

综论

# ZIF-8 及其衍生材料在水处理领域的应用

刘振波, 封红瑞, 张磊, 刘爽, 兰欣宇, 杨树斌

(烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 沸石咪唑酯骨架材料-8 (ZIF-8) 是以 Zn(II) 为配位中心, 通过与 2-甲基咪唑配位自组装形成的多孔结晶材料, 具有大的比表面积、优异的孔结构和丰富的表面官能团等优点, 近年来在治理水体污染方面展现出巨大的应用潜力。首先, 综述了近几年 ZIF-8 及其衍生材料在水处理领域的应用研究进展, 重点介绍了 ZIF-8 及其衍生材料在重金属吸附、治理核污染和捕捉放射性碘、抗生素吸附、油水分离及染料降解和水体环境监测方面的应用; 接着, 介绍了 ZIF-8 及其衍生材料用于水处理的主要机理; 然后, 分析了水稳定性和环境因子对 ZIF-8 及其衍生材料吸附水中污染物的影响; 最后, 对 ZIF-8 及其衍生材料的研究及应用进行了展望。

**关键词:** ZIF-8; 吸附; 油水分离; 水处理; 污染物

**中图分类号:** O641.4; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1297-11

## Application of ZIF-8 and its derived materials in the field of water treatment

LIU Zhenbo, FENG Hongrui, ZHANG Lei, LIU Shuang, LAN Xinyu, YANG Shubin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

**Abstract:** Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) is a porous crystalline material formed by coordination and self-assembly of Zn(II) and 2-methylimidazole. In recent years, ZIF-8 and its derived materials have shown great potential in the treatment of water pollution due to the special features of huge specific surface area, excellent pore structure and abundant surface functional groups. First of all the research progress of ZIF-8 and its derivatives in the field of water treatment, especially in heavy metal adsorption, nuclear pollution treatment, radioactive iodine capture, antibiotic adsorption, oil-water separation, dye degradation and water environment monitoring, in recent years was introduced and reviewed. Subsequently, the main working mechanism and influence factors, such as water stability, environmental factors, were analyzed. At last, the development and application of ZIF-8 and its derived materials were prospected.

**Key words:** ZIF-8; adsorption; oil-water separation; water treatment; pollutants

随着人类生活水平的提高和工业产能的不断增长, 重金属离子、抗生素、染料、放射性核素等污染物不可避免排入水中, 造成水中生物的死亡并威胁到人们的生命健康, 因此, 除了要在源头上对其加以预防和控制, 还要找到可行有效的方法去除水中的污染物。传统的水污染处理方式主要有电解<sup>[1]</sup>、混凝<sup>[2]</sup>、生物处理<sup>[3]</sup>、氧化还原<sup>[4]</sup>、离子交换<sup>[5]</sup>、吸附法<sup>[6]</sup>等。其中, 吸附法可以简单、有效地处理与修复受到污染的水体, 已成为当下一种新型、高效的污水处理技术, 而吸附过程的成功与否又取决于

合适吸附材料的选择<sup>[7]</sup>。沸石咪唑酯骨架材料 (ZIFs) 是由 Co(II) 或 Zn(II) 与咪唑配位自组装形成的一类金属有机骨架材料, 具有密度低、比表面积大、孔隙率高和结构合理的优点。因此, ZIFs 及其衍生材料在催化<sup>[8-9]</sup>、水处理<sup>[10-11]</sup>、分离吸附<sup>[12-14]</sup>、电化学<sup>[15-16]</sup>、传感器<sup>[17-20]</sup>和生物医学<sup>[21-24]</sup>领域具有良好的应用前景。ZIF-8 是一种典型的 ZIFs 材料, 是以 Zn(II) 为配位中心与 2-甲基咪唑 (Hmim) 结合, 形成具有方钠石拓扑结构的框架材料<sup>[25]</sup>。在水处理领域, ZIF-8 可通过材料自身的憎水性和优异的功能特

收稿日期: 2022-01-03; 定用日期: 2022-02-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220002

基金项目: 山东省自然科学基金-青年基金项目 (ZR2019QB017); 国家级大学生创新训练计划项目 (S202011066025); 中国科学院光伏与节能材料重点实验室开放课题 (PECL2019KF014)

作者简介: 刘振波 (1973—), 男, 副教授, E-mail: zhenbolu@foxmail.com。

性吸附水中多种污染物。在 ZIF-8 上选择性地引入其他材料的官能团可使得到的吸附剂对水中污染物展现更加优良的吸附性能<sup>[26]</sup>。ZIF-8 为客体材料时，可赋予主体吸附剂更大的比表面积和更多的吸附位点，对水中污染物具有更高的吸附容量。这都预示着 ZIF-8 作为吸附剂在水处理领域具有重要作用<sup>[27-29]</sup>。

本文主要综述了近几年 ZIF-8 及其衍生材料在水处理领域中的研究进展，并讨论了 ZIF-8 及其衍生材料在水处理时的影响因素、吸附机理以及该领域目前的状况、挑战和今后发展的前景（图 1）。希望本综述对有兴趣开发 ZIF-8 及其衍生材料用于水处理的研究人员有所帮助。

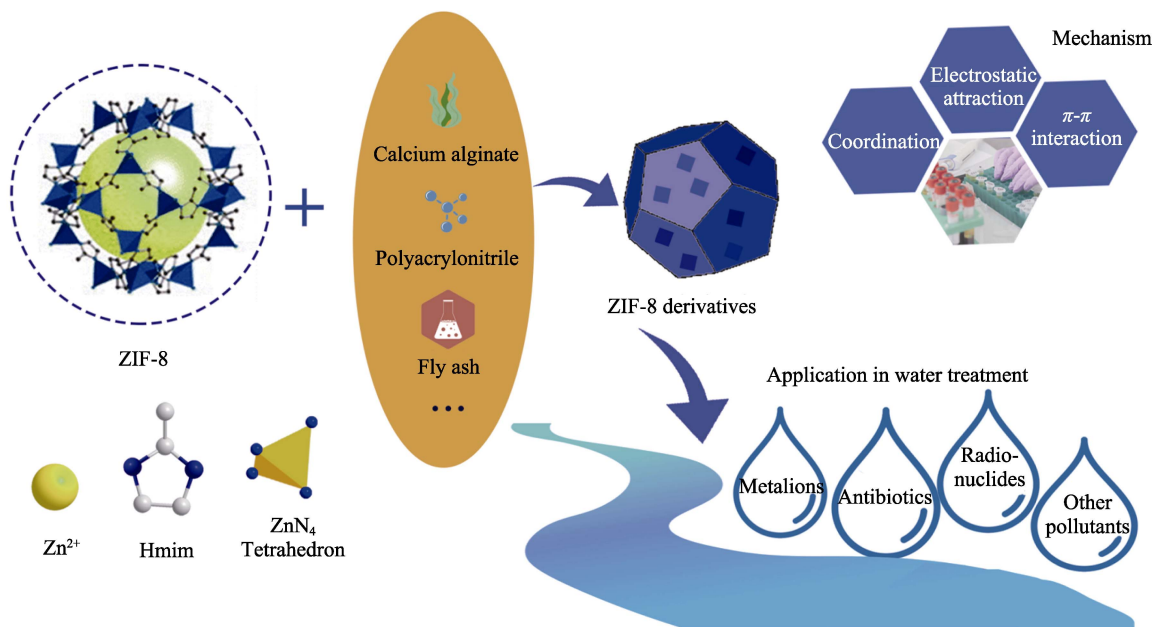


图 1 ZIF-8 及其衍生材料在水处理中的应用  
Fig. 1 Application of ZIF-8 and derived materials in water treatment

