

## 金属有机框架吸附分离轻重稀土的研究进展

王换, 董涵舒, 田倩, 崔静磊

(山西大学资源与环境工程研究所, 山西 太原 030031)

**摘要:** 稀土是战略性金属资源, 轻稀土和重稀土的选择性分离是其利用的前提。吸附法具有吸附效率高和环境友好的优点, 广泛应用于稀土分离领域, 关键在于高效吸附材料的设计。金属有机框架(MOFs)因其结构可调的特性, 在轻稀土/重稀土选择性分离中展现出显著优势。本文系统综述了MOFs材料对不同稀土离子的吸附机制, 包括配位络合、离子交换、静电吸引和尺寸筛分, 以及多种吸附机制之间的协同作用, 并梳理了不同MOFs材料的设计策略, 包括骨架设计、官能团引入、缺陷工程及复合材料构建等提升稀土离子选择性吸附性能的研究进展。最后展望了MOFs材料的研究趋势, 未来应面向真实分离工况和环境设计稳定高效的MOFs吸附材料, 开发MOFs材料的绿色合成技术并工程化应用, 为稀土资源高效分离材料的设计提供理论基础和技术支撑。

**关键词:** 稀土元素; 吸附; 金属有机框架

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-17

## Adsorption and separation of light/heavy rare earths by metal-organic frameworks: a review

WANG Huan, DONG Hanshu, TIAN Qian, CUI Jinglei

(Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030031, Shanxi, China)

**Abstract:** Rare earths are strategic metal resources, and the selective separation of light and heavy rare earths is the key. Adsorption is widely used in the field of rare earth separation due to the advantages of high adsorption efficiency and environmental friendliness, and the design of efficient adsorbents is the key challenge. Metal-organic frameworks (MOFs) have shown significant advantages in the selective separation of light rare earths from heavy rare earths for their adjustable structures. This article reviews the adsorption mechanisms of MOFs materials for different rare earth ions, including coordination complexation, ion exchange, electrostatic attraction, and size sieving, as well as the synergistic effects among multiple adsorption mechanisms. It also summarizes the design strategies of different MOFs materials, including framework design, functional group introduction, defect engineering, and composite material construction, which can enhance efficiency for the selective adsorption of rare earth ions. The research trends of MOFs materials are looked forward, stable and efficient MOF materials are required for real separation conditions, green synthesis technologies of MOFs materials would be developed and applied in engineering. These progresses provide theoretical basis and technical support for the design of MOFs for rare earth resource separation.

收稿日期: 2026-02-01 修回日期: 2026-04-15

通信作者: 崔静磊(1986—),男,博士,副教授, cuijl@sxu.edu.cn

第一作者: 王换(1998—),女,博士研究生, wanghuan2@sxu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378243, U25A20369); 山西省基础研究计划项目(202103021224008)

引用本文: 王换, 董涵舒, 田倩, 崔静磊. 金属有机框架吸附分离轻重稀土的研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-17

**Citation:** WANG Huan, DONG Hanshu, TIAN Qian, CUI Jinglei. Adsorption and separation of light/heavy rare earths by metal-organic frameworks: a review[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-17

**Keywords:** rare earth elements; adsorption; metal-organic frameworks

## 引 言

稀土元素(rare earth element, REEs)是镧系元素及钪、钇共17种金属元素的统称<sup>[1]</sup>。稀土储量在地壳中相对丰富,部分稀土元素的丰度高于铜、铅、黄金和铂等金属;其中重稀土元素的价值更高<sup>[2]</sup>。美国地质调查局(USGS)的数据显示,2024年全球稀土金属产量攀升至39万吨,我国以27万吨产量稳居全球首位,占全球总产量的69.2%<sup>[3]</sup>(图1)。近年来,稀土的用量迅速增长,但基于高品位矿石的传统冶炼分离过程面临流程复杂、化学试剂消耗大、环境负担重等问题。与此同时,从稀土冶炼废水、煤矸石、粉煤灰、海水、地热温泉等低品位或复杂液态资源中回收稀土,已成为资源循环与可持续发展的前沿研究热点。这类资源中的多种稀土元素离子常以低浓度( $\text{mg L}^{-1}$ 级别)存在,并与高浓度的 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等竞争离子共存,体系pH范围宽。加之稀土离子物理化学性质相似,轻重稀土的选择性分离难度大,因此发展高效的分离技术选择性富集分离稀土元素,是稀土资源利用的前提和关键问题。

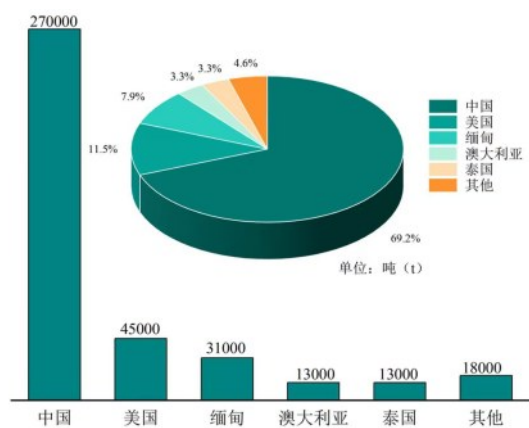


图1 2024年全球稀土产量

Fig.1 Global rare earth production in 2024

研究者开发了多种技术用于稀土分离,包括离子交换<sup>[4-7]</sup>、化学沉淀<sup>[8,9]</sup>、膜分离<sup>[10-12]</sup>、电渗析<sup>[13-17]</sup>与吸附<sup>[18,19]</sup>等。膜分离技术如超滤、纳滤、反渗透在稀土回收中展现出潜力,其分离性能主要取决于分离膜孔结构与表面电荷分布,但膜污染和孔道堵塞问题突出,需要高频次进行膜清洗和更换工序,限制了其进一步的工业应用<sup>[20,21]</sup>。电渗析是一种具有离子

选择性迁移能力的电驱动膜过程<sup>[15]</sup>,然而该过程能耗较高。离子交换法可以有效实现稀土的可逆富集<sup>[22]</sup>,然而多金属离子溶液中对稀土离子的选择性较低。化学沉淀法操作简单,消耗大量酸碱与溶剂,环境负担重,难以实现低浓度稀土离子的回收。相较而言,吸附法因具有操作简单、环境友好、成本低廉、二次废物少及吸附剂可再生等优势,是一种更具应用潜力的稀土分离技术<sup>[23]</sup>。

吸附剂是实现稀土选择性吸附的核心,现有的吸附材料有硅基材料(如二氧化硅)、碳基材料(如氧化石墨烯、活性炭等)、黏土矿物(蒙脱土、高岭土等天然或改性黏土)<sup>[24,25]</sup>、生物聚合物(壳聚糖、纤维素、藻酸盐等来源的吸附剂)<sup>[26]</sup>及有机框架材料MOFs<sup>[27]</sup>、HOFs<sup>[28]</sup>、COFs等<sup>[29]</sup>。由于实际含有稀土离子的二次资源中成分复杂,且pH环境苛刻,导致现有材料面临高吸附容量与高选择性难以协同,以及酸性环境下结构稳定性不足的挑战。如表1所示,相比于其他吸附材料,在复杂溶液体系中,MOFs作为一类由金属离子簇与有机配体通过配位自组装形成的晶态多孔材料<sup>[30]</sup>,兼具结构精准可调,表面官能团定向修饰,孔道尺寸按需调节的独特优势,能够通过调控骨架结构与官能团类型实现轻重稀土的选择性筛分与配位结合,同时其高比表面积可提供丰富的吸附位点,多机制协同的吸附特征更能兼顾稀土离子的吸附容量与分离选择性,成为稀土离子分离中最具潜力的吸附材料<sup>[37]</sup>。

目前多孔材料吸附REEs的综述已见报道<sup>[28,38]</sup>,但鲜见针对轻重稀土分离的MOF材料吸附REEs的研究综述。本文围绕MOFs对稀土离子的吸附与分离进展进行综述,梳理了MOF吸附稀土离子的化学机理与传质扩散参数,重点总结面向轻重稀土选择性分离的MOFs材料设计规律及强酸体系下耐酸性MOFs的设计思路,描述了MOFs的再生方法、稳定性提升策略与高效经济再生工艺,并从工程化视角展望,为MOFs走向工业化应用提供参考。

## 1 吸附机理

MOFs对稀土离子的吸附是多机制协同驱动、耦合传质过程的复杂作用,核心吸附机制包含配位络合、离子交换、静电吸引与尺寸筛分效应;在吸附过程中,这些机制相互关联、协同作用,同时耦合膜

表1 不同吸附材料轻重稀土分离性能对比

Table 1 Light and heavy rare earth separation performance of different adsorbent materials

吸附材料类型	吸附材料名称	吸附元素	最大吸附容量(mg g <sup>-1</sup> )	分离因子	pH 稳定范围	成本(\$ /kg)	循环吸附性能
COFs	COF-ML-CC <sup>[29]</sup>	La	168.19	La/Er≈1.87 La/Yb≈2.10	pH=5.5/ C <sub>0</sub> =150~250 mg L <sup>-1</sup>	500~5000	5次/95.5%
硅基材料	改性介孔硅 DTPADA-SBA-15 <sup>[30]</sup>	Eu	32.1	Eu/Gd=1.10	pH=2 C <sub>0</sub> =10 mg L <sup>-1</sup>	1.5~7	10次/80.9%
碳基材料	氧化石墨烯 <sup>[31]</sup>	Eu	142.8	--	pH=5.5 C <sub>0</sub> =500 mg L <sup>-1</sup>	210~550	--
黏土矿物	羧基修饰高岭土复合材料 <sup>[32]</sup>	Y	189.63	--	pH=5.6 C <sub>0</sub> =100 mg L <sup>-1</sup>	0.7~2.6	6次/91.2%
生物聚合物	SCB-水凝胶 <sup>[33]</sup>	Nd Pr	176.7	--	pH=2 C <sub>0</sub> =10~500 mg L <sup>-1</sup>	3.5~9.0	3次/--
MOFs	Zn-BDC MOF/GO <sup>[34]</sup>	Sc Tm Er	344.48	Sc/Tm=529.57 Sc/Er=461.91	pH=4.0 C <sub>0</sub> =1.0 mmol L <sup>-1</sup>	120~550	3次/90.3%
	ZIF-8-TBP <sup>[35]</sup>	Dy	529.0	Dy/Nd=24	pH=5.5 C <sub>0</sub> =500 mg L <sup>-1</sup>		5次/80.0%

扩散、内扩散等传质工程过程,共同决定了MOF材料的吸附容量、吸附动力学及轻重稀土离子的吸附选择性。

### 1.1 配位络合与离子交换

稀土离子具有高电荷密度、小离子半径和低极化性的特点,属于硬酸;而MOF结构中含氧、氮、磷等电负性原子的官能团(如-COOH、-NH<sub>2</sub>、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)、未饱和金属位点上含孤对电子的O、N原子通常表现为硬碱。根据软硬酸碱理论(HSAB)<sup>[39]</sup>,硬酸与硬碱之间具有较强的配位亲和力,能够通过配位键形成稳定的络合物,从而将稀土离子捕获在MOF结构中。离子交换是指MOF中的可移动离子,如孔道中的平衡阳离子或配位不饱和位点上的离子,与溶液中的稀土离子发生等价电荷交换的过程。离子交换是一种可逆的化学反应,其效率取决于金属离子特性与MOF表面化学性质的共同影响。Ryu等<sup>[40]</sup>的研究表明,由于镧系收缩效应,Lu离子的电荷密度高于Y离子,因而在MIL-101-PMIDA(N-(膦酰基甲基)亚氨基二乙酸)材料上表现出更强的离子交换能力,其对Lu<sup>3+</sup>的吸附容量(63.4 mg g<sup>-1</sup>)远高于Y<sup>3+</sup>(25.3 mg g<sup>-1</sup>)。

