文章编号:1674-2869(2025)02-0127-08

基于分子模拟的MIL-101吸附环境污染物研究进展

徐章燕[1],闫志国[*1],侯森森[1],李留兵[2],李永汪[2]
1. 武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430205;
2. 武汉东昌仓贮技术有限公司,湖北 武汉 430073

摘 要:环境污染对人类健康、生态系统和经济发展产生了巨大影响,因此,研究如何去除污染物成为重要课题。MIL-101因其高比表面积、巨大的晶胞体积、优异的热稳定性和众多不饱和活性位点等特点,被视为一种有前途的吸附剂。本文系统综述了分子模拟技术在MIL-101吸附污染物研究中的应用进展,概述了研究人员为弥补MIL-101吸附污染物实验中仪器检出限和分辨率不足等局限性,利用分子模拟为不同污染物系统筛选吸附材料,重点归纳了基于分子模拟MIL-101吸附剂表面的微观结构、污染物分子的结构特征、吸附过程的相互作用力,通过吸附剂和污染物之间的运动轨迹和动力学行为为分析吸附速率、平衡吸附量等动力学参数。以期为使用分子模拟手段研究和开发改性MIL-101提供思路及方法。

关键词:金属有机框架;环境污染;分子模拟;吸附;研究进展
中图分类号:X703;TQ424 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202406016

Progress in absorption of environmental pollutants by MIL-101 based on molecular simulation

***XU Zhangyan*[1], *YAN Zhiguo*[*1], *HOU Sensen*[1], *LI Liubing*[2], *LI Yongwang*[2]**
1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430205, China;
2. Wuhan Dongchang Storage Tech Co., Ltd. Wuhan 430073, China

Abstract: Environmental pollution has endangered human health, ecosystems and economic development making the study of how to remove pollutants in the environment an important research topic. MIL-101 is a promising adsorbent due to its high specific surface area, large unit cell volume, excellent thermal stability and numerous unsaturated active sites. In view of instrument detection limits and insufficient resolution in the experiment of MIL-101 adsorbing pollutants, molecular simulation technology was used to screen adsorption materials for different pollutant systems. This paper systematically reviews the applications of molecular simulation technology in the research of MIL-101 adsorbing pollutants, focusing on the microscopic structure of the adsorbent, the structural characteristics of pollutant molecules, the interactions in the adsorption process, and discusses how to analyze kinetic parameters such as adsorption rate and equilibrium adsorption capacity through the motion trajectories and kinetic behaviors of the adsorbent and pollutants. The aim is to provide ideas and methods for using molecular simulation to study and develop modified MIL-101.

Keywords: metal-organic framework; environmental pollution; molecular simulation; adsorption; research progress

收稿日期:2024-06-06
基金项目:国家自然科学基金(22275124);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2023014)
作者简介:徐章燕,硕士研究生。Email:xuxuxu62@163.com
***通信作者**:闫志国,博士,教授。Email:samanyan@163.com
引文格式:徐章燕,闫志国,侯森森,等. 基于分子模拟的MIL-101吸附环境污染物研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(2):127-134.

随着人类科技的不断进步，工农业也迎来了迅速发展，物质条件显著提高。可是，人为活动也带来了环境污染问题，其中大气污染、水体污染和噪声污染并列为三大污染。近年来，我国出台了许多污染物管理的政策法规，如《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国水污染防治法》。大气污染物中的硫氧化合物（如SO_2、SO_3）、氮氧化合物（如NO、NO_2）以及碳的氧化物（如CO）等，会导致人体急性中毒、慢性中毒或者致癌[1]。水体污染包括无机物污染、重金属污染、富营养化污染等，这些污染物会危害水生生物，影响饮用水源和风景区景观[2]。环境污染不仅破坏了生态平衡，还严重危害了人类健康和社会发展。为了减轻环境污染的影响，需要采取有效的治理措施，因此，污染物捕集技术的快速大规模部署变得迫切且有必要。

吸附法因经济便捷、设备简单、吸附剂可再生等优点而被广泛关注，被认为是目前污染物去除最有效的方法。吸附法可以富集污染物，经过脱附，资源再利用，最终得到化工原料，实现可持续发展战略。在吸附研究领域中，沸石[3]、活性炭[4]、介孔二氧化硅[5]、金属有机框架（metal-organic framework，MOFs）[5]等材料被相继作为研究对象。

