上法。其中, 自上而下法是从分离结构

角度来进行的, 聚焦于破坏三维层状结构 MOFs 层间存在的弱相互作用力, 进而实现层与层之间的有效剥离, 最终制得所需的二维纳米片结构; 而自下而上法则是起始于金属节点与有机配体这两大基本单元, 通过精准调控合成条件与策略, 促使这些基本单元自组装形成二维纳米片结构。

1.1 自上而下法

三维层状 MOFs 往往通过弱相互作用如范德华力、氢键、 π - π 堆积等堆叠在一起, 随后使用化学剥离、超声剥离和溶剂剥离等策略打破层间弱相互作用^[16], 从而得到单层二维 MOFs 纳米片^[17-18]。化学剥离法是指采用化学氧化或离子插层的手段对层状物质进行剥离的制备方法。例如: LIU 等^[19]先后利用氢离子配位基团质子化以及引入带负电的染料分子刚果红 (CR) 或甲基橙的方法, 将三维层状 Zn-MOF 中的羟基、酯基、醚基及重氮等配位基团质子化, 并通过静电吸附作用将染料吸附在质子化的 MOFs 表面, 最终有效削弱并瓦解了层间的范德华力。该策略不仅实现了 MOFs 的有效剥离, 还能够在吸附染料分子的同时阻止剥离后的纳米片重新堆叠, 确保了单层二维 Zn-MOF 纳米片的形成 (图 2a)。TEM 与 AFM 图像 (图 2b1~b4) 表明, Zn-MOF 纳米片具有超薄的厚度 (≈ 3.4 nm) 和超大的横向尺寸 (≈ 6 μ m), 并对 CR 达到了较高的吸附容量 (6639.55 mg/g)。超声剥离法则依赖超声波的机械振动能量, 直接破坏材料层间的范德华力, 促使层状 MOFs 解离成二维纳米片, 同时保持层内共价键的完整性。WANG 等^[20]在水中三维 MOFs 前驱体超声处理 30 min 后, 利用 SEM、TEM 及 AFM 等多种手段, 全面验证了剥离产物的成功制备, 并揭示了其高度卷曲、超大横向尺寸及超薄厚度 (≈ 0.5 μ m 和 1.3 nm) 的二维结构特征。溶剂剥离法的原理同样是聚焦于削弱层间相互作用, YU 等^[21]结合溶剂渗透与超声处理的双重优势, 合成了具有超大层间距 (4.95 nm) 的三维笼状 Eu-MOF, 随后将甲醇/异丙醇混合溶剂渗透至层间, 有效地破坏了原有的相互作用 (图 2c)。

1.2 自下而上法

自上而下剥离途径可能引发再堆积、不均匀、低产率等一系列问题^[22-24], 而自下而上法可以很好地解决这一缺陷。自下而上法是指金属离子与有机配体直接合成二维 MOFs 纳米片。合成的关键是在不影响 MOFs 晶体横向生长的情况下, 选择性地阻断其沿纵向的生长。合成法主要有水/溶剂热合成法、表面活性剂辅助合成法、超声辅助合成法等^[16]。WANG 等^[25]将六水合硝酸钴、1,3,5-三苯基苯和 2,6-吡啶二羧酸的乙酸水溶液在 160 $^{\circ}$ C 下加热 72 h, 得到二维 Co-MOF 纳米片。

该过程中, 乙酸水溶液作为水-有机溶剂的缓冲界面, 界面处的分子间相互作用力即界面张力, 会使溶质钴离子、1,3,5-三苯基苯和 2,6-吡啶二羧酸 2 种单体优先在界面处分布聚集, 从而导致 Co-MOF 在界面处平面生长成纳米片结构。对纳米片结构的形成起到了至关重要的作用。此外, 表面活性剂能够特异性地吸附在 MOFs 表面, 诱导材料各向异性生长, 已被广泛用作二维 MOFs 纳米片合成的辅助剂^[26-27]。例如: ABDELHAMID 等^[28]以十六烷基三甲基氯化铵为结构导向剂, 在溶剂热条件下 (100 °C、5 h), 成功将 Cu 离子与对苯二甲酸 (BDC) 配体合成了 Cu-BDC, 借助 XRD、TEM、SEM 等多种表征手段, 证实了制备的材料具有理想的二维纳米片形态。超声辅助技术同样在提升水/溶剂热反应

效率方面展现出巨大潜力。长时间的连续超声处理不仅能够削弱分子间相互作用力, 促进物质传输与反应速率, 还能够加速离子液体的溶解, 从而进一步提升反应效率。LI 等^[29]利用该技术, 结合可调金属源的 MOFs 前驱体, 在 140 °C 下反应 48 h 后, 辅以 3 h 的超声处理, 成功合成了一系列 MOFs 纳米片。另外, 在自下而上法的基础上, 将 MOFs 与无机物杂化的策略能够解决再堆积问题的同时, 还能协同提高去除污染物的效率。HARIS 等^[30]首先采用一锅水热法制备了二维 MOF@碳包覆氧化铁 (C@FeO), 随后利用 C@FeO 自组装形成纳米柱的行为来阻止二维 MIL-100 再堆积, 如图 2d 所示, C@FeO 纳米颗粒的磁性同时增强了对固体微塑料和亚甲基蓝 (MB) 染料等污染物的吸附能力。