溶液的pH对MOFs吸附剂具有显著调控作用。在弱酸性条件下(pH 4~5),MOF表面的含氧/氮官能团如羧基、磷酸基等易发生去质子化而带负电,此时配位作用占主导,同时可以通过静电作用协同结合稀土离子。Fonseka等<sup>[41]</sup>合成的Cr-MIL-PMIDA

在pH为5.5时对Eu<sup>3+</sup>表现出最高吸附容量(69.14 mg g<sup>-1</sup>),且表面ζ电位随pH升高而负移,证明了去质子化可以促进配位吸附(见图2)。当pH过低(<2)时,高浓度H<sup>+</sup>竞争配位位点,甚至攻击MOF的金属-配体键尤其是金属-氧键(M-O-C),可能导致骨架解离或结构坍塌,造成吸附性能显著下降,这也与Fonseka等观察到的低pH下吸附率降低现象一致<sup>[41]</sup>。当pH进一步升高至5~6时,溶液中H<sup>+</sup>浓度降低,有利于MOFs中的可交换阳离子(如Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等)与稀土离子发生离子交换。该机制逐渐增强,但配位作用并没有完全消失。离子交换和配位作用之间的相对主导作用会根据具体的溶液pH条件和MOFs结构而有所不同。

### 1.2 静电吸附与尺寸筛分

在吸附过程中,吸附剂与目标稀土离子之间由库仑力驱动的静电相互作用,是初始吸附的重要驱动力之一。MOFs材料在整体上呈电中性,但其内部存在显著的电荷不均匀分布现象,会形成局部静电势区域,对稀土离子产生物理吸引,实现稀土离子的快速富集。以缺陷型NH<sub>2</sub>-UiO-66为例<sup>[42]</sup>,掺杂苯甲酸(BA)后(NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA见图3a)材料内部电荷发生重构,-NH<sub>2</sub>基团的电荷特征发生改变,从原本电子富集状态(Δq=-1.73 eV,图3b)转变为缺电子状态(Δq=0.25 eV,图3c),形成局部正静电势区域,这一重构显著增强了材料表面对金属离子的亲和力,使金属离子被富集到MOF表面。当两者距离

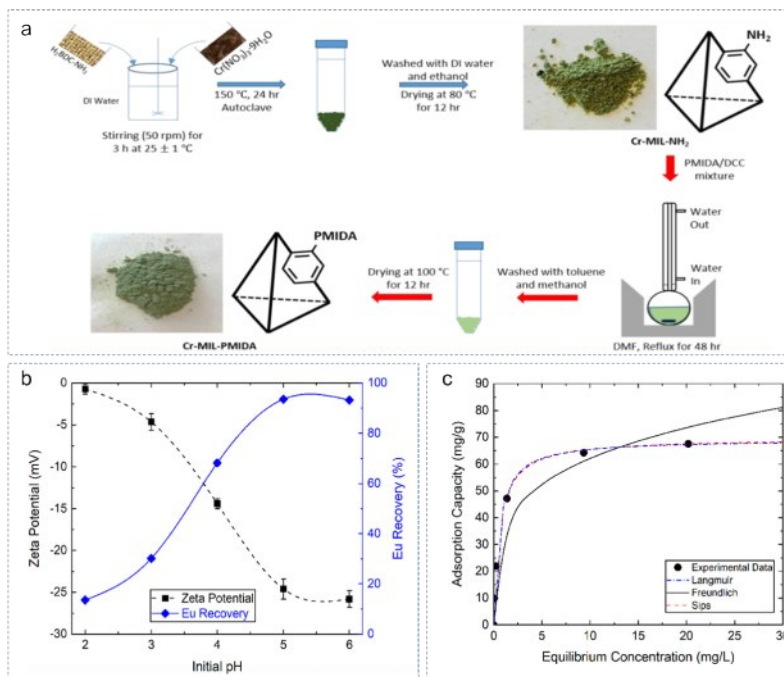


图2 Cr-MIL-PMIDA的制备与稀土吸附性能<sup>[41]</sup> a. Cr-MIL-PMIDA的合成; b. pH值对Eu<sup>3+</sup>回收率与Cr-MIL-PMIDA表面ζ电位的影响; c. Cr-MIL-PMIDA对Eu<sup>3+</sup>的等温吸附模型(吸附剂用量0.2 g L<sup>-1</sup>,吸附时间24小时)

Fig. 2 Preparation and REEs Adsorption of Cr-MIL-PMIDA a. synthesis of Cr-MIL-PMIDA; b. the Effect of pH on Eu<sup>3+</sup> Recovery and the Surface Zeta Potential of Cr-MIL-PMIDA; c. Isothermal adsorption model of Eu<sup>3+</sup> on Cr-MIL-PMIDA(Adsorbent dosage: 0.2 g L<sup>-1</sup>; adsorption time: 24 hours)

被缩短至原子或亚纳米尺度时,MOF骨架N原子的电子云与稀土离子发生有效重叠,形成更强的配位作用,从而完成从物理吸附到化学吸附的转变。

尺寸筛分则是通过调控MOFs材料的孔径与拓扑结构,构建具有尺寸筛分效应的限域孔道。此类结构调控从物理上阻隔尺寸过大的离子或水合离子团进入孔道,实现轻重稀土的初步筛选。

从吸附传质角度分析,静电吸附与尺寸筛分过程涉及外部传质(膜扩散)、内部传质(颗粒内扩散)与吸附反应三个连续过程。其中,膜扩散是稀土离子从溶液主体穿过MOF颗粒表面的边界层到达颗粒表面的过程,其效率与MOF颗粒粒径、溶液流速相关;内扩散是稀土离子从MOF颗粒表面扩散至孔道内部活性位点的过程,是传质过程的主要控速步骤,其效率由MOF的孔道尺寸和连通性决定。最终,吸附质到达活性位点后,通过物理吸附或化学吸附被固定。

MOFs的孔道结构直接决定内扩散效率。微孔MOFs孔道狭窄,当孔径接近稀土水合离子动力学直径时,构型扩散占主导,内扩散阻力大,内扩散系数仅为 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,而介孔MOFs内扩散阻力小,内扩散系数可达 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,吸附动力学提

升1~2个数量级。如Khalil等<sup>[43]</sup>设计的Co-MOF,其孔腔尺寸2.9 nm(29 Å)与Ce离子水合半径(9.8 Å)较Eu离子水合半径(10.5 Å)更为匹配,这种尺寸差异直接转化为选择性分离效果,该材料通过物理筛分实现Ce与Eu的分离,Ce/Eu分离因子为2.0,同时,介孔孔道结构使稀土离子的内扩散系数提升至 $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,吸附平衡时间缩短为原始材料的1/3,最终实现物理筛分与传质工程的耦合优化。

### 1.3 协同机制

MOFs材料对稀土离子的高效吸附并非依赖于单一的物理或化学作用机制,而是源于其结构中静电吸引、配位作用、离子交换及尺寸筛分等多种机制的协同作用,同时伴随膜扩散,内扩散等传质参数的优化。不同MOFs材料的协同机制差异显著,根据研究目标可分为稀土回收导向与轻重稀土分离导向两类,前者侧重吸附容量与传质效率,后者以分离因子为核心指标,侧重选择性与分离效率。

1.3.1 稀土回收导向的协同机制 此类协同机制侧重放大静电吸引的富集作用与离子交换的容量优势,同时通过孔道调控优化膜扩散与内扩散效率,无明确的轻重稀土分离因子,适用于从水体中高效去除稀土离子。如Yang等<sup>[44]</sup>利用三氟乙酸

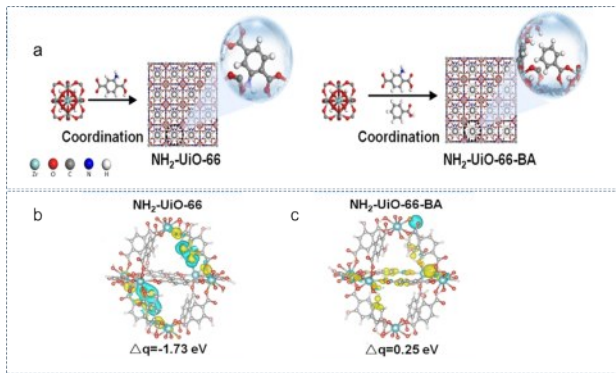


图3 NH<sub>2</sub>-UiO-66和NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA的合成与表征<sup>[42]</sup> a. NH<sub>2</sub>-UiO-66和NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA结构示意图; b. NH<sub>2</sub>-UiO-66和c. NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA的巴德电荷

Fig.3 Synthesis and characterization of NH<sub>2</sub>-UiO-66 and NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA a. Schematic structures of NH<sub>2</sub>-UiO-66 and NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA; b. Bader charge of NH<sub>2</sub>-UiO-66 and c. Bader charge of NH<sub>2</sub>-UiO-66-BA

(TFA)对UiO-66改性,制备UiO-66-COOH-24TFA吸附剂,UiO-66-COOH-24TFA对La<sup>3+</sup>的吸附机制遵循静电吸引(膜扩散)-离子交换(内扩散)-配位

络合的多步协同过程,首先是静电吸引将La<sup>3+</sup>富集到吸附剂表面,随后材料表面-COOH中的H<sup>+</sup>与La<sup>3+</sup>发生离子交换,完成La<sup>3+</sup>的内扩散传质,最终形成稳定的O-La配位键,从而达到吸附的目的。该材料对La<sup>3+</sup>的吸附容量达37.1 mg g<sup>-1</sup>,比未改性材料提升58%,膜扩散系数与内扩散系数分别提升1.2倍和2.5倍,吸附平衡时间缩短至60 min,是稀土回收的代表性材料。

1.3.2 轻重稀土分离导向的协同机制 此类协同机制侧重配位/尺寸筛分的选择性作用,同时通过分级孔道设计优化传质过程,以分离因子为核心评价指标,适用于轻重稀土的高效选择性分离。如Zhang等<sup>[45]</sup>报道的UiO-66-COOH-TETA材料在吸附Yb<sup>3+</sup>时也表现出了多机制协同机理,静电吸引引导初始富集,羧基与氨基协同配位增强选择性,孔道尺寸筛分水合半径较大的轻稀土Ce离子,在此基础上,通过分级孔道设计使内扩散系数提升3倍,吸附平衡时间控制在40 min,兼顾了分离选择性与传质效率(见图4)。