MOFs是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料[6]。MOFs材料具有许多优越的性能，包括巨大的自由体积（50%~90%）、出众的比表面积[7]、灵活可调控的孔尺寸（0.3~10.0 nm）以及易官能化的表面化学结构[8]，因此，MOFs被应用于吸附[9-11]、催化[12]、气体存储[13]等多个领域。其中，MIL-101具有令人难以置信的高比表面积、巨大的晶胞体积、优异的热稳定性以及众多不饱和活性位点等特点。它是一种结构易功能化的吸附剂，这一亮点使其易于兼顾高吸附量和高选择性，可以有效吸附空气中和水中的污染物，这也引起了吸附分离领域科学家的兴趣，MIL-101在污染物吸附方面的应用得到了广泛探索。然而，在污染物-MIL-101界面相互作用实验研究中，存在着仪器检出限和分辨率不足等局限性，仅靠实验仪器分析很难在分子水平上对吸附机制进行全面了解和量化。并且，由于污染物种类繁多，仅仅依靠实验筛选合适的吸附剂，耗费大量的人力物力。针对此局限性，许多学者引入分子模拟方法进行吸附机制研究和吸附剂筛选。本文综述了分子模拟在MIL-101吸附污染物的研究成果，为使用分子模拟手段研究和开发改性MIL-101提供了有意义的思路和方法。

1 MIL-101吸附剂的性能水平

1.1 金属有机骨架材料MIL-101

目前，MOFs中的经典材料MIL-101因其出色的比表面积、大孔径以及结构可塑性强等优点，吸引了水体和大气污染物吸附分离领域科学家的关注。Férey教授课题组[14]首次使用对苯二甲酸（terephthalic acid，TPA）配体和硝酸铬作为模板合成了MIL-101（Cr），其分子式为$Cr_3F(H_2O)O[(O_2C)C_6H_4(CO_2)]_3 \cdot nH_2O$（$n \approx 25$）。MIL-101材料中的金属（Fe、Al、Ti、V）多以+3价离子形式存在，具有准八面体配位环境。MIL-101的比表面积大多超过4 000 m^2/g，且存在有效内径大约为2.9 nm、窗口直径约为1.2 nm的五边形空穴，以及有效内径约为3.4 nm、窗口直径约为1.4 nm的六边形空穴[15]。这些结构特征赋予MIL-101优异的吸附容量、高循环稳定性等特性，使其成为极具潜力的MOFs材料之一。

1.2 吸附容量

吸附容量是指单位质量的吸附剂所能吸附的最大量，是评估吸附剂捕集污染物能力的关键指标，其直接反映了吸附剂对目标物质的吸附能力。Li等[16]分别研究了砷酸盐及其有机化合物如罗沙酮、对砷酸和砷酸二甲酯在MIL-101（Fe）中的吸附行为，并且都展现出优异的吸附能力，MIL-101（Fe）相对于其他MOFs（如UiO-66、UiO-67、MIL-53）具有更大的吸附容量，这些结果表明MIL-101（Fe）是一种可靠的吸附剂，可以将其应用于控制水体中砷污染。Mirsoleimani-azizi等[17]合成了MIL-101（Cr），并将其应用于连续固定床系统中二嗪农的吸附，吸附容量达到了93.5 mg/g，该研究首次将MIL-101（Cr）应用于水溶液中重氮肼的吸附去除，对农业废水净化具有关键意义。此外，MIL-101在多种水体污染物控制中都表现出优异吸附容量，如重金属Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}的去除[18-19]、芳香胺的吸附[20]以及阴离子和阳离子染料的吸附[21]。MIL-101也是一种广泛应用于大气净化领域的吸附材料，它发达的孔结构和极大的表面积，都为其有效吸附提供了条件。Zheng等[22]利用水热合成法制备的MIL-101（Cr）对四氯化碳的吸附量远高于传统吸附剂（如活性炭和沸石）的吸附量，MIL-101有望应用于挥发性有机化合物（Cl-VOCs）的吸附领域。

综上，MIL-101独特的结构性质使其对多种污

染物有较大的吸附容量，深入研究MIL-101的构效关系及改性策略，有望进一步提高其吸附容量，不断拓宽MIL-101的应用前景。

1.3　循环稳定性

循环性能也是判断吸附剂性能优劣的重要指标[23]，它影响着吸附剂在实际系统中的具体表现。研究者们还通过循环稳定性指标筛选和优化吸附剂。Isiyaka等[24]利用水热法合成了MIL-101(Cr)，并用于吸附农业化学污染4-氯-2-甲基苯氧基乙酸(2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid，MCPA)的研究。制备得到MIL-101(Cr)的表面积和孔体积为1 439 m^2/g和0.77 cm^3/g。吸附实验结果显示，吸附较短时间(约25 min)对MCPA的吸附率可达99%。经过6次循环再生循环试验后，吸附剂对污染物的去除率仍可以达到90%以上。石杰等[25]制备了MIL-101(Fe)吸附印染废水中的甲基蓝(methyl blue，MB)，该吸附剂可在较大pH范围内对MB实现高效吸附，且MIL-101(Fe)对MB的最大吸附量可达61.43 mg/g，经过45次的吸附-脱附实验仍可保持较高的吸附容量。实验室中证明可合成MIL-101晶体，有着较好的可重复使用性和可持续吸附性，因此，有关MIL-101材料吸附污染物的应用具有成本效益，值得继续深入研究探讨。

