·综述·

文章编号：1001-5493(2024)03-0227-10 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024030227

锆基金属有机框架MOF-808的合成及相关材料在化学防护领域中的研究进展*

张劝华[1#], 肖春英[2#], 刘大鑫[2], 鞠博[2], 张中慧[2], 翟玲娟[2], 耿谦[2**]

([1]海军装备部, 北京 100071；[2]中国船舶集团有限公司第七一八研究所, 邯郸 056027)

摘 要：文章阐述了金属有机框架MOF-808的合成及其在化学防护领域的应用，包括有毒工业化学品的吸附、化学战剂的吸附和降解、吸附剂再生等方面；总结了MOF-808在化学防护领域面临的挑战以及未来的研究方向，如提升材料的稳定性、功能化修饰、规模化生产以及加工成型等。研究结果不仅有助于深入理解MOF-808的合成与应用，也为化学防护领域提供了新的材料选择和发展方向。

关键词：金属有机框架，MOF-808，化学防护，吸附，降解

中图分类号：TB34 **文献标志码：**A

1 前 言

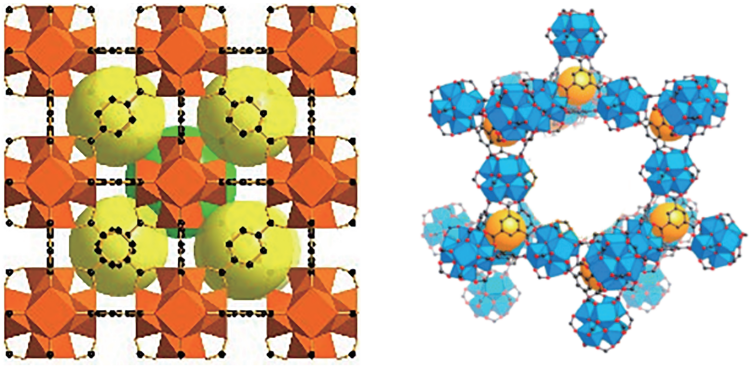
在海军舰船执行作战、应急救援等任务中，经典化学战剂 (Chemical Warfare Agents, CWAs) 和有毒工业化学品 (Toxic Industrial Chemicals, TICs) 会对战斗人员的安全造成严重威胁，因此要求舰船集体防护装备同时对CWAs和TICs提供广谱有效防护[1]。目前，海军舰船主要使用ASZM-TEDA型浸渍活性炭作为防护材料[2]，该材料仅供一次性使用，且防护时间有限，对TICs特别是氨气防护性能差，难以满足海军舰船长时间出海执行任务的要求。因此，必须设计并开发新型滤毒材料，在对CWAs和TICs进行广谱吸附和原位降解的同时，实现吸附材料的再生和循环使用。

金属有机框架 (Metal-Organic Framework，MOFs) 材料是由金属离子或无机簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体材料。由于具有丰富孔结构和大比表面积、结构可调节性、易于功能化等独特的优势，MOFs已在气体存储与分离、分子传感、光电材料、药物载体及催化等领域引起人们的极大兴趣。

2010年以来，MOFs被用于CWAs的吸附与降解，其中锆基金属有机框架 (Zr-MOFs) 具有稳定性高、Lewis酸位点密度高、比表面积大等优点，在化学防护领域具有广阔的应用前景[3-5]。UiO-66是第一例被报道的Zr-MOFs，化学式为$[Zr_6(O)_4(OH)_4(BDC)_4]_n$，单位分子量为1660.03。该材料以金属六锆簇为次级结构单元，以对苯二甲酸为有机配体，理论配位数为12，通过桥连作用形成内部孔径为0.8 nm的四面体笼和内部孔径为1.1 nm的八面体笼，属于面心立方晶系，孔容为0.5 $cm^3 \cdot g^{-1}$，比表面积

* **收稿日期：**2024-04-17
基金项目：中国船舶集团有限公司第七一八所科技创新研发项目 (基金号KJCX (J) 230503).
作者简介：张劝华 (1986—), 海军装备部装备审价中心主任, 工程师；肖春英 (1965—), 中国船舶集团有限公司第七一八研究所所级专家, 研究员. #以上作者有同等贡献.
通信作者：耿谦, E-mail: gengqian@mail.nankai.edu.cn.
引用本文：张劝华, 肖春英, 刘大鑫, 鞠博, 张中慧, 翟玲娟, 耿谦. 锆基金属有机框架MOF-808的合成及相关材料在化学防护领域中的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(3): 227-236.
Citation: ZHANG Quan-hua, XIAO Chun-ying, LIU Da-xin, JU Bo, ZHANG Zhong-hui, ZHAI Ling-juan, GENG Qian. Progress in Synthesis and Chemical Defense of MOF-808 Zr-based Metal-Organic Framework and Related Materials[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(3): 227-236.

>600 $m^2 \cdot g^{-1}$，最高可达 1661 $m^2 \cdot g^{-1}$。UiO-66 的模拟结构如图 1(a) 所示，其具有出色的化学稳定性和丰富的功能性，被认为是具有巨大工业应用潜力的化学防护材料[6]。



(a) UiO-66　　(b) MOF-808

图 1　UiO-66 与 MOF-808 的模拟结构.

Figure 1　Simulation structure of UiO-66 and MOF-808.