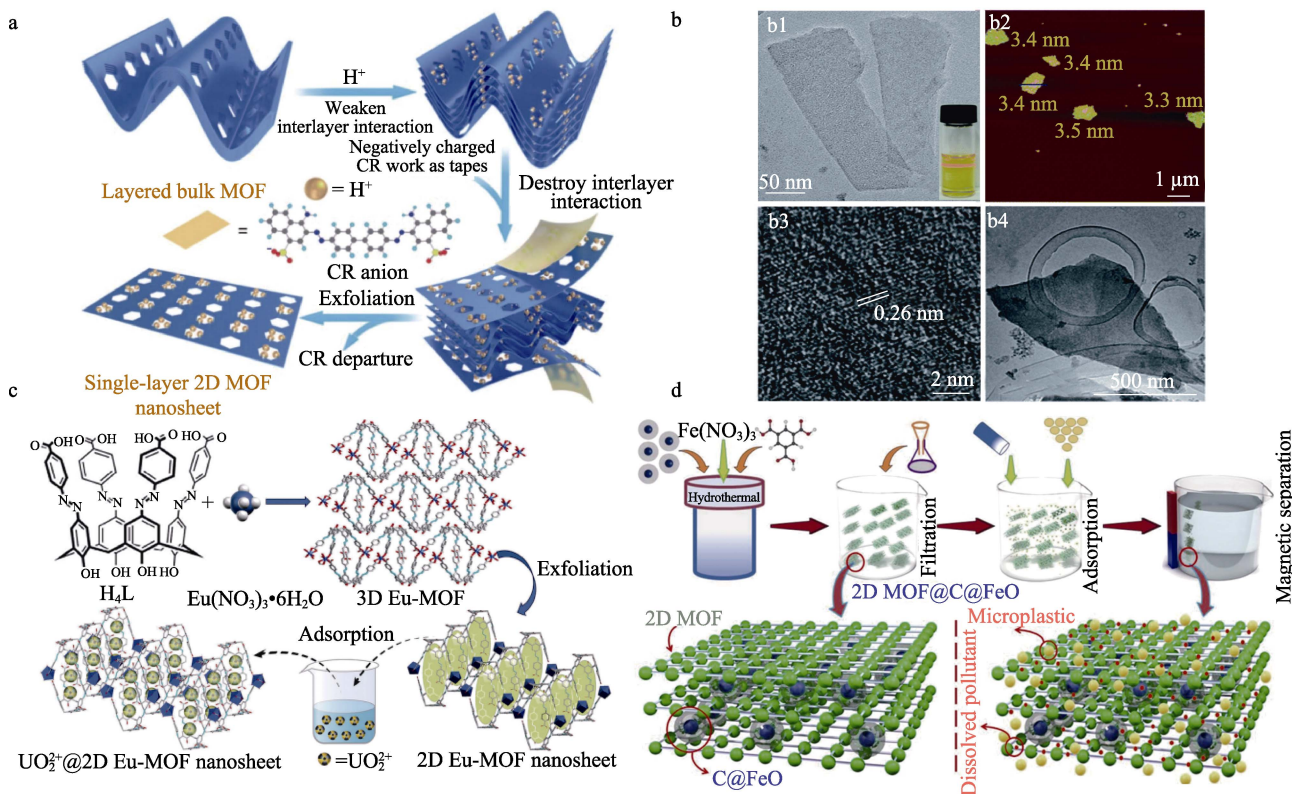


图 2 二维 Zn-MOF 的合成过程示意图 (a)、TEM (b1, 插图为二维 Zn-MOF 悬浮液的丁达尔效应照片)、AFM (b2)、高分辨 TEM 图 (b3) 及 CR@Zn-MOF 的 TEM 图 (b4)^[19]; 用于去除铀离子并具有空腔结构的二维 Eu-MOF 的结构示意图 (c)^[21]; 二维 MOF@C@FeO 纳米复合结构、吸附 MB 过程和微塑料的示意图 (d)^[30]

Fig. 2 Schematic diagram (a), TEM (b1, the insert is the photograph of Tyndall effect of a two-dimensional Zn-MOF suspension), AFM (b2) and high-resolution TEM (b3) images as well as TEM image of CR@Zn-MOF (b4)^[19]; Structural diagrams of a two-dimensional Eu-MOF with cavity structure for removal of uranium ions (c)^[21]; Schematic diagram of two-dimensional MOF@C@FeO nanocomposite structure, MB adsorption process and microplastics (d)^[30]

总体而言, 自上而下和自下而上策略各具优势与局限。自上而下法通常简单高效, 合成步骤较为简单, 适用范围广泛。然而, 该法常导致产物形貌和性能难以精确控制, 因此, 大规模生产性能稳定的 MOFs 纳米片仍存在挑战。相比而言, 自下而上

法合成的 MOFs 纳米片产量高且结构高度可控, 但其合成条件较为苛刻, 同时伴随着较高的成本。在实际应用中, 要明确应用目标对材料性能的具体要求, 如是否需要高度均一的孔径分布、特定的表面功能团或是优异的稳定性的, 也需评估现有技术条件

和经济可行性, 以此选择合适的合成策略。

2 改性策略

2.1 复合材料

对吸附性能而言, 将二维 MOFs 与其他功能材料进行复合, 可以规避 MOFs 本身的一些弊端, 如在实际应用中 MOFs 粉末难以加工成器件, 纳米片结构易堆叠团聚, 部分 MOFs 孔径过小使吸附容量受限等^[31]。例如: 将二维 MOFs 与木材、气凝胶、碳纳米管等三维自支撑多孔材料复合, 可以利用多孔材料本身的高孔隙率提高污染物的扩散效率^[32-33], 并与 MOFs 本身提供的高吸附容量协同作用, 进而提高污染物吸附率^[34]。此外, 二维 MOFs 纳米片还可以在上述多孔材料上原位生长, 在孔道或表面直接合成或沉积纳米片, 这能够确保纳米片在多孔材料中的均匀分布和稳定存在^[35]。对于某些孔径较小、吸附能力不佳的二维 MOFs, 将其与具有较大孔径的多孔材料杂化, 可以在保持 MOFs 特有的高度选择性和吸附能力的同时, 弥补其孔径较小带来吸附容量低的劣势^[36-37]。

二维 MOFs 通常仅依赖其内部的金属离子或有机配体的特定化学性质, 表现出相对有限的催化能力, 而通过与其他催化剂杂化、官能团修饰或构建二维/二维异质结构形成的复合材料能够打破这种单一催化机制的局限。例如: 当其与金属、金属氧/硫化物或生物基材料等具有良好催化活性的材料进行复合后, 形成多种催化活性中心, 实现协同催化, 进而提高催化效率^[6]。此外, 二维 MOFs 表面富含功能基团, 可以通过化学修饰或接枝等方法引入新的官能团或分子, 为更多复合结构提供了可能性。另外, 二维 MOFs 的片状结构使其与催化能力较强的二维材料(如石墨烯、二硫化钼等)通过层间堆叠、插层或范德华力相互作用等方式形成复合结构。同时, 纳米片的柔性结构可与聚合物、弹性体等柔性材料复合, 生成的二维/二维异质复合材料展现出高韧性, 在去除污染物的应用场景中, 这种复合材料能够有效地承受较大的机械应力, 提升了其在实际应用中的稳定性和耐用性。

2.2 衍生材料

二维 MOFs 作为前驱体可以通过煅烧、硫化、刻蚀等后处理工艺转化为多孔碳材料、金属氧化物或硫化物等衍生材料。在保留原始纳米片形态和多孔结构的同时, 后处理操作还可以增加材料与反应物接触面积, 提高电荷的传输效率, 增强 MOFs 的导电性和结构稳定性, 从而优化其催化性能^[38]。例如: SHAO 等^[39]通过异质外延两步法制备了

ZIF-67@ZIF-8@GO, 随后经过煅烧制备出二维分级 C-ZIF-67@ZIF-8@GO-900。利用 2 种 MOFs 中的含氮配体在炭化过程中提供的还原性气体、ZIF-67 中的 Co^{2+} 盐以及炭化后的 Co 单晶共同作为原位催化剂, 其在 50 min 内对聚苯乙烯磺酸盐、苯酚、联苯和萘的去除率分别达到 63.7%、73.4%、71.0% 和 81.5%。

3 环境污染物的去除

随着现代工业的飞速发展, 工业生产过程中会产生大量的污染物, 并且这些污染物普遍具有易致病、易致癌等特点, 主要包括具有生物毒性的重金属离子、染料、药物及个人护理类产品 (PPCPs) 和中间体污染物等。

3.1 重金属离子的去除

矿业、机械制造、化工、电子等工业领域都涉及到含铬、铅和汞等重金属离子的废水排放问题。这些难以生物降解的重金属离子一旦泄漏至自然环境中, 会对生态环境构成严重威胁。更为重要的是, 在体内的过度累积也会扰乱生物体的正常生理机能与代谢平衡, 直接关系到人类的身体健康^[40]。

为了应对这一严峻挑战, OTHONG 等^[41]利用含有亚甲基的柔性配体, 实现了阴离子诱导下 Co-MOF 从二维片状到三维框架结构的可逆转变 (图 3a)。该材料在较宽的 pH 范围内 (pH 2~9) 均能高效吸附 Cr(VI), 其吸附容量高达 176 mg/g, 且对 Cr(VI) 表现出较高的选择性, 回收 5 次后吸附容量保持不变。

二维 MOFs 基材料凭借其独特的片状结构以及丰富的活性位点, 不仅可以直接作用于污染物分子, 还常被设计为多功能复合材料的一部分, 通过与其他高性能功能材料的复合, 实现了性能的互补与增强, 从而提高材料去除污染物的效率。这种复合策略不仅结合了不同材料各自的优势, 还拓宽了其在污染物处理中的应用。WANG 等^[42]利用球磨法将二维 BUC-21 和钛酸盐纳米管 (TNTs) 结合, 成功制备了一系列 BUC-21/TNTs 复合材料。TNTs 的引入可以与 BUC-21 协同吸附 Cr(III) 和还原 Cr(VI) (图 3b)。当 BUC-21 与 TNTs 质量比为 1:1 时, 复合材料表现出优异的光催化还原 Cr(VI) 以及吸附去除 Cr(III) 的性能。连续 3 次回收处理后, 光催化还原率和吸附去除率均无明显下降, 反应前后 XRD 谱图也没有明显变化, 表明 BUC-21/TNTs 复合材料具有良好的可重复性和结构稳定性。构建异质结构是优化材料光催化性能的另一方法^[43]。TIAN 等^[44]采用各向异性生长法在三维 In-MOF 纳米棒上原位生长二维 Cu-MOF, 得