2　MIL-101的吸附模拟研究

目前，研究者主要从实验角度着手于MIL-101的吸附研究，实验周期长，开发成本高。随着计算机技术的高速发展，分子模拟作为新的研究手段加速了实验进程和实验创新。

研究者常采用密度泛函理论(density functional theory，DFT)模拟技术研究分子在多孔材料中的吸附及分离行为[26]、材料的电子结构分析、分子与材料之间的相互作用方式等[27]。分子动力学(molecular dynamics，MD)和巨正则蒙特卡罗(grand canonical Monte Carlo，GCMC)计算了均方根位移、径向分布函数以及等温吸附线等，可以用于吸附剂的选择[28]。将多种计算方法巧妙结合，为多孔材料的功能化设计开辟了新的途径。这种方法不仅有助于优化材料的吸附与分离性能，而且能够深入解析吸附剂与吸附质之间的作用机理，为多孔纳米材料的设计与开发提供了坚实的理论支撑[29]。通过综合应用这些计算方法，能够更加精准地调控材料的结构和性能，以满足不同污染物对多孔材料的需求，推动相关技术的进步与发展。

2.1　吸附材料的选择

不同的吸附剂会有不同的适用物质范围，利用分子模拟可以在较短时间内确定最佳的候选材料，结合分子模拟筛选材料的流程如图1所示[30]。GCMC和MD计算可以用于不同污染物在MIL-101中的吸附扩散研究，这两种模拟方法输出的结果可以用于MIL-101的选择性、吸附容量、再生能力等指标评估[31]。对这些指标综合排序，选择最有潜能的几种材料进行实验测试，该筛选流程大大缩短了新材料的开发进程。

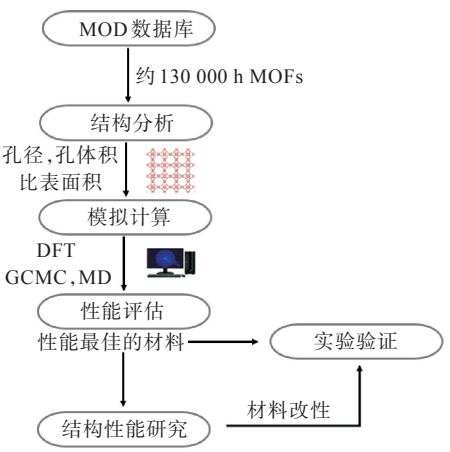

图1　基于分子模拟筛选吸附材料[30]

Fig. 1　Screening of adsorbent materials based on molecular simulation[30]

Bigdeli等[28]利用GCMC、MD方法研究环境温度和压力下水中TPA分子在MIL-101(Cr)、MIL-100(Cr)、Cu-BTC、DUT-23(Cu)、UiO-66和UMCM-2的金属有机骨架中的吸附扩散行为。研究结果表明，MIL-101(Cr)具有最高的扩散系数以及可接受的TPA吸附量。因此，进一步选择使用Al、Fe、Mn和V等其他金属离子对MIL-101(Cr)进行改性，并深入探究改性材料对TPA分子的吸附与扩散特性，最终发现MIL-101(A1)是最佳吸收剂。

吸附剂选择还需要结合材料自身的结构特性，例如孔径、表面积[32]，还需要考虑吸附物质的性质，如分子大小、电荷等[33]。通过分子模拟技术发现，特定的功能基团可以改变吸附剂性质，从而提高MOF对污染物的选择性和吸附能力，这将为吸附剂的选择提供指导。

Sedighi等[34]研究含氮官能团的类型、位置和浓度变化对MIL-101(Cr、Al、Fe)的CO_2吸附过程性能和机理的影响，GCMC结果显示，在273 K，0.8 atm条件下，以吡啶二羧酸酯为连接配体的M8的CO_2吸收能力超过以2,5-二氨基二羧酸酯为连接配体的M5。这是因为胺基枝接到MOF的连接

配体上减少了孔的自由空间，对低压下的CO_2吸附更有利。DFT结果显示，CO_2分子和改性MIL-101结构单元间结合能范围为3.85~21.01 kJ/mol，表明物理吸附是这些材料中的主要吸附机制。这些结果为低压下CO_2吸附剂选择提供了理论基础。Pourreza等[35]利用DFT研究银离子官能化的MIL-101(Cr)对H_2S吸附的影响，银离子的掺杂可以增加H_2S的吸附能，另外，银离子的掺杂使得净电荷从硫移向银，使H_2S更牢固地吸附在吸附剂上。DFT研究了材料中电荷的转移，为筛选出高效吸附H_2S的材料指明了方向。

2.2 吸附机理研究

MIL-101材料性能优异，越来越多研究者致力于MIL-101材料及其改性材料吸附污染物的研究。在污染物种类日渐复杂，MIL-101材料改性方式多样的情况下，实验研究很难对其进行系统研究。利用分子模拟可以从分子层面阐释吸附剂对污染物的吸附机理，模拟吸附剂表面的微观结构和污染物分子的结构特征，深入理解吸附过程中的相互作用力。使用分子模拟有助于优化吸附剂的设计，提高材料吸附性能。