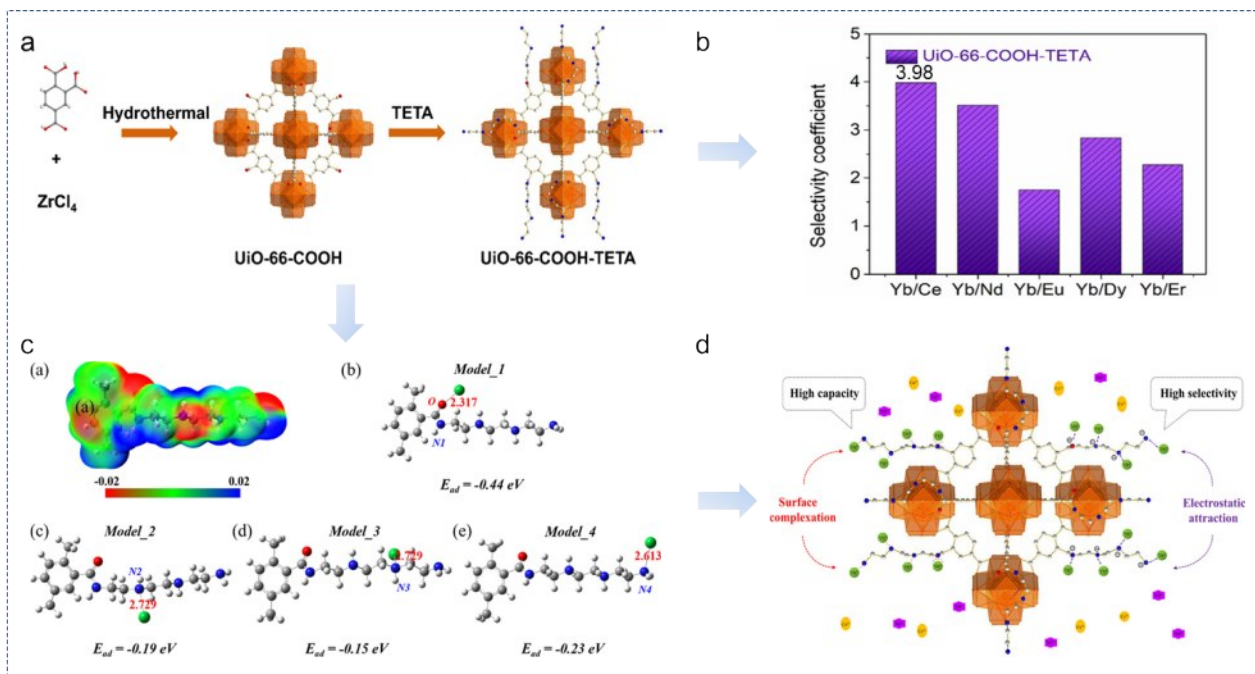


图4 UiO-66-COOH-TETA的合成过程与稀土离子吸附机理<sup>[45]</sup> a.UiO-66-COOH-TETA的制备过程;b. UiO-66-COOH-TETA对稀土离子吸附的选择性;c.(a)含Yb<sup>3+</sup>的UiO-66-COOH-TETA的优化几何构型与电子静电势分析;(b-e)含Yb<sup>3+</sup>的结合位点的优化几何构型与Mulliken电荷分析;d. UiO-66-COOH-TETA对Yb<sup>3+</sup>的吸附机制示意图

Fig.4 Synthesis of UiO-66-COOH-TETA and the mechanism of rare earth ion adsorption a. Preparation process of UiO-66-COOH-TETA; b. Selectivity of UiO-66-COOH-TETA for rare earth ion adsorption; c.(a) Optimized geometric configuration and electrostatic potential analysis of UiO-66-COOH-TETA containing Yb<sup>3+</sup>; (b - e) Optimized geometric configuration and Mulliken charge analysis of the binding site containing Yb<sup>3+</sup>; d. Schematic illustration of the adsorption mechanism of Yb<sup>3+</sup> by UiO-66-COOH-TETA

## 2 面向轻重稀土分离与强酸性体系的 MOF 基吸附剂设计

吸附法主要针对低浓度稀土回收场景,但吸附溶液中过量的 $H^+$ 会攻击 MOFs 骨架的金属-配位键(M-O-C 键),导致配体脱落与结构解离,进而造成吸附容量与选择性下降。由于轻稀土/重稀土离子的物理化学性质相似,其高效分离一直是稀土冶金领域的难点和关键,因而轻/重稀土之间的分离因子是稀土高效分离的核心指标之一。

针对以上问题,本节聚焦于轻重稀土选择性分离与强酸性环境耐酸稳定性两个关键问题,综述了构筑稳定骨架的次级构筑单元(secondary building unit, SBU)、表面特异性官能团引入和缺陷工程等方法对 MOFs 材料的结构调控,最后通过复合策略合成多功能的 MOFs 材料,系统阐述 MOF 基吸附剂的设计策略及定向设计规律(图 5)。

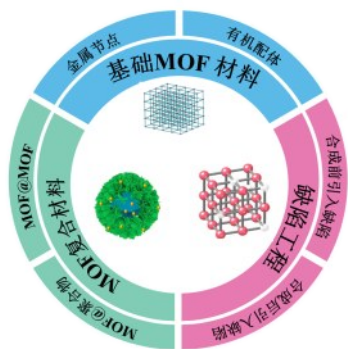


图 5 MOF 基吸附剂合成策略示意图:基础、缺陷与复合结构

Fig.5 Schematic of MOF-based adsorbent synthesis strategies: fundamentals, defects, and composite structures

### 2.1 次级构筑单元 SBU

MOFs 材料结构中的次级构筑单元是由金属离子/簇(一级构筑单元)与有机连接配体的给电子原子(通常是羧基氧或氮杂环氮原子)在合成过程中自组装形成的、具有一定几何构型的刚性多核结构单元。为清晰展现 MOFs 中 SBU 的构成特征,表 2 列出了稀土吸附研究中应用广泛的 MIL-101、UiO-66、ZIF-8 等典型材料的核心组成。这些 MOFs 的 SBU 均由特定金属节点与有机配体自组装形成,其化学组成和几何构型(配位数、空间排列)存在显著差异,而这些差异正是决定 MOFs 耐酸稳定性,孔道结构及传质/筛分性能的关键,构成了耐强酸性环境与轻重稀土分离的结构基础。

2.1.1 SBU 与框架稳定性 稀土二次资源(如冶炼废水、酸性浸出液)通常呈强酸性,这对吸附剂的结构稳定性提出了严峻挑战,其本质是金属节点与配体形成的化学键在 $H^+$ 作用下不易断裂。根据 HSAB 理论,表 2 中以  $Fe^{3+}$ (MIL-100)、 $Cr^{3+}$ (MIL-101)、 $Zr^{4+}$ (UiO-66)等硬酸金属离子为节点,与羧酸类硬碱配体形成的不同 SBU,如  $Fe_3O(CO_2)_6$ 、 $Cr_3O(CO_2)_6$ 、 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$  等<sup>[46-48]</sup>,其骨架中的 M-O-C 键是耐酸性 SBU 的设计核心。这类化学键具有键能高、极性低的特点,在  $pH < 2$  的强酸环境下不易被  $H^+$  攻击,从而在水相乃至酸性环境中展现出优异的化学稳定性<sup>[49]</sup>。

其中 Zr 基 SBU 耐酸性最强,UiO-66 在室温、 $pH \geq 2$  的酸性体系中仍能保持骨架完整。需要注意的是,在酸性条件下材料可能发生一定程度的配体溶出和金属离子浸出,但其主体框架结构得以保持。通过调节合成条件可以在  $Zr_6$  SBU 中创造配体缺失缺陷,暴露更多的配位不饱和 Zr 位点,这些位点对水分子和 REEs 离子具有强配位能力,是提升吸附容量的关键活性位点<sup>[50,51]</sup>。Cr 基 SBU 次之,以  $[Cr_3O(COO)_6]$  为 SBU 的 MIL-101(Cr) 材料在  $pH$  1~6 的酸体系中也表现出良好的结构稳定性,Cr 浸出量较低。通过接枝功能化配体可显著提升其对稀土离子的吸附容量与选择性,且在多次吸附-脱附循环中吸附容量保持 90% 以上,是强酸性稀土体系的优选基底材料<sup>[40,52,53]</sup>。Fe 基 SBU 虽同属于硬酸-羧酸体系,但耐酸性相对较弱,在  $pH$  2~3 的酸性条件下可短期保持结构稳定,但在  $pH < 2$  的强酸体系中长期稳定性不足,易发生骨架解离或金属离子溶出,因此更适用于弱酸性或经预处理后的稀土回收场景<sup>[54]</sup>。

相比之下,由  $Zn^{2+}$ ( $Zn(C_5H_3N_2)_4$ )、 $Co^{2+}$ ( $Co(C_5H_3N_2)_4$ ) 等软酸或交界酸金属离子与咪唑类含氮配体为 SBU

表 2 代表性 MOFs 的 SBU 及核心组成

Table 2 SBU and Core Components of Representative MOFs

MOFs	金属节点	有机配体	SBU
MIL-100(Fe)	$Fe^{3+}$	均苯三甲酸	$Fe_3O(CO_2)_6$
MIL-101(Cr)	$Cr^{3+}$	对苯二甲酸	$Cr_3O(CO_2)_6$
UiO-66	$Zr^{4+}$	对苯二甲酸	$Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$
UiO-68	$Zr^{4+}$	联苯二甲酸	$Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_8$
ZIF-8	$Zn^{2+}$	2-甲基咪唑	$Zn(C_5H_3N_2)_4$
ZIF-67	$Co^{2+}$	2-甲基咪唑	$Co(C_5H_3N_2)_4$
HKUST-1	$Cu^{2+}$	均苯三甲酸	$Cu_3(\mu_3-O)(CO_2)_6$

的MOFs因含氮配体与过渡金属的配位模式多样,通常具有高比表面积、丰富的孔道结构和可调控的电子特性。以ZIF-8为例,由 $Zn^{2+}$ 与2-甲基咪唑连接形成的sod拓扑结构,具有较大的孔腔( $\sim 11.6 \text{ \AA}$ )和狭窄的孔窗( $\sim 3.4 \text{ \AA}$ ),理论上可实现尺寸筛分。然而,M-N配位键在酸性水环境中易质子化断裂,导致结构坍塌,这限制了其在多数酸性稀土废水中的直接应用<sup>[55-57]</sup>。为克服这一问题,研究者常将ZIF-8与稳定性更强的MOFs(如UiO-66)复合,构建核壳结构(例如U6N@ZIF-8)。该策略以稳定MOFs作为“保护壳”,在保留ZIF-8高比表面积优势的同时,提升了材料整体的化学稳定性<sup>[58]</sup>。

**2.1.2 SBU调控孔道结构与传质** SBU的几何构型如四面体、八面体、三棱柱等直接决定了MOFs孔道的形状、尺寸和连通性,进而调控内扩散传质效率及轻重稀土离子的尺寸筛分效果,实现传质与物理分离的协同。只有当MOFs孔道的有效尺寸大于目标稀土离子的水合半径时,稀土离子才能顺利扩散至内部位点。例如,表2中由 $[Cr_3O(COO)_6]$ 为SBU的MIL-101(Cr)具有直径分别约 $29 \text{ \AA}$ 和 $34 \text{ \AA}$ 两个尺寸较大的介孔笼<sup>[59,60]</sup>,赋予了材料高比表面积( $>3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )和孔体积<sup>[61]</sup>,为稀土离子吸附提供了高效的扩散通道;内扩散阻力小,传质效率高,从而实现快速吸附动力学和高容量吸附。但因孔道尺寸远大于轻重稀土水合半径,难以呈现明显的尺寸筛分效应,主要适用于稀土回收场景。