到 Z 型异质结材料 (图 3c)。这种异质复合结构材料不仅具有高达 $718.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 而且极大提高了可见光区域内的光吸收效率, 有效提升了光载流子的分离与电子转移能力。在 Cr(IV) 质量浓度为 50 mg/L 和 $\text{pH } 5.4$ 的条件下, 该材料对 Cr(IV) 的还原率高达 98%, 其催化性能明显优于当前多数报道的光催化剂。

重金属离子与二维 MOFs 基材料之间的相互作用主要表现为表面络合、离子/配体交换、静电相互作用和氢键^[45]。这些作用机制共同增强了 MOFs 对重金属

离子的吸附能力, 为后续催化降解污染物的过程奠定了基础。尽管二维 MOFs 在重金属离子处理领域展现出巨大应用前景, 但目前对于其官能团种类、孔隙结构的精细调控, 以及二维形貌特征 (如厚度、宽度和形状) 如何具体影响与重金属离子的相互作用机制, 仍存在诸多未解之谜。深入理解这些相互作用机制, 不仅是优化二维 MOFs 材料设计、提升其吸附性能与选择性的关键所在, 也为未来开发去除特定重金属离子的材料提供科学依据。

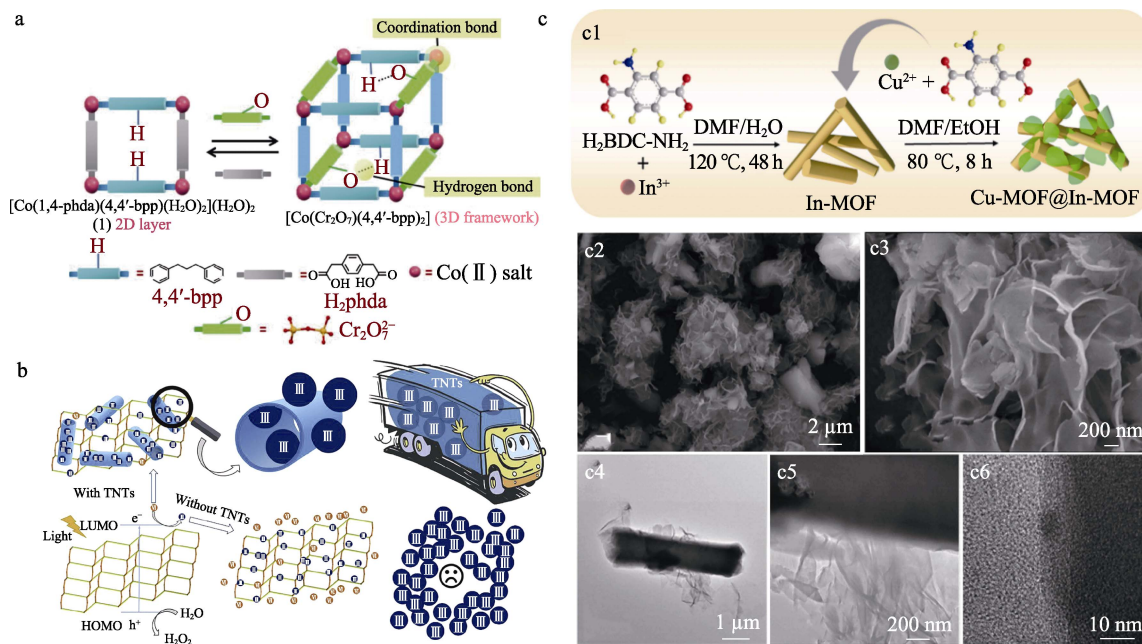


图 3 阴离子诱导 Co-MOF 从二维片状向三维框架的结构转变示意图 (a)^[41]; BUC-21/TNTs 复合材料的循环净化机制示意图 (b)^[42]; Cu-MOF@In-MOF 异质结的制备过程示意图 (c1) 及其低倍率和高倍率 SEM (c2、c3)、低倍率和高倍率 TEM (c4、c5) 和高分辨 TEM (c6) 图^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of the structural transformation of Co-MOF induced by anions from a two-dimensional sheet to a three-dimensional frame (a)^[41]; Schematic diagram of BUC-21/TNTs composites cycle purification mechanism (b)^[42]; Schematic diagram of preparation process (c1), low-magnification and high-magnification SEM (c2, c3), low-magnification and high-magnification TEM (c4, c5) and high-resolution TEM (c6) images of Cu-MOF@In-MOF heterojunction^[44]

3.2 染料去除

水体中的染料污染, 作为破坏水生生态平衡与潜在危害人类健康的重大因素, 其治理问题在环境保护领域显得尤为迫切^[45-47]。因此, 如何有效去除水体中的染料污染物, 如 MB、甲基紫 (MV)、罗丹明 B (RhB) 及 CR 等, 已成为科研界与环保部门共同关注的焦点。在此背景下, LI 等^[48]成功制备了具有平行排列结构的二维 Zn-MOF, 该材料对中性红和 MB 等小分子染料展现出高效的吸附能力, 但在面对相对分子质量较大的染料分子如 RhB 和 CR 时, 其吸附性能则略显不足, 可能是由于二维 MOFs 基材料与污染物之间的相互作用还受到多种因素的影响, 包括但不限于污染物与材料之间的相互作用类型、污染物浓度、吸附动力学、相对分子质量

大小、温度、pH 以及表面电荷等, 这些因素共同决定了吸附性能。WANG 等^[49]设计了一种具有片状蜂窝结构的 Co-MOF, 该材料凭借其二维六边形平面结构及表面正电荷特性, 室温下即可实现对磺酸类阴离子染料如 CR 的高吸附, 吸附容量高达 2922.8 mg/g 。这一发现证明, 通过精细调控 MOFs 结构可以实现高效特定吸附的可行性。

MOFs 已广泛应用于活化硫酸盐 (PMS) 以产生生活性氧 (ROS), 进而实现污染物的有效降解^[50]。例如: 二维 Co-MOF 在 0.2 mmol/L PMS 存在的条件下, 使 RhB 在 10 min 内便实现了完全降解。相较于单金属材料, 双金属材料在催化效率与结构稳定性方面均具有显著优势。基于此, WANG 等^[51]合成了二维 FeCo-BDC, 并成功将其应用于 PMS 活化以氧化降解 RhB。

结果显示, FeCo-BDC 对 RhB 的清除率在 5 min 内高达 99.1%, 是 Co-BDC 和 Fe-BDC 的 1.6 和 294.7 倍。

在探讨污染物降解策略时, 尽管活化 PMS 被普遍视为一种有效途径, 但其自身作为潜在的环境危害物质, 可能引发新的污染问题, 从而限制了其广泛应用。光催化技术以其高效、环保的独特优势, 逐渐成为研究焦点^[52]。MOFs 中配体与金属的配位作用不仅构建了一定范围内的带隙结构, 还在材料表面形成了高密度的催化活性位点, 为光催化反应奠定了基础^[53-56]。为了考察不同金属源 MOFs 的金属含量对光催化性能的影响, CHEN 等^[57]设计合成了 5 种相同构象的二维 ZnCo-MOFs, 并通过调控金属离子的含量来探究这一现象。研究发现, 随着 Co(II) 含量的增加, MOFs 对 MB 的光降解效率也显著提升, 这是因为, Co(II) 的带隙较低, 更有利于电子跃迁, 从而提高了催化性能。然而, 光催化领域的大部分 MOFs 材料也面临光生电子-空穴分离率低、重复稳定性差等挑战。为此, 从分子层面出发, 对 MOFs 的带隙进行调控, 并进行合理的光催化剂设计^[52]。例如: BHUVANESWARI 等^[58]采用“一锅法”, 将具有大比表面积的二片状双氢氧化物 (LTH) 与二维 MOF-5 材料进行复合, 成功制备出 2D/2D MOF-5/LTH 杂化材料, 该复合结构显著增强了对可见光的吸收能力, 并有效促进了光诱导电子-空穴的分离与传输, 从而大幅提升了光催化性能 (图 4)。MOF-5/LTH 复合材料对 MB 的降解率高达 98.1%, 明显高于单一的 MOF-5 (43.3%) 和 LTH (57.7%)。

