

引用本文: 郭佳琪, 邱慧. 金属-多酚网络的制备及在环境领域的应用进展 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(2): 121-136.

Citation: GUO Jia-qi, QIU Hui. Preparation of Metal-Phenolic Networks and Their Application Progress in Environmental Field [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(2): 121-136.

文章编号: 1001-5493(2026)02-0121-16

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026020121

金属-多酚网络的制备及在环境领域的应用进展*

郭佳琪¹, 邱慧^{2,3,4**}

(¹南京信息工程大学长望学院, 南京 210044; ²南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044;

³江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044;

⁴江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: 金属-多酚网络 (MPNs) 是一种新兴的超分子配位材料, 通过金属离子与天然多酚之间的定向分子配位作用构建。MPNs 兼具金属离子功能特性与多酚结构的高亲和力优势, 并具有独特的协同效应, 其温和的合成条件、优异的生物相容性及结构稳定性, 在环境领域已初步展现出显著应用价值。文章聚焦 MPNs 在环境领域的应用创新, 系统梳理其制备方法 & 结构调控策略, 深入分析其在污染治理、绿色能源开发、资源可持续利用等环境领域的前沿应用案例及独特优势, 重点探讨 MPNs 在污染物靶向吸附、催化降解、油水分离、电池电极材料开发中的相关作用机制, 为揭示 MPNs 在环境领域的应用潜力提供理论参考, 同时剖析 MPNs 材料体系优化升级面临的关键挑战, 以期推动其在环境领域的进一步发展和应用, 为解决当前环境问题提供新的思路和方法。

关键词: 金属-多酚网络 (MPNs), 吸附, 催化, 油水分离, 电池电极材料

中图分类号: X-1; O6 **文献标志码:** A

1 前言

植物多酚是一种广泛存在于水果、蔬菜、茶叶、咖啡及谷物^[1-2]等植物中的天然有机化合物, 其分子结构特征为含有一个或多个羟基直接取代的芳香烃结构^[1]。目前自然界中已鉴定出超过 8000 种酚类化合物, 主要涵盖酚酸、类黄酮、二苯乙烯和木脂素^[2]等种类。这类化合物因独特的电子供体特性和空间构型, 展现出显著的抗氧化活性、广谱抗菌效应及多元反应位点^[1-4], 不仅可作为独立功能材料应用, 更能与金属离子、蛋白质等物质通过配位/共价作用构建性能优化的复合材料。

金属-多酚网络 (Metal-Phenolic Networks,

MPNs) 作为新兴的配位聚合物材料, 由植物多酚与金属离子间的定向配位作用构建^[5-6]。该体系通过整合金属中心的功能特性与多酚配位的界面适配性, 成功构建了兼具化学稳定性与功能可调性的超分子网络结构^[7]。其温和的水相合成条件、优异的生物相容性及 pH 响应性^[8-11], 使其在肿瘤靶向治疗^[12-14]、药物控释^[15-16]及功能性食品包装^[17-19]等领域取得突破性进展。值得关注的是, 随着全球性环境挑战问题的持续升级, MPNs 在环境领域的应用研究呈现快速增长趋势。现阶段, 针对其在环境修复与可持续发展领域的系统性研究仍存在显著理论缺口, 尤其在界面作用机制、全生命周期环境行为解析及生态效应评估等关键科学维度亟待深入探究。

* 收稿日期: 2025-05-30

基金项目: 江苏省自然科学基金 (项目号 BK20211286)。

作者简介: 郭佳琪 (2004—), 女, 河南洛阳人, 本科生。

**通信作者: 邱慧, E-mail: hqiu@nuist.edu.cn。

本文从MPNs构建基础理论出发,系统阐述MPNs的配位驱动自组装机理及结构调控策略,通过探讨MPNs在环境领域的研究进展和应用实例,重点评述其在污染治理、绿色能源开发及资源循环利用等领域的创新应用和未来发展方向,通过揭示MPNs在环境修复领域中的应用潜力和挑战,为环境功能材料的理性设计提供科学依据与理论支撑。

2 MPNs的制备方法及其结构调控策略

2.1 制备方法

在现有研究中,MPNs的制备机理源于多酚与金属离子的配位驱动自组装。多酚分子首先吸附于不同实体界面,随后与金属离子通过配位作用形成复合物,并快速在界面自组装为MPNs涂层^[5]。MPNs的制备方法主要有一步共混沉积自组装法^[5,20]和多步层层自组装法^[21-23]。

一步共混沉积自组装法是将多酚溶液、金属离子溶液及含模板溶液置于同一容器中混合,通过配位或氧化自组装作用直接制备MPNs。在此过程中,多酚分子吸附于模板表面,同时与

金属离子发生自组装,生成的多酚金属离子复合物进一步吸附于模板表面,最终形成MPNs涂层^[24]。该方法操作简便、普适性强、制备迅速且成本较低,所得MPNs涂层杨氏模量较高,但存在膜较厚、分子质量较高等问题^[25],是目前最常用的MPNs制备方法。

多步层层自组装法通过交替添加过量多酚分子与过量金属离子,经多次水洗去除未吸附的多余分子与离子,完成多步自组装循环^[20,25,26]。该方法制得的涂层分子质量较低,杨氏模量较小,通过调控循环次数可精确控制涂层厚度^[7]。但整体工艺较为耗时耗力,难以实现规模化生产,应用领域受到一定限制。

2.2 结构调控策略

近年来,MPNs发展迅速,已在多个领域得到广泛应用。研究人员针对不同应用需求,基于配位驱动自组装法开发了多种结构调控策略,用于制备具有特定结构和功能的MPNs。这些策略主要包括乳液自组装策略、溶胶-凝胶合成策略、电触发组装策略、氧化介导液相沉积策略、缓冲液介导组装策略、微气泡模板组装策略和溶剂调节梯度组装策略等,见表1。

表1 MPNs的不同结构调控策略。
Table 1 Different structural regulation strategies of MPNs.

策略	基本原理	制备过程	产物特征	优势	局限性
乳液自组装策略 ^[27-29]	以乳液为模板,经由自组装过程构筑MPNs	基于乳液的MPNs自组装可分为2类:在乳液的不同液体界面处的自组装和乳液本身内的自组装。制备过程与一步共混沉积自组装法相同	1.在界面处形成的MPNs涂层具有增强的稳定性和pH响应性 ^[27-28] ; 2.乳液内部构建的MPNs纳米颗粒具有高载药量和低毒性 ^[29]	1.制备过程相对简单,条件易于控制; 2.可实现纳米尺度的精确控制; 3.具有优异的生物相容性和载药能力	1.对乳液的稳定性要求较高; 2.产物的结构可能较为复杂,表征难度较大; 3.大规模生产面临挑战
		碱性条件下,多酚与甲醛预交联生成酚类聚合物,再引入单、双或多金属离子,经交联反应制得纳米球形MPNs	1.产物形态均一,粒径可控; 2.具有三维网络结构,可负载多种功能组分; 3.可用作电极的前驱体,表现出优异的电催化性能	1.无模板要求,制备过程简单; 2.可精确控制产物的化学组成和结构; 3.适用于大规模生产	1.需要使用有机溶剂,存在环境和安全问题; 2.产物的孔隙率和比表面积有限; 3.对反应条件(如pH、温度)要求较为严格
溶胶-凝胶合成策略 ^[30]	无模板自组装合成方法,通常使用甲醛作为交联剂				