### 1 ZIF-8 及其衍生材料在水处理领域的应用

近几年，ZIF-8 及其衍生材料在吸附重金属离子、抗生素、放射性核素等方面的研究不断取得新的进展。

#### 1.1 在重金属吸附方面的应用

水体中的重金属具有较高的生物富集性和毒性<sup>[30]</sup>，即使浓度很小，也能被水生动植物吸收富集，通过食物链传递到人体内，使人体内的蛋白质和酶等生理活性物质失活变性<sup>[31]</sup>，进而导致人体正常代谢功能紊乱。ZIF-8 具有大的比表面积且表面带有一定的正电荷，能提供大量的金属离子吸附活性位点，可应用于废水中重金属离子的吸附。

CHEN 等<sup>[32]</sup>利用多孔空心碳球与 ZIF-8 制备了具有多孔结构、高比表面积和大量含氧官能团的核-壳纳米球 (PHCS-15@ZIF-8)，其对废水中 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量高达 462.9 mg/g，高于单一 ZIF-8 (152.4 mg/g)，在 5 个吸附循环周期后，PHCS-15@ZIF-8 对 Pb<sup>2+</sup> 的去除效率仍>90%。基于有机载体海藻酸钠 (CA) 对 Pb<sup>2+</sup> 的特殊化学活性，SONG 等<sup>[33]</sup>以甲醇 (MeOH)、去离子水 (DI) 和三乙胺

(Et<sub>3</sub>N) 混合溶液为介质制备了 ZIF-8，将海藻酸钠 (SA) 和 CaCl<sub>2</sub> 修饰 ZIF-8 最终制备了 ZIF-8@CA (图 2)，ZIF-8 的加入显著增大了 ZIF-8@CA 的比表面积和对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附活性，进而大大提高了吸附去除 Pb<sup>2+</sup> 的速率，最大吸附容量高达 1321.21 mg/g，与 DU 等<sup>[34]</sup>制备的生物碳酸钙 (bio-CaCO<sub>3</sub>) 吸附材料对 Pb<sup>2+</sup> 的饱和吸附容量 (1775 mg/g) 相当，值得注意的是，基于 ZIF-8 的衍生材料还可优化吸附环境条件，进一步提高废水中 Pb<sup>2+</sup> 的去除效果。

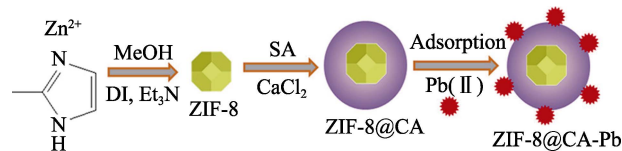


图 2 ZIF-8@CA 的制备及吸附 Pb<sup>2+</sup> 的过程<sup>[33]</sup>  
Fig. 2 Preparation of ZIF-8@CA and adsorption process of Pb<sup>2+</sup><sup>[33]</sup>

ZIF-8 对水中的 Cr(VI) 具有良好的吸附性能<sup>[35]</sup>。以聚丙烯腈<sup>[36]</sup>和磁性聚多巴胺<sup>[37]</sup>对 ZIF-8 表面修饰，两种衍生材料通过静电、氢键、配位作用等多种作用方式对 Cr(VI) 进行吸附，其吸附容量分别为 39.68 和 136.56 mg/g，两种修饰因子的引入显著提

高 ZIF-8 的吸附和催化性能, 同时, 两种衍生材料在一定条件下都可将吸附后的 Cr(VI) 催化还原为相对无害的 Cr(III), Cr(III) 很容易转化为易于去除的 Cr(OH)<sub>3</sub>, 污染性大幅降低。

HUANG 等<sup>[38]</sup>利用 ZnO 纳米粒子、Hmim 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 磁性纳米粒子制备了具有高比表面积的磁性氮掺杂多孔碳复合材料(MNPC), 其在 2 min 内对质量浓度为 20 mg/L Hg<sup>2+</sup> 溶液的去除率为 95%, 吸附容量高达 429 mg/g, 10 次吸附循环后, 去除率仍 >95%, 表明 MNPC 不仅具有良好的吸附性能, 还有较高的可循环再生能力。LIU 等<sup>[39]</sup>利用功能化滤纸组装了 ZnS-ZIF-8 新型吸附材料用于吸附废水中的 Hg<sup>2+</sup>, ZnS-ZIF-8 能在极短时间内对 Hg<sup>2+</sup> 显示出优异的捕获效率, 其吸附容量达到了 925.9 mg/g, 这种新颖的整体吸附材料显示出快速、简单、高选择性的优点, 有望开发出一种以集成过滤器-吸附柱的形式从废水中快速、高效去除 Hg<sup>2+</sup> 的装置。

WANG 等<sup>[40]</sup>利用 ZIF-8 与粉煤灰(FA)制备了体积小、成本低、稳定性高的纳米复合材料 ZIF-8/FA, ZIF-8/FA 具有比 ZIF-8 更好的稳定性和更大的吸附容量。ZIF-8 和 FA 之间的吸附协同作用使 ZIF-8/FA 在吸附水溶液重金属离子中表现出比单一 FA 和 ZIF-8 更高的速率, 有效解决了 FA 吸附性能低以及 ZIF-8 难回收的问题。ZIF-8/FA 对水中 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 的吸附容量分别为 335、197 和 93 mg/g。

ZIF-8 去除重金属离子的应用潜力需进一步提升, 开发绿色廉价且兼具吸附催化性能的 ZIF-8 功能材料, 使 ZIF-8 吸附性能和光催化还原性能进行协同, 形成绿色可持续的去除过程。由于重金属溶液大多呈酸性, 所以 ZIF-8 在酸性复杂水溶液中的长期稳定性是一个值得考虑的问题。另一个问题是, 使用后的再生条件和可能的二次污染目前也缺乏相关文献支撑。此外, ZIF-8 孔径一般 <2 nm, 不利于重金属离子在内部扩散, 如何有效地扩大 ZIF-8 孔径仍需要科研人员进行更深入的研究。

## 1.2 在治理核污染和捕捉放射性碘方面的应用

随着核能发电和燃料加工的快速发展, 核工业废水(如铯、铷和铀等)和放射性碘如果处理不当将对生态环境和人类健康构成潜在威胁。

LE 等<sup>[41]</sup>利用铁氧化物(FC)对 ZIF-8 进行改性得到了 ZIF-8-FC, 其对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量高达 422.42 mg/g, 比单一的 ZIF-8 高出 15.9 倍, 其在海水条件下均保持了良好的 Cs<sup>+</sup> 选择吸附性能。LI 等<sup>[42]</sup>通过将磁性累托石(MR)作为介质来稳定碱性溶液中的六氰基铁酸铯钾(PZH)得到了 PZH/MR, 结果表明, 其对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量为 215.13 mg/g, 比原始 PZH 增加 20% 以上, 但吸附容量低于 ZIF-8-FC。

ZHANG 等<sup>[43]</sup>制备了 Fe@ZIF-8, 首次用于去除水溶液中的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。在 pH=4.5 时, 该材料的吸附容量为 277.77 mg/g, 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 有显著的选择性, 在酸性环境中进行吸附, 去除率是单一 ZIF-8 的 4.5 倍。LIAO 等<sup>[44]</sup>制备了苯胺/氧化石墨烯(AGO)复合材料用于选择性富集 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 吸附容量为 341.5 mg/g。相比之下, Fe@ZIF-8 的吸附容量较低且选择性也较差, 但 ZIF-8 金属的掺杂过程可通过调节原料比例、优化处理条件, 得到吸附容量更大的吸附材料。LI 等<sup>[45]</sup>利用 ZIF-8 与亚乙基胺(PEI)复合制备了单斜纳米片 ZIF-8/PEI, 用于吸附水溶液中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 混合离子, 该纳米片对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 吸附容量分别为 665.3 和 358.2 mg/g。