对于不同类型的污染物，MIL-101在吸附污染物的过程中主要包括物理吸附、π—π相互作用、氢键、静电相互作用等。分子模拟被引进探索MIL-101材料的结构及其性能之间的关系，为MIL-101改性提供了科学理论支撑，节约了开发成本，促进了MIL-101改性的发展。

2.2.1 MIL-101吸附有机污染物 对于有机污染物，MIL-101对污染物分子的主要吸附机制有孔隙填充、氢键、π—π相互作用等。孔隙填充发生在MIL-101吸附小分子污染物(如甲烷)，吸附质分子尺寸相对较小，可以填充到MIL-101的孔道中，但是这种类型的结合力比较弱且可逆。例如，Shao等[36]利用GCMC、MD计算了MIL-101的基本特性，通过密度分布分析得到甲烷分子会填充到MIL-101中的大中型笼。分子模拟揭示了吸附温度对吸附过程的影响，证明了范德华力在甲烷吸附中的关键作用。

氢键是一种特殊的分子间或分子内的作用力，这一作用力源自供氢受体分子之间的相互作用。氢键的形成需要有一个电负性较大的原子(如N、O、F等)与氢原子以共价键相连。Zhang等[37]使用DFT阐明了改性MIL-101活性位点与苯的相互作用机理。电荷分析和电荷密度差异表明，MIL-101通过N—H氢键与苯相互作用。另外，含氮官能团通过π—π相互作用与苯产生很强的相互作用，引入吡啶—N相对于吡咯—N和石墨—N可以显著提高材料的苯吸附能力。Zhang等[38]合成了4种典型的MOF，即MIL-101(Cr)、UiO-66、ZIF-8和Cu-BTC，并将其应用于净化室内己醛，利用DFT计算了不同吸附剂与己醛的吸附能，其中，MIL-101(Cr)的吸附能力最强，这与实验中得出的结论一致。在DFT计算中更进一步证实了Cr—OH和芳香环中的C—H是与己醛中的C=O相互作用的重要位点。DFT的使用进一步揭示了吸附机理，为有机物吸附研究提供了理论指导。

π—π相互作用是最常见的化学吸附之一，其本质是基于分子中π电子体系之间的相互作用。MIL-101中的有机配体含有的芳香环结构，具有离域的π电子云，可以与污染物中的芳香环之间发生π—π相互作用，这种相互作用使得污染物分子被吸附到MIL-101的表面或孔道内。Li等[39]利用理论计算探究了小檗碱在MIL-101的吸附机制，利用等值面分析了MIL-101(Fe)与小檗碱之间的弱相互作用，其中π—π相互作用可能在MIL-101(Fe)对小檗碱的吸附中起主要作用。Luan等[40]将带有2个NH_2基团的3, 5-二氨基苯甲酸引入MIL-101中，形成了具有双正电荷中心的开放四面体笼子，DFT分析结果发现，强烈相互作用NH…π使得甲苯分子被紧紧吸附，开放四面体笼子优先捕获甲苯并首先占据最强的吸附位点，从而有效阻止H_2O进入MOF孔与亲水金属位点接触，实现潮湿环境中甲苯吸附，为构建疏水性MOF提供了新方法。

Tehrani等[41]使用富含杂原子碳结构改性MIL-101得到MIL@MIC材料，由图2的DFT计算

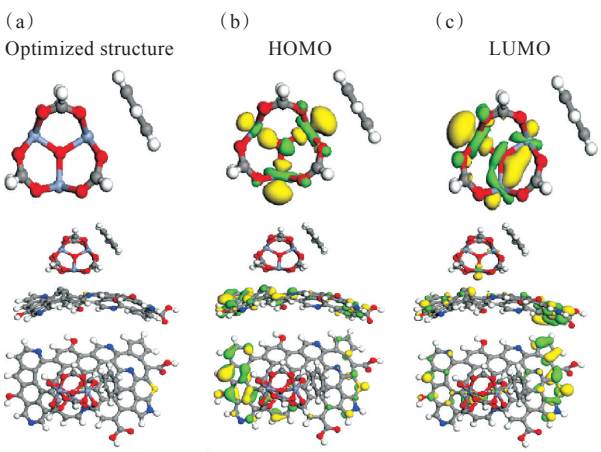

图2 MIL-101和MIL@MIC与苯相互作用：(a)优化结构图，(b)HOMO，(c)LUMO[41]

Fig. 2 Interaction between MIL-101, MIL@MIC and benzene: (a)Optimized structure, (b) Highest occupied molecular orbital (HOMO), (c) Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)[41]