表1（续表）

策略	基本原理	制备过程	产物特征	优势	局限性
电触发组装策略 ^[31]	金属离子在电场影响下溶解和扩散,通过电化学反应形成MPNs	当电极与含有Fe ²⁺ 的溶液接触并施加电流至阳极时,Fe ²⁺ 被氧化为Fe ³⁺ ,Fe ³⁺ 与溶液中的多酚(如单宁酸(TA))发生反应,在电极表面生成Fe ³⁺ -TA MPNs	1. 涂层厚度和组装动力学可通过控制Fe ²⁺ 与TA的摩尔比、电流强度和电刺激持续时间来调节; 2. 具有梯度结构; 3. 可形成均匀的纳米涂层	1. 可精确控制产物的厚度和结构; 2. 可实现局部区域的选择性沉积; 3. 适用于制备导电性要求高的应用	1. 需要专门的电化学设备; 2. 制备过程较为复杂; 3. 成本相对较高
		将超滤基材浸入含MOFs的TA与FeCl ₂ 混合水溶液制备复合膜,沉积后基材表面形成无缺陷纳米复合MPNs层并原位蚀刻生成空心MOFs	MPNs-MOFs 纳米复合膜,其选择层由MPNs和嵌入其中的空腔MOFs组成	1. 空腔MOFs提供额外的传质通道,降低了膜的传质阻力,从而显著提高了膜的渗透性; 2. MPNs基质与MOFs之间良好的界面相容性消除了非选择性空隙,保证了膜的选择性	1. 只有酸性条件下易刻蚀的MOFs适用于该策略; 2. 需精确调控沉积时间和MOFs浓度,否则性能波动; 3. MOFs蚀刻机制依赖配体与质子的亲和性,需进一步理论支持
氧化介导液相沉积策略 ^[32]	金属-有机框架(MOFs)的协同效应,实现功能优化				
缓冲液介导组装策略 ^[33]	通过调配缓冲溶液,利用金属离子和多酚在缓冲溶液中的配位组装,直接形成MPNs纳米颗粒	金属离子与多酚溶于缓冲溶液,室温反应,经配位组装形成MPNs纳米颗粒	一系列由不同金属离子和多酚组成的MPNs纳米颗粒,具有50~270 nm的尺寸和球形或针状的形状,展现出多样化的性质	1. 直接组装,无需模板或种子试剂,操作简单,耗时短; 2. 通过改变pH值、反应时间、前驱体浓度等组装条件可以控制MPNs纳米颗粒的尺寸、形状和表面化学性质; 3. 改变组装条件或负载功能物质可赋予产物不同功能	1. 目前对MPNs纳米颗粒尺寸的控制精度有限,需要进一步研究探索优化组装条件; 2. 目前主要制备球形MPNs纳米颗粒,对其他形状的制备方法有待探索
微气泡模板组装策略 ^[34]	在微气泡上一步组装MPNs,无需溶解模板即可构建功能性MPNs中空微胶囊	加热和超声处理形成牛血清白蛋白(BSA)气泡,将其悬浮液与TA、Fe ³⁺ 溶液混合数秒,二者在微气泡表面快速反应形成TA-Fe ³⁺ 复合物胶囊壳,气泡内空气逸散后生成大量MPNs中空微胶囊	多种MPNs中空微胶囊	1. 避免了传统制备方法中的核残留问题; 2. 无需模板去除步骤,简化了操作流程,提高了制备效率; 3. 为制备功能性超薄微胶囊提供了新途径	1. 未能避免核溶解对功能物质封装的潜在影响; 2. 微气泡的稳定性受温度、压力等多种因素影响,需精确控制反应条件

表1 (续表)

策略	基本原理	制备过程	产物特征	优势	局限性
溶剂调节梯度 组装策略 ^[35]	通过调节金属离子与多酚在水/乙二醇 (EG) 混合溶剂中的溶解度,平衡配位动力学及复合	将TA、FeCl ₃ ·6H ₂ O分别溶于水和EG配制MPNs组装前驱体溶液,基材(如不锈钢网、混合纤维素等)浸入一定时间后取出干燥,得MPNs涂层	具有梯度结构(靠近基材的涂层区域结构致密,表面区域结构较疏松),厚而坚固,耐受各种恶劣条件的MPNs涂层	1.制备的MPNs涂层具有优异的疏水/疏油性能和稳定性; 2.制备过程简单,只需浸渍和干燥2步; 3.可用于多种基材的涂层制备	1.目前仅研究了水/EG混合溶剂体系,其他溶剂体系的效果需要进一步研究; 2.EG等溶剂的成本较高,可能限制其在工业生产中的应用
	物聚集,借二者梯度组装实现MPNs涂层厚度累积				

其中, Xu等^[33]开发了一种无需使用模板或种子试剂、在水溶液中直接组装MPNs的简便方法,避免了有毒有机溶剂的使用,降低了能源消耗,并简化了合成步骤。他们通过调节缓冲液(如磷酸盐缓冲液)和组装条件,成功控制了纳米颗粒尺寸和表面化学等物理化学性质,为MPNs结构调控策略的探索提供了从溶液条件入手的新思路。随着对MPNs合成策略的持续探索与优化,这些材料有望在多领域展现更为广阔的应用潜力。

3 MPNs在环境领域的应用

3.1 污染治理

工业化与城市化快速发展带来的重金属污染、有机污染物积累及油类泄漏等环境问题愈发严峻,严重威胁生态系统与人类健康。传统治理技术(如化学沉淀、活性炭吸附等)因效率低、成本高或存在二次污染等局限,难以满足需求。MPNs凭借其高比表面积、丰富活性位点及可调控理化性质,在环境污染治理领域展现出广阔应用前景,尤其在污染物吸附、催化降解、油水分离等方面表现突出,为解决环境污染问题提供了新思路。

3.1.1 污染物吸附

MPNs融合了金属离子与多酚特性,作用机制多元化:一方面,其丰富的官能团可通过离子交换、氧化还原、配位或物理吸附直接捕获污染物,实现高效的吸附效能^[36];另一方面,借助多酚的黏附特性,MPNs可对现有吸附剂进行表面改性,显著提升吸附材料的容量与稳定性^[36-40]。这种兼具功能多样性与作用稳定性的特质,使MPNs在去除水体中重金属、有机物等

污染物方面展现出显著技术优势,被视为环境修复领域新型功能材料。铅、铬、砷等高毒性重金属常污染大气、水体与土壤,对人类健康与生态环境构成风险。近年研究聚焦MPNs对这些重金属的特异性吸附行为,通过调控结构与表面官能团,揭示其高吸附性、选择性及再生性能的作用机制,为重金属污染治理提供理论支撑。

TA与锆离子(Zr⁴⁺)螯合形成的交联网状结构是MPNs吸附体系的典型代表^[41]。该体系在高pH条件下,对涵盖贵金属、有毒金属、过渡金属以及稀土金属等28种金属离子吸附去除率高达99%,具有良好的稳定性、大吸附容量与高效吸附速率^[36],此外,该吸附体系制备过程简单快捷、成本低廉、易于再生利用,目前已在水体重金属去除领域得到了广泛应用,吸附机制如图1所示。例如,针对砷威胁饮用水安全的问题, Choudhury等^[42]通过系统优化pH、吸附剂剂量与初始浓度等实验条件,使用TA与Zr⁴⁺配位交联制备的MPNs纳米吸附剂,90 min内对饮用水中砷去除率可达95%。

TA与Fe³⁺组装的MPNs在重金属吸附领域也备受关注。由于酚羟基/酯基与Pb(II)的强配位作用及水合氧化铁(HFO)的特异性吸附协同效应,于pH=12条件下制备的TA-Fe₁₂在298 K下对Pb²⁺的最大吸附容量可达356.1 mg·g⁻¹,10次循环后性能稳定,且在固定床实验中处理模拟电镀废水时,产出Pb²⁺浓度<1 mg·L⁻¹清洁水的床体积远超商业吸附剂^[43]。在此基础上, Song等^[44]设计了TA-Fe基MPN混合膜(MPN-PAM),对Pb²⁺的去除率高达98%,20次循环后性能稳定,处理成本仅0.13美元/t。Lunardi

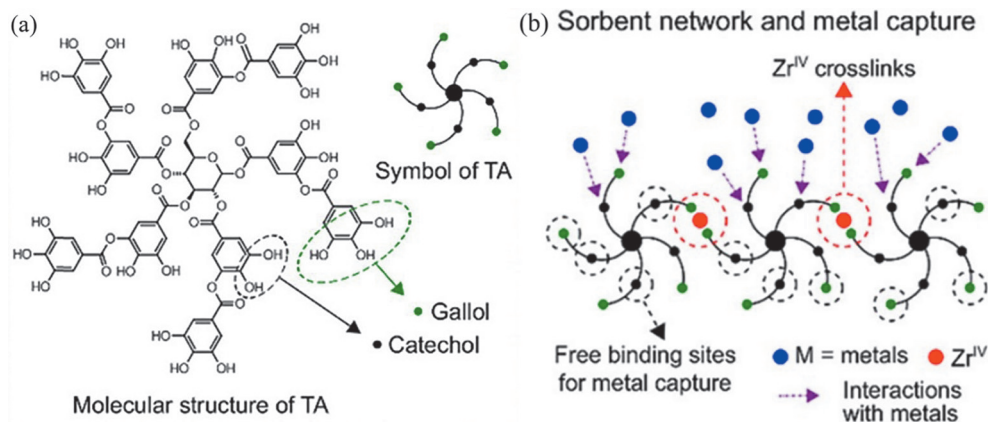


图1 (a) TA分子结构示意图; (b) MPS网络的分子视图及通过吸附剂中TA游离邻苯二酚基团、没食子酸酯基团与金属离子的相互作用实现的金属吸附^[41]。

Figure 1 (a) Molecular structure and schematic representation of TA; (b) Molecular view of the MPS network and metal sorption via interaction with free catechol and/or gallol groups of TA in the sorbent^[41].