MOF-808 及其改性材料因在化学防护方面表现出优异的性能，成为目前研究热点。2014 年，加州大学伯克利分校的 Furukawa 等[7]首次报道了锆基金属有机框架 MOF-808。MOF-808 的化学式为 $[Zr_6(O)_4(BTC)_2(HCOO)_6]_n$，单位分子量为 1348.589。该材料以金属六锆簇为次级结构单元，以均苯三甲酸为有机配体，理论配位数为 6，通过桥连作用形成超四面体，再与有机配体连接向三维空间不断延伸，形成具有 2 种不同孔笼的 MTN 拓扑结构，即内部孔径为 0.48 nm 的四面体笼和内部孔径为 1.84 nm 的大型金刚烷笼，其孔容为 0.84 $cm^3 \cdot g^{-1}$，比表面积>1500 $m^2 \cdot g^{-1}$，最高可达 2670 $m^2 \cdot g^{-1}$。MOF-808 的模拟结构如图 1(b) 所示。

MOF-808 不仅具有优异的化学稳定性，可以在强碱、强酸和最高 400 ℃等极端条件下保持其结构和催化活性，而且具有高比表面积和多孔结构，可以提供大量的催化位点和反应空间，通过改变配体调节的催化活性，可承受 1.0 MPa 的机械压力，易于加工成型。本文总结了 MOF-808 的合成方法及其改性材料在化学防护领域中的研究进展。

2　MOF-808 合成方法

MOF-808 的性能较 UiO-66 更加优异，其比表面积更大，催化降解毒剂能力更强。随着研究 MOF-808 合成方法的文献越来越多，如何改善其晶体结构、优化合成过程、提高产品收率、改善催化活性、加工成型等问题引起学术界和工业界的广泛关注。近年来，针对 MOF-808 传统合成方法存在的反应时间长、不宜放大、有毒溶剂回收再利用率低等问题，研究者不断从 MOF-808 合成的原料、条件及新合成方法进行探索 (表 1)。

2.1　溶剂热法

溶剂热法是制备 MOF-808 的经典方法，在不同合成条件下制备的 MOF-808 晶体的晶粒尺寸、比表面积和孔隙率等存在显著差异。

2014 年美国加州大学伯克利分校的 Furukawa 等[7]首次制备 MOF-808 即采用溶剂热法，将 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和均苯三甲酸 (H_3BTC) 配体按照 1:1 的物质的量比溶解于体积比为 1:1 的二甲基甲酰胺 (DMF) 和甲酸 (FA) 的混合液，在玻璃瓶中于 100 ℃加热 7 d，使用 DMF 和丙酮浸泡冲洗 3 次，150 ℃真空干燥 24 h，得到白色八面体粉末，比表面积为 2060 $m^2 \cdot g^{-1}$。

2019 年，Xu 等[8]报道了 MOF-808 的优化合成路线。如图 2 所示，使用 $ZrCl_4$ 和 BTC 在乙酸和 DMF 混合溶剂中制备 MOF-808，产物用丙酮和氯仿洗涤并真空干燥。研究发现，制备 MOF-808 的最优条件是 120 ℃、$ZrCl_4$:BTC=3:1 (物质的量比)、反应 72 h，MOF-808 最高稳定温度是 400 ℃。

2019 年，Ardila-Suárez 等[9]报道使用 3 种锆盐制备 MOF-808，并对 3 种方法制备的 MOF-808 的表面性能进行比较。他们分别将 $ZrCl_4$、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 加入反应器中，再分别加入乙酸、DMF 和 H_3BTC，超声至完全

表1 MOF-808的合成方法及其比表面积.

Table 1 Synthesis method and specific surface area of MOF-808.

序号	合成方法 (关键条件)	BET比表面积 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	参考文献 (年份)
1	溶剂热法 (DMF、甲酸、100 ℃、7 d)	2060	[7] (2014)
2	溶剂热法 (DMF、乙酸、120 ℃、72 h)	2177	[8] (2019)
3	溶剂热法 (锆盐、DMF、乙酸、120 ℃、24 h)	1319	[9] (2019)
4	溶剂热法 (H_2O、甲酸、室温、24 h)	1911	[10] (2024)
5	微波法 (DMF、甲酸、30 min)		[11] (2015)
6	微波法 (水、乙酸、95 ℃、5 h)		[12] (2016)
7	持续流 (DMF、乙酸、150 ℃、15 min)		[13] (2021)
	微流体持续流法 (水、甲酸、乙醇、110 ℃)	952	
8	超声持续流法 (水、甲酸、乙醇、40 kHz、80 ℃、10 min)	1059	[14] (2023)
	微波持续流法 (水、甲酸、乙醇、400 W、10 min)	903	

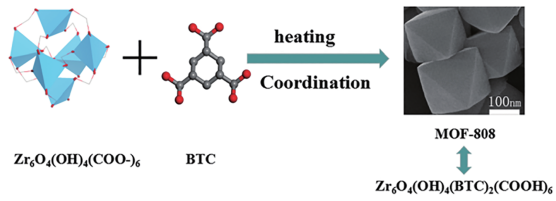


图2 MOF-808的合成[8].

Figure 2 Synthesis of MOF-808[8].

溶解，再于120 ℃下加热24 h，过滤产物，并用DMF、甲醇、丙酮各洗涤2次，将粉末置于80~110 ℃真空环境下干燥。利用$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$、$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$和$ZrCl_4$制备的MOF-808的比表面积分别是1319、1069、766 $m^2 \cdot g^{-1}$。

2024年，Su等[10]报道了在室温条件下以水为溶剂制备MOF-808的方法，如图3所示。常规Zr-MOF制备常使用有毒有机溶剂DMF，并需要在高温高压等极端条件下进行，反应条件苛刻且不环保，因此开发一种温和简便、绿色环保的Zr-MOF合成方法，对其大规模生产和应用至关重要。该研究合理调节水/FA的比例，并将其作为室温下水相合成MOF-808的绿色溶剂，同时利用Zr^{4+}与FA的配位作用形成Zr-O簇合物溶液，随后将多齿有机配体H_3BTC引入