ZIF-8 能够高效捕获和储存放射性碘, 并且 ZIF-8 的纳米复合膜具有用于从放射性废水中有效去除碘的潜力。LONG 等<sup>[46]</sup>利用聚 4-乙烯基吡啶(PVD)与 ZIF-8 通过逆扩散法制备了纳米复合膜 PVD/ZIF-8, 该纳米膜对废水中碘的去除效果比单一的 ZIF-8 更佳, 其最大吸附容量为 73.33 mg/g, 碘的去除率可保持在 92% 左右。5 个吸附循环周期后, 碘的去除率为 73.4%。LEE 等<sup>[47]</sup>利用 3-氨基-1,2,4-三唑修饰 ZIF-8, 三唑环的存在不仅提供了有效的吸附位点, 而且与配位氮原子与碘形成了较强的相互作用, 经修饰的 ZIF-8 的吸附能力是单一 ZIF-8 的 8.7 倍。结果表明, 修饰后的 ZIF-8 是一种非常有前途的用于处理核废水的材料。

尽管 ZIF-8 在吸附放射性核素方面取得了较大的进展, 但其实际应用仍有一些未解决的问题和挑战。(1) 酸稳定性: 在实际放射性核素环境中, 水体环境通常呈强酸性, ZIF-8 在此条件下的金属-配体配位键是否稳定是一个值得考虑的问题;(2) 水稳定性: 应深入研究辐射、生物污垢和高盐度对 ZIF-8 水稳定性的影响;(3) 选择性: 吸附过程中不仅包括放射性核素, 还应包括一些碱金属、碱土金属和卤素等与环境有关的元素, 需要考虑竞争吸附多种金属离子对 ZIF-8 的潜在影响。

## 1.3 在抗生素吸附方面的应用

YU 等<sup>[48]</sup>用 ZIF-8 对质量浓度为 100 mg/L 的氧氟沙星溶液进行处理。结果表明, 氧氟沙星去除率为 97.4%, 最大平衡吸附容量达 194.5 mg/g, 优于大多物理吸附剂。LI 等<sup>[49]</sup>用 ZIF-8 去除水中的四环素(TC)和盐酸土霉素(OTC)。结果表明, ZIF-8 可同时去除 90.7% 的 TC 和 82.5% 的 OTC, 对 TC 和 OTC 的最大吸附容量分别为 303.0 和 312.5 mg/g。为进一步增加 ZIF-8 对抗生素的吸附性能, 以聚乙烯吡咯烷酮<sup>[50]</sup>、十六烷基三甲基溴化铵<sup>[51]</sup>对 ZIF-8 进行改性, 研究发现, 得到的 ZIF-8 衍生材料对 TC 的吸附容量

分别为 885.24、267.3 mg/g。5 个吸附循环后，ZIF-8 衍生材料对 TC 的吸附容量仍达到其初始吸附容量的 85%以上，表明吸附剂具有良好稳定，并可回收，其吸附过程的等温线与 Langmuir 模型很好地吻合。

目前，基于 ZIF-8 的材料作为从水体环境中去除抗生素的研究仍处于早期阶段。因此，建议今后研究应侧重于实际应用。尽管一些研究人员已经开始研究实际水体，但通常实验的水体环境是可控模拟的，与实体水环境相比，缺少了传质、水微生物和其他共存物质产生的影响。此外，研究人员重点研究的是去除质量浓度为 mg/L 级别的抗生素，而废水中抗生素的质量浓度通常是  $\mu\text{g/L}$  级别，这需要考虑许多性质，如高水热稳定性、优异的吸附效率、高吸附容量、高选择性、良好的可重复使用性等。

1.4 在油水分离方面的应用

ZIF-8 表面带有的正电荷可以与表面带负电荷的油滴产生强的静电作用，同时 ZIF-8 与油滴间的疏水相互作用也可将油滴吸附到 ZIF-8 表面。因而，国

内外研究人员也将 ZIF-8 应用在石油泄漏的污染治理、含油脂类的工业废水处理等方面，并为此开展了一系列有关 ZIF-8 在油水界面行为和特性的研究。

目前，ZIF-8 在油水分离应用上显示出强疏水性、高吸附能力和高分离效率，可循环用于油水分离 20 多次，成本低、可循环再生、有效和环保使 ZIF-8 成为溢油清理的潜在候选材料<sup>[52-54]</sup>。大多数材料在油水分离过程中极易受到污染，这极大地限制了其广泛应用，WU 等<sup>[55]</sup>以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂制备的 ZIF-8 与聚丙烯腈 (PAN) 的纳米纤维膜 (PAN@ZIF-8 NM) 是具有水下超疏油性能 (UWSOB) 的纳米纤维膜 (MCNM) (图 3)，在各种表面活性剂稳定的水包油乳液中分离效率均 >90.1%。在超声处理 1 h 后，MCNM 分别在质量分数为 3.5% NaCl、4 mol/L HCl 及 50 °C 热水中仍能保持出色的水下超疏油性，强大的机械和化学稳定性使防污型 MCNM 在未来处理含油废水方面具有巨大的实际应用潜力。

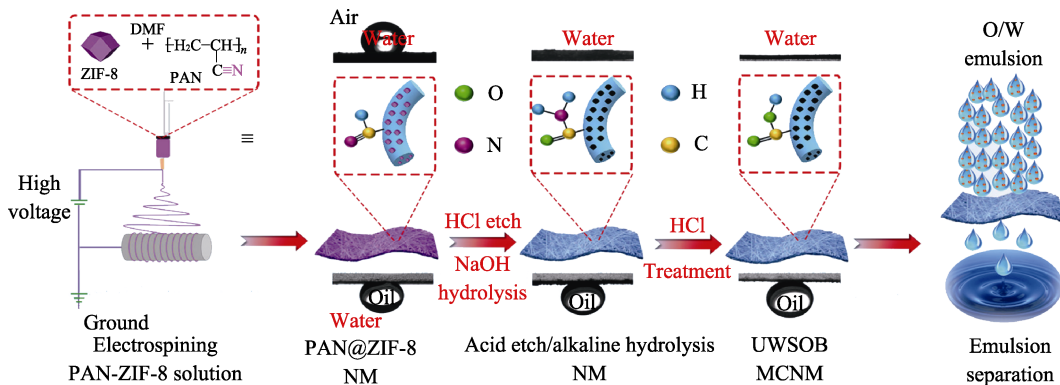


图 3 水包油乳化液分离 MCNM 的制备流程图<sup>[55]</sup>

Fig. 3 Flow chart of preparation of MCNM for oil-in-water emulsion separation<sup>[55]</sup>

YE 等<sup>[56]</sup>制备的 ZIF-8/共聚二甲基硅氧烷纳米膜 (MWCNT) 和 MA 等<sup>[57]</sup>制备的 ZIF-8/硫代石墨烯与聚酰亚胺的纳米纤维膜，两膜对多种油/水混合物均表现出超疏水性/超亲油性和高分离效率，并都具有优异的自修复能力，受损后可在常温下迅速修复。

目前，基于 ZIF-8 膜在应用中表现出的优异性能，其有望在油水分离中发挥更大的作用，但其在油水分离应用中还存在制备成本高、膜污染、膜通量低和分离效率低等问题。所以，在解决以上问题的基础上，制备具有一定防污性能的高稳定性 ZIF-8 膜具有重要意义。此外，应对油水混合物的膜分离机制加以关注，这可为高效、低成本 ZIF-8 膜的设计提供指导作用。