等^[37]创新性提出将铁基MPNs用于榴莲壳纤维素吸附剂改性的策略,用于去除水中六价铬(Cr^{6+})。研究表明,TA修饰的FTN@DCell在30 °C下的最大吸附容量为110.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,显著高于没食子酸修饰的FGN@DCell (73.63 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),且吸附性能随温度升高而提升。此外,吸附剂在4次循环后仍保持50%以上的效率,并通过植物毒性实验验证了其环境安全性,为农业废弃物资源化及重金属污染治理提供了高效、可持续的解决方案。

MPNs吸附与氧化还原协同作用,在去除多价金属(如Cr)方面展现巨大潜力。Cheng等^[45]通过一步法合成表没食子儿茶素没食子酸酯/钛(EGCG/Ti) MPNs纳米复合材料,利用材料表面丰富的酚羟基实现 Cr^{6+} 的吸附与还原协同作用,将 Cr^{6+} 转化为低毒的 Cr^{3+} 后固定,其最大吸附容量可达105.8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该材料耐盐性优异(NaCl > MgSO_4),在有机酸共存下稳定去除效率>81%,且对Pb、Cu、Ni等重金属具有广谱去除能力,去除效率>95%。

染料、抗生素等有机污染物因具有难降解、易生物富集的特性,将其从水环境中高效去除面临挑战,而吸附技术作为一项行之有效的解决方案,近年来备受关注。其中,MPNs凭借其独特的表面效应和可调控性,在有机污染物吸附领域展现出应用潜力,研究人员通过多技术协同及形貌结构创新等策略,持续推动有机污染物吸附技术的革新与突破。

氮接枝技术是可以显著提升吸附剂吸附能

力的潜在表面改性技术。Santoso等^[46]通过添加甘氨酸(Gly)在MPNs中引入氮官能团来修饰 Cu^{2+} -GA,通过增强吸附作用显著提高了染料和盐的去除效果,如2(a)~(b)所示。Ng-CuGA可促进亚甲基蓝(MB)分子插入基质,增加MB捕获量,同时,—NH孤电子对的存在增强其对带正电荷MB的吸引力,从而提高了其吸附性,吸附量可达190.81 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是未接枝材料的1.53倍。

Gao等^[47]将MPNs与MOFs相结合,开发了MPNs功能化沸石咪唑酯骨架材料(MPN@ZIF-8)高效吸附剂(图2(c)),用于去除水中氟喹诺酮类抗生素(FQs)。多酚分子作为连接剂构建的复合材料,对诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)和恩诺沙星(ENR)的吸附容量分别达104.60、86.23和66.21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,显著优于原始ZIF-8,4次循环后去除效率仍>95%,实际水样中回收率高达77.1%~100.1%。

对不同形态MPNs性能的研究为吸附材料的优化开辟了全新思路。Liu等^[48]通过简便的水溶液法制备MPNs微球,系统评估了其对MB、四环素(TC)和罗丹明B(RhB)的吸附性能。结果表明,MPNs微球对MB、TC和RhB的吸附容量分别高达1331、195和764 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,再生实验证明其具有循环使用潜力。相较于传统MPNs涂层,独立MPNs微球吸附剂展现出高效、低成本及对多种污染物均有良好去除效果。

除了在传统污染物吸附去除过程中的应用,针对水体中氮污染难题,Qian等^[49]研制出一种

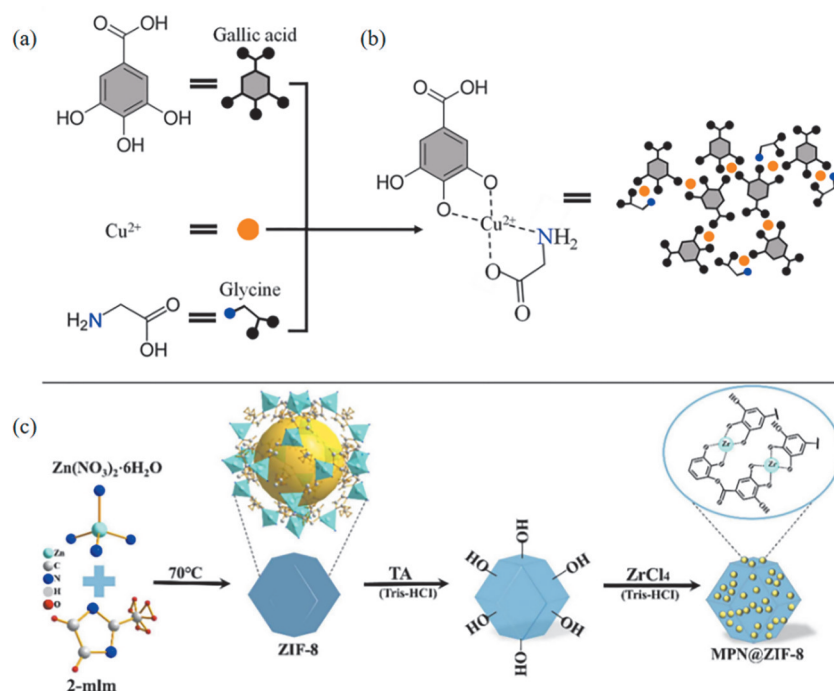


图2 Ng-CuGA 装配过程示意图: (a) 各配体的分子结构; (b) 鞣酸 (GA)、甘氨酸 (Gly) 与二价铜离子 (Cu^{2+}) 可能配位的分子结构^[46]; (c) MPN@ZIF-8 制备示意图^[47]。

Figure 2 Illustration of the Ng-CuGA assembly process: (a) Molecular structure of the individual ligands; (b) Molecular structure of the possible coordination between gallic acid (GA), glycine (Gly), and $\text{Co}(\text{II})$ ion (Cu^{2+})^[46]; (c) Schematic illustration for the preparation of MPN@ZIF-8^[47].

新型零价铁/钛单宁酸 (nZVI/Ti-TA) MPNs 复合材料, 该材料通过氢键与静电作用主导吸附、零价铁驱动的还原反应协同机制, 高效实现脱氮目标。实验表明, 该材料在 pH 4~9 范围内性能稳定, 对实际废水的总氮去除率在 95% 以上, 突破了传统吸附剂功能单一、适用 pH 范围窄的限制, 为水处理领域提供了兼具广谱适应性与高效性的氮污染治理新方案。

3.1.2 污染物催化降解

MPNs 可通过直接或间接的调控机制参与酚类污染物、染料、抗生素等的催化降解过程。

MPN 的结构优势与分子间的相互作用赋予其优异的催化活性。例如, 可通过构建 $\text{Fe}@\text{Fe}^{3+}$ -单宁酸-Au ($\text{Fe}@\text{MPNs-Au}$) 体系^[50]、模拟多铜氧化酶的鞣花酸-钴离子配位网络 (EA- Co^{2+} MPN)^[51]等催化剂, 实现对苯酚类污染物的氧化还原降解, 该类材料在酚类污染物催化降解中表现出良好稳定性、可回收性和环境修复潜力。

针对处理难度大、污染程度高的含染料废水, Zhu 等^[52]开发了一种基于木质素、植物 TA

和铁离子的双多酚-金属网络 (PMN) 材料, 通过 pH 依赖的可控自组装技术, 制备了高均匀性的砾石状木质素催化剂 (PL@Fe), 如图 3(a) 所示。该材料借助静电吸引、 π - π 堆积等多重分子间作用力以及 TA-Fe 芬顿体系, 实现了对多种染料的高效原位降解, 降解效率高达 95.40%。此外, 该材料在静态和流动操作条件下均表现出良好的连续净化性能, 具有处理大规模含染料废水的潜力。

此外, Zhang 等^[53]制备了一种基于 MPNs 调控的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CeO}_2/\text{PC}$ 类电芬顿体系 (图 3(b))。该系统通过 Fe-Ce 双金属协同效应优化催化剂电子结构, 加速金属价态循环并促进活性氧生成, 实现了苯酚、染料和抗生素等污染物在宽 pH 范围 (3~11) 下约 95% 去除率的高效降解, 且催化剂经 5 次循环后性能保持稳定。该研究揭示了该体系的催化机制与污染物降解路径, 为有机废水的高效催化处理提供了理论依据与技术支撑。

3.1.3 油水分离

油水分离是水环境修复中的关键环节, 传

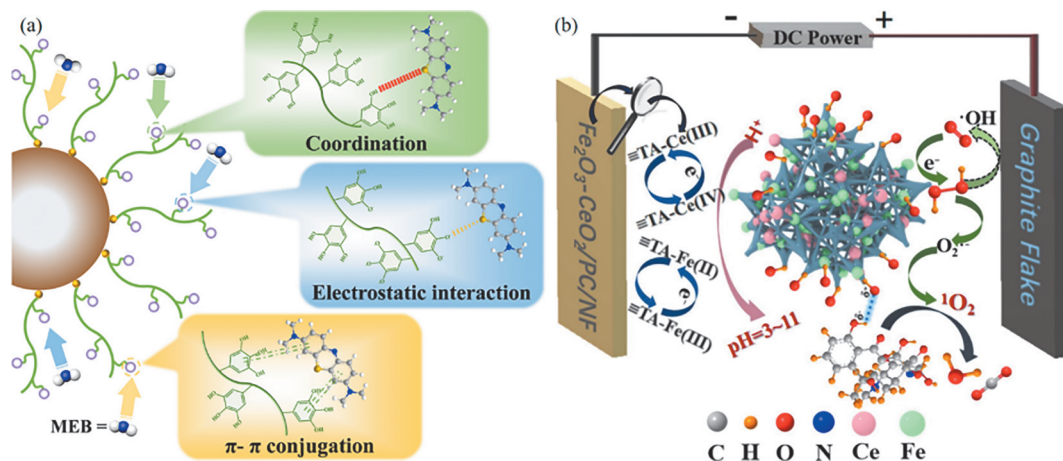


图3 (a) PL@Fe上的捕获机制^[52]; (b) 基于MPNs调控的Fe₂O₃-CeO₂/PC/NF阴极类电芬顿系统中TC的可能降解机制^[53]。
Figure 3 (a) Proposed capturing mechanisms on PL@Fe^[52]; (b) Possible degradation mechanism of TC in electro-Fenton like system based on MPNs-regulated Fe₂O₃-CeO₂/PC/NF cathode^[53].