研究了苯和甲苯在改性材料上的吸附行为，发现MIL-101(Cr)与MIC-COOH之间通过结构的协同电荷转移提高了对苯/甲苯的吸附能力。

2.2.2　MIL-101吸附无机污染物　对于无机污染物，MIL-101主要通过离子交换作用、静电相互作用、表面络合等吸附污染物。

Quintero等[42]利用DFT分析了MIL-100(Fe)和MIL-101(Fe)结构上氟化物和砷酸盐吸附的热力学和界面相互作用，结果表明，砷酸盐的吸附受Fe金属中心参与的离子交换机制控制，氟化物的吸附受静电力和离子交换机制控制。MIL-101(Fe)对氟化物和砷酸盐的吸附性能均优于MIL-100(Fe)，吸附容量高达342 mg/g。当吸附带相反电荷的无机离子时，静电吸引起重要作用。Jia等[43]用氨基修饰MIL-101(Fe)，NH_2-MIL-101(Fe)对Cr(VI)表现出高吸附容量，DFT计算证明，NH_2-MIL-101(Fe)对Cr(VI)的吸附机制主要是Fe和Cr(VI)之间的配位以及重铬酸根与氨基化的MIL-101(Fe)发生静电相互作用。

Qin等[44]将MIL-101(Fe)作为吸附剂捕获TeO_3^{2-}，MIL-101(Fe)对TeO_3^{2-}具有极快的吸附速度及较高的吸附容量(645 mg/g)，吸附性能优于之前报道的吸附剂。DFT计算证实，MIL-101(Fe)对TeO_3^{2-}的吸附是由它们之间形成的Fe—O—Te配位键主导的，这使得TeO_3^{2-}能够从溶液中选择性吸附，且该过程在环境条件下不可逆。Keshavarz等[45]利用DFT和半经验计算分析了接枝有机磷化合物(organophosphorus compound，OPC)的MIL-101对稀土元素(rare earth element，REE)选择吸附的影响，MIL-101(Cr)不能显著吸附REE，而OPC改性MIL-101(Cr)对REE的吸附效果较好，这是由于O(OPC)—Cr(MOF)在化学过程中发挥着核心作用，DFT计算表明，任何影响OPC的O原子与MOF的Cr原子之间形成的键的环境因素都会影响合成的MOF的稳定性和性能。然而，OPC的烷基不会显著影响相应的相互作用，除非它们的性质影响OPC氧原子上积累的电荷。这些结果将指导进一步的材料开发和分离研究。

Fan等[46]利用DFT证实了配体功能化的MIL-101(Fe)对有机磷酸酯(organic phosphate ester，OPEs)的吸附行为，选用三(2-羧乙基)膦、磷酸三丁酯和磷酸三苯酯作为氯烷基OPEs、烷基OPEs和芳基OPEs的代表。由图3中DFT的相关计算可知，吸附机理涉及范德华力、氢键和π—π堆积等相互作用。除MIL-101(Fe)与磷酸三苯酯之间已经存在疏水效应和较强的π—π相互作用外，MOFs的官能团化可以有效提高3种OPE的去除率。

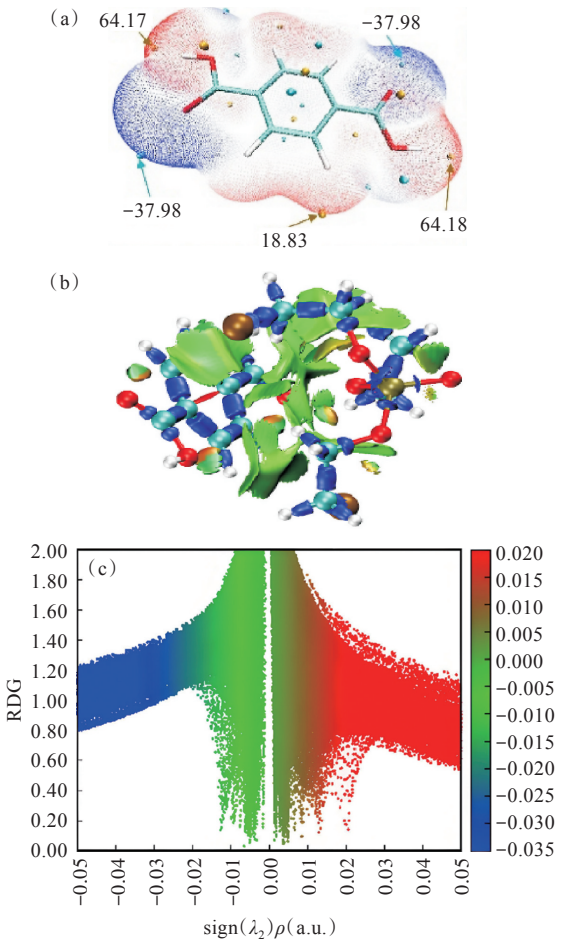

图3　MIL-101(Fe)与三(2-羧乙基)膦之间的吸附行为：(a)ESP图，(b)IRI图，(c)RDG图[46]