相对而言,由 $[Zr_6O_4(OH)_4]$ 簇与对苯二甲酸连接形成的UiO-66材料,SBU高度连接形成紧密堆积结构,产生孔径约 $7 \text{ \AA}$ 的微孔<sup>[62]</sup>,这使得UiO-66能够精准匹配轻重稀土水合半径的差异,实现基于物理筛分的轻重稀土分离<sup>[63]</sup>。然而,其致密的微孔结构也限制了分子的扩散速率<sup>[64]</sup>。为改善传质,常通过缺陷工程在SBU层面引入缺失连接子,构建分级孔结构,在保留尺寸筛分选择性的同时有效降低内扩散阻力,加速物质传输<sup>[65]</sup>。

更为重要的是,通过精确选择SBU和配体,可以设计出具有特定窗口尺寸的限域孔道,这对基于水合离子半径差异的筛分分离十分重要,前文中Khalil<sup>[43]</sup>的研究结果也说明了这一点。尽管完美的SBU主要目的是提高结构骨架的稳定性和构建传质通道,但其固有的几何约束为后续通过缺陷工程或官能团修饰来实现精准筛分与选择性吸附奠定了基础。

## 2.2 吸附官能团的构建

在稳定的MOFs骨架基础上,引入特性官能团是放大轻重稀土吸附差异,提升分离因子的最直接策略。轻稀土和重稀土离子在半径、表面电荷密度和配位数等方面存在差异,通过MOF材料表面官能团的结构设计,在吸附过程中放大轻稀土与重稀土离子的吸附性能差异,从而选择性吸附轻稀土或者重稀土离子。其中调控吸附剂表面官能团中心配位原子的种类、数量和空间分布等,使得MOF材料与轻稀土或者重稀土离子发生强特异性相互作用,是吸附官能团构建的核心策略。本节依据官能团的化学特性及其主导的吸附机制,综述其设计原理与效能。

**2.2.1 硬碱配位基团** 羧基( $-\text{COOH}$ )与磷酸基( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )富含电负性较高的氧原子,属于典型的硬碱基团。根据HSAB理论,它们与作为硬酸的稀土离子具有天然的强亲和力,主要通过形成内层络合物实现吸附。然而,二者在配位机制、对轻重稀土的吸附偏好及耐酸性方面存在显著差异,直接决定了分离因子的大小与使用场景。羧基的作用机制以离子交换( $\text{H}^+$ 与稀土离子交换)和氧原子配位为主,其吸附性能强烈依赖于溶液pH值。在低pH下,质子化的 $-\text{COOH}$ 对稀土离子产生静电排斥;随着pH升高,去质子化形成的 $-\text{COO}^-$ 可通过单齿或双齿模式与稀土离子稳定配位。羧基对离子半径较大、电荷密度较低的轻稀土离子 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 表现出更高的亲和力,适用于轻稀土选择性富集。例如,Zhao等<sup>[51]</sup>采用含多个羧基的有机配体构筑了UiO-66- $\text{H}_1/\text{H}_2$ ,其丰富的羧基位点带来了高达约 $240 \text{ mg g}^{-1}$ 的吸附容量,pH 5.5的条件下La/Yb的分离因子达4.1。但羧基耐酸性一般,仅在pH 2~6范围内保持去质子化状态,不适用于pH $<2$ 的强酸性体系。

磷酸基则表现出更强的配位能力与更优的耐酸性,其分子结构中含有P=O和P-OH双位点,配位模式更加丰富且酸性更强(pKa值更低),在更宽的pH范围内仍能保持部分去质子化状态,有利于配位稀土离子。更重要的是,磷酸基几何结构适配离子半径较小的Yb、Gd和Lu等重稀土离子,对重稀土展现出显著的选择性吸附优势。Lee等<sup>[66]</sup>在MIL-101- $\text{NH}_2$ 上接枝含磷酸基的PMIDA配体,所得MIL-101-PMIDA对Gd的吸附容量提升至 $87.7 \text{ mg g}^{-1}$ ,且对重稀土展现出潜在选择性优势,这源于磷酸基与重稀土之间更优的离子半径匹配(见图6)。

膦酸基功能化 MOF 对重稀土具有天然的选择性优势。然而,轻重稀土分离的目标不仅限于重稀土的优先富集,实现中稀土(如 Eu)与轻稀土如(La)、重稀土(如 Lu、Y)的高效分离同样具有重要的工业价值。近年来,研究者发现通过选择不同类型的螯合官能团,并结合 MOF 骨架的结构协同效应,可实现对稀土分离顺序的定向调控。例如, Lin 等<sup>[67]</sup>将二甘醇酸(DGA)接枝于 MIL-101-NH<sub>2</sub>骨架,制备了 MIL-101-DGA 材料。与传统的 DGA 类吸附剂

(如 DODGAA)优先吸附重稀土的顺序 Lu>Y>Eu>La 不同,该材料在 pH 3.5 条件下表现出对中稀土 Eu<sup>3+</sup> 的优先选择性吸附,分离系数  $\beta_{Eu/Lu}$  达 53.1,吸附顺序变为 Eu>La>Y>Lu。DFT 计算结果显示 MIL-101-DGA 的绝对硬度  $\eta$  (1.01) 低于 DODGAA (3.03) 和 TPEN (2.39),而降低官能团的硬度降低有利于与较软的中稀土离子配位(Eu<sup>3+</sup>)。因此, MIL-101-DGA 材料表现出对 Eu<sup>3+</sup> 更高的吸附选择性。

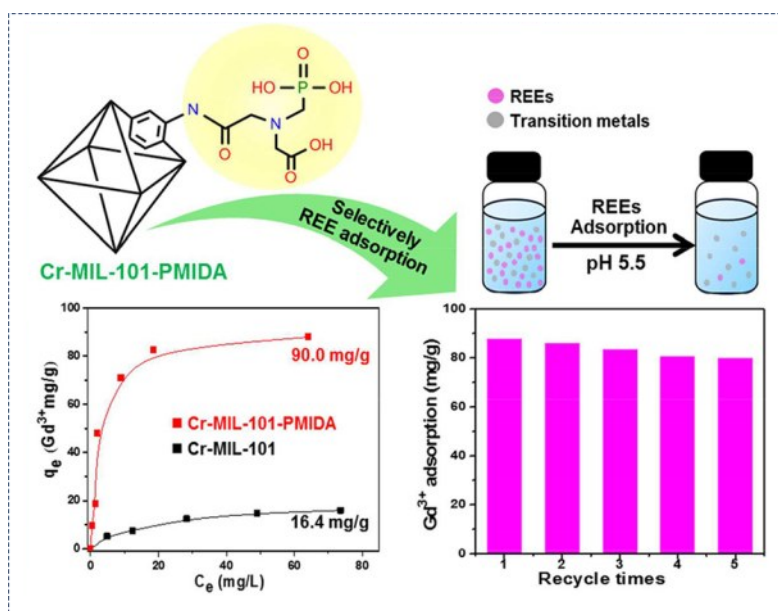


图6 功能化MOF材料Cr-MIL-101-PMIDA用于高效选择性吸附Gd<sup>3+</sup> [66]

Fig.6 Functionalized MOF Material Cr-MIL-101-PMIDA for Selective Adsorption of Gd<sup>3+</sup>

2.2.2 路易斯碱配位基团 氨基(-NH<sub>2</sub>)、酰胺基(-CONH-)等含氮官能团,其氮原子上的孤对电子可作为路易斯碱与稀土离子直接配位。其中,氨基因为其独特的pH响应性在不同酸度条件下表现出差异化的稀土离子富集机制。在pH 4~6的体系下,去质子化的-NH<sub>2</sub>作为配体直接参与配位键形成;在pH<2的强酸体系中,氨基质子化为-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,此时若体系中存在高浓度氯离子,稀土离子可形成带负电的氯络阴离子[RECl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,质子化的-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>则通过静电吸引或阴离子交换作用实现对稀土的富集。

单一氨基修饰的MOFs对轻稀土表现出吸附优势,如 Song 等<sup>[68]</sup>报道的二维材料Cd-PDI-2D,其丰富的氨基位点与二维结构赋予的超高比表面积相结合,实现了对La<sup>3+</sup>高达661 mg g<sup>-1</sup>的吸附容量,La/Yb分离因子达5.2(见图7)。当氨基与羧基协同时,可显著提升重稀土分离因子。例如,Zhang 等<sup>[45]</sup>报道的UiO-66-COOH-TETA材料,来自TETA的氨基既

能通过静电吸引预富集Yb离子,又能与邻近的羧基共同形成一个整合位点,通过熵增驱动形成更稳定的三元络合物,实现了对Yb离子的高选择性吸附,Yb/Ce分离因子达3.98。

2.2.3 螯合型官能团 将含P、O、N等多种配位原子的膦酸基、羧基、氨基等官能团集成于一个分子中,形成如PMIDA、乙二胺四乙酸(EDTA)衍生物等螯合型官能团,是实现高选择性吸附稀土离子的有效策略。这类官能团的核心优势在于配位空腔和多位点协同整合能力。例如,PMIDA同时包含膦酸基、羧基和亚氨基,能像一个“分子钳”一样从多个方向包围稀土离子,形成稳定性极高的螯合物。Sinha 等<sup>[69]</sup>制备的PMIDA@FeBTC对La<sup>3+</sup>的吸附容量高达232.5 mg g<sup>-1</sup>,且在多离子共存体系中表现出良好的吸附选择性。Lee 等<sup>[66]</sup>报道的Cr-MIL-101-PMIDA,在pH为5.5时,含有Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>等竞争离子的溶液中,对Gd<sup>3+</sup>的吸附选择性仍保持

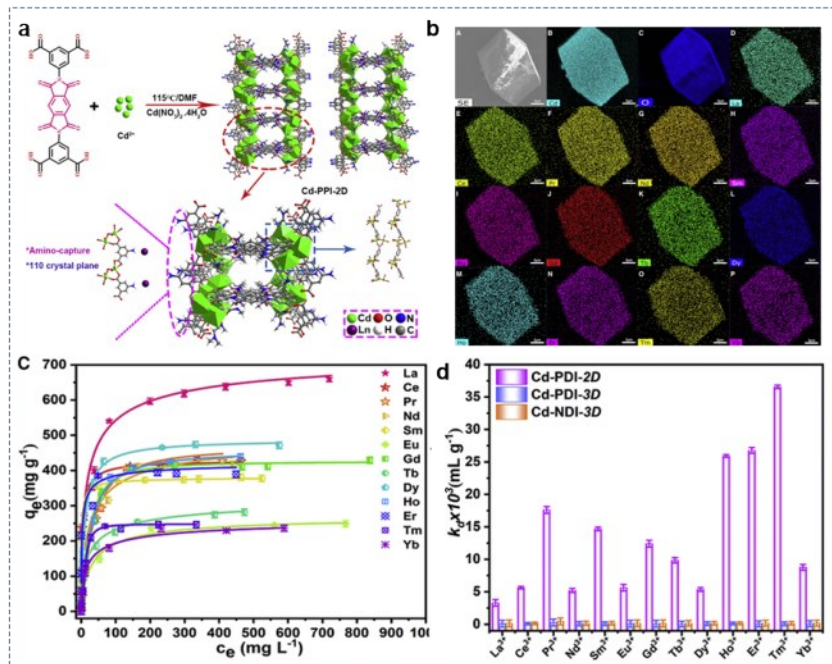


图7 新型多孔材料Cd-PDI-2D<sup>[68]</sup>的结构设计与性能表征综合图 a. 制备过程示意图及晶体结构; b. 扫描电子显微镜(SEM)图像以及吸附La<sup>3+</sup>后Cd-PDI-2D的元素分布映射(EDS); c. 不同La<sup>3+</sup>在Cd-PDI-2D上的吸附等温线; d. Cd-PDI-2D对稀土离子La<sup>3+</sup>与其他金属的吸附选择性