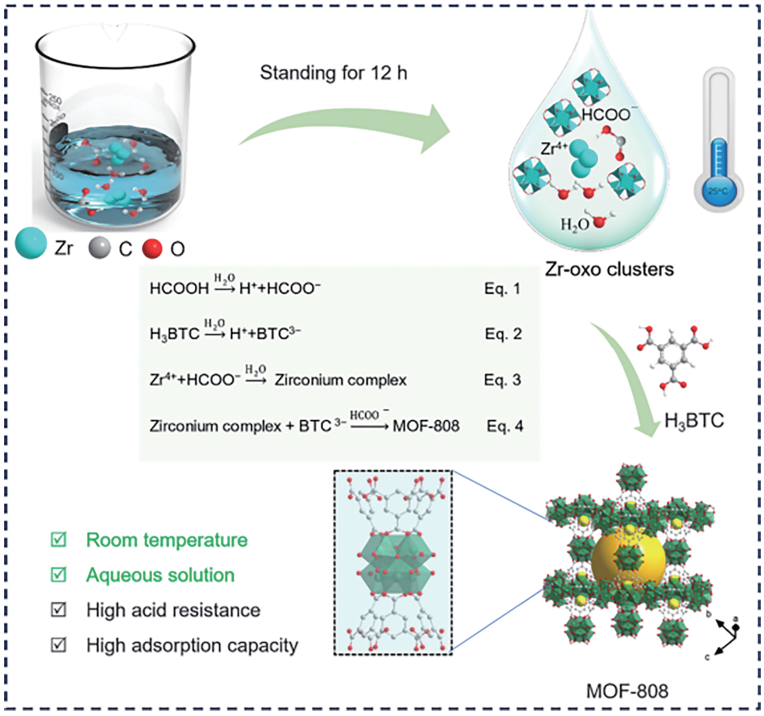


图3 MOF-808的室温水相合成[10].

Figure 3 Room temperature aqueous phase synthesis of MOF-808[10].

Zr_6 氧簇溶液中，使得该多齿配体与 FA 发生交换，从而在室温下实现 Zr_6 簇合物溶液中 MOF-808 的原位合成。该方法只需要水和少量的单齿甲酸为原料，无须高温、高压条件或有毒有机溶剂的参与，是一种绿色简便的合成策略。该方法通过优化水/FA 的物质的量比、总溶剂体积和反应时间，发现在优化后的合成条件 (FA 和水的物质的量比为 2.7:8.1，反应时间为 24 h) 下，制备的 MOF-808 具有良好的亲水性、优异的稳定性、高比表面积和弱正电荷。更重要的是，将该制备方法放大 48 倍仍保持 MOF-808 的形貌结构和吸附性能，可以大批量稳定制备超过 10 g 的 MOF-808，比表面积为 1911 $m^2 \cdot g^{-1}$。

2.2　微波辅助法

微波合成技术因合成效率高而广泛应用于多孔材料的合成中。微波辅助法合成 MOFs 的优势在于微波加热可促进晶体成核，合成时间可缩短为数小时甚至几十分钟。

2015 年，Li 等[11]报道了金属有机框架 MOF-808 的便捷合成方法。将 H_3BTC 和 $ZrCl_4$ 溶于 DMF/FA 的混合溶剂后置于烧瓶中，使用格兰仕 (Glanz) 微波炉，输出功率保持为 400 W，反应时间分别为 5、10、15 和 30 min，所得产物过滤并用 DMF 洗涤，然后在 70 ℃下干燥 10 h，基于原料 $ZrCl_4$ 计算出 MOF-808 纳米颗粒产率分别为 62%、65%、73% 和 80%。

2016 年，Reinsch 等[12]报道了可批量生产和连续合成 Zr-MOFs 的绿色合成方法。在圆底烧瓶中加入 H_3BTC、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$、水和乙酸后置于微波反应器中，在 400 W 功率下保持 10 min。产物使用丙酮分散并进行真空干燥，产率为 81%，比表面积为 1210 $m^2 \cdot g^{-1}$。

2.3　持续流法

持续流法能有效改善反应体系的传热和传质，合成效率高。2021 年，Bagi 等[13]利用连续流动化学方法合成 MOF-808 (如图 4 所示)，该方法快速且成本低。

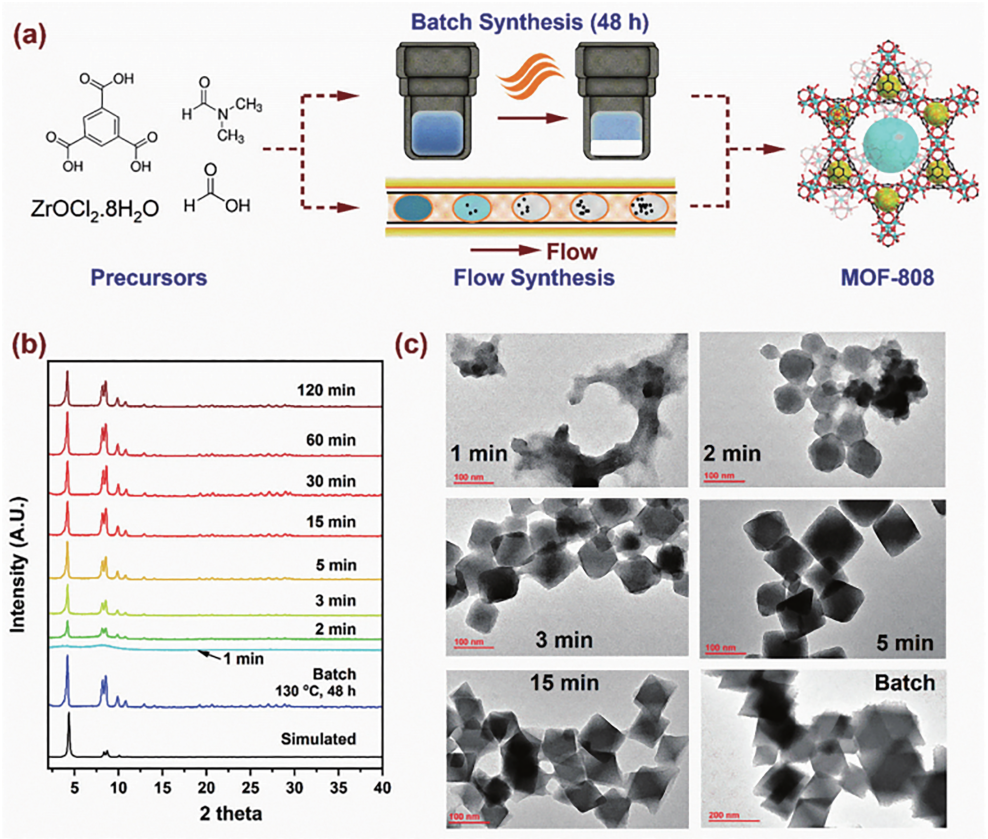


图 4　MOF-808 的持续流合成[11].