Fig. 3　Adsorption behavior between MIL-101(Fe) and tris (2-carboxyethyl) phosphine: (a)electrostatic potential (ESP) map, (b) independent gradient model (IRI) map, (c) reduced density gradient (RDG) map [46]

分子模拟深入微观电子层面剖析吸附机制和性能特点，准确地分析出污染物分子与MIL-101之间的相互作用，为MIL-101吸附污染物提供理论支撑。

2.3　吸附动力学研究

分子动力学模拟可以模拟吸附过程中吸附剂和污染物之间的运动轨迹和动力学行为，从而分析吸附速率、平衡吸附量等动力学参数，这为优化吸附过程提供了理论依据和技术支持。

分子模拟中的GCMC和MD可以为筛选和设计实验方法提供补充。Sedighi等[47]使用GCMC和MD模拟方法评估CO_2和N_2吸附到胺基官能化MIL-101(Cr、Al、Fe)中的吸附机制和动力学，使用通用力场计算了在不同温度下MIL-101吸附剂中CO_2和N_2的吸附等温线和自扩散系数。结果表

明，使用GCMC和MD方法可成功预测CO_2和N_2的平衡和动力学实验数据。利用分子动力学模拟研究了温度对MIL-101吸附CO_2和N_2的影响，帮助实验开展确定了最佳吸附温度，提高了实验的效率和准确性。模拟结果与Zhang等[48]的实验结果一致，MIL-101(Cr)对CO_2的选择性优于N_2，对CO_2的吸附容量优于其他传统吸附剂。

Liu等[49]利用GCMC模拟研究MIL-101s的吸附行为，预测了MIL-101s对CH_4/H_2的吸附容量和吸附选择性。MIL-101-NDC模拟的CH_4和H_2吸附等温线表明，大晶格常数的MIL-101s具有良好的CH_4吸附能力。对于晶格常数相似的MIL-101、MIL-101-NDC和MIL-101-R_7-BDC，较小的孔径有利于在较低压力下吸附CH_4，而在较高压力下，具有较高的表面积和较大的孔体积的MIL-101可吸附更多的CH_4。然而，不同MIL-101中的H_2等温线遵循孔体积和可及表面积递减的顺序。在500 kPa压力下，所有MIL-101的首选吸附位点均位于超四面体内部，但MIL-101-R_7-BDC中额外的苯环在大小笼边缘附近提供了一些新的CH_4吸附位点，即MIL-101-R_7-BDC具有较好的CH_4/H_2选择性。

Zhi等[50]使用三维泡沫镍作为载体实现了MIL-101(Fe)和MIL-101(Cr)的均匀分布，增加了材料与废水的接触面积，提高了三维泡沫镍/MIL-101吸附三价砷和五价砷的吸附能力。实验结果表明三维泡沫镍/MIL-101(Fe)和三维泡沫镍/MIL-101(Cr)对砷的吸附容量分别为152.65和132.615 mg/g。结合分子动力学模拟得出，MIL-101(Fe)的砷扩散系数($0.556\ 67\times10^{-6}$)高于MIL-101(Cr)的扩散系数(0.44×10^{-6})，表明砷在MIL-101(Fe)中更容易迁移，这也进一步说明MIL-101(Fe)的吸附性能优于MIL-101(Cr)。分子动力学模拟为实验结果提供理论支撑，为MIL-101在砷污染治理应用提供了广阔的前景。

3 结论与展望

本文综述了近年来国内外研究者基于分子模拟进行MIL-101吸附污染物的研究。MIL-101材料凭借其高比表面积、可调孔径及丰富的活性位点，在环境污染物吸附领域展现出显著优势。通过分子模拟技术(如DFT、MD、GCMC)，研究者从分子层面揭示了其吸附机制，包括孔隙填充、π—π相互作用、氢键及静电作用等关键过程，为实验设计提供了理论依据。研究表明，功能化改性(如氨基修饰、金属替换)可显著提升MIL-101对特定污染物(如Cr(VI)、甲苯)的选择性与吸附容量，而分子动力学模拟进一步验证了材料循环稳定性和动力学行为的实验规律。

但是，仍有大量工作值得深入探索：(1)目前，环境污染物的种类越来越多，MIL-101的结构和功能远不能满足实际应用的需求，利用分子模拟开发具有不同拓扑结构和功能的MIL-101加速了MOFs材料在吸附领域的发展进程。(2)对于MIL-101的改性，应该根据目标污染物性质进行材料的特定改性，结合分子模拟从微观上预测吸附机理，增强材料的特异性吸附能力。(3)分子模拟使用力场描述原子和分子的相互作用，未来的研究应加强力场参数的优化，提高分子模拟的准确性，促进分子模拟在污染物吸附领域的应用。此外，结合模拟评估材料循环再生效率与环境安全性，指导绿色再生工艺开发，降低能耗与二次污染风险。分子模拟与实验的深度协同将加速MIL-101的工业化应用，推动其在废水、废气治理中的规模化部署，为环境修复提供高效解决方案。

参考文献

[1] BĂRBULESCU A, DUMITRIU C Ş, POPESCU-BODORIN N J A. Assessing atmospheric pollution and its impact on the human health [J]. Atmosphere, 2022, 13: 938.