1.5 在染料降解和水体环境监测方面的应用

ZIF-8 由于固有的多孔特性、丰富的功能、快速

的电子转移能力以及出色的热稳定性和化学稳定性，已成为光催化的潜在候选者<sup>[58-59]</sup>。LIU 等<sup>[60]</sup>通过表面修饰制备了 Ag/AgCl/ZIF-8 复合材料，结果表明，该复合材料能够在 1 h 内去除大约 60% 的罗丹明 B (RhB)。其他研究人员也研究了 Ag/AgCl/ZIF-8 复合材料对乙酰氨基酚<sup>[61]</sup>、RhB<sup>[62]</sup>和亚甲基蓝染料<sup>[63]</sup>的光催化降解过程，结果表明，该复合材料对染料类污染物有很好的降解效果。

ZIF-8 除了具有光催化性能外，还能与荧光物质结合。基于 ZIF-8 的活跃的边缘位点以及荧光猝灭效应，DU 等<sup>[64]</sup>设计了一种基于 ZIF-8 的 RhB 荧光吸收剂 (图 4)，以双发射荧光信号精确监控  $\text{Cu}^{2+}$  的去除。结果表明，用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助合成的荧光吸附剂可在去除过程中对  $\text{Cu}^{2+}$  提供可靠的荧光响应，与吸附过程中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度呈线性关



系,这在有效监控吸附过程方面具有极大的潜力。制备的荧光吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  具有优异吸附容量 (608 mg/g) 和大的响应范围,在质量浓度为 0.05~200 g/L (浓度为  $2.07 \times 10^{-7} \sim 8.29 \times 10^{-4}$  mol/L) 溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  展现了超高灵敏度 [0.04 g/L ( $1.91 \times 10^{-7}$  mol/L)] 和强大的抗干扰能力,可促进环境水体监测和工业废物管理领域的实质性进步。

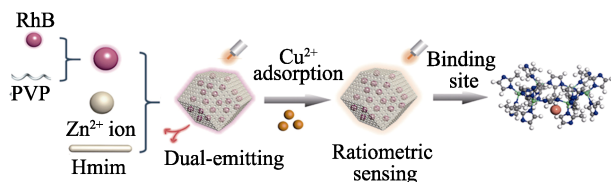


图 4 合成 RhB@ZIF-8 智能吸附剂的示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of RhB@ZIF-8 smart adsorbent<sup>[64]</sup>

LIANG 等<sup>[65]</sup>利用 ZIF-8 与新型纤维素 (CM) 复合成功制备了 ZIF-8@CM,并用于固相萃取吸附水中的多环芳烃。结果显示,ZIF-8@CM 不仅保持了 ZIF-8 大的比表面积,还极大提高了 ZIF-8 的传质速率,ZIF-8 纳米晶体通过疏水和  $\pi$ - $\pi$  相互作用大大提高了对多环芳烃的吸附能力,与其他基于金属有机框架材料的提取技术相比,基于 ZIF-8@CM 的萃取方法不仅省时、操作简单,而且对多环芳烃具有较高的提取效率、较高的检测灵敏度和很高的准确性。

在光催化降解染料方面,基于 ZIF-8 的材料的水稳定性和重复使用性有待提高。因此,开发在强酸性和强碱性条件下均具有高稳定性的 ZIF-8 材料非常重要。另外,关于 ZIF-8 光催化降解染料的反应参数(如染料浓度、反应体系 pH、反应时间和温度)的研究报道不多,应加以关注;在水体环境监测方面,可适当地引入一些活性位点来对 ZIF-8 进行改性,以增强 ZIF-8 表面功能特性,进而提高其吸附效率和吸附容量。

## 2 ZIF-8 及其衍生材料用于水处理的主要机理

ZIF-8 及其衍生材料的表面有许多功能部分,如低配位的 Zn 原子、N 原子和咪唑连接体,其分别对应于可能的配位、氢键相互作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用。此外,ZIF-8 在水处理过程中还可能包括静电吸引和光催化机理等。总之,ZIF-8 在去除水中污染物的过程中,可能涉及上述一种或多种机理<sup>[66]</sup>。

### 2.1 静电吸引

JIAN 等<sup>[67]</sup>在室温下制备了 ZIF-8 纳米吸附剂,在 pH=7.0 时,As(III)和 As(V)的最大吸附容量分别为 49.49 和 60.03 mg/g,吸附机理主要是 ZIF-8 表面

与 As(III)和 As(V)的静电吸引作用。JHUNG 等<sup>[68]</sup>将介孔引入到 ZIF-8 结构中,用于吸附去除水中的肿酸 (ASA)。研究表明,介孔 ZIF-8 对 ASA 的吸附容量较大,吸附速度快,且使用的吸附剂容易再生。在 pH 为 4.0~9.5 时,ASA<sup>2-</sup>与带正电荷的 ZIF-8 之间的静电相互作用很容易发生,pH<9.5 时,与带负电荷的 ZIF-8 间存在排斥力,在 pH>4.0 时,吸附容量可能会由于 ASA 与带正电荷的 ZIF-8 之间的弱相互作用而减少。因此,ASA 的吸附机理主要是带正电荷的 ZIF-8 表面与 ASA 的阴离子形式之间的静电相互作用。

### 2.2 配位作用

MIN 等<sup>[69]</sup>合成了磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ZIF-8 材料,其对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附容量高达 523.5 mg/g,吸附机理主要是 Zn 原子与  $\text{UO}_2^{2+}$  之间的配位。LIU 等<sup>[70]</sup>制备了脱乙酰壳多糖与 ZIF-8 复合单片 (CS/ZIF-8),用于去除水中的 U(VI)。在 pH=3.0 时,CS/ZIF-8 对 U(VI) 的最大吸附容量为 629 mg/g。其吸附机理可能是 U(VI) 与咪唑、羟基和氨基的配位作用。WANG 等<sup>[71]</sup>采用原位水热法制备了 ZIF-8 与聚丙烯腈的复合材料 (ZIF-8/PAN),在 pH=3.0 时,ZIF-8/PAN 对  $\text{UO}_2^{2+}$  的最大吸附容量高达 530.3 mg/g,吸附机理主要是 U(VI)和氮原子之间的配位作用(图 5)。

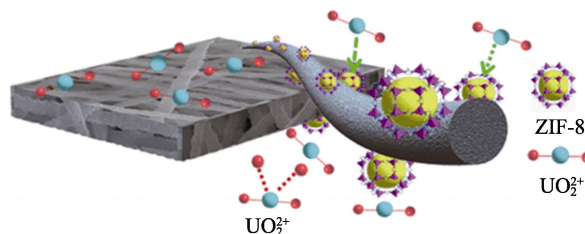


图 5 ZIF-8 吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  的机理<sup>[71]</sup>

Fig. 5 Mechanism of ZIF-8 adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  <sup>[71]</sup>

### 2.3 $\pi$ - $\pi$ 相互作用

CHAO 等<sup>[72]</sup>通过将聚多巴胺 (PDA) 涂覆到电纺纳米纤维的表面上,接着将 ZIF-8 纳米晶体附着在纤维表面,得到了 ZIF-8/PDA/PAN,其对 TC 具有显著的吸附效率和重复利用性,在 298 K 时最大吸附容量高达 478.18 mg/g,吸附机理主要是  $\pi$ - $\pi$  相互作用。SUN 等<sup>[73]</sup>将 Cu 掺杂到 ZIF-8 中得到了 Cu-ZIF-8,其对 TC 的吸附能力是单一 ZIF-8 的 2.4 倍,在 25 °C 时,TC 在 ZIF-8 上的吸附动力学平衡吸附容量为 307.9 mg/g,吸附过程与准二级动力学和 Langmuir 模型能够很好地吻合,吸附机理主要源于两种物质之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。SARKER 等<sup>[74]</sup>通过离子液体 (IL) 与 ZIF-8 结合并热解得到了 IL@ZIF-8 衍生炭材料 (IMDC),用于去除有毒的除草剂 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲氨基 (DUR) 和 2,4-