Figure 4　Continuous flow synthesis of MOF-808[11].

使用T形接头形成的双相液-液段塞流剖面，在流动反应器中紧凑的加热区中进行连续的微块MOFs结晶反应。选择不混溶、惰性且可回收的硅油作为连续相，因为硅油优先润湿PTFE反应器管道并封装含有MOFs前体的分散相的浆状物，这些优点使得反应系统趋于小型化，可减小扩散距离，有助于试剂的快速混合，实现热量和质量的快速传输，允许无缝控制停留时间，并缩短结晶时间。

在150 ℃的流动条件下合成MOF-808，设置停留时间为1 ~ 120 min，以探索与基准分批反应条件 (130 ℃和48 h) 相比的结晶度的演变，初始前体组成与分批相同[0.33 mmol H_3BTC 和1.003 mmol $ZrOCl_2·8H_2O$ 在DMF/FA混合物中(15 mL/15 mL)]。如图4(b) 中的粉末X射线衍射(PXRD) 图所示，长程结晶秩序在流动中的停留时间于2 min时开始发展，并在5 min时达到完全结晶，超过该停留时间后在PXRD图中没有检测到变化。此外，PXRD图在2θ位置没有显示出失配，证实了在流动中合成的微晶粉末样品的单相性质。停留时间<15 min的样品的SEM图像证实了流动合成的MOF-808纳米颗粒为八面体形状，这与批量合成的样品一致。图4(c) 显示了MOF-808纳米颗粒在短停留时间 (1~15 min) 下的形态变化。在流动中合成的MOF-808颗粒平均粒径约为140 nm，而在分批中为360 nm。

2023年，Kevat等[14]报道利用可持续合成方法绿色合成MOF-808，如图5所示。

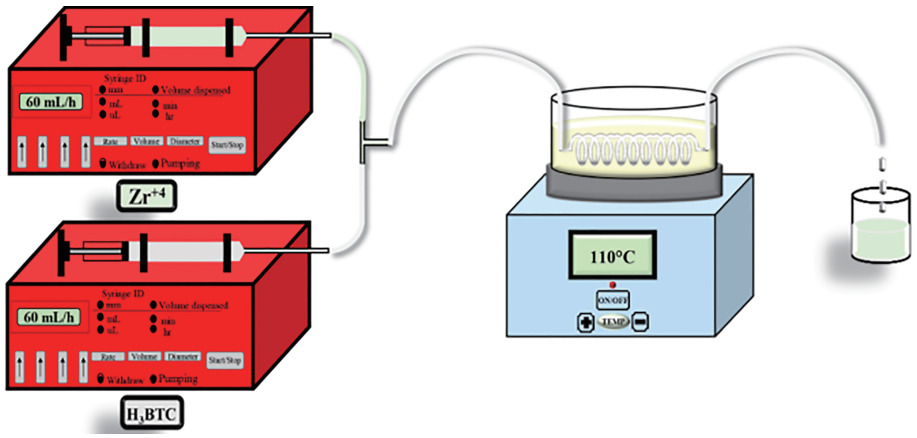


图5 MOF-808的持续流合成方法2[14].

Figure 5 Method 2 for continuous flow synthesis of MOF-808[14].

将金属盐溶液和配体溶液装入2个注射器中，并使用2个注射泵调节流速。T形微混合器与具有1 mm ID的硅胶管连接。利用医用级SS 304分配针将金属盐和配体溶液从注射器分配到T形微混合器。硅胶管用于将分配针和T形微混合器连通，再连接到T形微混合器中实现金属盐和配体溶液的混合，以促进金属盐和配位体反应。设置进料流速为60 mL·h^{-1}，在微流体反应器内的停留时间为1 min。将微流体流动反应器浸入温度控制的油浴中，以保持反应内容物温度为110 ℃。使用该方法制备的MOF-808粒径为359.14 nm，比表面积为952 $m^2·g^{-1}$，孔容为0.60 $cm^3·g^{-1}$。

目前没有使用机械研磨法和干胶转化法制备MOF-808的文献报道，还需要继续探索。

3 MOF-808在化学防护中的应用

国外著名化学防护研究机构 (如美军埃奇伍德化学生物中心、美国西北大学、韩国化学技术研究所) 均报道了使用金属有机框架及其改性材料吸附CWAs和TICs的研究论文，也涉及其对全身血液中毒性毒剂氯化氰 (CK)、神经毒剂沙林的模拟剂二甲基-(4-硝基苯基)-磷酸酯 (DMNP)、甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 和芥子气模拟剂2-氯乙基乙基硫醚 (CEES) 等化学战剂及模拟剂的吸附与降解的研究。在国内，中国人民解放军军事科学院防化研究院、国家纳米科学中心[15]、山西新华防化装备研究院[16]、国防科技大学均进行跟踪研究。

3.1 对化学战剂和有毒工业化学品的吸附

针对用于CWAs和TICs吸附消除的Zr-

MOFs材料，目前的研究工作主要集中于UiO-66体系和MOF-808体系，研究人员分别对其粉体和成型颗粒的吸附性能进行了系统研究，发现UiO-66体系和MOF-808体系对CK、DMMP等CWAs和NH_3、Cl_2、NO_2等TICs具有优异的本征吸附能力。