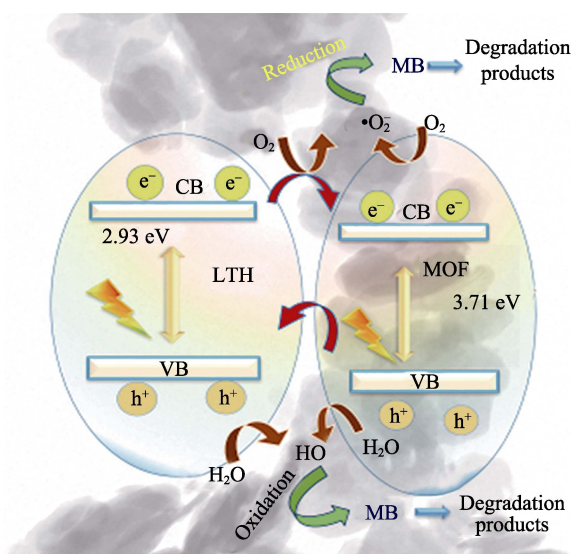


图 4 2D/2D MOF-5/LTH 复合结构提升光催化性能机制示意图^[58]

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism of 2D/2D MOF-5/LTH composite structure to improve the photocatalytic performance^[58]

在染料与 MOFs 相互作用的复杂机制中, MOFs 的表面电荷发挥了重要作用。在酸性和中性的 pH 环境中, 由于独特的表面正电荷分布, MOFs 展现出对阴离子染料的高效去除能力。当溶液条件转变为碱性环境时, MOFs 经历去质子化作用, 表现出对阳离子染料的吸附倾向性。然而, 在现实环境中, 污水中的染料种类是多样的, 因此, 需要对阴离子和阳离子染料并存的真实环境样本进行更深入的研究, 以探索如何在较低的生产时间和成本下同时去除多种染料污染物。

3.3 PPCPs 的去除

PPCPs 作为一类新兴的环境污染物, 涵盖了抗生素、抗癌剂、抗炎镇痛药及激素等多种化合物, 其低浓度分布与复杂多变的化学结构特性给传统污水处理工艺带来了巨大挑战^[59]。针对此, LI 等^[60]提出了在二维 NH₂-MIL-53 上原位生长 ZIF-8 纳米颗粒的策略, 该策略显著提升了材料的比表面积, 进而提高了对四环素类药物 (TCs, 包括多西环素、四环素、土四环素和氯四环素) 的吸附能力, 吸附容量分别高达 561、533、526 和 578 mg/g。ZIF-8 纳米材料中的吡啶 N 与 NH₂-MIL-53 表面丰富的一NH₂ 共同促进了光诱导电子转移过程, 从而增强了对 TCs 的荧光传感灵敏度, 实现了捕获与检测功能的一体化。

高级氧化工艺 (AOPs) 是 MOFs 基材料催化污染物的一种重要工艺, 包括了 PMS 自由基介导的氧化工艺^[61-63]、光催化、芬顿反应等, 是当前最具潜力的处理 PPCPs 技术之一。其特点是在高温、高压、电、声、光辐照或催化剂等反应条件下产生具有强氧化能力的自由基, 通常为 •OH^[64-65], 使难降解的大分子有机物氧化为低毒或无毒的小分子物质。例如: LI 等^[66]将二维 ZIF-L 直接生长在锌泡沫基底上, 并利用 Co(II)/Co(III) 的氧化还原循环来促进 PMS 的活化, 最终实现了在 10 min 内对磺胺甲噁唑的高效催化, 降解率高达 97%。锰氧化物 (MnO_x) 作为一类环境友好型催化剂, 因其优异的氧迁移率和 Mn 价态转换能力, 也常被用于活化 PMS。ZHAO 等^[67]通过控制煅烧温度, 成功将二维 Mn-MOF 转化为具有纳米片结构的 MnO_x@C 复合材料, 该材料凭借其大比表面积 (268.42 m²/g)、丰富的 Mn(II) 含量及大量缺陷位点, 在 PMS 活化降解 4-氨基苯甲酸乙酯的过程中, 不仅实现了 30 min 内 27.0% 的吸附率和 91.3% 的降解率, 还保持了良好的回收能力, 连续 4 次回收实验后降解率仅降低了 4.7%。

利用可见光激发生成硫酸盐自由基和 •OH, 并有效减少光生电子和空穴电子的重组, 是提升催化

剂光催化效率的关键策略。石墨氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 和 Co_3O_4 是 2 种具有优异光催化性能的材料, 构建 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Co_3O_4 的 $p\text{-n}$ 异质结复合材料可以极大地提升催化剂的光催化和 PMS 活化的双重性能^[68-71]。例如: 基于二维 Co-MOF 衍生出的 $\text{Co}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有较大的比表面积 ($153.92\text{ m}^2/\text{g}$), 在可见光照射下有效延长了载流子的寿命 (图 5a)^[72]。同时, PMS 通过捕获电子进一步抑制了电子-空穴对的重组, 促进了更多活性自由基的生成。这一系列协同效应使得该复合材料在 60 min 内降解了 98.7% 的 TCs。

多相电芬顿技术作为一种革新性的 AOPs, 展现出对顽固性污染物的高效矿化能力。与经典芬顿反应不同的是, 异质电芬顿体系利用阴极上的双电子氧还原途径原位生成 H_2O_2 , 随后经催化剂活化形成高活性 $\cdot\text{OH}$, 从而可有效清除水体污染物。此策略显著削减了传统芬顿法中 H_2O_2 的外部依赖成本, 并实现了催化剂的有效回收与再利用^[72-74]。二维材料作为一类新兴的电催化剂, 具有优异的电导性, 比其他维度材料展现出更优越的电催化性能^[75]。此外, 二维 MOFs 还包含了高度分散的单原子金属活性中心, 大大提高了催化性能。在二维 MOFs 结构中, $d\text{-}\pi$ 耦合 (源自单原子金属活性中心与有机配体间的协同作用) 与 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠 (体现在 MOFs 层间的相互作用) 共同促进了电子在 MOFs 层间的高效传输。特别是作为电子传输桥梁的单原子金属活性中心, 在电催化领域促进电子转移过程, 展现出巨大的应

用潜力^[76]。YE 等^[77]成功合成了二维 Fe-MOF, 其作为一种多相紫外/可见光驱动的电芬顿催化剂, 光诱导效应促使电子将 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$, 并同步实现 Fe(III) 还原为 Fe(II), 进而有效降解了城市废水中的多种污染物, 包括苯扎贝特、双酚 A (BPA)、氟西汀及萘普生 (图 5b)。WU 等^[78]通过在碳毡基底上生长二维 MnFe-MOF 作为阴极, 利用双金属协同效应显著提升了电极的电化学活性, 在 $\text{pH}=3$ 和电流为 30 mA 的条件下, 该体系成功生成了高浓度的 H_2O_2 (0.36 mmol/L) 和 $\cdot\text{OH}$ (0.21 mmol/L), 最终实现了对磺胺甲噁唑高达 96% 的降解率, 彰显了二维 MOFs 在电芬顿技术中的巨大应用前景。