二氯苯氧基乙酸(2,4-D), 结果显示, IMDC 对 DUR 和 2,4-D 的最大吸附容量分别为 284 和 448 mg/g。吸附机理主要是 IMDC 对两种物质的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。

表 1 列举了部分 ZIF-8 及 ZIF-8 衍生材料去除污染物的情况及吸附机理, 结果显示其对污染物表现出优良的吸附效果。

表 1 ZIF-8 及其衍生材料对水中污染物吸附能力及吸附机理  
Table 1 Adsorption capacity and mechanism of ZIF-8 and its derived materials for pollutants in water

样品	吸附物	吸附容量/(mg/g)	吸附平衡时间/min	最佳 pH	主要机理	参考文献
PHCS-15@ZIF-8	Pb <sup>2+</sup>	462.9	—	5.5	静电作用和配位作用	[32]
ZIF-8@CA	Pb <sup>2+</sup>	1321.21	120	5	静电作用	[33]
MNPC	Hg <sup>2+</sup>	429	2	—	配位作用	[38]
ZnS-ZIF-8	Hg <sup>2+</sup>	925.9	—	5	离子交换和络合机制	[39]
ZIF-8/FA	Cu <sup>2+</sup>	335	240	5	表面吸附、孔隙吸附和离子交换	[40]
	Zn <sup>2+</sup>	197	240	5		
	Ni <sup>2+</sup>	93	240	5		
ZIF-8-FC	Cs <sup>+</sup>	422.42	—	7	离子交换	[41]
Fe@ZIF-8	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	277.77	720	4.5	静电作用	[43]
ZIF-8/PEI	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	665.3	—	5	配位作用	[45]
	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	358.2	—	3.5	配位作用	
PVD/ZIF-8	碘	73.33	250	8	静电吸引	[46]
ZIF-8	TC	303.0	45	5	配位作用	[49]
	OTC	312.5	45	5	配位作用	
ZIF-8@CM	多环芳烃	—	7	—	$\pi$ - $\pi$ 相互作用	[65]
RhB@ZIF-8	Cu <sup>2+</sup>	608	30	6	配位作用	[64]
介孔 ZIF-8	ASA	—	10	7	静电吸引	[68]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	523.5	—	3	配体交换	[69]
CS/ZIF-8	U(VI)	629	—	3	配位作用	[70]
ZIF-8/PAN	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	530.3	120	3	络合机制	[71]
IMDC	DUR	284	720	4	$\pi$ - $\pi$ 相互作用	[74]
	2,4-D	448	720	2	$\pi$ - $\pi$ 相互作用	
ZIF-8	As(III)	49.49	12	10	静电吸引	[67]
	As(IV)	60.03	3	10	静电吸引	
ZIF-8	BTri	298.5	5	6	$\pi$ - $\pi$ 相互作用和	[76]
	5-TTri	396.8	5	5	配位作用	

注：“—”为未给出；BTri 为苯并三唑；5-TTri 为甲基苯并三氮唑。

### 3 影响 ZIF-8 及其衍生材料在水处理应用中的因素

#### 3.1 水稳定性对 ZIF-8 在水处理应用中的影响

ZIF-8 在水处理应用中显示出巨大的潜力<sup>[75]</sup>, 但水稳定性是 ZIF-8 走向实际水处理应用中需要解决的关键问题。CAVKA 等<sup>[77]</sup>认为, ZIF-8 的水稳定性是与 Zn(II)和 Hmim 之间的结合强度以及疏水表面的形成有关。

2006 年, PARK 等<sup>[78]</sup>报道运用溶剂热法制备了 ZIF-8, ZIF-8 在沸水 7 d、0.1 和 8 mol/L 的 NaOH 溶液中煮沸 24 h 均能保持其结构的稳定性。随后, LOW 等<sup>[79]</sup>研究发现, ZIF-8 的晶体结构和比表面积

在浸入沸水中或在 350 °C 下蒸煮后仍保持不变, 这也是促使 ZIF-8 用于液体分离研究的重要原因。2011 年, PAN 等<sup>[80]</sup>在水相中制备了 ZIF-8, 在沸水中保持 5 d 后其结构骨架不变。因此, ZIF-8 具有良好的水稳定性得到广泛认同。在随后的多数应用研究中, ZIF-8 同样被认为具有良好的稳定性。如在 80 °C 的水中蒸煮后, ZIF-8 晶体结构没有发生变化<sup>[81]</sup>。在吸附水中砷化物<sup>[67]</sup>、各种小分子有机物<sup>[76,2]</sup>和海水脱盐<sup>[83-84]</sup>时, ZIF-8 吸附前后晶体结构保持不变。然而, 目前越来越多的证据表明, ZIF-8 未必有最初报道的水稳定性。DUKE 等<sup>[83]</sup>和 ZHANG 等<sup>[85]</sup>在进行水处理实验时, 观察到 ZIF-8 的溶解和 Zn<sup>2+</sup>释放到水中, 但是这些结果并未引起足够的重视。2013 年, LIU 等<sup>[86]</sup>第一次较系统地研究了 ZIF-8 的水热稳定

性,发现 ZIF-8 在 60 °C 水中、低浓度 (ZIF-8 的质量分数为 0.06%) 下, ZIF-8 在热力学条件下发生水解, 优先转化为 ZnO, 此后 ZIF-8 材料的水热稳定性引起广泛关注。ESMAEILI 等<sup>[87]</sup>利用类似的研究方法, 对使用不同方法制备的不同尺寸的 ZIF-8 微晶进行了水稳定性测试, ZIF-8 微晶在水中不稳定, 溶解的 ZIF-8 微晶的量取决于 ZIF-8/H<sub>2</sub>O 的比例和接触时间。为了防止 ZIF-8 晶体和多孔结构由于金属-配体键的水解反应或配体取代反应而导致结构坍塌, 应有效保护金属-配体键免受水分子的攻击。如金属掺杂含量或锌源的选取都可影响 ZIF-8 的水稳定性。TAHERI 等<sup>[88]</sup>对钴掺杂量为 0~100% (摩尔分数) 的 ZIF-8 的水稳定性进行了定量研究, 结果表明, ZIF-8 的水稳定性随着钴掺杂量的增加而降低。SHENG 等<sup>[89]</sup>探究了 ZIF-8 合成中的锌盐的阴离子对 ZIF-8 结构的水稳定性的影响。在 80 °C 下, 将得到的 ZIF-8 晶体浸入水中 10 d 后, 硝酸锌衍生的纳米晶体转化为无定形产物, 而醋酸锌衍生的 ZIF-8 仍可以维持 45% 的相对结晶度, 表现出较高的水稳定性。一些修饰手段可以提高 ZIF-8 的水稳定性。例如: JASUJA 等<sup>[90]</sup>证明了通过在配体中分别加入亲水/极性或疏水/非极性官能团来降低或改善 ZIF-8 的水稳定性。LIU 等<sup>[86]</sup>将 5,6-二甲基苯并咪唑、三乙胺分散在甲醇中用于修饰 ZIF-8, 主要是通过一种壳配体交换反应显著提高 ZIF-8 水热稳定性的策略, 利用空间位阻和疏水效应稳定保留了 ZIF-8 结构特征。还有一些科研人员选用聚多巴胺<sup>[91]</sup>、纤维素<sup>[92]</sup>等对 ZIF-8 进行化学修饰, 通过部分炭化形成富碳最外层<sup>[93]</sup>, 得到的 ZIF-8 不仅具有高水热稳定性, 而且在液相吸附中具有高吸附率。