Fig.7 Comprehensive diagram of the structural design and performance characterization of the novel porous material Cd-PDI-2D a. Schematic of the preparation process and crystal structure; b. SEM images and EDS maps of Cd-PDI-2D after La<sup>3+</sup> adsorption; c. Adsorption isotherms of different La<sup>3+</sup> concentrations on Cd-PDI-2D; d. Adsorption selectivity of Cd-PDI-2D toward the rare earth ion La<sup>3+</sup> and other metals

约 90%。这种优异的选择性源于 PMIDA 配体中多种硬碱基团与 Gd<sup>3+</sup>(硬酸)的配位匹配及协同效应。此外,这种配位作用同时也提升了 Cr-MIL-101-PMIDA 材料的吸附性能,其吸附容量由 16.4 mg g<sup>-1</sup>提升至 90.0 mg g<sup>-1</sup>。

2.2.4 官能化策略 实现官能团引入主要有两种策略,其一是使用已功能化的有机配体原位合成,另外一种是在已合成的 MOF 骨架上进行化学接枝。两种策略各有优劣,适用于不同设计目标(见表3)。

表3 MOF 官能化策略对比

Table 3 Comparison of MOF Functionalization Strategies

特征	原位合成法	后功能修饰法
官能团密度	高,分布均匀	可控,但受限于反应位点可及性
结构稳定性	配体改变可能影响拓扑稳定性	通常能较好保持母体框架稳定性
合成复杂度	一步完成,相对简单	多步反应,可能涉及复杂化学
官能团灵活性	受限于可商业获取或合成的功能化配体	极高,可引入复杂、多样的官能团
设计导向	追求高吸附容量	追求高选择性及特定功能
代表性分离因子	UiO-66-COOH <sup>[45]</sup> :Yb/Ce=3.98	MIL-101-PMIDA <sup>[66]</sup> :Gd/La≈11.6

原位合成法适合快速构筑高容量吸附剂。通过直接选用含多羧基、多氨基的配体,能在框架中一次性植入高密度吸附位点。后修饰法则在实现精准选择性和复杂功能方面不可替代。它允许在稳定性优异的 MOFs(如 MIL-101、UiO-66)骨架上,定向嫁接诸如 PMIDA 之类的复杂螯合配体,从而在

保持框架坚固的同时,赋予其特异性识别能力<sup>[41, 45, 66]</sup>。

### 2.3 缺陷工程

尽管完美的 MOFs 晶体框架为吸附提供了基础,但其有限的活性位点密度和单一的微孔传质路径,往往制约着吸附容量与动力学的同步提升。缺

陷工程通过引入配体缺失或金属节点不饱和等结构性缺陷,通过对 MOF 骨架进行功能化改造,创造配位不饱和位点,构建分级孔道结构,诱导局部电子结构变化,从而提升 MOFs 材料对稀土离子的吸附性能。

**2.3.1 创造不饱和吸附位点以提升吸附容量** 创造不饱和位点的核心是通过配体缺失,将 MOF 材料框架中惰性的、配位饱和的金属节点转化为高密度的活性吸附中心,直接解决了完美 MOFs 晶体中活性位点数量有限的问题。通过混合配体策略引入缺陷是创造活性位点的有效途径。

在 UiO-66 的合成中引入 TFA 作为调节剂,其竞争配位作用导致部分连接体缺失,从而在稳定的  $Zr_6O_4(OH)_4$  次级构筑单元上暴露出大量开放的锆位点<sup>[44]</sup>。这些新生成的位点极大地增加了可用于离子

交换与配位作用的活性界面,使材料对  $La^{3+}$  的吸附容量提升了 58%。Zhang 等<sup>[70]</sup>在合成 MIL-101(Cr) 时引入苯甲酸作为竞争配体,成功制造了配体缺失缺陷,暴露了大量配位不饱和的铬节点和  $\mu-O$  空位。这些新生成的高活性位点使其对  $Yb^{3+}$  的吸附容量显著提升。化学蚀刻通过使用温和的酸、碱或氧化还原试剂,可以选择性移除部分金属节点或有机配体,从而创造额外的吸附位点。通过酒石酸钠蚀刻 MOF-808 所制备的 MOF-808-DS2,因缺陷产生了丰富的配位不饱和 Zr 位点(见图 8a);相比于原始的 MOF-808 材料,MOF-808-DS2 对  $Yb^{3+}$  的吸附容量提升至原来的 5.9 倍(见图 8b)<sup>[71]</sup>。这些案例表明缺陷工程是增加吸附位点密度、提升吸附容量的有效手段之一。

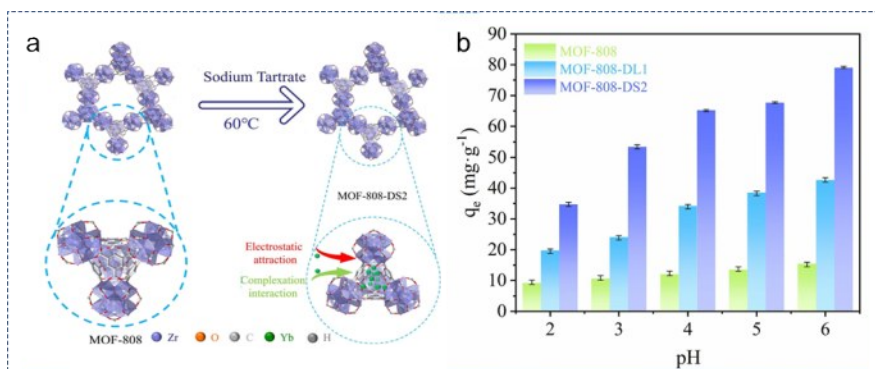


图8 MOF-808-DS2复合材料的构建及其 $Yb^{3+}$ 的吸附性能 a. MOF-808-DS2的制备过程; b. MOF-808及其功能化材料在不同pH下对 $Yb^{3+}$ 的吸附容量<sup>[71]</sup>

Fig.8 Synthesis of the MOF-808-DS2 composite and its  $Yb^{3+}$  adsorption properties: a. Preparation process of MOF-808-DS2; b. Adsorption capacity of MOF-808 and its functionalized materials for  $Yb^{3+}$  at different pH values

**2.3.2 构建分级孔道结构以加速吸附动力学** 完美的微孔 MOFs 虽比表面积高,但狭窄的孔道会阻碍稀土水合离子的扩散,导致吸附动力学缓慢。缺陷工程在微孔基体中引入介孔,构建分级孔道系统,为离子快速扩散至颗粒内部提供了通道。例如,通过混合配体或蚀刻法制备的缺陷型 MOF-808,其吸附平衡时间较原始材料显著缩短<sup>[71]</sup>。Shearer 等<sup>[72]</sup>的研究证实,缺陷的引入通常伴随材料比表面积和孔容的显著增加,如缺陷 UiO-66 的比表面积可从  $1105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增至  $1455 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其主要原因是引入了大量介孔。由此,稀土离子能够更快速地接近原本难以抵达的内部活性位点,从而在不牺牲容量的前提下,大幅优化了吸附动力学。

**2.3.3 诱导局部电子结构变化以增强吸附选择性** 缺陷改变了 MOFs 材料骨架的局部电子结构与电荷

分布,有利于提高材料对稀土离子的吸附选择性。缺陷的引入通常伴随材料表面或内部的质子化或电荷补偿现象,改变了骨架中  $-NH_2$ 、 $-COOH$  等官能团的局部电荷密度和质子化状态,从而创造一个对特定稀土离子静电吸引/配位络合的微环境。例如,在  $NH_2$ -UiO-66 的合成中采用苯甲酸调制,引入缺陷的同时促使部分  $-NH_2$  基团质子化为  $-NH_3^{+}$ <sup>[42]</sup>。这一变化在骨架局部形成了一个正电性区域,强化了与目标离子之间的静电相互作用,从而提升了选择性吸附的驱动力。

**2.3.4 不同缺陷类型对轻重稀土选择性的影响** MOFs 材料中的缺陷可根据其化学组成与结构特征,可分为配体缺失型缺陷、金属节点缺失型缺陷以及氧空位簇缺陷。可以通过调控制备方法,在 MOFs 材料中引入不同类型的缺陷,导致 MOFs 材料

的结构发生改变,进而影响MOFs材料对轻重稀土的吸附选择性。

配体缺失是最常见的MOFs缺陷类型,合成过程中引入调节剂或竞争配体创造这种结构。这类缺陷可以暴露不饱和金属位点,同时也会改变孔道窗口的几何构型和尺寸,从而通过尺寸筛分选择性吸附稀土离子。研究表明,配体缺失导致的孔道窗口可以形成0.1~0.2 Å的细微尺寸变化<sup>[70, 73-75]</sup>,进而精准匹配轻重稀土的水合半径差异,阻挡水合半径较大的轻稀土离子进入孔道,优先吸附水合半径更小的重稀土离子。例如,Zhang等<sup>[70]</sup>通过调控MIL-101(Cr)的配体缺失缺陷,使Yb/La分离因子显著高于原始材料,证实了尺寸筛分效应可以显著提高重稀土离子的吸附选择性。

金属节点缺失型缺陷通常通过化学蚀刻策略制备,蚀刻过程可在MOF骨架中形成尺度更大的空位缺陷,同时产生丰富的配位不饱和位点与特定金属空位簇。这类金属空位簇作为强路易斯碱位点,对电荷密度更高的重稀土离子具有更强的配位亲和力,其对轻重稀土的选择性调控核心为配位作用的差异化匹配,通过强化重稀土离子与缺陷位点的配位结合,实现对重稀土的选择性吸附。例如,MOF-808-DS2因金属节点缺失,对Yb<sup>3+</sup>的吸附容量大幅提升,且对重稀土的亲合力明显优于轻稀土<sup>[71]</sup>。

氧空位簇缺陷是通过磷酸化与蚀刻协同策略引入的缺陷类型,主要适用于含M-O-C键的Zr基、Cr基、Fe基MOFs。氧空位作为强路易斯碱位点,其配位场几何构型与重稀土离子更小的离子半径、更高的电荷密度匹配性更优,可形成更稳定的配位结构。其调控机制为配位场与稀土离子结构的精准匹配,是定向增强重稀土吸附选择性的高效缺陷类

型。Sun等<sup>[64]</sup>通过在UiO-66中同时引入氧空位和磷酸基团,实现了对Yb<sup>3+</sup>的超高吸附容量,且对重稀土的选择性显著提升。

综上所述,缺陷类型的选择性调控为实现轻重稀土的高效分离提供了新的设计维度。配体缺失缺陷主要通过尺寸筛分效应实现选择性分离,金属节点缺失和氧空位簇缺陷则通过配位场的几何与电子结构调控增强对重稀土的亲合力。未来研究中,可针对特定稀土分离目标理性设计缺陷类型与分布,实现从容量提升到精准分离的跨越。

## 2.4 MOFs复合材料

为了克服单一MOF材料在吸附应用中难以兼顾高吸附容量与高分离选择性的问题,研究者开发了多种复合策略,如聚合物复合、核壳结构MOF、磁性MOF、MOF-碳复合材料(见图9和表4)以及化学改性等,在吸附容量、选择性、稳定性和回收性等方面均实现了显著提升。