尽管现有文献广泛聚焦于 MOFs 官能团与 PPCPs 分子的特异性识别及结合机制, 但大多分析仍局限于定性层面, 缺乏定量研究。进一步而言, 主客体分子间官能团数量的对应关系也是调控相互作用效率的关键因素。因此, 应该引入先进的表征技术, 如高分辨质谱和核磁共振波谱, 并结合计算机模拟等方法, 以量化分析官能团之间的数量匹配与空间排布, 而具有丰富暴露官能团的二维 MOFs 在数量以及空间排布上展现出更灵活的可调性, 此策略能够在种类选择与结构调控上指导设计二维 MOFs, 实现更为精准的把控。此外, 尽管目前 MOFs 的种类已超过两万余种, 但用于去除 PPCPs 这类新兴污染物的 MOFs 仍极少。因此, 需要借助计算模拟开展大规模筛选, 以便为 PPCPs 选择最佳的 MOFs 材料。

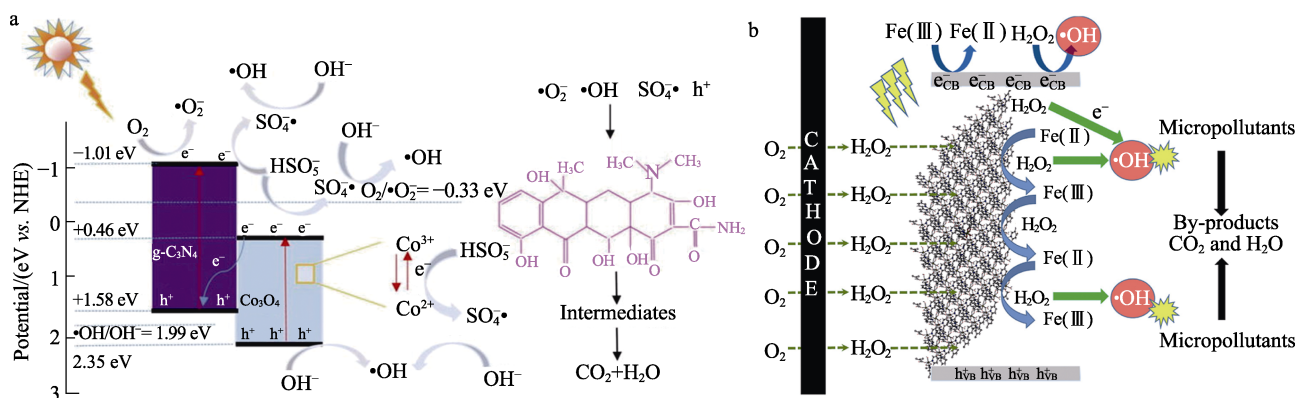


图 5 可见光照射下 $\text{Co}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对 TCs 的降解机理示意图 (a)^[72]; Fe-MOF 降解废水中污染物的机理示意图 (b)^[77]

Fig. 5 Schematic diagram of degradation mechanism of TCs by $\text{Co}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites under visible light irradiation (a)^[72]; Schematic diagram of degradation mechanism of pollutants in wastewater by Fe-MOF (b)^[77]

3.4 中间体有机污染物的去除

工农业的持续进步不可避免地引发了环境挑战, 然而工业与农业活动中各种有机合成中间体如硝基苯和双酚类这类剧毒物, 亟需得到有效的管理

与控制策略^[79]。YIN 等^[80]以透明质酸修饰的细菌纤维素为基质, 原位生长出具有水稳定性的二维 Cu-BDC, 该材料对水体中硝基苯的过滤和吸附表现出优异的性能, 为水质净化提供了新的思路。QIN

等^[81]通过在三维 PCN-134 表面原位生长二维 Zr-MOF, 构建出一种二维/三维仙人掌状复合材料, 相较于单独的 PCN-134 和 Zr-MOF 材料, 该复合材料在吸附 BPA、双酚 F、双酚 B 及双酚 AF 这些双酚类污染物方面展现出显著的性能提升, 吸附率分别高达 95.5%、85.5%、99.6%和 99.8%, 彰显了其在环境污染处理中的巨大潜力。

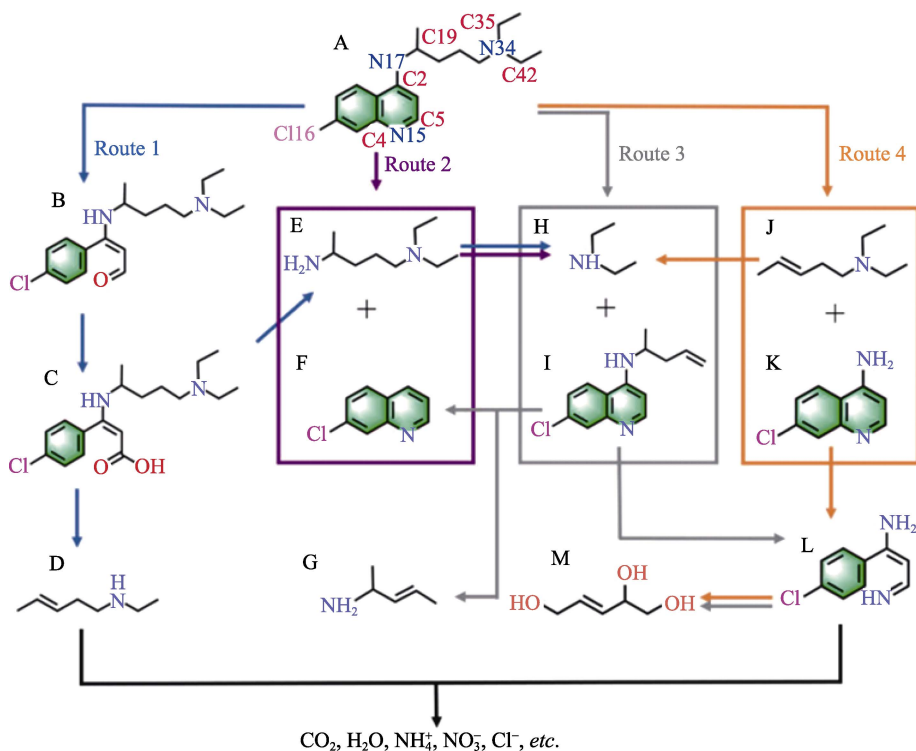
除了吸附技术外, 催化氢化作为将有毒污染物转化为无害物质的另一重要途径, 也受到广泛关注。DUAN 等^[82]将 Pd 纳米粒子 (≈ 2.3 nm) 掺杂到二维 Co-MOF 中, 构建了一种高效的异质结催化剂。由于 Pd 金属的催化还原性以及 MOFs-金属界面的相互作用, 该催化剂极大地提升了反应动力学与催化活性, 实现了对硝基酚的超高催化率 ($>99\%$)、选择性 ($>99\%$) 及高转化率 (9800 h^{-1}), 为催化氢化技术在环境领域的应用开辟了新路径。在利用 MOFs 作为前驱体的研究中, 通过退火处理所得的衍生物常被应用于多相催化领域^[50,83]。然而, 高温处理过程通常导致 MOFs 的形态发生变化, 进而可能对其催化活性产生不利影响。相较于传统 MOFs, 二维 MOFs 作为一种理想的牺牲模板, 在催化应用中通常展现出更为优异的性能。基于这一认识并针对含氮杂原子等难降解剧毒污染物的处理, ZHANG 等^[84]通过一锅溶剂热反应合成了二维 CoCu-MOF@碳纳米管前驱体, 其经热解处理得到了二维钴碳氧化物催化剂, 该催化剂在 60 min 内即能完全矿化约 65%的苯并三唑, 展现出高效的降解能力。VIGNESHWARAN 等^[85]通过在二维 MIL-88 上生长颗粒状 TiO_2 , 构建了 *p-n* 异质结光催化剂, 成功应用于可见光下快速降解有机农药单色酚, 30 min 内降解率可达 98.79%, 且在连续 5 次循环中保持优异的稳定性, 为光催化技术在农药残留治理中的应用提供了有力支持。LI 等^[86]则采用简便的水热法, 将二维 Co-MOF 与 TiO_2 纳米片结合, 形成了 2D/2D 异质结结构复合材料。在 120 min 的可见光照射下, 该复合材料对 BPA 的降解率高达 97%, 分别是单独使用 MOFs 和 TiO_2 的 7.3 和 19.3 倍, 彰显了异质结结构在增强光催化活性方面的显著优势。