2015年，美国西北大学DeCoste等[17]首次报道了UiO-66及其草酸改性化合物UiO-66-ox，对CWAs和TICs有很好的防护能力。其中，UiO-66对氯化氰的防护能力达到104.5 mg·g^{-1}，优于传统ASZM-TEDA型浸渍碳的80~90 mg·g^{-1}防护能力，并对氨气 (34 mg·g^{-1})、二氧化硫 (6.4 mg·g^{-1})、二氧化氮 (174.8 mg·g^{-1})、挥发性有机物辛烷 (262.2 mg·g^{-1})具有很好的防护效果，见表2。

表2　UiO-66及其改性化合物对氨气、氯化氰、二氧化硫、二氧化氮、辛烷的防护能力(mmol·g^{-1}/mg·g^{-1}).

Table 2　Protective ability of UiO-66 and its modified compounds against ammonia, cyanide chloride, sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and octane (mmol·g^{-1}/mg·g^{-1}).

物质	NH_3		ClCN		SO_2		NO_2		C_8H_{18}	
UiO-66	2.0	34.0	1.7	104.5	0.1	6.4	3.8	174.8	2.3	262.2
UiO-66-vac	1.6	27.2	0.8	49.2	0.0	0	3.9	179.4	4.0	456.0
UiO-66-ox	2.5	42.5	1.6	98.4	0.8	51.2	8.4	386.4	2.8	319.2

2020年，韩国国防发展署 (Agency for Defense Development) 联合韩国化学技术研究所Cha等[18]研究报道，使用三乙烯基二胺 (TEDA) 改性的T-MOF-808和UiO-66对CK、DMMP、氨气有很好的吸附效果，如图6所示。

在相对湿度80%条件下，T-MOF-808对氯化氰的吸附能力为4.05 mmol·g^{-1}，对氨气的吸附能力为1.44 mmol·g^{-1}，对沙林模拟剂DMMP的吸附能力为5.09 mmol·g^{-1}；T-UiO-66对氯化氰的吸附能力达到2.38 mmol·g^{-1}；UiO-66-NH_2对氨气的吸附能力为1.45 mmol·g^{-1}，对沙林模拟剂DMMP的吸附能力为2.21 mmol·g^{-1}，接近ASZM-TEDA型浸渍炭2.51 mmol·g^{-1}的吸附能力。不同MOFs对氯化氰的吸附数据如表3所示。

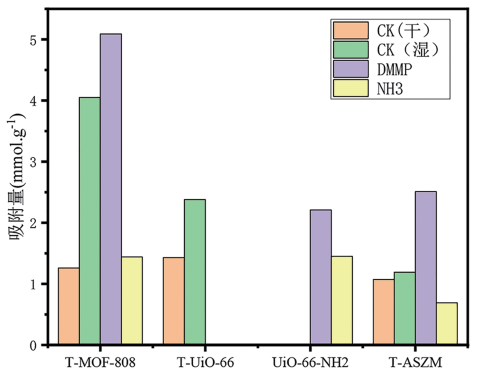


图6　T-MOF-808、T-UiO-66与T-ASZM对氯化氰、DMMP、氨气的吸附对比图.

Figure 6　Comparison of adsorption of T-MOF-808, T-UiO-66, and T-ASZM for cyanide chloride, DMMP, and ammonia gas.

2021年，中国人民解放军军事科学院王馨博等[19]申请发明专利“一种改性锆基金属-有机骨架材料MOF-808的制备方法”，将制备的MOF-808基体使用有机酸 (苯甲酸、2-氨基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、5-硝基间苯二甲酸、2,6二吡啶甲酸) 进行改性。该方法制得改性MOF-808材料对典型的有毒工业化学品具有良好的吸附净化能力，见表4。

表3　不同MOFs对氯化氰的吸附数据.

Table 3　Adsorption data of various MOFs on cyanide chloride.

物质	TEDA加入量		S_{BET} (m^2·g^{-1})	V_{total} (mL·g^{-1})	ρ_{bulk}	氯化氰吸附量 (mmol·g^{-1})	
	(*wt*%)	(mmol·g^{-1})				干	湿
T-ASZM	8	0.71	857	0.48	0.55	1.07	1.19
T-MOF-808	30	2.68	1024	0.49	0.50	1.26	4.05
T-UiO-66	20	1.79	536	0.64	0.31	1.43	2.38
T-$ZrO(OH)_2$	8	0.71	229	0.17	0.92	1.19	1.28

*氯化氰的穿透浓度是5mg·m^{-3}，所有潮湿条件下氯化氰穿透实验是在相对湿度80%条件下进行。

表4 各种改性MOF-808对二氧化氮、氨气、二氧化硫、甲醛和苯的吸附数值.

Table 4 Adsorption values of various modified MOF-808 for nitrogen dioxide, ammonia, sulfur dioxide, formaldehyde, and benzene.

Zr-MOFs	BET比表面积 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔孔容 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	总孔容 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	NO_2穿透吸附量* ($mg \cdot g^{-1}$)	NH_3穿透吸附量* ($mg \cdot g^{-1}$)	SO_2穿透吸附量* ($mg \cdot g^{-1}$)	甲醛穿透吸附量** ($mg \cdot g^{-1}$)	苯穿透吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$)
MOF-808	1822	0.69	0.84	38	43	25.4	41.5	555
808-BA	1459	0.59	0.84	101	56	/	/	/
808-NH_2BA	1375	0.54	0.74	153	47	47.1	42.6	360
808-OHBA	1353	0.54	0.71	30	53	/	/	/
808-NO_2IPA	1071	0.43	0.58	163	45	/	/	/
808-PYDC	1094	0.43	0.54	28	46	/	/	/