在聚合物@MOF复合材料方面,Sinha等<sup>[69]</sup>通过后合成功能化法制备了PMIDA@FeBTC MOF及其聚丙烯腈(PAN)复合珠粒,利用配位与静电作用选择性吸附La<sup>3+</sup>,La<sup>3+</sup>的吸附容量达到232.5 mg g<sup>-1</sup>,同时吸附材料具有良好的循环使用性能。MOF@MOF核壳结构也展现出优异的协同增强效果。Zhang等<sup>[58]</sup>以聚乙烯吡咯烷酮为结构导向剂与连接剂,构建了三维蘑菇状核壳材料U6N@ZIF-8-20。该设计结合了ZIF-8的高比表面积与丰富孔道,以及UiO-66-NH<sub>2</sub>优异的水稳定性,克服了ZIF-8在水环境中稳定性不足的缺点。该材料对Nd、Eu、Gd和Er四种稀土离子的吸附容量分别为249.90 mg g<sup>-1</sup>、295.28 mg g<sup>-1</sup>、316.22 mg g<sup>-1</sup>和340.95 mg g<sup>-1</sup>。

此外,磁性MOF复合材料因其易分离特性而受

表4 MOF基复合材料吸附性能对比表

Table 4 Comparison of Adsorption Performance for MOF-Based Composites

材料类型	材料名称	合成方法	吸附元素	吸附容量(mg g <sup>-1</sup> )
MOF@聚合物材料	PMIDA@FeBTC	后合成功能化法	La	232.5
			Nd	249.9
MOF@MOF材料	U6N@ZIF-8-20	内部扩展生长法	Eu	295.28
			Gd	316.22
			Er	340.95
MOF@磁性材料	magnetite@DETA-In-MOF magnetite@MIL-101-SO <sub>3</sub>	核壳结构 原位生长法	Ce, Nd, Dy, Eu, Y	30-60
MOF@碳材料	BC@MIL-88b	原位生长法	La	288.89
MOF@膜材料	BioMOF@SWCNT-BP	物理掺杂法	Ce	263

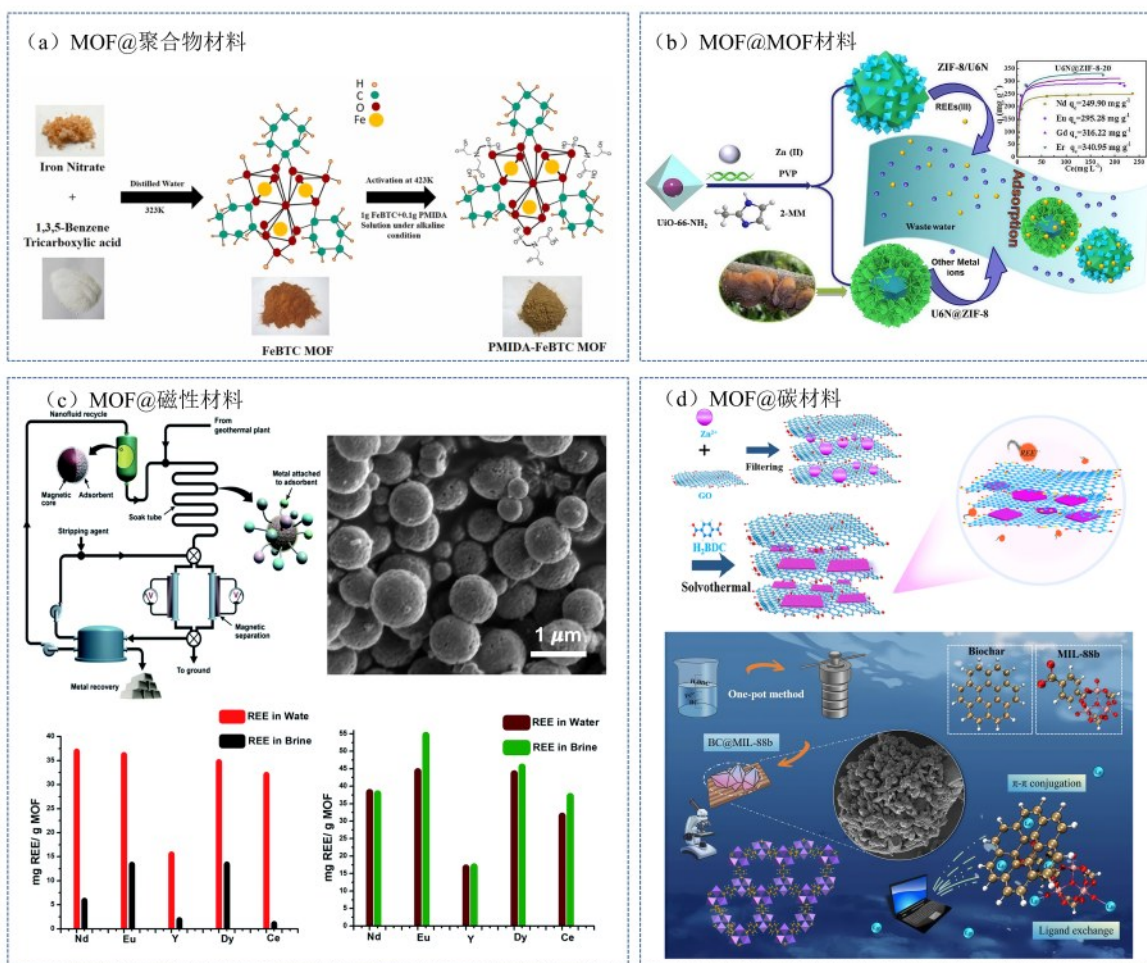


图9 MOF@聚合物材料<sup>[69]</sup>、MOF@MOF材料<sup>[58]</sup>、MOF@磁性材料<sup>[27]</sup>、MOF@碳材料<sup>[76]</sup>及其对稀土离子的吸附性能  
Fig.9 MOF@Polymer materials, MOF@MOF materials, MOF@Magnetic materials, MOF@Carbon materials and their adsorption performance for rare earth ions

到关注。Elsaidi等<sup>[27]</sup>通过原位溶剂热法在磁性PSS微球表面生长MOF壳层,构建了magnetite@DETA-In-MOF与magnetite@MIL-101-SO<sub>3</sub>两种核壳材料。它们在盐水环境中仍对稀土离子表现出高效、快速的吸附性能,并保持优异的吸附选择性,为从地热卤水等非传统资源中回收稀土提供了可行路径。

MOF与碳材料的复合也显示出良好的应用潜力。Chen等<sup>[34]</sup>利用层间限制策略构建了2D结构的Zn-BDC MOF/GO复合材料,其对混合稀土离子的最大吸附容量达344.48 mg g<sup>-1</sup>;材料表现出较高的稀土吸附选择性,如Sc/Tm与Sc/Er的分离因子分别高达529.57和461.91。Huang等<sup>[76]</sup>则通过原位生长法将MIL-88b(Fe)与稻壳生物炭(BC)复合,制备出BC@MIL-88b。该材料对La<sup>3+</sup>的最大吸附容量达288.89 mg g<sup>-1</sup>,远高于原始生物炭和纯MIL-88b的吸附容量。

除了上述复合材料,将MOFs与分离膜结合是另一重要方向。膜分离技术因具有连续操作、易放大、能耗低等优势,是稀土分离工程化的重要发展方向。将MOF材料引入膜基质中构建MOF@膜复合材料,可结合MOF的分子识别能力与膜的连续分离特性,有效解决传统粉末吸附剂固液分离难、易流失的工程化难题。根据复合方式的不同,MOF膜复合材料可以分为物理掺杂型和原位生长型两类。物理掺杂型MOF膜是通过将MOF颗粒分散于如聚偏氟乙烯(PVDF)等聚合物基质中,经简单混合制备而成,制备工艺相对简便。例如Tursi等<sup>[77]</sup>采用真空过滤法制备了一种BioMOF@SWCNT-BP复合膜,该复合材料对Ce<sup>3+</sup>的吸附容量达到263.0 mg g<sup>-1</sup>,同时对Fe<sup>3+</sup>表现出较强的抗干扰能力;然而吸附过程中该材料对Al<sup>3+</sup>竞争吸附明显,其吸附效率与Ce<sup>3+</sup>相当。Qin等<sup>[78]</sup>采用后合成修饰策略,将DGA功能化

修饰到 MIL-101-NH<sub>2</sub> (M1N) MOFs 上,并通过物理共混法将改性后的 MOFs 材料负载于 PVDF 膜基底得到 DGA-M1N@PVDF 复合膜。该材料在废荧光粉酸浸模拟液中表现出 Y<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 的高效吸附回收效率,最大吸附容量分别达到 991.7 μg g<sup>-1</sup> 和 98.76 μg g<sup>-1</sup>。荧光发射光谱结果表明,该材料对稀土离子 La<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 具有显著吸附选择性。原位生长型 MOF 膜则是在膜表面或孔道内直接原位合成 MOF 晶体,该方法可以使 MOF 与膜基质结合更紧密,结构有序性更高。例如, Qiu 等<sup>[79]</sup> 将硝酸锌与 2-甲基咪唑的甲醇-水混合溶液沉积在超亲水硅片上,随后将硅片浸入十六烷中,利用甲醇在不同溶剂中的溶解度差异诱导 ZIF-8 原位结晶,界面张力驱动纳米颗粒自组装成为单层有序 MOF 膜。所得 MOF 膜对 La<sup>3+</sup>/K<sup>+</sup> 选择性达 14.3, DFT 计算显示稀土离子与 ZIF-8 的结合能 (-778.2~ -1066.2 kcal/mol) 远高于碱金属离子 (~ -179.4 kcal/mol), 从而有效抑制其他低价阳离子的传输。该策略为工业废水中高效回收稀土元素及晶态多孔材料取向可控组装提供了新路径。这类复合材料将 MOF 的高选择性与膜过程的连续化操作优势相结合,展现出在稀土分离领域实现节能、高效分离的潜力,是未来工程化应用的重要发展方向之一。

为了进一步提高 MOF 材料对稀土离子的吸附容量, Li 等<sup>[80]</sup> 通过水热法制备了 LaBDC@50%PEI 复合材料,对 Gd<sup>3+</sup> 的最大吸附容量提高了 5.1 倍,达到 181.77 mg g<sup>-1</sup>。该材料的制备过程简单且重复使用性能良好。同时,他们还合成了 N、S 共掺杂的 La 基 MOF 复合材料 (LaBDC@60%DMP), 该材料表现出较高的 Gd<sup>3+</sup> 吸附选择性<sup>[81]</sup>。