中间体有机污染物是一类在实验过程中不可避免的污染物。目前的研究大多集中在利用 MOFs 本身的吸附催化特性, 在污染物释放到自然环境后进行处理。虽然这一策略取得了一定成效, 却属于污染控制的下游环节。鉴于此, 探索在化学反应的初始和最终阶段之间, 精准调控 MOFs 与中间体有机

污染物之间的相互作用机制, 以期从源头上阻断这些污染物的生成路径。这一策略的核心在于, 利用二维 MOFs 结构所展现出的高度可设计性, 构建能够特异性识别并有效抑制污染物前体转化为有害中间体的反应环境。通过此途径, 不仅能够显著降低污染物向环境中的排放量, 还能促进绿色化学原理在实验室及工业应用中的深入实践, 实现从“末端治理”向“源头预防”的根本性转变。

4 密度泛函理论 (DFT) 计算

在污染物治理领域的探索中, DFT 为深入理解反应过程或去除污染物内部反应机制, 进而为设计高效且针对性的污染物处理方法奠定了理论基础^[87]。借助 DFT 计算, 能够深入探究吸附剂结构与污染物之间的相互作用以筛选出最优方案, 如 YU 等^[21]成功制备了具有空腔结构的超薄二维 Eu-MOF, 并对其进行了羧酸修饰, 由于羧酸功能化以及独特的腔体结构, Eu-MOF 能够预聚集水中的铈酰离子。进一步运用 DFT 计算, 深入剖析了吸附机制, 并构建了 4 种基于铈酰离子潜在吸附位点的模型。模型显示, 铈酰离子的吸附结合能显著低于其他金属离子, 且羧酸基团与笼状腔体之间形成的键长显著短于其他类型键, 这强有力地证明了羧酸基与笼状结构对铈酰离子具有高度的亲和性, 进而实现了对铈的高效且选择性吸附。同时, DFT 还能够通过路径的描绘与中间体的形成机制, 前瞻性地预测不同催化剂对污染物的去除性能, 从而精准筛选出最优方案, 显著提升处理效率。LI 等^[29]设计了一种富含配位不饱和和单金属位点的二维 MOFs, 该材料能够锚定 H_2O_2 分子并触发电子转移过程, 生成大量的 $\cdot\text{OH}$ 和单线氧 ($^1\text{O}_2$) 自由基, 有效降解磺胺甲噁唑、BPA 及卡马西平等有机微污染物。通过 DFT 计算, 分析了不同金属 MOFs 纳米片在反应中的中间态能量, 结果发现, Co-MOF、Fe-MOF、Mn-MOF 及 Ni-MOF 纳米片的吉布斯自由能分别为 -0.16 、 -0.29 、 -0.35 和 -0.39 eV, 证实了 ROS 生成机制的金属依赖性, 揭示了 Co-MOF 纳米片具有最高污染物去除效率的原因。WANG 等^[88]通过水热合成法制备了二维 BUC-21, 利用光芬顿工艺, 其对磷酸氯喹、磺胺甲噁唑及 BPA 展现出高效去除能力。结合 DFT 计算与超高效液相色谱技术, 作者提出了磷酸氯喹的详细降解路径 (图 6), 并确认所有中间体最终可完全矿化为 CO_2 , 处理过程在 30 min 内即实现总有机碳去除率高达 16.7%, 展现了卓越的环境治理潜力。

图 6 磷酸氯喹在二维 BUC-21 上的光芬顿降解途径^[88]Fig. 6 Photo-fenton degradation pathway of chloroquine phosphate on two-dimensional BUC-21^[88]

总之, 随着经济和工业化的快速发展, 环境污染物 (重金属离子、有机染料、PPCPs、中间体有机污染物等) 引起的环境污染, 尤其是引起的水环境污染, 已经成为全人类迫切需要解决的难题之一。二维 MOFs 具有超薄厚度、独特的层状/片状结构、超大的比表面积、丰富的暴露活性位点、厚度可调性及优异的机械性能, 能够通过吸附与催化过程高效去除环境中的各种污染物, 在环境治理领域具有广阔的应用前景^[83,89-91]。

5 结束语与展望

近年来, 通过官能团修饰、二元或多元异质结的构建或后处理手段, 二维 MOFs 及其复合或衍生材料作为高效催化剂在环境污染物去除方面取得了令人瞩目的进展, 但在应用于实际情况之前, 需要考虑其安全性、稳定性和大规模生产的可行性。

(1) 安全性: 目前报道的用于去除环境污染物的二维 MOFs 基材料大多是由有毒金属 (如 Cd、Cr、Ag、Co) 和有机化合物 (如吡嗪、4,4-联吡啶) 合成。这些材料一旦释放到环境中, 可能会加剧污染问题。因此, 未来的研究方向需要重点关注如何合成安全无毒的二维 MOFs 材料, 如均苯型、芳烃型、锌基和环糊精型 MOFs, 并在研究过程中对材料进行毒性测试和环境影响评估等。

(2) 稳定性: 由于层与层之间的相互作用相对较弱且表面能较高, 二维 MOFs 通常面临厚度不均一或再堆积等问题。因此, 如何确保二维 MOFs 的长期结构稳定性是一个亟待解决的难题。目前, 多数研究只关注了二维 MOFs 材料的短期循环稳定性, 对其结构稳定性和长期再利用的稳定性探讨甚少。应在较长的时间跨度下, 通过 SEM、TEM、XRD 等系列表征手段对二维 MOFs 材料的形貌结构进行详尽的对比分析, 进一步结合长期再利用的性能测试结果, 了解材料性能随时间的潜在变化规律, 为材料性能预测及实际应用提供坚实的理论依据, 并在更复杂的环境条件下 (如受污染的自来水、河水、土壤和大气) 测试材料的吸附催化性能以及稳定性。此外, 可以结合自上而下和自下而上的制备策略, 克服各自的局限性, 以确保二维 MOFs 的片状结构稳定性, 从源头上避免纳米片的再堆积等问题。

(3) 大规模生产: 实现大规模生产是实际应用的重要因素。到目前为止, 已有一些 MOFs, 如 HKUST-1、MIL-53(Al)、MIL-100(Fe)、ZIF-8 等由不同公司进行了大规模生产, 并在市场上销售。虽然 MOFs 在实验室合成并不困难, 但工程放大长期无法实现, 应多去尝试中试规模的生产线。2024 年, 中国建成了 MOFs 材料的中试生产线, 并成功合成出优质产品, 从而完成了 MOFs 材料从实验室克级合成到批量生产的技术跨越。这一科技领域的迅速突破, 意味着中国在 MOF 材料产业化方面与国际水

平基本同步。

本文系统地总结了二维 MOFs 的 2 种制备方法（自上而下和自下而上）、改性策略（复合和衍生）以及在去除各类环境污染物（重金属离子、染料、PPCPs 和中间体有机污染物）中的最新进展，包括对环境污染物的潜在吸附和催化降解机理，并对二维 MOFs 应用于去除环境污染物领域的未来发展进行了展望，以期提供有价值的参考和启示，推动二维 MOFs 在环境污染物治理中的应用。

展望未来，在解决安全性、稳定性和量产化这些瓶颈后，二维 MOFs 基材料不仅在环境治理领域能快速发展，也能为能源存储、生物医药等多个领域奠定坚实基础，加速其从实验室走向实际应用的步伐。