[2] BABUJI P, THIRUMALAISAMY S, DURAISAMY K, et al. Human health risks due to exposure to water pollution: a review[J]. Water, 2023, 15: 2532.

[3] GANIYU S A, SULEIMAN M A, AL-AMRANI W A, et al. Adsorptive removal of organic pollutants from contaminated waters using zeolitic imidazolate framework composites: a comprehensive and up-to-date review [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 123765.

[4] ANFAR Z, AIT AHSAINE H, ZBAIR M, et al. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, 50(10): 1043−1084.

[5] DIAGBOYA P N E, DIKIO E D. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 266: 252−267.

[6] WALKER G C, KONDA S S M, MAJI T K, et al.

Preface to the "metal-organic frameworks: fundamental study and applications" joint virtual issue[J]. Langmuir, 2020, 36: 14901−14903.

[7] ZHENG S T, WU T, CHOU C T, et al. Development of composite inorganic building blocks for MOFs[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 4517−4520.

[8] YU X L, RYADUN A A, POTAPOV A S, et al. Ultra-low limit of luminescent detection of gossypol by terbium(III) -based metal-organic framework [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131289.

[9] DROUT R J, ROBISON L, CHEN Z J, et al. Zirconium metal-organic frameworks for organic pollutant adsorption[J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(3): 304−317.

[10] LI S Q, CHEN Y F, PEI X K, et al. Water purification: adsorption over metal-organic frameworks [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2016, 34: 175−185.

[11] SARKER M, SONG J Y, JHUNG S H. Adsorption of organic arsenic acids from water over functionalized metal-organic frameworks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 335: 162−169.

[12] ALHUMAIMESS M S. Metal-organic frameworks and their catalytic applications[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24: 461−473.

[13] LI H, LI L B, LIN R B, et al. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: status and challenges[J]. EnergyChem, 2019, 1(1): 100006.

[14] FéREY G, MELLOT-DRAZNIEKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. Science, 2005, 309(5743): 2040−2042.

[15] SHADMEHR J, SEDAGHATI F, ZEINALI S. Efficient elimination of propiconazole fungicide from aqueous environments by nanoporous MIL-101(Cr): process optimization and assessment[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18: 2937−2954.

[16] LI Z C, LIU X M, JIN W, et al. Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): the role of arsenic chemical structures [J]. Journals of Colloid and Interface Science, 2019, 554: 692−704.

[17] MIRSOLEIMANI-AZIZI S M, SETOODEH P, SAMIMI F, et al. Diazinon removal from aqueous media by mesoporous MIL-101(Cr) in a continuous fixed-bed system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 4653−4664.

[18] MINH THANH H T, THU PHUONG T T, LE HANG P T, et al. Comparative study of Pb(II) adsorption onto MIL-101 and Fe-MIL-101 from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6: 4093−4102.

[19] JOSEPH L, SAHA M, KIM S, et al. Removal of Cu^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} from aqueous solution by fabricated MIL-100(Fe) and MIL-101(Cr): experimental and molecular modeling study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106663.

[20] CHEN M L, ZHOU S Y, XU Z, et al. Metal-organic frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for aromatic amines adsorption from aqueous solutions[J]. Molecules, 2019, 24(20): 3718.

[21] GÖKIRMAK SÖĞÜT E. Superior adsorption efficiency of MIL-101(Cr) and Nano-MIL-101(Cr) in anionic and cationic dye removal from aqueous solution[J]. ChemistrySelect, 2023, 8: 20500.

[22] ZHENG Y, CHU F, ZHANG B, et al. Ultrahigh adsorption capacities of carbon tetrachloride on MIL-101 and MIL-101/graphene oxide composites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263: 71−76.

[23] WANG H, HAO Y, LIU Q, et al. Enhanced regenerability of metal-organic frameworks adsorbents: influence factors and improved methods[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 108737.

[24] ISIYAKA H A, JUMBRI K, SAMBUDI N S, et al. Removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid from water by MIL-101(Cr) metal-organic framework: kinetics, isotherms and statistical models[J]. Royal Society Open Science, 2021, 8: 201553.

[25] 石杰，尹艺静，孙桂茹，等. MIL-101(Fe)的制备及其对亚甲基蓝的快速高效吸附[J]. 当代化工研究，2022(21)：41−43.

[26] DONG X Q, FAN Q, HAO W Z, et al. Adsorption and separation of hexane isomers in metal-organic frameworks (MOFs): a computational study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2021, 1197: 113164.

[27] CHIBANI S, BADAWI M, LOISEAU T, et al. A DFT study of RuO_4 interactions with porous materials: metal-organic frameworks (MOFs) and zeolites [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(24): 16770−16776.