*潮湿条件下氯化氰穿透实验是在相对湿度80%条件下进行；**潮湿条件下氯化氰穿透实验是在相对湿度15%条件下进行。

2022年，太原理工大学化学化工学院王毅等[20]报道了Zr-MOFs材料用于氨吸附性能的研究，通过实验研究锆基系列的金属有机框架UiO-66、NU-1000、MOF-801和MOF-808的结构特征、稳定性和氨吸附性能。结果表明，UiO-66、NU-1000和MOF-808在纯NH_3环境下的稳定性较好，并显示出高吸附量且可循环使用的氨吸附性能，吸附量分别为13.04、6.38、9.85、9.65 $mmol \cdot g^{-1}$。受限于水和氨对金属有机骨架结构的协同破坏作用，NU-1000和MOF-801的结构均不能维持，而UiO-66和MOF-808的结构非常稳定，无论在干燥NH_3环境还是在含水NH_3环境下均能用于NH_3吸附和储存。25 ℃时4种Zr-MOFs的NH_3吸脱附循环曲线如图7所示。由3次循环测试可知，UiO-66、MOF-801和MOF-808的纯氨吸附性均能保持，并且较易脱附，证实了其在干燥环境下的吸附性能稳定。因此，UiO-66和MOF-808兼具高NH_3吸附量和吸附循环稳定性，且所用的配体对苯二甲酸和均苯三甲酸廉价易得，与其他MOFs相比，其表现出可实际应用于NH_3吸附并再生循环使用的潜力。目前尚没有公开文献报道Zr-MOFs对于化学战剂的可循环吸附性能研究。

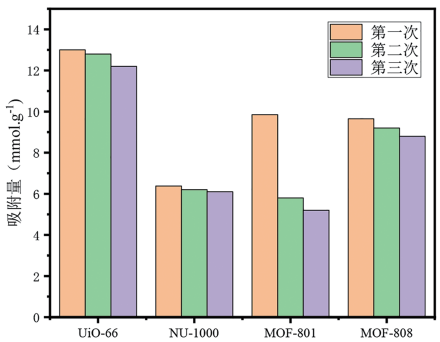


图7 25 ℃时Zr-MOFs的NH_3吸脱附循环曲线.

Figure 7 NH_3 adsorption desorption cycle curve of Zr MOFs at 25 ℃.

3.2 化学战剂的降解

化学战剂是化学武器的重要组成部分，具备毒性强、作用快、毒效持久等特点，专用于战争中，使敌人受伤、丧失行为能力甚至死亡。根据毒剂的不同作用机理，可将化学战剂分为糜烂性毒剂、神经性毒剂以及血液性毒剂等。糜烂性毒剂中具有代表性的是芥子气(HD)，神经性毒剂中具有代表性的是沙林(Sarin)，血液性毒剂中具有代表性的是氯化氰(CK)[21]。

针对用于CWAs和TICs催化降解的Zr-MOFs材料，目前的研究工作主要围绕具有不同节点连接数的Zr-MOFs展开。研究人员通过优化孔径尺寸、节点连接数以及有机配体种类，实现了对Zr-MOFs有毒物质催化降解性能的有效调控，并拓展研究了Zr-MOFs在多相缓冲介质及纯液体环境中对有毒物质的催化降解能力。MOFs一般呈粉末状，在实际使用中存在易脱落、易损失、回收困难等一系列问题，因此需要物质与之结合使其稳定。使用MOFs组装为复合材料是一种有效的方法，其中通过实现MOFs与聚合物组分的共价集成的探究在MOFs复合材料领域取得了显著的进展。

2015年，美国西北大学Moon等[22]发现在所有Zr-MOFs中，MOF-808水解DMNP的速率最快，半衰期<30 s，MOF-808快速水解DMNP的

原因是低节点连通性和 MOFs 的大孔促进扩散。

2017 年，荷兰应用科学研究院 de Koning 等[23]研究了 4 种 MOFs 对化学战剂 VX、塔崩 (Tabun) 和索曼 (GD) 的降解效果，评估了 UiO-66-NH_2、NU-1000、MOF-808 和 PCN-777 在 N-乙基吗啉及纯水的缓冲液 (pH=10) 中对含膦化学战剂 VX、塔崩和索曼的降解的影响。这几类 MOFs 都显示出在碱性条件下对化学战剂出色的降解能力。胺基无论是作为 MOFs 结构的一部分 (如 UiO-66-NH_2)，还是在化学战剂内部 (VX、塔崩) 中，其都是控制水中降解速率的最重要因素。

2021 年，美国西北大学 Ma 等[24]报道了一种 Zr-MOFs 与基于胺的水凝胶的普适性复合策略，可用于高效水解化学战剂及其类似物 (图 8、图 9)。作者选取了一种廉价、难挥发的具支链聚乙烯亚胺水凝胶 (BPEIH)，该水凝胶具有高胺基密度及吸水量，能有效调节 MOFs 催化水解的反应微环境。在 8 种 Zr-MOFs 中，MOF-808/水凝胶复合物对 DMNP 等神经毒剂类似物展现出最高的催化水解活性。将 MOF-808/水凝胶复合物进一步与纤维复合得到的保护性材料，可高效催化 VX、GD 等神经毒剂水解。

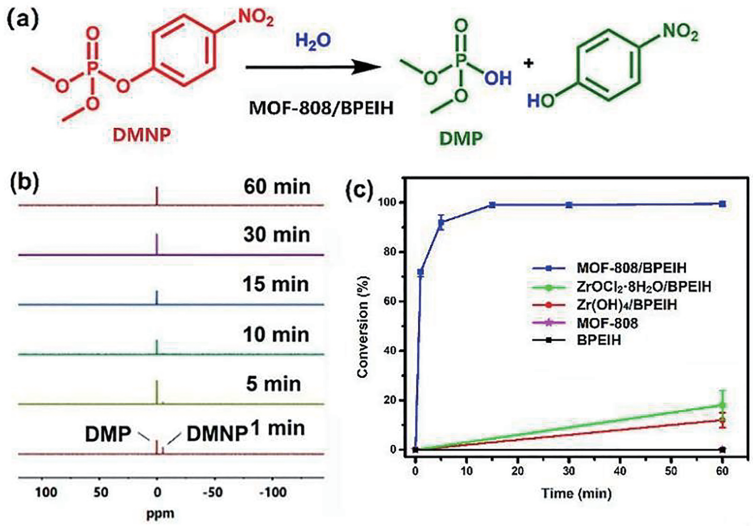


图 8　MOF-808 催化 DMNP 降解[24].