## 2.5 MOF 基吸附剂的再生与循环稳定性

吸附剂的再生循环稳定性是评价其工程应用潜力的重要指标。MOFs 材料吸附稀土离子后可以

通过酸解吸、碱解吸和溶剂洗涤法等方法进行再生和循环利用,再生循环中使用的不同试剂及处理方法对 MOFs 结构与吸附性能的影响差异显著。

稀土离子的酸洗脱是最常用的吸附剂再生手段,通常使用酸溶液 (如 HCl、HNO<sub>3</sub>) 作为洗脱剂, MOF 的酸稳定性是决定其能否耐受酸洗再生的关键。强酸性条件易导致 MOF 骨架中金属-配体键断裂、配体质子化脱落,造成吸附容量逐次衰减。酸洗脱是通过 H<sup>+</sup> 竞争配位点或离子交换将吸附剂表面吸附的稀土离子置换到溶液中。含有高氧化态金属离子 (如 Zr<sup>4+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>) 的 MOFs (如 UiO 系列、MIL 系列) 通常具有较好的酸稳定性,可经历多次酸洗循环而保持结构完整。例如, MIL-101(Cr)-PMIDA 吸附 Gd<sup>3+</sup> 后,使用 0.1 M HCl 再生,其吸附容量在循环后仍能保持约 95.9%<sup>[66]</sup>。碱解吸是利用 NaOH 等碱液改变 MOF 表面电荷或直接与吸附质反应,促使其脱附。其主要适用于吸附阴离子污染物或通过静电作用吸附的体系。碱洗可能引起部分 MOFs 的配体水解或金属节点溶解,因此循环稳定性通常不如酸洗法普遍。溶剂洗涤法是使用极性有机溶剂 (如甲醇、乙醇) 或水洗脱材料表面及孔道结构中吸附的金属离子。该方法适用于主要通过物理吸附或弱相互作用结合的稀土金属离子。如表 5 中利用乙腈溶液清洗核壳材料 U6N@ZIF 时,前三次可以保持 90% 以上的吸附容量,而第四次吸附时出现明显下降<sup>[58]</sup>。结合现有的吸附循环稳定性的研究结果, MOF 材料在多次吸附-脱附循环中的性能衰减主要归因于配体/金属节点部分溶出或缺失,导致活性位点减少或骨架局部坍塌;或者由于洗脱不完全,孔道内累积的稀土离子和杂质阻塞了传质通道。表 5 MOF 材料吸附稀土离子后的再生方法及循环稳定性

Table 5 Regeneration Method and Cyclic Stability of MOF Materials after Adsorbing Rare Earth Ions

再生方法	材料名称	再生条件	吸附元素	循环次数/容量保持率	Ref
酸解吸	ZIF-8-TBP	0.1 mol L <sup>-1</sup> HCl	Dy	5次/80.0%	[35]
酸解吸	MIL-101-DGA	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Eu	5次/93.0%	[67]
酸解吸	Zn-BDC MOF/GO	0.1 mol L <sup>-1</sup> HCl	Sc、Tm、Er	4次/82%	[76]
酸解吸	UiO-66-COOH-TETA	1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Yb	5次/89%	[45]
酸解吸	MOF-808-DS2	0.5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Yb	5次/91.92%	[71]
溶剂洗涤法	U6N@ZIF-8	乙腈	Nd	3次/>90%;第4次下降	[58]

### 3 结论

MOFs材料是结构高度可设计的新颖多孔材料,在轻稀土/重稀土选择性吸附分离领域展现出显著优势和良好的应用前景。本文综述了MOFs用于轻/重稀土离子选择性吸附分离的研究进展,首先综述了MOFs吸附稀土离子的机制,MOFs对REEs的吸附是配位络合、离子交换、静电吸引与尺寸筛分等多种机制协同作用的复杂过程。MOFs材料其超高的比表面积、可精确调控的孔道结构和可表面功能化的特性,为稀土离子的选择性吸附提供了基础。通过精准调控MOF次级结构金属SBU的化学组成和结构,如选用Zr、Cr等硬酸金属以增强稳定性、引入 $-NH_2$ 、 $-PO_3H_2$ 等官能团以提供选择性吸附位点以构建分级孔,能够有效优化MOFs材料的选择性吸附容量、选择性和传质动力学。通过构建MOF@聚合物、MOF@磁性材料、MOF@MOF、MOF@碳材料以及MOF@膜等复合材料,能够结合不同复合结构的优点,显著改善材料的机械强度、化学稳定性、成型性、导电性和分离回收效率,为其工程应用提供可行的技术方案。

尽管实验室研究已取得系列重要进展,但MOF基吸附剂面向真实、复杂的稀土资源回收场景(如酸性矿山废水、稀土冶炼尾液)的规模化应用仍面临成本控制、结构稳定性、成型工艺等核心瓶颈。未来的研究应在以下几个前沿方向进行探索研究,以期实现MOF材料从“性能优异”到“实用可行”的跨越:

(1)解决水相稳定性难题,适配复杂稀土浸出液环境。多数传统MOFs在 $pH < 2$ 的酸性稀土浸出液中易发生骨架坍塌或配体脱落,导致吸附性能急剧下降,限制了其直接工业应用。未来的改进方向应聚焦于化学稳定性强化。通过引入强疏水基团、氟化基团等配体官能团修饰增强骨架的水稳定性;另一方面,采用节点交联策略(如使用O簇、N簇对金属节点进行加固)或构建动态共价键MOF,赋予材料“自愈功能”,使其在强酸碱环境下能够自我修复,显著延长材料的使用寿命。

(2)突破有机配体与溶剂依赖,构建低成本绿色合成体系。目前传统MOF合成高度依赖高纯度有机配体(如均苯三甲酸、咪唑类衍生物)和有毒有机溶剂(如DMF),导致材料制备成本居高不下,且存在环境隐患。为解决此瓶颈,未来应开发生物质

衍生配体技术,利用木质素、单宁酸等天然可再生资源替代传统化学配体,从源头降低成本。同时,大力发展无溶剂合成工艺(如机械化学研磨法)、绿色溶剂合成(水热/溶剂热),摆脱对有机溶剂的依赖。此外,建立反应母液的循环利用工艺是降低工业成本的关键,需开发高效的溶剂回收与纯化技术,实现MOF合成过程的低排放甚至零排放。

(3)融合表征与计算技术,实现吸附剂的理性设计与精准合成。深度融合先进原位/工况表征技术(如同步辐射XAS、原位FTIR)与多尺度理论计算(DFT、分子动力学),在原子/分子水平上阐明REEs在MOF孔道中的精确配位环境、吸附动力学路径及选择性识别的电子结构本质。以此为指导,实现面向特定轻重稀土分离(如Nd/Pr、Dy/Y)的理性设计与精准合成。

(4)攻克粉末成型难题,开发工业级成型吸附剂与膜组件。粉末状MOF材料存在固液分离困难、易流失、易堵塞设备、传质阻力大等工程化痛点,无法直接应用于固定床、流化床等工业装置。未来应加强面向应用端的材料工程学研究,构建从成型制备到系统集成的全链条技术体系。一方面,发展高效稳定的MOF复合材料成型技术,制备兼具高机械强度与高吸附容量的复合微球、中空纤维或整体式吸附柱,解决粉末材料的工程适配性问题;另一方面,系统探究成型材料在固定床/移动床柱吸附、膜分离等连续流工艺中的动态吸附性能、传质阻力演化及工程放大规律。基于上述基础研究,构建集“吸附-富集-解吸-再生”于一体的智能化分离回收原型系统,推动MOFs材料从实验室静态研究走向工业动态应用。

(5)发展高效且无损的循环再生工艺。稀土离子的洗脱通常依赖高浓度酸(如HCl、 $HNO_3$ ),强酸性条件易导致MOF骨架金属-配体键断裂、配体质子化脱落,造成吸附容量逐次衰减,成为制约其工程化应用的关键瓶颈。未来应从化工过程强化与材料结构设计协同角度,开发高效且无损的再生工艺。一方面,探索温和洗脱策略,如采用络合辅助洗脱(利用EDTA、柠檬酸等络合剂与稀土离子竞争配位,降低对酸浓度的依赖)、梯度洗脱与电控离子交换等过程强化技术,在保持高洗脱率的同时减轻对骨架的破坏;另一方面,通过材料结构设计提升再生耐受性,构建具有自修复能力的动态共价键MOF或引入疏水保护层,抑制酸洗过程中配体质子

化与节点溶出。此外,应建立面向循环稳定性的评价指标体系,结合固定床/移动床的多周期穿透曲线与结构表征(如PXRD、XAS、N<sub>2</sub>吸附-脱附),系统揭示再生过程中MOF结构与传质性能的演化规律,为高效无损再生工艺的优化提供理论指导。