尽管 ZIF-8 的水不稳定现象逐渐得到报道, 但其稳定性研究往往局限于实验现象的观察, ZIF-8 在水中的水解机制和相转化行为仍缺少系统研究和深入认识, 但至少说明通过化学修饰是提高 ZIF-8 水热稳定性的有效途径。

### 3.2 环境因子对 ZIF-8 及其衍生材料水处理的影响

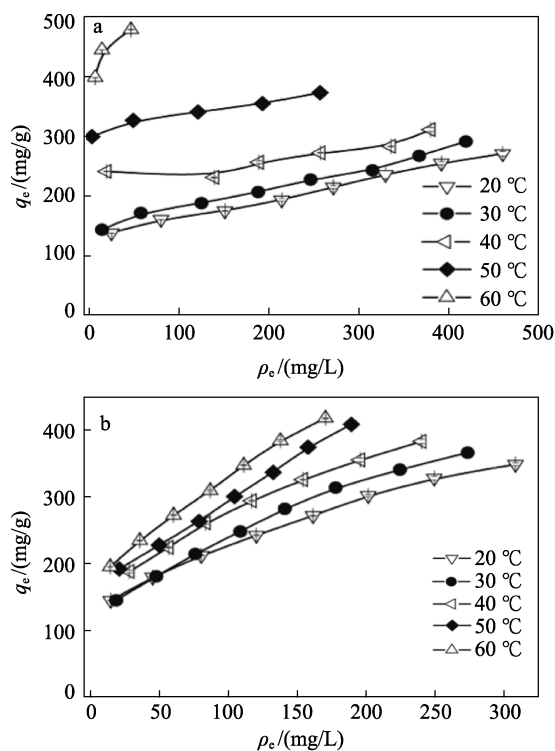
ZIF-8 及其衍生物吸附催化污染物的能力往往取决于自身的物理化学特性, 但是不同的水处理环境对其吸附污染物有较大的差别, 因此, 通过优选溶剂环境, 控制适宜的 pH, 以及调节反应温度和压力等环境因子, 可大大提高 ZIF-8 与修饰因子协同体系对废水中污染物的去除效果。

溶剂极性能影响 ZIF-8 吸附能力, 通过在不同的溶剂极性条件下利用 ZIF-8 来快速吸附去除 2-氯乙基乙基硫醚 (CEES)<sup>[94]</sup>, 将 2.5 mg CEES 分别注入有 1 mL H<sub>2</sub>O/EtOH (体积比分别为 1 : 9、2 : 8、

3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4、7 : 3、8 : 2 和 9 : 1) 的混合溶液, 然后加入 20 mg ZIF-8 进行吸附 CEES, 结果表明, ZIF-8 的吸附能力与溶剂的极性呈正相关, 即溶液极性越大, 越有利于 ZIF-8 吸附 CEES, 体积比为 9 : 1 的 H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液有 97% 的 CEES 在 1 min 内迅速被 ZIF-8 吸附。

pH 会影响水中污染物的存在形态和 ZIF-8 及其衍生材料表面的电荷性质。通常 ZIF-8 在中性和碱性条件下比较稳定, 在酸性条件下, 溶液中的 H<sup>+</sup> 和金属阳离子会竞争 ZIF-8 及其衍生材料上的吸附位点, 从而影响其最终的吸附效果, 而且部分 Zn<sup>2+</sup> 从吸附剂中释放到水中, 这很可能会影响 ZIF-8 吸附水中的污染物<sup>[95]</sup>。ALINEJAD 等<sup>[96]</sup>将制备的 ZIF-8 和 HUO 等<sup>[97]</sup>将通过简单改性制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZIF-8 复合材料在不同 pH 下进行吸附实验, 结果表明, 碱性条件往往比酸性条件更有利于对目标污染物的吸附, 其吸附过程均与拟一级动力学模型和 Langmuir 等温模型吻合得很好。

环境温度对反应体系的能量、ZIF-8 的饱和吸附容量和污染物的迁移行为有很大影响。JIANG 等<sup>[76]</sup>在 20 和 60 °C 下研究了 ZIF-8 去除水中 BTri 和 5-TTri 的性能, 当温度从 20 °C 升高到 60 °C 时, ZIF-8 对 BTri 的吸附容量从 294 mg/g 增加至 495 mg/g, 对 5-TTri 的吸附容量从 390 mg/g 增加至 431 mg/g (图 6)。此外, ZIF-8 比活性炭表现出更大的吸附容量和更快的吸附动力学。



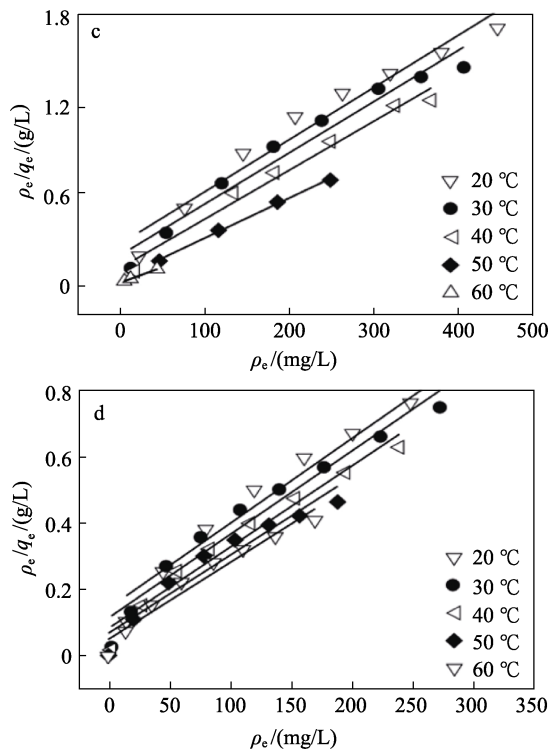


图 6 ZIF-8 对 BTri (a) 和 5-TTri (b) 的吸附等温线及相应 BTri (c) 和 5-TTri (d) 的 Langmuir 曲线<sup>[76]</sup>

Fig. 6 Adsorption isotherms of BTri (a) and 5-TTri (b) on ZIF-8 and their corresponding Langmuir plots for BTri (c) and 5-TTri (d)<sup>[76]</sup>

#### 4 结束语与展望

ZIF-8 及其衍生材料在水处理领域具有优异的去污能力、快速的平衡时间和对目标污染物的高选择性, 在许多极端环境条件下仍能保持出色的吸附或催化性能。本文综述了近几年 ZIF-8 及其衍生材料应用于水处理领域的研究与进展, 并对今后的研究及应用提出了以下展望:

(1) 目前, 在处理水溶液的重金属离子中, ZIF-8 与有机载体和贵金属掺杂结合的研究报道逐渐增多, 但对农业废弃物、黏土和回收炉渣中生长 ZIF-8 的研究并没有得到太多关注, 是否可以考虑将 ZIF-8 与传统吸附剂结合的同时, 再通过引入其他物质的官能团特性, 使 ZIF-8 的吸附和催化性能得到改善, 结构稳定性得到增强, 进一步提升 ZIF-8 在去除重金属离子方面的应用潜力;