统的油水分离方法(如重力分离、离心、吸附和蒸馏等)普遍存在效率低、能耗高、处理不彻底等弊端。近年来,基于膜技术的油水分离方法因其高效、能耗低、操作简便等优势而备受关注。MPNs通常具有高亲水性和水下超疏油性,这种独特的亲水-疏油特性使其成为油水分离膜表面改性、制备高效油水分离膜的理想选择。

MPNs表面涂层技术是一种简单有效的油水分离膜表面改性技术,通过将金属离子与多酚混合溶液涂覆于基材表面,经过一定时间的反应和干燥处理,可在基材表面形成MPNs涂层。该涂层可在保持基材原有物理特性(如机械强度和热稳定性)的基础上,赋予基材高亲水性和水下超疏油性,从而实现高效油水分离。例如,以聚偏氟乙烯(PVDF)膜为基材,通过组装Fe³⁺和TA制备得到的Fe³⁺-TA@PVDF纳米复合膜^[54],因具备MPNs层的超亲水性与粗糙表面,在水包油乳液的分离过程中可实现高达99.5%的分离效率。基于上述直接组装MPNs涂层的改性方法,Xie等^[55]提出一种优化策略,采用喷墨打印工艺结合TA-Ti⁴⁺涂层和碳酸钙基生物矿化技术对PVDF膜进行改性。优化后的TA-Ti⁴⁺-CaCO₃改性膜在重力作用下对多种油水乳液展现出优异的水渗透性,为油水乳液分离技术的发展提供了新方向。

Obaid等^[56]将两步MPNs涂层工艺与电纺技术相结合,制备了在空气和油中超亲水、在水下超疏油的静电纺丝纳米纤维膜(ENM),该膜同样可以在重力作用下以超高的渗透通量和高

于99.5%的分离效率分离水包油混合物和乳液。此外,ENM还在较宽的pH范围(5~12)和盐溶液中表现出优异的化学稳定性和机械耐久性。

除了构建MPNs表面涂层,将MPNs与氧化石墨烯(GO)、MOFs等其他功能材料复合,能够进一步优化油水分离膜的性能,拓展其应用范围。

GO因其独特的渗透性和选择性,被广泛研究并应用于增强膜亲水性的改性领域,尤其在作为油水分离复合膜分离层方面展现出巨大潜力。然而,GO水化引起的稳定性差以及层状压实现象导致其水通量较低的问题,限制了其实际应用。将MPNs引入GO为解决这些问题提供了新思路。Du等^[57]通过在静电纺丝PVDF膜上共沉积TA、GO和TiO₂,不仅提高了GO/TiO₂涂层的稳定性,还固定了涂层层间距,使该改性膜对油包水乳液和不同盐溶液表现出高去除率。经30 min超声处理后,改性膜的涂层大部分仍保持完整,且仍保持较高的分离效率。Tian等^[58]在GO层间构建Fe³⁺-植酸(PA)网络,并将Fe³⁺-PA/GO材料掺入亲水性聚醚砜(PES)超滤膜。实验表明,Fe³⁺-PA/GO材料的掺入显著增强了膜的亲水性,其纯水通量可达1788.89 L·m⁻²·h⁻¹,比传统PES膜高12倍,油水分离效率>99.83%,有效克服了传统膜制剂中常见的膜渗透性与选择性的权衡效应,同时改善了膜的机械性能。

MOFs是由金属中心和有机配体的可控结合形成的晶态多孔材料,可用作微纳米结构构建的模板块,具备良好的稳定性,部分MOFs(如某

些 ZIF 材料) 还具有独特的抗菌特性。将 MOFs 与 MPNs 复合, 可在保持 MPNs 原有超亲水/水下超疏油特性的同时引入新性能。Wang 等^[59]提出配位导向交替组装策略, 在微滤膜基材上交替组装 Ti^{4+} -TA 网络多层膜和 ZIF-8 纳米晶, 由 MPNs 多层组装提供亲水性化学基础, 由 MOFs 纳米晶体组装提供分层结构基础, 构建了 MPNs 与 MOFs 协同作用的亲水性多级混合层。该结构展现出超亲水性、水下超疏油性和抗油黏附性能, 实现了高效的油水分离, 透水率 $>6300 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、脱油率 $>99.4\%$, 且具有可回收的防污性能。Xu 等^[60]采用原位生长策略, 使 ZIF-67 在 TA 和 Co^{2+} 存在下的尼龙膜 (NM) 上原位生长形成 TA-Co 网络 (TCN), 并添加聚乙烯醇 (PVA) 制备具有微纳米二元结构的 TCN-ZIF-67/PVA@NM 复合膜。该复合膜能有效分离由不同表面活性剂稳定的多种油水乳液及含有金黄色葡萄球菌或大肠杆菌的甲苯-水乳液, 实现分离乳液与杀菌的双重功效。

在油水分离应用中, 常规方式合成的 MPNs 膜存在性能衰减快、耐苛刻环境能力差等问题。

近年来, 研究人员针对这些问题提出了许多改进策略。Zheng 等^[61]采用凝胶修饰策略优化传质模式, 以提高 MPNs 膜的稳定性。他们利用 TA 和 Ti 合成超亲水/水下超疏油 MPNs, 并添加 PVA-戊二醛凝胶修饰网络以减少其自聚集倾向 (图 4(a))。该凝胶改性策略将主要传质通道从 MPNs 涂层中的裂纹转变为颗粒间的空隙, 更适用于乳液分离, 优化的传质模式显著减少了分离过程中的油垢和堵塞问题。实验表明, 改性膜在连续分离 2 h 后仍保持 96.81% 的稳定渗透率和 99.8% 的高分离效率。Ma 等^[35]则采用溶剂调节策略, 通过调节水/EG 溶剂体系抑制前驱体自聚集, 使多酚和金属离子在不锈钢网等各种基材表面实现横向和纵向交联的梯度组装, 高效构筑厚而牢固的 MPNs 涂层, 之后通过简单的浸渍-干燥处理制备出高性能油水分离膜 (图 4(b))。该分离膜具有 2.0 kPa 的高油截留压强和 $2.59 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的高水通量, 并在超声波、水冲刷、强酸、强碱和高浓度盐溶液等多种恶劣条件下保持长期稳定性和高分离性能。

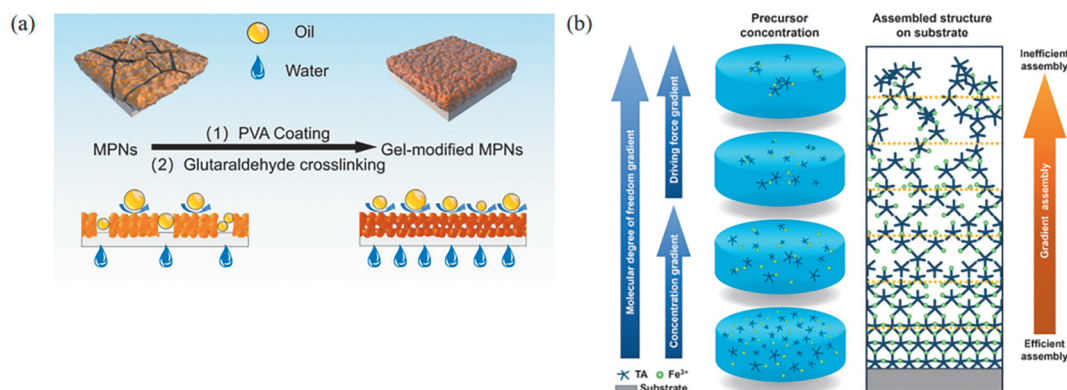


图4 (a) 凝胶改性MPNs的制备过程和油水分离过程^[61]; (b) 溶剂梯度调控介导组装MPN涂层的可能机制示意图^[35]。

Figure 4 (a) Preparation process and oil-water separation process of Gel-modified MPNs^[61]; (b) Schematic of the possible mechanism for the continuous gradient-mediated assembly of MPN coatings by solvent regulation^[35].