Figure 8　MOF-808 catalyzed degradation of DMNP [24].

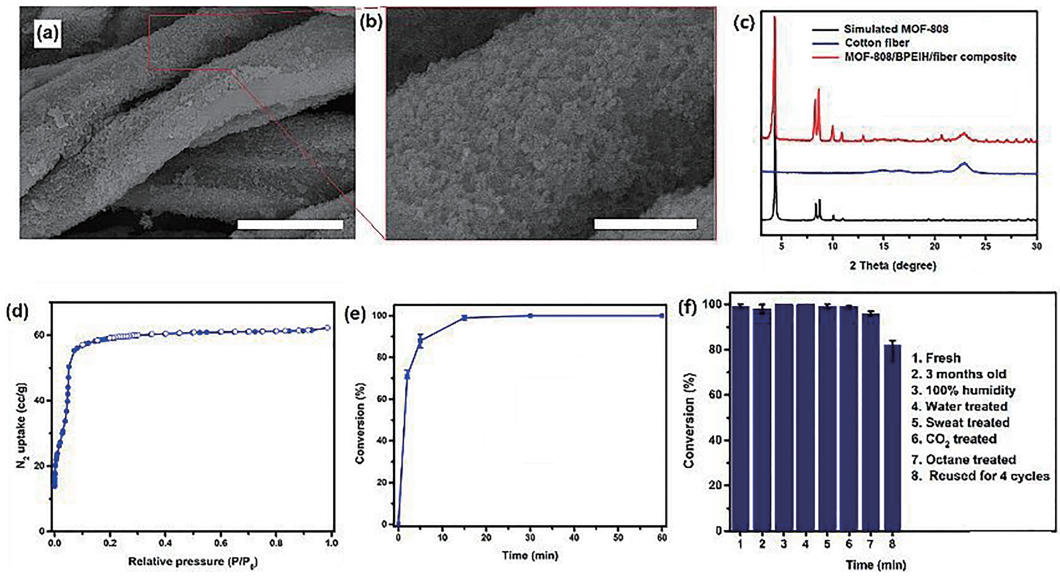


图 9　MOF-808/BPEIH/纤维复合物的表征、催化 DMNP 水解活性及稳定性[24].

Figure 9　Characterization, catalytic activity and stability of MOF-808/BPEIH/fiber composite for DMNP hydrolysis [24].

2021年，北京科技大学能源与环境工程学院张博宁等[25]报道了MOF-808@PAN纳米纤维膜的制备方法及其对降解芥子气模拟剂性能的研究。以$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$、均苯三甲酸为原料，三氟乙酸为调节剂，水为溶剂使MOF-808在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜上原位生长，制得了MOF-808@PAN纳米纤维膜。使用SEM、XRD、FTIR、TG及氮气吸附-脱附对MOF-808@PAN纳米纤维膜结构进行表征。结果表明，MOF-808@PAN纳米纤维膜的比表面积为441.5 $m^2 \cdot g^{-1}$、孔体积为0.217 $cm^3 \cdot g^{-1}$；将5 μL CEES在40 mg MOF-808@PAN纳米纤维膜上暴露20 h，CEES的降解率可达83.7%；MOF-808@PAN纳米纤维膜使用3次后，CEES的降解率仍可达78.9%。

4 结 语

锆基金属有机框架材料MOF-808具有比表面积大，孔隙率高，化学稳定性、机械稳定性、热稳定性和抗水性能优异等优势，使用水和有机酸混合溶剂即可进行大批量合成，易于加工成型。通过官能团修饰或引入缺陷，使得功能化MOF-808较UiO-66对TICs和CWAs表现出更加优异的吸附与催化降解性能。该类型材料在吸附CWAs和TICs，甚至原位催化CWAs降解后，仍然保持稳定，具有循环再生潜力，有希望成为高性能可再生滤毒材料。

国内相关研究机构对Zr-MOFs进行跟踪研究后发现，瓶颈问题是材料成型后硬度与吸附性能的平衡：若添加粘合剂成型，则比表面积下降，性能大幅降低；若直接挤压成球，则硬度不够，易粉化。未来，应筛选合适的MOFs及其改性材料，采用变压吸附技术(PSA)，在高湿高盐工况下实现低温加压吸附、高温常压脱附循环，同时将被吸附毒剂原位水解，避免排放时二次污染，应用于舰船可再生滤毒通风技术。

参考文献

1 赵宴辉, 全晓鹏, 聂亚杰, 李龙. 舰船集体防护系统体系及防护等级划分 [J]. *船海工程*, **2013**, 42(4): 123-130.

2 贾建国. 一种新型高湿抗陈化浸渍活性炭 [J]. *舰船科学技术*, **2003**, 25(z1): 6-8.

3 陈亿昂, 耿玘薇, 曹香慧, 吐莹雪, 张珍坤. 金属有机框架材料工业应用中面临的挑战以及最新应对策略 [J]. *离子交换与吸附*, **2023**, 39 (1): 75-86.

4 Decoste J B, Peterson G W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals [J]. *Chem. Rev*, **2014**, 114 (11):5695-5727.

5 王馨博, 苏茹月, 栗丽, 梁国杰, 赵越, 栾志强, 李凯, 习海玲. 锆基金属-有机骨架呼吸道防护材料研究进展 [J]. *材料导报*, **2020**, 34(12): 23121-23130.