[28] BIGDELI A, KHORASHEH F, TOURANI S, et al. Molecular simulation study of the adsorption and diffusion properties of terephthalic acid in various metal organic frameworks [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019, 30: 1643−1652.

[29] DEGAGA G D, PANDEY R, GUPTA C, et al. Tailoring of the electronic property of Zn-BTC metal-organic framework via ligand functionalization: an ab initio investigation[J]. RSC Advances, 2019, 9(25): 14260−14267.

[30] ERUCAR I, KESKIN S. High-throughput molecular

simulations of metal organic frameworks for CO_2 separation: opportunities and challenges[J]. Frontiers in Materials, 2018, 5: 00004.

[31] BAE Y S, SNURR R Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2011, 50: 11586-11596.

[32] WILLEMS T F,RYCROFT C H, KAZI M, et al. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 149: 134-141.

[33] OJHA A, TIWARY D, ORAON R, et al. Degradations of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceutical compounds in wastewater with carbon-based nanomaterials: a critical review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 30573-30594.

[34] SEDIGHI M, TALAIE M R, SABZYAN H, et al. A computational investigation on the roles of binding affinity and pore size on CO_2/N_2 overall adsorption process performance of MOFs through modifying MIL-101 structure [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2023, 38: e00701.

[35] POURREZA A, ASKARI S, RASHIDI A, et al. Highly efficient SO_3Ag-functionalized MIL-101(Cr) for adsorptive desulfurization of the gas stream: experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 73-83.

[36] SHAO Y M, WANG S S, HUANG L L, et al. Adsorption and diffusion of CH_4, N_2, and their mixture in MIL-101 (Cr): a molecular simulation study[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2024,

[37] ZHANG S W, LIN Y L, LI Q, et al. Remarkable performance of N-doped carbonization modified MIL-101 for low-concentration benzene adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120784.

[38] ZHANG D C, LIU J, WANG C, et al. Application of metal-organic frameworks in the purification of indoor hexanal: experiments and DFT calculations[J]. Building and Environment, 2020, 182: 107095.

[39] LI J, WANG L J, LIU Y Q, et al. Removal of berberine from wastewater by MIL-101 (Fe): performance and mechanism[J]. ACS Omega, 2020, 5: 27962-27971.

[40] LUAN X, SHAH S J, YU X, et al. Dual positive charging sites for MIL-101 enhanced adsorption of toluene under high humidity conditions: experimental and theoretical studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147675.

[41] TEHRANI N H M H, ALIVAND M S, KAMALI A, et al. Seed-mediated synthesis of a modified micro-mesoporous MIL-101(Cr) for improved benzene and toluene adsorption at room conditions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 109558.

[42] QUINTERO-ÁLVAREZ F G, MENDOZA-CASTILLO D I, ROJAS-MAYORGA C K, et al. Mechanism, interfacial interactions and thermodynamics of the monolayer adsorption of trace geogenic pollutants from water using mil metal-organic frameworks: fluorides and arsenates [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 380: 121665.

[43] JIA D, LI Y, CAI H, et al. MIL-101(Fe) metal-organic framework nanoparticles functionalized with amino groups for Cr(VI) capture[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 6820-6830.

[44] QIN Y, ZHANG M, ZHANG F, et al. Achieving ultrafast and highly selective capture of radiotoxic tellurite ions on iron-based metal-organic frameworks through coordination bond-dominated conversion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 468: 133780.

[45] KESHAVARZ F, KAVUN V, VAN DER VEEN M A, et al. Molecular-level understanding of highly selective heavy rare earth element uptake by organophosphorus modified MIL-101(Cr) [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135905.

[46] FAN S, LU X R, LI H L, et al. Efficient removal of organophosphate esters by ligand functionalized MIL-101 (Fe): modulated adsorption and DFT calculations[J]. Chemosphere, 2022, 302: 134881.

[47] SEDIGHI M, TALAIE M R, SABZYAN H, et al. Evaluating equilibrium and kinetics of CO_2 and N_2 adsorption into amine-functionalized metal-substituted MIL-101 frameworks using molecular simulation[J]. Fuel, 2022, 308: 121965.

[48] ZHANG Z Z, WANG H, LI J Y, et al. Experimental measurement of the adsorption equilibrium and kinetics of CO_2 in chromium-based metal-organic framework MIL-101 [J]. Adsorption Science & Technology, 2013, 31(10): 903-916.

[49] LIU D, LIN Y S, LI Z, et al. Adsorption and separation of CH_4/H_2 in MIL-101s by molecular simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 98: 246-254.

[50] ZHI G, QI X J, LI Y K, et al. Efficient treatment of smelting wastewater: 3D nickel foam@ MOF shatters the previous limitation, enabling high-throughput selective capture of arsenic to form non-homogeneous nuclei [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 328: 124927.

本文编辑:张 瑞