目前, 油水分离领域的研究多聚焦于开发具有更优超亲水/水下超疏油特性的膜材料, 对于膜的自清洁等附加功能的探索仍处于起步阶段。尽管目前已有少量报道, 如具有自清洁性能的多孔MPN-PVP/PES复合超滤膜^[62]、兼具双超疏油性和催化自清洁功能的普鲁士蓝 (PB)/Fe-TA@石英纤维 (QF) 纳米复合膜^[63]以及具备原位自清洁再生能力的MPNs螯合导向矿化改性膜^[64]等, 但相关研究总体上仍存在较大空白, 有待进一步拓展。

3.2 绿色能源开发

随着全球能源需求的持续攀升以及环境问题的日益严峻, 开发清洁、高效且可持续的绿色能源已成为当前科学研究的关键领域。MPNs作为一种具有独特物理化学性质的新型材料, 在新型电池电极材料设计和核能低碳化捕集领域展现出广阔的应用前景。

3.2.1 新型电池电极材料设计

电池作为电能储存与转化的核心装置, 在绿色能源系统中扮演着至关重要的角色。研究

表明, 将MPNs引入电池材料中, 能够显著提高电极的循环稳定性、电荷传输效率及体系比容量, 从而增强电池的充放电性能、延长其使用寿命、增加电能储量。

将MPNs作为电池阳极材料的包覆层, 可有效抑制阳极材料在充放电过程中的结构变化和表面副反应, 进而提高电池的循环稳定性。例如, Huyan等^[65]采用溶液处理法, 在锌阳极表面包覆TA-铋配位界面MPNs涂层(图5(a)), 有效抑制了锌枝晶生长和副反应, 实现了超长循环寿命。Chen等^[66]引入TA-Fe³⁺的MPNs体系作为高效分散剂(图5(b)), 其多臂结构通过强 π - π 相互作用稳定包覆碳材料, 形成高效导电网络, 优化了电极界面与电荷传输, 不仅提高了电池的循环稳定性, 还使被包覆的还原氧化石墨烯(rGO)阳极展现出比传统rGO及rGO/TA体系更高的比容量。

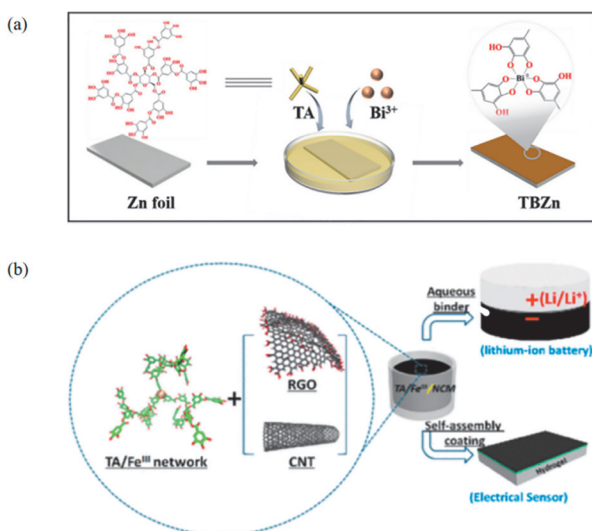


图5 (a) TBZn制造过程示意图^[65]; (b) TA-Fe³⁺纳米碳材料的组成^[66]。

Figure 5 (a) Schematic fabrication process of TBZn^[65]; (b) Composition of TA-Fe³⁺ nanocarbon materials^[66].

类似地, MPNs也可以用于锂离子电池阴极材料的表面修饰。该方法突破了传统高温复杂工艺的限制, 提高了阴极材料的循环寿命和容量。Park等^[67]在锂离子电池NMC622阴极表面组装MPNs涂层, 该涂层通过促进锂离子传输显著降低界面阻抗, 使半电池中过电势减少20%、界面电阻降低54%。在全电池测试中, 涂层阴极在恒流和恒流恒压(CCCV)模式下分别实现10%和5%的容量提升, 循环寿命增幅可达54%

和25%。

除此之外, MPNs还可辅助形成中空结构与氧空位, 显著提升电极材料的离子扩散、电荷存储及催化活性性能。例如, MPNs包覆的Co₃O₄@Co/N掺杂碳空心纳米颗粒^[68], 因其独特的中空结构、丰富的氧空位及Co₃O₄与Co/NC的协同效应, 在作为混合超级电容器与氧析出反应耦合的电极材料时显示出优异的电化学性能, 这一发现为开发高性能电化学能量存储和转换系统提供了新的可能性。

3.2.2 核能低碳化捕集

核能作为一种低碳能源, 在实现“双碳”目标中具有不可替代的作用。其能量密度高且运行稳定, 能够替代煤炭等化石能源提供基荷电力并显著减少CO₂排放。然而, 当前核电原料主要来源于铀矿开采, 这一过程存在高碳排放和严重环境污染问题。除了探索绿色开采方法之外, 部分研究人员将视野投向了蕴含丰富铀资源的海洋。海水中铀资源储量极为可观, 总量估算达45亿t, 是陆地已探明铀矿储量的2000倍。若能实现海水中铀的高效提取, 将有效缓解核能发展面临的燃料供应压力。海水铀资源开发面临两大核心挑战: (1) 海水中铀浓度极低; (2) 从复杂海水体系中分离提纯铀的技术难度极大。因此, 开发兼具高选择性和强吸附能力的创新材料成为突破该领域技术瓶颈的关键。

Luo等^[69]开发了一种基于多酚与铀结合形成的MPNs功能化微孔膜, 在实验室及海洋实地测试中, 该膜对铀的吸附效率高达84%, 吸附容量超过传统方法9倍以上。同时, 其铀脱附率可达97%, 且性能始终保持稳定, 展现出高选择性、卓越的动力学特性以及良好的可再生能力。技术经济分析表明, 当与潮汐或海水淡化系统结合时, 铀提取成本可降至约275美元/kg(图6), 显著优于现有方法。该研究首次在中国东海完成大规模海水提铀现场验证, 证实了其工业化应用潜力, 为核能可持续发展提供了经济可行的解决方案。

酚羟基为铀的关键吸附位点, 通过提供大量酚羟基并协同其他多种吸附位点作用, 有助于进一步实现铀的高效提取。Wang等^[70]通过共价交联杨梅单宁与废弃羽绒纤维, 制备了单宁

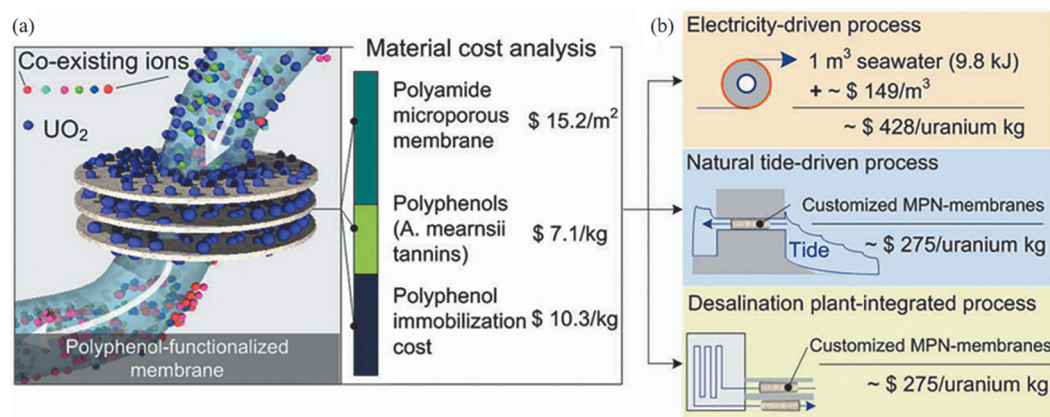


图6 (a) 基于MPN的膜系统用于铀提取的方案和材料成本分析; (b) 基于MPN的膜用于铀提取的3种不同可能实际应用的示意图及综合成本分析^[69]。

Figure 6 (a) Scheme and material cost analysis of MPN-based membrane system for uranium extraction; (b) Schematic representations and combined cost analysis of three different possible real-world applications of MPN-based membranes for uranium extraction^[69].