6 周川, 原博, 张守鑫, 杨小兵, 钟近艺. 锆基金属有机骨架UiO-66的合成及在化学防护领域中的研究进展 [J]. *化工进展*, **2019**, 38(10): 4614-4622.

7 Furukawa H, Gándara F, Zhang Y B, Jiang J C, Queen W L, Hudson M R, Yaghi O M. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials [J]. *J. Am. Chem. Soc*, **2014**, 136(11): 4369-4381.

8 Xu J, Liu J, Li Z, Wang X B, Xu Y F, Chen S S, Wang Z. Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage [J]. *New J. Chem*, **2019**, 43(10): 4092-4099.

9 Ardila-Suárez C, Rodríguez-Pereira J, Baldovino-Medrano V G, Ramírez-Caballero G E. An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties [J]. *Cryst Eng Comm*, **2019**, 21: 1407-1415.

10 Su H H, Hou J W, Zhu J Y, Zhang Y T, Van der Bruggen B. Room-temperature aqueous synthesis of MOF-808(Zr) for selective adsorption of dye mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 337: 125957-125963.

11 Li Z Q, Yang J C, Sui K W, Yin N. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal[J]. *Materials Letters*, **2015**, 160: 412-414.

12 Reinsch H, Waitschat S, Chavan S M, Lillerud K P, Stock N. A facile “green” route for scalable batch production and continuous synthesis of zirconium MOFs [J]. *Eur. J. Inorg*, *Chem*, **2016**, 27(54): 4490-4498.

13 Bagi S, Yuan S, Rojas-Buzo S, Shao-Horn Y, Roman-Leshkov Y. A continuous flow chemistry approach for the ultrafast and low-cost synthesis of MOF-808 [J].*Green Chem*, **2021**, 23(5): 9982-9991.

14 Kevat S, Lad V N. Green synthesis of zirconium-based MOF-808 by utilizing sustainable synthesis approaches [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2023**, 999: 122832-122840.
15 杨曹雨, 高慧文, 唐智勇. 锆基金属有机框架孔道工程用于毒剂催化降解 [J]. 防化研究, **2023**, 2(3): 1−18.
16 武越, 金彦任, 赵婷. 锆基金属有机骨架材料及其吸附气体的综述 [J]. 广东化工, **2020**, 47(10): 69-71.
17 Decoste J B, Demasky T J, Katz M J, Farha O K, Hupp J T. A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic acids for the broad spectrum removal of toxic chemicals [J]. *New Journal of Chemistry*, **2015**, 39 (4): 2396-2399.
18 Cha G Y, Chun H, Hong D Y, Kim J, Cho K H, Lee U H, Chang J S, Ryu S G, Lee H W, Kim S J, Han B C, Hwang Y K. Unique design of superior metal-organic framework for removal of toxic chemicals in humid environment *via* direct functionalization of the metal nodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 398: 122857-122867.
19 王馨博, 梁国杰, 苏茹月, 栗丽, 李凯, 赵越, 陆林, 栾志强, 习海玲. 一种改性锆基金属-有机骨架材料MOF-808的制备方法:202110250331 [P].2021-03-08.
20 王毅, 熊启钊, 陈杨, 杨江峰, 李立博, 李晋平. 锆基金属有机骨架材料用于氨吸附性能的研究 [J]. 化工学报, **2022**, 73(4): 1772-1780.
21 Giannakoudakis D A, Bandosz T J. Detoxification of chemical warfare agents. from WWI to multifunctional nanocomposite approaches [M]. *Berlin: Springer*, **2017**.
22 Moon S Y, Liu Y, Hupp J T, Farha O K. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal−organic framework [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(23): 6795−6799.
23 De Koning M C, van Grol M, Breijaert T. Degradation of paraoxon and the chemical warfare agents VX, tabun, and soman by the metal-organic frameworks UiO-66-NH_2, MOF-808, NU-1000, and PCN-777 [J]. *Inorg. Chem*., **2017**, 56(19): 11804-11809.
24 Ma K, Wasson M C, Wang X, Zhang X, Idrees K B, Chen Z, Wu Y, Lee S J, Cao R, Chen Y, Yang L, Son F A, Islamoglu T, Peterson G W, Mahle J J, Farha O K. Near-instantaneous catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents with zirconium-based MOF/hydrogel composites [J]. *Chem Catalysis*, **2021**, 1:721-733.
25 张博宁, 孙亚昕, 吴遥, 张秀玲, 于淑艳, 李从举. MOF-808@PAN纳米纤维膜的制备及其降解芥子气模拟剂性能 [J]. 精细化工, **2021**, 38(6): 1177-1182.

Review

Progress in Synthesis and Chemical Defense of MOF-808 Zr-based Metal-Organic Framework and Related Materials

ZHANG Quan-hua[1#], XIAO Chun-ying[2#], LIU Da-xin[2], JU Bo[2], ZHANG Zhong-hui[2], ZHAI Ling-juan[2], GENG Qian[2*]

(*[1]Naval Equipment Department, Beijing 100071, China*; *[2]718th Research Institute of CSSC, Handan 056027, China*)

Abstract The synthesis of metal-organic framework MOF-808 and its applications in chemical defense was discussed, including the adsorption of toxic industrial chemicals, the adsorption and degradation of chemical warfare agents, and the regeneration of adsorbents. Specifically, the challenges and future development directions of MOF-808 in the field of chemical protection was summarized, such as improving material stability, functional modification, large-scale production, and particle formation. These studies not only contribute to a deeper understanding of the synthesis and application of MOF-808, but also provide new material selection and development directions for the field of chemical defense.

Keywords Metal-organic framework, MOF-808, Chemical defense, Adsorption, Degradation.

* **Corresponding author:** GENG Qian, E-mail: gengqian@mail.nankai.edu.cn.