参考文献：

- [1] CHEN Z B (陈征兵), WANG C (王楚). Research progress on the risk assessment of persistent organic pollutants in aquatic environment[J]. Heilongjiang Environmental Journal (黑龙江环境通报), 2024, 37(1): 10-12.
- [2] ZHAO J, WU Q L, TANG Y L, *et al.* Tannery wastewater treatment: Conventional and promising processes, an updated 20-year review[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2022, 4(1): 10.
- [3] CAO M, YU J, ZHANG X, *et al.* Laccase-functionalized magnetic framework composite enabled chlorophenols degradation, a potential remediation for fungicides residues in leather[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2022, 4(1): 21.
- [4] WANG P H (王佩华), ZHAO D W (赵大伟), NIE C H (聂春红), *et al.* Current state of pollutions and control countermeasure about persistent organic pollutants[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2024, 7(3): 113-115.
- [5] YANG F, WANG X B, SHAN Y, *et al.* Research recap of membrane technology for tannery wastewater treatment: A review[J]. Collagen and Leather, 2023, 5(1): 24.
- [6] ZHU Q L, XU Q. Metal-organic framework composites[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [7] CUI X L, CHEN K J, XING H B, *et al.* Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene[J]. Science, 2016, 353(6295): 141-144.
- [8] MENG Q D (孟齐德), LIU J X (刘进轩). Ultrathin metal-organic framework nanosheets as precursors for efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(9): 1860-1866.
- [9] WANG J, LI L, HU J, *et al.* pH-responsive on-demand release of eugenol from metal-organic frameworks for synergistic bacterial killing[J]. Dalton Transactions, 2024, 53(6): 2826-2832.
- [10] XIAO M, LIU S M, QI W Q, *et al.* Combination tanning mechanism inspired environmentally benign catalyst for efficient degradation of tetracycline[J]. Collagen and Leather, 2023, 5(1): 22.
- [11] YUAN S, FENG L, WANG K, *et al.* Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(37): 1704303.
- [12] YANG Y W (杨跃武), LING R R (凌冉冉), ZHOU S K (周书葵), *et al.* Research progress on the application of photocatalytic technology in water treatment[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(4): 707-718.
- [13] HU X Y, LI H B, HU J, *et al.* Synchronous construction of the hierarchical pores and high hydrophobicity of stable metal-organic frameworks through a dual coordination-competitive strategy[J]. Langmuir, 2021, 37(44): 13116-13124.
- [14] CHAKRABORTY G, PARK I H, MEDISHETTY R, *et al.* Two-dimensional metal-organic framework materials: Synthesis, structures, properties and applications[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(7): 3751-3891.
- [15] FURUKAWA S, REBOUL J, DIRING S, *et al.* Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macroscale[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5700-5734.
- [16] ZHAO M T, HUANG Y, PENG Y W, *et al.* Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: Synthesis and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(16): 6267-6295.
- [17] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [18] NICOLOSI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2013, 340(6139): 1226419.
- [19] LIU L L, CHEN J, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of ultrathin single-layer 2D metal-organic framework nanosheets with excellent adsorption performance via a facile exfoliation approach[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(1): 546-555.
- [20] WANG C, HE C, LUO Y H, *et al.* Efficient mercury chloride capture by ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122337.
- [21] YU C X, JIANG W, LEI M, *et al.* Fabrication of carboxylate-functionalized 2D MOF nanosheet with caged cavity for efficient and selective extraction of uranium from aqueous solution[J]. Small, 2024, 20(23): 2308910.
- [22] WANG Y, LI L J, YAN L T, *et al.* Bottom-up fabrication of ultrathin 2D Zr metal-organic framework nanosheets through a facile continuous microdroplet flow reaction[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(9): 3048-3059.
- [23] LIU N, HUANG W Y, ZHANG X D, *et al.* Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 119-128.
- [24] XUE F, KUMAR P, XU W, *et al.* Direct synthesis of 7 nm-thick zinc(II)-benzimidazole-acetate metal-organic framework nanosheets[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(1): 69-73.
- [25] WANG M Y, WANG F, WANG P, *et al.* Highly efficient and selective organic pollutants degradation via peroxymonosulfate activation over micron-sized Co-MOF: Nearly 100% singlet oxygen mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124806.
- [26] JUNGGEBURTH S C, DIEHL L, WERNER S, *et al.* Ultrathin 2D coordination polymer nanosheets by surfactant-mediated synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(16): 6157-6164.
- [27] ZHAO M T, WANG Y X, MA Q L, *et al.* Ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets[J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7372-7378.
- [28] ABDELHAMID H N. High performance and ultrafast reduction of 4-nitrophenol using metal-organic frameworks[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104404.
- [29] LI X H, LI X, WANG B. H₂O₂ activation by two-dimensional metal-organic frameworks with different metal nodes for micropollutants degradation: Metal dependence of boosting reactive oxygen species generation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 440: 129757.
- [30] HARIS M, KHAN M W, ZAVABETI A, *et al.* Self-assembly of C@FeO nanopillars on 2D-MOF for simultaneous removal of microplastic and dissolved contaminants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140390.
- [31] 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.
- [32] ZHAO G D, ZHAO H J, SHI L, *et al.* A highly efficient adsorbent constructed by the *in-situ* assembly of zeolitic imidazole framework-67 on 3D aramid nanofiber aerogel scaffold[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119054.
- [33] ZHOU L P, YAN J W, WANG J, *et al.* Efficient photodegradation of dyes by a new 3D Cd(II) MOF with a rare fsh topology[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(26): 4679-4686.
- [34] BAI C H, YAO X F, LI Y W. Easy access to amides through aldehydic C—H bond functionalization catalyzed by heterogeneous Co-based catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 884-891.
- [35] WANG Y, WU X K, DU C P, *et al.* A fast and highly efficient strategy for discrimination and detection of three nitrophenol isomers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 383: 133572.
- [36] CHEN Y F, ZHANG S H, CAO S J, *et al.* Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606221.
- [37] 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.
- [38] WANG X H, CHANG H J, XIE J, *et al.* Recent developments in lanthanide-based luminescent probes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 273/274: 201-212.
- [39] SHAO W J, CHEN J X, CAI P W, *et al.* Core-shell-structured MOF-derived 2D hierarchical nanocatalysts with enhanced Fenton-like activities[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(12): 4948-4954.
- [40] BURAKOV A E, GALUNIN E V, BURAKOVA I V, *et al.* Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 702-712.
- [41] OTHONG J, BOONMAK J, YOUNGME S. Highly selective $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ removal in aqueous medium by using a flexible 2D metal-organic framework through single-crystal-to-single-crystal transformation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102998.
- [42] WANG X, LIU W, FU H F, *et al.* Simultaneous Cr(VI) reduction and Cr(III) removal of bifunctional MOF/titanate nanotube composites[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 502-511.
- [43] MA T X, LI R Q, HUANG Y C, *et al.* Interfacial chemical-bonded $\text{MoS}_2/\text{In-Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructure for enhanced photocatalytic nitrogen-to-ammonia conversion[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(8): 6292-6304.
- [44] TIAN J Y, LYU W C, SHEN A S, *et al.* Construction of the copper metal-organic framework (MOF)-on-indium MOF Z-scheme heterojunction for efficiently photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124903.
- [45] ZHANG H S, HU X, LI T X, *et al.* MIL series of metal-organic frameworks (MOFs) as novel adsorbents for heavy metals in water: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128271.
- [46] EVANS A E, MATEO-SAGASTA J, QADIR M, *et al.* Agricultural water pollution: Key knowledge gaps and research needs[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2019, 36: 20-27.
- [47] GAO Q, XU J, BU X H. Recent advances about metal-organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 17-31.
- [48] LI Y, YUAN H H, LI C P, *et al.* A 2D Zn(II) metal-organic framework to show selective removal of neutral red (NR) from water[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, 80: 36-40.
- [49] WANG L L, WANG J M, WU R X, *et al.* Designed construction of 2D honeycomb cationic MOF materials for selective removal of sulfonic anionic dyes[J]. *Langmuir*, 2023, 39(17): 6258-6265.
- [50] SHI Y H, FENG D, AHMAD S, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks-derived carbon-based materials in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutant removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140244.
- [51] WANG Q, LU J H, JIANG Y, *et al.* FeCo bimetallic metal-organic framework nanosheets as peroxymonosulfate activator for selective oxidation of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443: 136483.
- [52] AHMAD M, CHEN S, YE F, *et al.* Efficient photo-Fenton activity in mesoporous MIL-100(Fe) decorated with ZnO nanosphere for pollutants degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 428-438.
- [53] LI X, WANG J K, WANG T, *et al.* Molecular mechanism of crystal nucleation from solution[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(9): 1460-1481.
- [54] SHAO Z C, HAN X, LIU Y Y, *et al.* Metal-dependent photocatalytic activity and magnetic behavior of a series of 3D Co-Ni metal organic frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(18): 6191-6197.
- [55] TANG Y H, WANG F, ZHANG J. Construction of unprecedented pillar-layered metal-organic frameworks *via* a dual-ligand strategy for dye degradation[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(12): 4032-4035.
- [56] SHAO Z C, HUANG C, HAN X, *et al.* The effect of metal ions on photocatalytic performance based on an isostructural framework[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(28): 12832-12838.
- [57] CHEN N N, WANG J. A series of 2D Co-Zn isomorphous metal-organic frameworks for photodegradation and luminescent detection properties[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(9): e5743.
- [58] BHUVANESHWARI K, PALANISAMY G, PAZHANIVEL T, *et al.* *In-situ* development of metal-organic frameworks assisted ZnMgAl layered triple hydroxide 2D/2D hybrid as an efficient photocatalyst for organic dye degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128616.
- [59] REHMAN M U, NISAR B, MOHD YATOO A, *et al.* After effects of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the biosphere and their counteractive ways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126921.
- [60] LI C H, ZHANG X S, WEN S M, *et al.* Interface engineering of zeolite imidazolate framework-8 on two-dimensional Al-metal-organic framework nanoplates enhancing performance for simultaneous capture and sensing tetracyclines[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122615.
- [61] RAHIM P S, ABDUL A A R, WAN DAUD W M A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 53-69.
- [62] LI M, CHENG J L, SONG J, *et al.* Elimination of chloramphenicol through electro-Fenton-like reaction: Reaction mechanism and electron transfer pathway[J]. *Clean Water*, 2023, 6(1): 39.
- [63] HE J, YANG X F, MEN B, *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 39: 97-109.
- [64] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [65] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [66] LI Y X, SUN M H, GAO B H, *et al.* 2D ZIF-L arrays supported on zinc foam to activate peroxymonosulfate for degrading sulfamethoxazole