改性羽绒角蛋白纤维 (DF-CT)，并由DF-CT丰富的酚羟基与铀特异性配位形成MPNs，赋予材料众多优异性能。在 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铀溶液中，其吸附容量可达 $(219 \pm 20) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；在天然海水中，其30 d内铀捕获量达 $4.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，分配系数为 2.9×10^4 ，且在7次循环后效率仍保持在96%高位。这一成果为高效环保型海水提铀材料设计提供了创新策略。

3.3 资源可持续利用

当前，全球资源短缺问题愈发严峻，加强资源回收利用、发展可再生资源迫在眉睫。MPNs作为一种多功能材料，为海水淡化和碳资源可持续利用等关键领域的发展带来新契机。

3.3.1 海水淡化

随着世界人口的不断增长，水资源短缺问题日益严重，海水淡化成为解决这一问题的重要途径。太阳能作为一种清洁、丰富的可再生能源，其驱动的界面蒸发海水淡化技术备受关注^[71]。然而，界面处快速产生的蒸汽会导致盐分在蒸发器顶面积聚，阻碍光热转换过程，阻塞水通量和蒸汽逸出的内部通道，进而大幅降低太阳能蒸发器的效率和使用寿命^[72-74]。

金属离子和天然多酚配体的灵活组合，使基于MPNs的工程设计具有广泛且可调的物理化学特性，包括多孔结构、对多种基材的强亲和力和光热转换特性和选择性润湿性，展现出提高太阳能驱动的界面蒸发海水淡化系统性能潜力。Wang等^[75]开发了一种由光热超亲水/超疏

水海绵和侧缠绕亲水丝组成的三维MPNs涂层蒸发器。该设计利用MPNs涂层的选择性润湿性和光热效应，构建定向水运输通道和蒸汽逃逸路径，有效避免了盐分在蒸发器表面堆积，同时通过侧线引导盐结晶至特定区域，实现零液体排放。该蒸发器无需盐结晶抑制剂即可在质量分数为20%的高盐度海水条件下连续运行21 d，表现出约 $2.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的高室内海水淡化率，户外实际应用中产水率也可达 $1.82 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，且产水盐度远低于饮用水标准。基于相同原理，Ding等^[76]开发了一种由rGO锚定的MPNs工程二维棉织物，通过二维水通道结构优化了太阳能蒸发器的水传输与热管理。凭借MPNs的表面工程和rGO的高密度网络，该材料实现了超过95%的太阳光吸收率，在 $1.5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 光照下1 min内表面温度可达 61°C ，并在20次循环后性能稳定。与此同时，该复合材料在模拟太阳光下对质量分数为20%的高盐度海水的脱盐速率达 $1.201 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，离子去除率同样满足饮用水标准。MPNs的引入为探索低成本、工艺简单、可持续的太阳能淡化技术提供了新思路。

在实际海水条件下，太阳能驱动界面蒸发器系统长时间浸泡易导致霉菌在载体上快速生长，霉菌聚集会严重阻碍蒸发。针对这一问题，Fang等^[77]创新性提出利用MPNs固有的光热特性，赋予丝素蛋白水凝胶优异光热增强抗菌活性的解决方案。研究中，将TA与 Fe_3O_4 纳米颗粒合成的MPNs掺入溶解和再生的丝素蛋白和海

藻酸钠溶液中, 通过低温盐沉淀增强机械性能, 制备 STS@Fe 水凝胶 (图 7)。该水凝胶的拉伸强度比传统丝素蛋白水凝胶提高 31 倍, 蒸发速率比纯水高 4.77 倍, 并具有较高光热转换效率。其在实际海水条件下展现出较高的海水淡化率和出色的抗菌性能, 对染色废水和含油盐水也显示出高效的处理能力。这种三维、超亲水、光热和抗菌丝素蛋白复合水凝胶为光热抗菌材料的发展提供了一条新途径。

3.3.2 碳资源可持续利用

在全球碳中和战略背景下, 开发 CO_2 资源化新技术与可替代传统不可再生资源的新型碳资源, 已成为推进“碳达峰、碳中和”策略的关键举措。MPNs 材料在光催化 CO_2 转化和电生物系统中厌氧产甲烷菌保护 2 个关键领域的创新应用, 为碳资源可持续利用提供了新思路。

光催化 CO_2 转化技术是实现碳资源可持续利用的重要途径之一。然而, 传统光催化剂普遍存在光生载流子复合率高、太阳光谱利用率低等问题, 严重制约了其催化性能的发挥。针对这一挑战, Cui 等^[78]创新性地设计了一种 MPNs 涂层 S 型异质结光热纳米反应器 ($\text{CoAl-LDH@TA-Cu-6 nm}$), 通过 MPNs 涂层的红外光捕获能力、S 型异质结的高效电荷分离机制以及

纳米级伪温室效应的协同作用, 在模拟太阳光下实现了 23 倍于原始 CoAl-LDH 的催化性能提升。

在电生物系统中, 氧气对厌氧产甲烷菌的生存具有显著抑制作用, 这成为限制厌氧微生物在有氧环境应用的关键瓶颈。通过将 TA-Fe^{2+} 复合物氧化为 TA-Fe^{3+} 并自组装形成的单细胞纳米涂层^[79], 实现了化学消耗氧气与物理阻隔氧渗透的双重防护机制。这一机制使甲烷八叠球菌在常氧环境下的存活率从 5% 提升至 37%, 甲烷产量增加 4.6 倍, 拓展了生物能源生产的可行性。

4 总结与展望

MPNs 作为绿色功能材料体系的重要分支, 凭借其金属离子与植物多酚之间配位作用形成的独特网络结构, 成功实现了金属中心与多酚配体的协同效应, 在环境功能材料领域展现出显著优势。本文系统解析了 MPNs 的制备策略与构效关系, 并重点探讨其在环境治理、绿色能源及资源再生等领域的创新应用。研究结果表明, MPNs 在污染物高效吸附及催化协同去除、新型电池电极材料设计、核能低碳化捕集、海水淡化及碳资源可持续化利用等方向已取得突

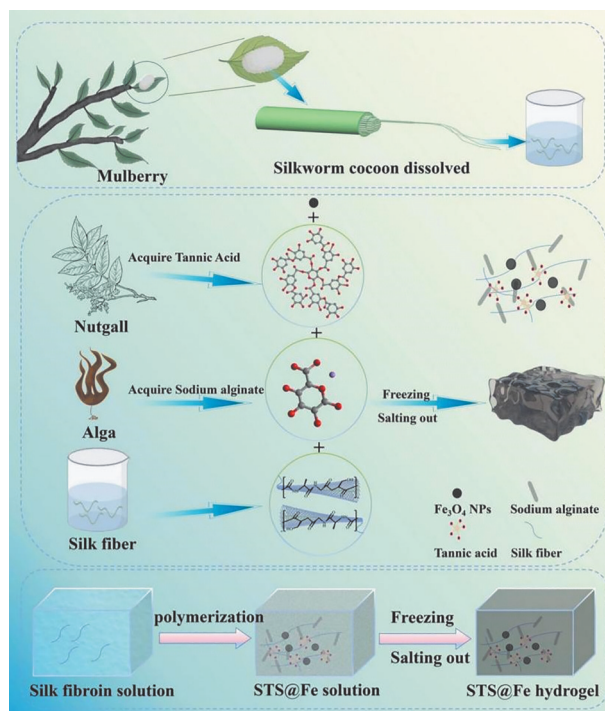


图 7 丝素蛋白复合水凝胶制备示意图^[77]。

Figure 7 Schematic diagram of silk fibroin composite hydrogel preparation^[77].

破性进展,充分验证了其在环境修复与可持续发展战略中的关键作用。面向未来环境治理的复杂要求,MPNs材料体系的优化升级需重点关注以下方向:

(1) 深入探索界面作用机制:推动高精度表征方法的发展,通过融合原位界面表征技术与多尺度模拟等方法,进一步揭示MPNs的界面作用机制,可结合机器学习算法构建界面相互作用数据库,实现多种条件下MPNs结构-功能关系预测,指导MPNs材料的精确设计。通过该研究范式可降低材料研发能耗,突破传统材料设计局限,为MPNs材料应用领域的进一步拓展提供微观设计基础。

(2) 进行全生命周期环境行为解析及生态效应评估:通过同位素示踪、纳米传感技术与生态学手段,建立MPNs从合成到降解的全生命周期环境行为评估框架,并揭示其对微生物群落、生物及生态系统的跨尺度影响,建立生态风险评估体系,平衡其环境安全性与修复效能,推动环境友好型MPNs的可持续发展。

(3) 聚焦MPNs材料性能提升:通过创新材料形态调控方法、优化金属-多酚的配位模式、引入功能化修饰基团或活性组分以及构建多维

异质复合体系等策略,系统提升MPNs材料在极端环境中的化学稳定性、机械耐受性及循环使用寿命,实现吸附-催化-分离等过程的协同增效,并积极探索其自修复、刺激响应等智能特性,显著提升污染治理效率并降低全生命周期成本,这对推进环境修复技术的工程化应用具有重要价值。

(4) 环境治理维度的拓展需求:当前,MPNs材料的应用主要集中于水污染修复、新型电池电极材料设计以及海水淡化等少数领域,在大气、土壤等其他重要环境要素治理方面的应用探索严重不足。同时,针对持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素、微塑料等新型污染物的治理及相关机制研究仍存在较大空白,亟待开展系统深入的研究,以拓展MPNs材料的应用边界,为解决复杂环境问题提供新方案。

上述研究方向不仅涉及材料化学、环境科学等学科的交叉融合,更需结合人工智能辅助设计、原位表征技术等前沿手段,推动MPNs材料从实验室研究向实际环境工程应用的跨越式发展。这一进程将为构建绿色低碳循环发展体系提供重要的材料基础和技术支撑。