(2) 尽管一些研究人员已经开始研究实际水体, 但通常实验的水环境是可控模拟的, 与实体水环境相比, 缺少了传质、水微生物、共存离子和环境因子产生的影响。此外, 当前实验室的研究内容主要是针对一种或一类特定污染物进行吸附, 应该多加考虑将基于 ZIF-8 材料应用于对水中多种污染物的吸附, 使 ZIF-8 更实用;

(3) 应多加尝试利用理论计算和分子模拟技术优化 ZIF-8 的结构和去除性能, 有助于深入理解 ZIF-8 体系的空间结构、体系能量和电荷密度等, 进而正确阐述 ZIF-8 与目标污染物的相互作用机制, 从而寻找适当的修饰因子和修饰方法构建出对目标污染物具有优异的去污能力和高选择性的 ZIF-8 功能材料;

(4) 在水处理领域中使用的大多是 ZIF-8 复合膜或固体粉末, 在实际应用时这些材料往往具有高度分散性, 很难从水溶液体系中分离出来重复使用。此外, 对于其可重复使用周期至少为 5 次<sup>[32,38,46]</sup>, 且重复使用后的基于 ZIF-8 的材料吸附或降解性能不应相差过大。

#### 参考文献:

- [1] AL-AMSHAWEE S, YUNUS M Y B M, AZODDEIN A A M, *et al.* Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122231.
- [2] XU Q, HUANG Q S, LUO T Y, *et al.* Coagulation removal and photocatalytic degradation of microplastics in urban waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129123.
- [3] WANG G B, YUAN Y Q, MOREL J L, *et al.* Biological aqua crust mitigates metal(loid) pollution and the underlying immobilization mechanisms[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116736.
- [4] ROTIROTI M, BONOMI T, SACCHI E, *et al.* Overlapping redox zones control arsenic pollution in Pleistocene multi-layer aquifers, the Po Plain (Italy)[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143646.
- [5] WU S J, YAN P J, YANG W, *et al.* ZnCl<sub>2</sub> enabled synthesis of activated carbons from ion-exchange resin for efficient removal of Cu<sup>2+</sup> ions from water via capacitive deionization[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128557.
- [6] WANG Z Y, HE M R, JIANG H C, *et al.* Photocatalytic MOF membranes with two-dimensional heterostructure for the enhanced removal of agricultural pollutants in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 435: 133870.
- [7] YANG S B, DU X D. Enhanced dispersion of carbon nanotubes in water by plasma induced graft poly(*N,N*-dimethylacrylamide) and its application in humic acid capture[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 380-387.
- [8] OH S, LEE S, OH M. Zeolitic imidazolate framework-based composite incorporated with well-dispersed CoNi nanoparticles for efficient catalytic reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18625-18633.
- [9] WANG Q Q, ZHANG X P, HUANG L, *et al.* GOx@ZIF-8(NiPd) nanoflower: An artificial enzyme system for tandem catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(50): 16082-16085.
- [10] MODI A, JIANG Z Y, KASHER R. Hydrostable ZIF-8 layer on polyacrylonitrile membrane for efficient treatment of oilfield produced water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 434: 133513.
- [11] GAO R X, LI Y, ZHU T T, *et al.* ZIF-8@s-EPS as a novel hydrophilic multifunctional biomaterial for efficient scale inhibition, antibacterial and antifouling in water treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145706.
- [12] BANERJEE R, PHAN A, WANG B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [13] DANGWAL S, RONTE A, LIN H, *et al.* ZIF-8 membranes supported on silicalite-seeded substrates for propylene/propane separation[J].



- Journal of Membrane Science, 2021, 626: 119165.
- [14] MA Q, MO K, GAO S S, *et al.* Ultrafast semi-solid processing of highly durable ZIF-8 membranes for propylene/propane separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(49): 21909-21914.
- [15] YANG Y, WANG S Q, WEN H, *et al.* Nanoporous gold embedded ZIF composite for enhanced electrochemical nitrogen fixation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15362-15366.
- [16] PAYRA S, CHALLAGULLA S, BOBDE Y, *et al.* Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 377-388.
- [17] XU X Y, JI D Q, ZHANG Y, *et al.* Detection of phenylketonuria markers using a ZIF-67 encapsulated PtPd alloy nanoparticle (PtPd@ZIF-67)-based disposable electrochemical microsensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 20734-20742.
- [18] CHEN X R, LIU D, CAO G J, *et al.* *In situ* synthesis of a sandwich-like graphene@ZIF-67 heterostructure for highly sensitive nonenzymatic glucose sensing in human serums[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9374-9384.
- [19] TONG P H, MENG Y J, LIANG J Y, *et al.* Molecularly imprinted electrochemical luminescence sensor based on core-shell magnetic particles with ZIF-8 imprinted material[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 330: 129405.
- [20] CHANG X, LI K, QIAO X R, *et al.* ZIF-8 derived ZnO polyhedrons decorated with biomass derived nitrogen-doped porous carbon for enhanced acetone sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 330: 129366.
- [21] FENG L, WANG K Y, LV X L, *et al.* Imprinted apportionment of functional groups in multivariate metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(37): 14524-14529.
- [22] ZHANG J, HE M Y, NIE C P, *et al.* Biomineralized metal-organic framework nanoparticles enable a primer exchange reaction-based DNA machine to work in living cells for imaging and gene therapy[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(27): 7092-7101.
- [23] CARRILLO-CARRIÓN C, MARTÍNEZ R, NAVARRO P M F, *et al.* Aqueous stable gold nanostar/ZIF-8 nanocomposites for light-triggered release of active cargo inside living cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7078-7082.
- [24] CARRARO F, WILLIAMS J D, LINARES-MOREAU M, *et al.* Continuous-flow synthesis of ZIF-8 biocomposites with tunable particle size[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(21): 8123-8127.
- [25] ZHOU X, MIAO Y R, SHAW W L, *et al.* Shock wave energy absorption in metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2220-2223.
- [26] LIU L J, YANG W T, GU D X, *et al.* *In situ* preparation of chitosan/ZIF-8 composite beads for highly efficient removal of U(VI)[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 607.
- [27] LEE J H, KIM D, SHIN H, *et al.* Zeolitic imidazolate framework ZIF-8 films by ZnO to ZIF-8 conversion and their usage as seed layers for propylene-selective ZIF-8 membranes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 72: 374-379.
- [28] WANG J Y, LI Y C, LV Z, *et al.* Exploration of the adsorption performance and mechanism of zeolitic imidazolate framework-8@graphene oxide for Pb(II) and 1-naphthylamine from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 410-420.
- [29] ZHANG Y F, PARK S J. Stabilization of dispersed CuPd bimetallic alloy nanoparticles on ZIF-8 for photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 353-362.
- [30] NAGAJYOTI P C, LEE K D, TVM S. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, 8: 199-216.
- [31] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [32] CHEN J X, LIU K L, JIANG M H, *et al.* Controllable preparation of porous hollow carbon sphere@ZIF-8: Novel core-shell nanomaterial for Pb<sup>2+</sup> adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 568: 461-469.
- [33] SONG Y C, WANG N, YANG L Y, *et al.* Facile fabrication of ZIF-8/calcium alginate microparticles for highly efficient adsorption of Pb(II) from Aqueous solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(16): 6394-6401.
- [34] DU X D, TANG C Y, YANG X L, *et al.* High-efficiency biogenic calcium carbonate for adsorption of Pb(II) and methyl orange from wastewater[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(3): 315-323.
- [35] NIKNAM S M, GHAHRAMANINEZHAD M, EYDIFARASH M. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr(VI) ions from aqueous solution[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(10): 9624-9634.
- [36] YANG X, ZHOU Y H, SUN Z J, *et al.* Effective strategy to fabricate ZIF-8@ZIF-8/polyacrylonitrile nanofibers with high loading efficiency and improved removing of Cr(VI)[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125292.
- [37] ZHU K R, CHEN C L, XU H, *et al.* Cr(VI) reduction and immobilization by core-double-shell structured magnetic polydopamine@zeolitic imidazolate framework-8 microspheres[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6795-6802.
- [38] HUANG L J, HE M, CHEN B B, *et al.* Highly efficient magnetic nitrogen-doped porous carbon prepared by one-step carbonization strategy for Hg<sup>2+</sup> Removal from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2550-2559.
- [39] LIU F T, XIONG W J, FENG X R, *et al.* A novel monolith ZnS-ZIF-8 adsorption material for ultraeffective Hg(II) capture from wastewater[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2019, 367: 381-389.
- [40] WANG C L, YANG R Q, WANG H F. Synthesis of ZIF-8/fly ash composite for adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions[J]. *Materials*, 2020, 13: 214.
- [41] LE Q T N, CHO K. Caesium adsorption on a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) functionalized by ferrocyanide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 741-750.
- [42] LI Z L, ZHANG Z H, CHENG J B, *et al.* Stabilization of prussian blue analogues using clay minerals for selective removal of cesium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 345: 117823.
- [43] ZHANG X M, LIU Y, JIAO Y, *et al.* Enhanced selectively removal of uranyl ions from aqueous solution by Fe@ZIF-8[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 52-59.
- [44] LIAO S, LI Y, CHENG J B, *et al.* Active and selective removal of U(VI) from contaminated water by plasma-initiated polymerization of aniline/GO[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117687.
- [45] LI J, WU Z, DUAN Q Y, *et al.* Simultaneous removal of U(VI) and Re(VII) by highly efficient functionalized ZIF-8 nanosheets adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122398.
- [46] LONG X, CHEN Y S, ZHENG Q, *et al.* Removal of iodine from aqueous solution by PVDF/ZIF-8 nanocomposite membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116488.
- [47] LEE Y R, DO X H, CHO K Y, *et al.* Amine-functionalized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals for adsorption of radioactive iodine[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10): 9852-9861.
- [48] YU R, WU Z C. High adsorption for ofloxacin and reusability by the use of ZIF-8 for wastewater treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110494.
- [49] LI N, ZHOU L, JIN X Y, *et al.* Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2019, 366:

- 563-572.
- [50] ZHAO R, SHI X Y, MA T T, *et al.* Constructing mesoporous adsorption channels and MOF-polymer interfaces in electrospun composite fibers for effective removal of emerging organic contaminants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 755-764.
- [51] TANG H M, LI W Y, JIANG H S, *et al.* ZIF-8-derived hollow carbon for efficient adsorption of antibiotics[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(1): 117.
- [52] LI Q Q, DENG W J, LI C N, *et al.* High-flux oil/water separation with interfacial capillary effect in switchable superwetting Cu(OH)<sub>2</sub>@ZIF-8 nanowire membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46): 40265-40273.
- [53] SHAHMIRZAEI M, HEMMATI-SARAPARDEH A, HUSEIN M M, *et al.* Development of a powerful zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)/carbon fiber nanocomposite for separation of hydrocarbons and crude oil from wastewater[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 307: 110463.
- [54] SANN E E, PAN Y, GAO Z F, *et al.* Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 206: 186-191.
- [55] WU M M, LIU W M, MU P, *et al.* Sacrifice template strategy to the fabrication of a self-cleaning nanofibrous membrane for efficient crude oil-in-water emulsion separation with high flux[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53484-53493.
- [56] YE H C, CHEN D Y, LI N J, *et al.* Durable and robust self-healing superhydrophobic co-PDMS@ZIF-8-coated MWCNT films for extremely efficient emulsion separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 38313-38320.
- [57] MA W J, LI Y S, ZHANG M J, *et al.* Biomimetic durable multifunctional self-cleaning nanofibrous membrane with outstanding oil/water separation, photodegradation of organic contaminants, and antibacterial performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 34999-35010.
- [58] YU C L, YU J C, HE H B, *et al.* Progress in sonochemical fabrication of nanostructured photocatalysts[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(3): 211-222.
- [59] LIU Y, CHENG H, CHENG M, *et al.* The application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their derivatives based materials for photocatalytic hydrogen evolution and pollutants treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 127914.
- [60] LIU J X, LI R, WANG Y F, *et al.* The active roles of ZIF-8 on the enhanced visible photocatalytic activity of Ag/AgCl: Generation of superoxide radical and adsorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 543-549.
- [61] FAN G D, ZHENG X M, LUO J, *et al.* Rapid synthesis of Ag/AgCl@ZIF-8 as a highly efficient photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 782-790.
- [62] JING Y Q, LEI Q, XIA C, *et al.* Synthesis of Ag and AgCl co-doped ZIF-8 hybrid photocatalysts with enhanced photocatalytic activity through a synergistic effect[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(2): 698-704.
- [63] FAN G D, LUO J, GUO L, *et al.* Doping Ag/AgCl in zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) to enhance the performance of photodegradation of methylene blue[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 44-52.
- [64] DU T, WANG J, ZHANG T S, *et al.* An integrating platform of ratiometric fluorescent adsorbent for unconventional real-time removing and monitoring of copper ions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13189-13199.
- [65] LIANG X T, LIU S Q, ZHU R, *et al.* Highly sensitive analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water with porous cellulose/zeolitic imidazolate framework-8 composite microspheres as a novel adsorbent coupled with high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(14): 2806-2814.
- [66] DAI H, YUAN X Z, JIANG L B, *et al.* Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 441: 213985.
- [67] JIAN M P, LIU B, ZHANG G S, *et al.* Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 67-76.
- [68] JUNG B K, JUN J W, HASAN Z, *et al.* Adsorptive removal of *p*-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 9-15.
- [69] MIN X, YANG W T, HUI Y F, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8: A magnetic nanocomposite for highly efficient UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorption and selective UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Ln<sup>3+</sup> separation[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(30): 4199-4202.
- [70] LIU L, YANG W, GU D, *et al.* *In situ* preparation of chitosan/ZIF-8 composite beads for highly efficient removal of U(VI)[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 607.
- [71] WANG C H, ZHENG T, LUO R, *et al.* *In situ* growth of ZIF-8 on PAN fibrous filters for highly efficient U(VI) removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24164-24171.
- [72] CHAO S, LI X, LI Y Z, *et al.* Preparation of polydopamine-modified zeolitic imidazolate framework-8 functionalized electrospun fibers for efficient removal of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 506-516.
- [73] SUN S W, YANG Z H, CAO J, *et al.* Copper-doped ZIF-8 with high adsorption performance for removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121219.
- [74] SARKER M, AHMED I, JHUNG S H. Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid@ZIF-8[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 203-211.
- [75] LIU Y, PANG H W, WANG X X, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-based nanomaterials for the capture of heavy metal ions and radionuclides: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127139.
- [76] JIANG J Q, YANG C X, YAN X P. Zeolitic imidazolate framework-8 for fast adsorption and removal of benzotriazoles from aqueous solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9837-9842.
- [77] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [78] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186.
- [79] LOW J J, BENIN A I, JAKUBCZAK P, *et al.* Virtual high throughput screening confirmed experimentally: Porous coordination polymer hydration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(43): 15834-15842.
- [80] PAN Y C, LIU Y Y, ZENG G F, *et al.* Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [81] KÜSGENS P, ROSE M, SENKOVSKA I, *et al.* Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 120(3): 325-330.
- [82] JIN H, LI Y S, LIU X L, *et al.* Recovery of HMF from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 124: 170-178.