- through both radical and non-radical pathways[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125656.
- [67] ZHAO Y, ZHAN X H, WANG H, *et al.* MOFs-derived MnO₂@C nanosheets for peroxymonosulfate activation: Synergistic effect and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133806.
- [68] WANG K, ZHANG G K, LI J, *et al.* 0D/2D Z-scheme heterojunctions of bismuth tantalate quantum dots/ultrathin g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient visible light photocatalytic degradation of antibiotics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(50): 43704-43715.
- [69] YANG J, WANG M Y, ZHAO S S, *et al.* Petal-biotemplated synthesis of two-dimensional Co₃O₄ nanosheets as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(2): 870-879
- [70] ZHAO X X, LU Z Y, JI R, *et al.* Biomass carbon modified Z-scheme g-C₃N₄/Co₃O₄ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2018, 112: 49-52.
- [71] HAN C C, GE L, CHEN C F, *et al.* Novel visible light induced Co₃O₄-g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for efficient degradation of Methyl Orange[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 546-553.
- [72] JIN C Y, WANG M, LI Z L, *et al.* Two dimensional Co₃O₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction: Mechanism insight into enhanced peroxymonosulfate-mediated visible light photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125569.
- [73] CHEN X, WANG L D, SUN W, *et al.* Boron bifunctional catalysts for rapid degradation of persistent organic pollutants in a metal-free electro-Fenton process: O²⁻ and H₂O₂ activation process[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(41): 15693-15702.
- [74] CHENG S, ZHENG H, SHEN C, *et al.* Hierarchical iron phosphides composite confined in ultrathin carbon layer as effective heterogeneous electro-Fenton catalyst with prominent stability and catalytic activity[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(48): 2106311.
- [75] BERMAN D, FARFAN-CABRERA L I, ROSENKRANZ A, *et al.* 2D materials for durable and sustainable electric vehicles[J]. Nature Reviews Materials, 2024, 9: 527-529.
- [76] KHAN U, NAIRAN A, GAO J, *et al.* Current progress in 2D metal-organic frameworks for electrocatalysis[J]. Small Structures, 2023, 4(6): 2200109.
- [77] YE Z, SCHUKRAFT G E M, L'HERMITTE A, *et al.* Mechanism and stability of an Fe-based 2D MOF during the photoelectro-Fenton treatment of organic micropollutants under UVA and visible light irradiation[J]. Water Research, 2020, 184: 115986.
- [78] WU D H, HUA T, HAN S P, *et al.* Two-dimensional manganese-iron bimetallic MOF-74 for electro-Fenton degradation of sulfamethoxazole[J]. Chemosphere, 2023, 327: 138514.
- [79] SHI J Q, JIANG J L, CHEN Q, *et al.* Production of higher toxic intermediates of organic pollutants during chemical oxidation processes: A review[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(7): 104856.
- [80] YIN X Y, TANG S, YONG Q, *et al.* Oriented 2D metal organic framework coating on bacterial cellulose for nitrobenzene removal from water by filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119366.
- [81] QIN P G, ZHU S P, MU M Y, *et al.* Constructing cactus-like mixed dimensional MOF@MOF as sorbent for extraction of bisphenols from environmental water[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(12): 108620.
- [82] DUAN X M, LIU A, ZHOU L, *et al.* Pd nanoparticles anchored Co-MOF for nitrophenol reduction[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(43): 97936-97947.
- [83] BHATTARAI D P, PANT B, ACHARYA J, *et al.* Recent progress in metal-organic framework-derived nanostructures in the removal of volatile organic compounds[J]. Molecules, 2021, 26(16): 4948.
- [84] ZHANG J, MA Y L, SUN Y G, *et al.* Enhancing deep mineralization of refractory benzotriazole *via* carbon nanotubes-intercalated cobalt copper bimetallic oxide nanosheets activated peroxymonosulfate process: Mechanism, degradation pathway and toxicity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628: 448-462.
- [85] VIGNESHWARAN S, SIRAJUDHEEN P, KARTHIKEYAN P, *et al.* Immobilization of MIL-88(Fe) anchored TiO₂-chitosan(2D/2D) hybrid nanocomposite for the degradation of organophosphate pesticide: Characterization, mechanism and degradation intermediates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124728.
- [86] LI J M, LI X L, WU G, *et al.* Construction of 2D Co-TCPP MOF decorated on B-TiO₂-X nanosheets: Oxygen vacancy and 2D-2D heterojunctions for enhancing visible light-driven photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 106723.
- [87] GONG Y S, WANG Y, LIN N P, *et al.* Iron-based materials for simultaneous removal of heavy metal(oids) and emerging organic contaminants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives[J]. Environmental Pollution, 2022, 299: 118871.
- [88] WANG F X, WANG C C, DU X, *et al.* Efficient removal of emerging organic contaminants *via* photo-Fenton process over micron-sized Fe-MOF sheet[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132495.
- [89] LEE D, LEE S, CHOI I, *et al.* Positional functionalizations of metal-organic frameworks through invasive ligand exchange and additory MOF-on-MOF strategies: A review[J]. Smart Molecule, 2024, 2: e20240002.
- [90] LI D X, WU G X, WANG X, *et al.* [2]Biphenyl-extended pillar[6]arene functionalized silver nanoparticles for catalysis and label-free detection[J]. Smart Molecules, 2023, 1(3): e20230016.
- [91] MEI F, LIN H Y, HU L R, *et al.* Homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysis in microfluidics droplets[J]. Smart Molecules, 2023, 1(1): e20220001.