参考文献

- 1 Pinto T, Aires A, Cosme F, et al. Bioactive (poly)phenols, volatile compounds from vegetables, medicinal and aromatic plants[J]. *Foods*, **2021**, 10(1): 106.
- 2 Rani P, Yu X, Liu H T, et al. Material, antibacterial and anticancer properties of natural polyphenols incorporated soy protein isolate: A review[J]. *European Polymer Journal*, **2021**, 152.
- 3 Chojnacka K, Skrzypczak D, Izydorczyk G, et al. Antiviral properties of polyphenols from plants[J]. *Foods*, **2021**, 10(10): 2277.
- 4 Riccucci G, Cazzola M, Ferraris S, et al. Surface functionalization of Ti6Al4V with an extract of polyphenols from red grape pomace[J]. *Materials & Design*, **2021**, 206: 109766.
- 5 Ejima H, Richardson J J, Liang K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering[J]. *Science*, **2013**, 341(6142): 154-157.
- 6 Guo J L, Tardy B L, Christofferson A J, et al. Modular assembly of superstructures from polyphenol-functionalized building blocks[J]. *Nature Nanotechnology*, **2016**, 11(12): 1105-1111.
- 7 焦婷,王稳航,程芸,等.金属-多酚网络的组装、功能特性及其在食品领域中的应用研究进展[J]. *食品科学*, **2022**, 43(1): 232-239.
- 8 liang H S, Li J, He Y, et al. Engineering multifunctional films based on metal-phenolic networks for rational pH-responsive delivery and cell imaging[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **2016**, 2(3): 317-325.
- 9 Lin Z X, Zhou J J, Christina C J, et al. Ordered mesoporous metal-phenolic network particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142(1): 335-341.
- 10 Geng H M, Zhuang L P, Li M Q, et al. Interfacial assembly of metal-phenolic networks for hair dyeing[J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(26): 29826-29834.

- 11 Kim C J, Ercole J, Chen J Q, et al. Macromolecular engineering of thermoresponsive metal-phenolic networks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 144(1): 503-514
- 12 Fan J X, Zheng D W, Mei W W, et al. A metal-polyphenol network coated nanotheranostic system for metastatic tumor treatments[J]. *Small*, **2017**, 13(48): 1702714.
- 13 胥芷灵, 贾永艳, 祝侠丽, 等. 金属-多酚网络在肿瘤诊疗中的研究进展[J]. *中国肿瘤*, **2022**, 31(6): 463-472.
- 14 Duan J, Chen Z, Liang X, et al. Engineering M2-type macrophages with a metal polyphenol network for peripheral artery disease treatment[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, **2024**, 213:138-149.
- 15 Jiang W, Wang Q, Cui D, et al. Metal-polyphenol network coated magnetic hydroxyapatite for pH-activated MR imaging and drug delivery[J]. *Colloids and Surfaces, B. Biointerfaces*, **2023**, 222: 113076.
- 16 Zhang H, Dan M A, Liao A, et al. Polyphenol-metal complex with dopamine for dyeing natural white hair[J]. *Journal of Cosmetic Science: The Official Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **2023**, 74(4): 200-215.
- 17 Milinčić D D, Popović A D, Lević M S, et al. Application of polyphenol-loaded nanoparticles in food industry[J]. *Nanomaterials*, **2019**, 9(11): 1629.
- 18 Yao T, Zeng X, Li H, et al. Metal-polyphenol coordination nanosheets with synergistic peroxidase-like and photothermal properties for efficient antibacterial treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2024**, 269(Part2): 132115.
- 19 Köroğlu G D, Karabulut G, Catalkaya G, et al. The effect of polyphenol-loaded electrospun fibers in food systems [J]. *Food and Bioprocess Technology*, **2025**, 18(6): 1-23.
- 20 Ju Y, Cui J W, Muellner M, et al. Engineering low-fouling and pH-degradable capsules through the assembly of metal-phenolic networks[J]. *Biomacromolecules*, **2015**, 16(3): 807-814.
- 21 Kim S, Kim D S, Kang S M. Reversible layer-by-layer deposition on solid substrates inspired by mussel byssus cuticle[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, **2014**, 9(1): 63-66.
- 22 Ringwald C, Ball V. Layer-by-layer deposition of tannic acid and Fe^{3+} cations is of electrostatic nature but almost ionic strength independent at pH 5[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, 450: 119-126.
- 23 Yang W, Sousa A M M, Fan X, et al. Electrospun ultra-fine cellulose acetate fibrous mats containing tannic acid- Fe^{3+} complexes[J]. *Carbohydrate polymers*, **2017**, 157: 1173-1179.
- 24 刘涛, 冯俊, 张先正. 用于肿瘤诊疗的金属-多酚网络多功能材料[J]. *功能高分子学报*, **2019**, 32(4): 421-433.
- 25 Ping Y, Guo J, Ejima H, et al. pH-responsive capsules engineered from metal-phenolic networks for anticancer drug delivery[J]. *Small*, **2015**, 11(17): 2032-2036.
- 26 Ejima H, Richardson J J, Caruso F. Phenolic film engineering for template-mediated microcapsule preparation[J]. *Polymer Journal*, **2014**, 46(8): 452-459.
- 27 Besford Q A, Ju Y, Wang T Y, et al. Self-assembled metal-phenolic networks on emulsions as low-fouling and pH-responsive particles[J]. *Small*, **2018**, 14(39): 1802342.
- 28 Dai Y, Guo J, Wang T Y, et al. Self-assembled nanoparticles from phenolic derivatives for cancer therapy[J]. *Advanced Healthcare Materials*, **2017**, 6(16): 1700467.
- 29 Wu D, Zhou B, Wang S, et al. Pickering emulsion stabilized by metal-phenolic architectures: A straightforward in situ assembly strategy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2021**, 69(39): 11709-11719.
- 30 Wei J, Wang G, Chen F, et al. Sol-gel synthesis of metal-phenolic coordination spheres and their derived carbon composites[J]. *Angewandte Chemie*, **2018**, 130(31): 9986-9991.
- 31 Maerten C, Lopez L, Lupattelli P, et al. Electrotriggered confined self-assembly of metal-polyphenol nanocoatings using a morphogenic approach[J]. *Chemistry of Materials*, **2017**, 29(22): 9668-9679.
- 32 Chen Y, Bai Y, Meng L, et al. Engineering nanocomposite metal-phenolic network membranes with hollow MOFs via in-situ etching for High-efficiency organic solvent nanofiltration[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 437(P1): 135289.
- 33 Xu W, Lin Z, Pan S, et al. Direct assembly of metal-phenolic network nanoparticles for biomedical applications[J]. *Angewandte Chemie*, **2023**, 135(45): e202312925.
- 34 Tan X, Sheng R, Liu Z, et al. Assembly of metal-phenolic networks onto microbubbles for one-step generation of functional microcapsules[J]. *Small*, **2024**, 20(1): 2305325.
- 35 Ma W, Liu Y, Jiang X, et al. Solvation enabled highly efficient gradient assembly creates robust metal-phenolic

- coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2025**, 683(Part2): 643-654.
- 36 Wen Y, Yang X, Li Y, et al. Progress reports of metal-phenolic network engineered membranes for water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 320: 124225.
- 37 Lunardi V B, Cheng K C, Lin S P, et al. Modification of cellulosic adsorbent via iron-based metal phenolic networks coating for efficient removal of chromium ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 464: 132973.
- 38 Zhang Y, Shen L, Zhong Q Z, et al. Metal-phenolic network coatings for engineering bioactive interfaces[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2021**, 205: 111851.
- 39 Cheng X, Zhu Y, Tang S, et al. Material priority engineered metal-polyphenol networks: Mechanism and platform for multifunctionalities[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, **2022**, 20(1): 255.
- 40 Zhong Q Z, Pan S, Rahim M A, et al. Spray assembly of metal-phenolic networks: Formation, growth, and applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10(39): 33721-33729.
- 41 Rahim M A, Lin G, Tomanin P P, et al. Self-assembly of a metal-phenolic sorbent for broad-spectrum metal sequestration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(3): 3746-3754.
- 42 Choudhury T R, Alam S, Alam M N E, et al. Innovative metal-phenolic nanocomposite sorbent: A groundbreaking solution for arsenic-free drinking water-synthesis and characterization approaches[J]. *Desalination and Water Treatment*, **2024**, 320: 100764.
- 43 Qiu H, Ni W, Yang L, et al. Remarkable ability of Pb(II) capture from water by self-assembled metal-phenolic networks prepared with tannic acid and ferric ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 450(P2): 138161.
- 44 Song Y, Zhang M, Chen Z, et al. Sustainable Pb(II) removal and recovery from wastewater using a bioinspired metal-phenolic hybrid membrane with efficient regeneration[J]. *ChemSusChem*, **2024**, 18(7): e202401770.
- 45 Cheng W, Wen J, Yang W. Removal of hexavalent chromium using one-step synthesized metal-polyphenol composites epigallocatechin gallate/titanium: Performance, interference, and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12(1): 111866.
- 46 Santoso S P, Bundjaja V, Angkawijaya A E, et al. One-step synthesis of nitrogen-grafted copper-gallic acid for enhanced methylene blue removal[J]. *Scientific Reports*, **2021**, 11(1): 12021.
- 47 Gao Y, Tang F, Zhang J. Metal-polyphenol network loaded ZIF-8 for efficient removal of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2024**, 702(P1): 134950.
- 48 Liu Q, Han L, Feng T, et al. Constructing metal-phenolic network (MPN) microspheres as efficient adsorbent for pollutants removal[J]. *Particuology*, **2025**, 98: 241-248.
- 49 Qian Y, Wan P, Hursthouse A S, et al. A novel zero-valent iron/titanium tannate composite for deep removal of nitrogen from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2025**, 508: 160937.
- 50 Guo Z, Lu J, Xie W, et al. Facile preparation of recyclable Fe@metal phenolic networks-Au system for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Materials Chemistry and Physics*, **2022**, 281: 125907.
- 51 Sahu T K, Gupta A, Agarwal V, et al. Facile synthesis of enzyme-mimicking cobalt-polyphenol coordination network for oxidation of phenolic pollutants[J]. *ACS Applied Engineering Materials*, **2023**, 1(12): 3194-3204.
- 52 Zhu Y, Fu P, Qin L, et al. Controllable self-assembly of double polyphenol-metal-network: A universal gravel-like lignin catalysts for water purification[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2024**, 282: 137023.
- 53 Zhang Q, Wei J, Bai Y, et al. Metal polyphenol network structure regulated Fe₂O₃-CeO₂/PC for the enhanced electro-Fenton-like remediation of organic wastewater in a widely applicable pH range[J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 351: 128134.
- 54 Yang J, Wang L, Xie A, et al. Facile surface coating of metal-tannin complex onto PVDF membrane with underwater Superoleophobicity for oil-water emulsion separation[J]. *Surface and Coatings Technology*, **2020**, 389: 125630.
- 55 Xie H, Chen B, Lin H, et al. Efficient oil-water emulsion treatment via novel composite membranes fabricated by CaCO₃-based biomineralization and TA-Ti(IV) coating strategy[J]. *Science of the Total Environment*, **2023**, 857: 159183.
- 56 Obaid M, Mohamed H O, Alayande A B, et al. Facile fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic nanofiber membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsion[J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 272: 118954.

- 57 Du C, Liu G, Qu Z, et al. GO/TiO₂-decorated electrospun polyvinylidene fluoride membrane prepared based on metal-polyphenol coordination network for oil-water separation and desalination[J]. *Journal of Materials Science*, **2022**, 57(5): 3452-3467.
- 58 Tian L, Xing Y, Gao C, et al. Construction of metal polyphenol network of phytic acid-graphene oxide PES ultrafiltration membranes achieving high-efficiency separation of oil-water emulsions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12(6): 114529.
- 59 Wang R, Zhao X, Jia N, et al. Superwetting oil/water separation membrane constructed from in situ assembled metal-phenolic networks and metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(8): 10000-10008.
- 60 Xu S, Tang Q, Li S, et al. Preparation of underwater superoleophobic ZIF-67 composite membrane with high antibacterial activity and emulsion separation efficiency[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(3): 110078.
- 61 Zheng Y, Wang R, Luo W, et al. Gel-modified metal-phenolic networks membrane for emulsion separation with highly stable permeability and optimized mass transfer mode[J]. *Chemical Engineering Science*, **2025**, 302: 120808.
- 62 Bai Z, Jia K, Zhang S, et al. Surface segregation-induced superwetting separation membranes with hierarchical surface structures and internalized gel networks[J]. *Advanced Functional Materials*, **2022**, 32(45): 2204612.
- 63 Wang L, Zhang R, Chen L, et al. Scalable and universal polyphenol-mediated prussian blue nanocomposite membranes: Underliquid dual superlyophobicity and catalytic self-cleaning[J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 685: 121971.
- 64 Yang X, Li Y, Wu D, et al. Chelation-directed interface engineering of in-place self-cleaning membranes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2024**, 121(11): e2319390121.
- 65 Huyan Y, Wang J G, Tian S, et al. Assembling metal-polyphenol coordination interfaces for longstanding zinc metal anodes[J]. *EcoMat*, **2022**, 4(3): e12173.
- 66 Chen X, Li K, Yuan Z, et al. Metal-phenolic networks as a universal aqueous dispersing and immobilizing agent for nanocarbon materials: A facile strategy for synthesis of electronic and energy materials in the aqueous phase [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, **2022**, 4(12): 6149-6156.
- 67 Park D, Shin S, Sherrell P C, et al. Improving energy storage and nickel manganese cobalt oxide cathode lifetime via a tannic acid/iron(III) metal phenolic network coating[J]. *Advanced Functional Materials*, **2025**, 35(12): 2417549.
- 68 Wang L, Li X, Xiong S, et al. Plant polyphenols induced the synthesis of rich oxygen vacancies Co₃O₄/Co@N-doped carbon hollow nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2021**, 600: 58-71.
- 69 Luo W, Xiao G, Tian F, et al. Engineering robust metal-phenolic network membranes for uranium extraction from seawater[J]. *Energy & Environmental Science*, **2019**, 12(2): 607-614.
- 70 Wang Y, Ren L, Pu Y, et al. Tannin-modified down keratin fibers to construct an all-biomass-based adsorbent for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2025**, 13(2): 115880.
- 71 Lu X, Mu C, Liu Y, et al. Recent advances in solar-driven interfacial evaporation coupling systems: Energy conversion, water purification, and seawater resource extraction[J]. *Nano Energy*, **2024**, 120: 109180.
- 72 Zou M, Zhang Y, Cai Z, et al. 3D printing a biomimetic bridge - arch solar evaporator for eliminating salt accumulation with desalination and agricultural applications[J]. *Advanced Materials*, **2021**, 33(34): 2102443.
- 73 Peng H, Wang D, Fu S. Artificial transpiration with asymmetric photothermal textile for continuous solar-driven evaporation, spatial salt harvesting and electrokinetic power generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 426: 131818.
- 74 Wang L, Feng Y, Liu Q, et al. Solar-thermo-radiative evaporator for continuous steam generation and salt harvesting[J]. *Solar Energy*, **2023**, 250: 347-354.
- 75 Wang Z, Gao J, Zhou J, et al. Engineering metal-phenolic networks for solar desalination with directional salt crystallization[J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35(1): 2209015.

- 76 Ding Y, Yuan Q, Ma M G, et al. Engineering metal-phenolic networks anchored cotton fabrics with boosted photothermal properties for sustainable solar desalination[J]. *Cellulose*, **2024**, 31(6): 3893-3906.
- 77 Fang J, Gao J, Chen Z, et al. Synergistic photothermal enhancement of the antibacterial activity of fibroin hydrogel by dual-directional crosslink strategy for efficient solar steam generation[J]. *Desalination*, **2025**, 597: 118355.
- 78 Cui H, Li S, Zhou R, et al. In situ design of metal-phenolic networks coated layered double hydroxides S-scheme photothermal nanoreactor for highly efficient CO₂ reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, **2025**: 2422347.
- 79 Ma J Y, Zhong Q Z, Sun X D, et al. Single-cell metal-phenolic nanocoatings protect strictly anaerobic methanogens for methane production at an atmospheric oxygen level[J]. *Environmental Science: Nano*, **2023**, 10(12): 3379-3388.

Preparation of Metal-Phenolic Networks and Their Application Progress in Environmental Field

Jia-qi GUO¹, Hui QIU^{2,3,4*}

(¹Changwang School of Honors, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; ²School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; ³Key Lab for High Technology Research on Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Collaborative Innovation, Nanjing 210044, China; ⁴Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract Metal-phenolic networks (MPNs) as an emerging supramolecular coordination material, are constructed through directed molecular coordination between metal ions and natural polyphenols. They combine the functional characteristics of metal ions with the high affinity advantages of polyphenol structures and have a unique synergistic effect. With their mild synthesis conditions, excellent biocompatibility, and structural stability, they have initially demonstrated significant application value in the environmental field. This paper focuses on the innovative applications of MPNs in the environmental field, systematically reviews their preparation methods and structural regulation strategies, and deeply analyzes their cutting-edge application cases and future development directions in pollution control, green energy development, and sustainable resource utilization. The unique mechanisms of MPNs in targeted adsorption of pollutants, catalytic degradation, oil-water separation and development of battery electrode materials are discussed in detail. This provides a theoretical reference for revealing the application potential and challenges of MPNs in the environmental field. At the same time, the key challenges faced by the optimization and upgrading of the MPNs material system are analyzed, in order to promote its further development and application in the field of environment, and provide new ideas and methods for solving current environmental problems.

Keywords Metal-phenolic networks (MPNs), Adsorption, Catalysis, Oil-water separation, Battery electrode materials

* Corresponding author: QIU Hui, E-mail: hqiu@nuist.edu.cn.