## 参考文献

- [1] Dutta T, Kim K H, Uchimiya M, et al. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining[J]. *Environmental Research*, 2016, **150**: 182–190.
- [2] Schelter E J. Cerium under the lens[J]. *Nature Chemistry*, 2013, **5** (4): 348.
- [3] U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025)[R]. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2025: 212 p. DOI: 10.3133/mcs2025.
- [4] Tomobuchi Y, Tachibana Y, Nomura M, et al. Effect of alcohols on separation behavior of rare earth elements using benzimidazole-type anion-exchange resin in nitric acid solutions [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **303** (2): 1425–1428.
- [5] Zhang H Y, Wang R S, Lin C S, et al. Effect of rare earth elements on exchange performances of cesium ion-sieve[J]. *Journal of Rare Earths*, 2003, **21**(1): 42–45.
- [6] 周骏宏, 朱博含. 离子交换法从盐酸-磷矿体系中提取稀土元素的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2016, **32**(4): 351–357.  
Zhou J H, Zhu B H. Extraction of rare earth elements from hydrochloric acid-phosphate rock system with ion-exchange method[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2016, **32**(4): 351–357.
- [7] 周骏宏, 蔡先金, 阮代铤, 等. 离子交换法提取磷矿中稀土元素的初步研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2016, **44**(5): 11–15.  
Zhou J H, Cai X J, Ruan D T, et al. Preliminary research on the extraction of rare earth elements from phosphate rock with ion exchange method[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2016, **44**(5): 11–15.
- [8] Aziz N, Perwira N K, Basuki K T, et al. Separation of dysprosium (Dy) from rare earth hydroxide using precipitation methods[J]. *Materials Science Forum*, 2023, **1093**: 133–137.
- [9] de Vasconcellos M E, da Rocha S M R, Pedreira W R, et al. Enrichment of yttrium from rare earth concentrate by ammonium carbonate leaching and peroxide precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **418**(1/2): 200–203.
- [10] 张逸, 刘东昊, 丁一刚. 膜技术分离稀土金属元素的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(10): 5567–5577.  
Zhang Y, Liu D H, Ding Y G. Research progress of membrane technology for the separation of rare earth elements[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(10): 5567–5577.
- [11] Jiang H X, Liu J H, Chen X D, et al. Highly efficient separation of Sc<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> in acid solution by a graphene oxide membrane with interlayer sieving[J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, **42**(11): 2166–2171.
- [12] Yu S W, Li X D, Huang L, et al. OGCN-modified thin-film nanocomposite membranes for efficient capture and enrichment of rare earth ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **366**: 132738.
- [13] Akca-Guler T, Yuksekdag A, Kose-Mutlu B, et al. Advances in electrochemical methods for rare earth elements recovery: "a comprehensive review"[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, **196**: 106897.
- [14] Azimi G, Mosadeghsedghi S, Dashtban Kenari S L, et al. Class II (three-layer system) phenomenological model based on limiting current density and dynamic chelation chemistry for separation of rare earth elements using electro dialysis[J]. *Scientific Reports*, 2024, **14**: 18340.
- [15] Li C B, Ramasamy D L, Sillanpää M, et al. Separation and concentration of rare earth elements from wastewater using electro dialysis technology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **254**: 117442.
- [16] Ding L Y, Azimi G. Separation of heavy (dysprosium) and light (praseodymium, neodymium) rare earth elements using electro dialysis[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, **222**: 106167.
- [17] Azimi G, Ding L Y, Mosadeghsedghi S, et al. Separation of rare earth elements using chelating agent-assisted electro dialysis: Phenomenological modeling and comparison with experimental data[J]. *Hydrometallurgy*, 2024, **224**: 106252.
- [18] Daulay A, Nasution L H, Astuti W, et al. Studies for extraction and separation of rare earth elements by adsorption from wastewater: a review[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2024, **41**(3): 1401–1419.
- [19] Asadollahzadeh M, Torkaman R, Torab-Mostaedi M. Extraction and separation of rare earth elements by adsorption approaches: current status and future trends[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2021, **50**(4): 417–444.
- [20] Xiang H R, Min X B, Tang C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: a mini review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, **49**: 103023.
- [21] Kujawa J, Al Gharabli S, Szymczyk A, et al. On membrane-based approaches for rare earths separation and extraction - Recent developments[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **493**: 215340.
- [22] Hermassi M, Granados M, Valderrama C, et al. Impact of functional group types in ion exchange resins on rare earth element recovery from treated acid mine waters[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **379**: 134742.
- [23] Shao S Y, Zhou H, Yu X Y, et al. A magnetic biosorbent for the efficient adsorption of rare earth elements from ionic rare earth ore leaching solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, **13**(5): 117995.
- [24] Alcântara A C S, Darder M, Aranda P, et al. Clay-bionanocomposites with sacran megamolecules for the selective uptake of neodymium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2** (5): 1391–1399.
- [25] de Vargas Brião G, da Silva M G C, Vieira M G A. Reusable and efficient clay material for the fixed-bed neodymium recovery[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, **25**: 100623.
- [26] Yeh S L, Alexander D, Narasimhalu N, et al. Mussel-inspired nanocellulose coating for selective neodymium recovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(37): 44154–44166.
- [27] Elsaidi S K, Sinnwell M A, Devaraj A, et al. Extraction of rare earth elements using magnetite@MOF composites[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry A, 2018, **6**(38): 18438–18443.
- [28] Liu K, Liu Y, Wu Y, et al. Advances in reticular materials for sustainable rare earth element recovery[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, **522**: 216199.
- [29] Zhang Y, Liu D H, Guo W D, et al. Less-precious nitrogen-rich covalent organic frameworks capable of effective rare earth recovery from water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, **372**: 121229.
- [30] Cui J L, Wang Q, Gao J M, et al. The selective adsorption of rare earth elements by modified coal fly ash based SBA-15[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, **47**: 155–164.
- [31] Ma Y, Bulin C, Li C, et al. Adsorption behavior of La(III) on phosphorylated graphene oxide: Performance evaluation and mechanistic elucidation[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2026, **212**: 113438.
- [32] Zhou Q, Fu Y X, Zhang X, et al. Light induced growth of polyelectrolyte brushes on kaolinite surface with superior performance for capturing valuable rare-earth  $Ce^{3+}$  from wastewater[J]. Materials Science and Engineering: B, 2018, **227**: 89–99.
- [33] Rani Sethy T, Biswal T, Kumar Sahoo P. An indigenous tool for the adsorption of rare earth metal ions from the spent magnet e-waste: an eco-friendly chitosan biopolymer nanocomposite hydrogel[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **309**: 122935.
- [34] Chen Z Y, Li Z, Chen J, et al. Selective adsorption of rare earth elements by Zn-BDC MOF/graphene oxide nanocomposites synthesized *via* in situ interlayer-confined strategy[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, **61**(4): 1841–1849.
- [35] Wan S, Liu W J, Tan G C, et al. Boosted recovery of rare earth elements from mining wastes and discarded NdFeB magnets by tributyl phosphate - grafted ZIF-8[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2025, **122**(9): e2423217122.
- [36] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal - organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, **112**(2): 673–674.
- [37] Shi L X, Shi Y H, Xu Y Q, et al. Metal-organic framework membranes with varying metal ions for enhanced water and wastewater treatment: a critical review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, **11**(6): 111468.
- [38] Xiang H R, Yang Z H, Liu X Y, et al. Advancements in functional adsorbents for sustainable recovery of rare earth elements from wastewater: a comprehensive review of performance, mechanisms, and applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2025, **338**: 103403.
- [39] Pearson R G. Hard and Soft Acids and Bases[J]. Physical and inorganic chemist, 1963, **85**: 22.
- [40] Ryu S, Fonseka C, Naidu G, et al. Recovery of rare earth elements (Lu, Y) by adsorption using functionalized SBA-15 and MIL-101 (Cr)[J]. Chemosphere, 2021, **281**: 130869.
- [41] Fonseka C, Ryu S, Choo Y, et al. Selective recovery of rare earth elements from mine ore by Cr-MIL metal - organic frameworks[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(50): 16896–16904.
- [42] Cao J Z, Xu Z M, Chen Y, et al. Tailoring the asymmetric structure of  $NH_2$ -UiO-66 metal-organic frameworks for light-promoted selective and efficient gold extraction and separation[J]. Angewandte Chemie, 2023, **135**(18): e202302202.
- [43] Khalil M, Shehata M M, Ghazy O, et al. Synthesis, characterization and  $\gamma$ -rays irradiation of cobalt-based metal-organic framework for adsorption of Ce(III) and Eu(III) from aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, **190**: 109811.
- [44] Yang L, Liu T J, Li Z, et al. Adsorption of  $La^{3+}$  onto trifluoroacetic acid modified UiO-66-COOH: Adsorption mechanism and application[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, **301**: 127535.
- [45] Zhang Y, Guo W D, Liu D H, et al. Tuning the dual active sites of functionalized UiO-66 for selective adsorption of Yb(III)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(13): 17233–17244.
- [46] Karimi Alavijeh R, Akhbari K. Cancer therapy by nano MIL-n series of metal-organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, **503**: 215643.
- [47] Ru J, Wang X M, Wang F B, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, **208**: 111577.
- [48] Kutzscher C, Nickerl G, Senkovska I, et al. Proline functionalized UiO-67 and UiO-68 type metal - organic frameworks showing reversed diastereoselectivity in aldol addition reactions[J]. Chemistry of Materials, 2016, **28**(8): 2573–2580.
- [49] Ahmadijokani F, Molavi H, Rezakazemi M, et al. UiO-66 metal - organic frameworks in water treatment: a critical review[J]. Progress in Materials Science, 2022, **125**: 100904.
- [50] yang M, Zhou Y X, Zhang D D, et al. Highly effective and selective recovery of Gd(III) from wastewater by defective MOFs-based ion-imprinted polymer: Performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **474**: 145782.
- [51] Zhao X D, Wu M D, Gai H C, et al. Nanoporous metal - organic framework adsorbent constructed *via* ligand tailoring for rare-earth metal ion recovery[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, **6**(24): 22865–22875.
- [52] Lian X Z, Feng D W, Chen Y P, et al. The preparation of an ultrastable mesoporous Cr(iii)-MOF *via* reductive labilization[J]. Chemical Science, 2015, **6**(12): 7044–7048.
- [53] Kavun V, van der Veen M A, Repo E. Selective recovery and separation of rare earth elements by organophosphorus modified MIL-101(Cr) [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **312**: 110747.
- [54] Le B T, La D D, Nguyen P T H. Ultrasonic-assisted fabrication of MIL-100(Fe) metal - organic frameworks as a carrier for the controlled delivery of the chloroquine drug[J]. ACS Omega, 2023, **8**(1): 1262–1270.
- [55] Ma S, Ji Y Z, Dong Y J, et al. An environmental-friendly pesticide-fertilizer combination fabricated by *in-situ* synthesis of ZIF-8[J]. Science of the Total Environment, 2021, **789**: 147845.
- [56] Zeng F P, Zhu K X, Lv L L, et al. Molecular thermodynamic evaluation of various Cu-doped ZIF-8 ratios for  $SF_6$  catalysis[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2025, **32**(1): 408–415.
- [57] Subhadarshini A, Nanda B. Zeolitic imidazolium framework (ZIF-8) and their derivative-based material for antibacterial study: a comprehensive review[J]. Discover Materials, 2025, **5**(1): 50.

- [58] Zhang M M, Yang K, Cui J S, et al. 3D-agaric like core-shell architecture UiO-66-NH<sub>2</sub>@ZIF-8 with robust stability for highly efficient REEs recovery[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **386**: 124023.
- [59] Zhao T, Zhu H X, Dong M, et al. Low-temperature and additive-free synthesis of spherical MIL-101(Cr) with enhanced dye adsorption performance[J]. Inorganics, 2022, **10**: 33.
- [60] Zou M M, Dong M, Zhao T. Advances in metal-organic frameworks MIL-101(Cr) [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**: 9396.
- [61] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, et al. High uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. Langmuir, 2008, **24**(14): 7245-7250.
- [62] Frank H O, Paesani F. Molecular driving forces for water adsorption in MOF-808: a comparative analysis with UiO-66[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, **160**(9). DOI: 10.1063/5.0189569.
- [63] Yang M K, Wang H S, Zuo J Y, et al. Efficient separation of butane isomers *via* ZIF-8 slurry on laboratory- and pilot-scale[J]. Nature Communications, 2022, **13**: 4792.
- [64] Achar S K, Wardzala J J, Bernasconi L, et al. Combined deep learning and classical potential approach for modeling diffusion in UiO-66[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2022, **18**(6): 3593-3606.
- [65] Li M H, Liu Y B, Li F, et al. Defect-rich hierarchical porous UiO-66(Zr) for tunable phosphate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(19): 13209-13218.
- [66] Lee Y R, Yu K, Ravi S, et al. Selective adsorption of rare earth elements over functionalized Cr-MIL-101[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**(28): 23918-23927.
- [67] Lin W Q, Zhao Z G, Yang F, et al. Promising priority separation of europium from lanthanide by novel DGA-functionalized metal organic frameworks[J]. Minerals Engineering, 2021, **164**: 106831.
- [68] Song A M, Zhang F D, Hu Q H, et al. Rational design and synthesis of diimide-based metal-organic frameworks for lanthanides recovery from tailing wastewater[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, **3**(11): 101120.
- [69] Sinha S, De S, Mishra D, et al. Phosphonomethyl iminodiacetic acid functionalized metal organic framework supported PAN composite beads for selective removal of La(III) from wastewater: Adsorptive performance and column separation studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **425**: 127802.
- [70] Zhang Y, Sun C Y, Ji Y H, et al. Engineering linker-defects of MIL-101 series metal organic frameworks for boosted Yb(III) adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **330**: 125293.
- [71] Sun C Y, Ji Y H, Bi K C, et al. Tuning oxygen vacancy and missing linkers of defective MOF-808 for advanced adsorption of Yb(III) from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **347**: 127585.
- [72] Shearer G C, Chavan S, Ethiraj J, et al. Tuned to perfection: ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66[J]. Chemistry of Materials, 2014, **26**(14): 4068-4071.
- [73] O'Leary W, Grumet M, Kaiser W, et al. Rapid characterization of point defects in solid-state ion conductors using Raman spectroscopy, machine-learning force fields, and atomic Raman tensors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(39): 26863-26876.
- [74] 巨朝阳, 余梦婷, 雷庭俞, 等. 密度泛函理论研究金属镧离子的水合团簇[J]. 过程工程学报, 2022, **22**(6): 764-773.
- Ju A, Yu M T, Lei T Y, et al. Hydration of lanthanum ions clusters in aqueous solution: a DFT study[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, **22**(6): 764-773.
- [75] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications[J]. ChemInform, 2002, **33**(40): 245.
- [76] Huang Q L, Zhang Q R, Zhao S W, et al. Efficient recovery of rare metal lanthanum from water by MOF-modified biochar: DFT calculation and dynamic adsorption[J]. Biochar, 2025, **7**(1): 29.
- [77] Tursi A, Mastropietro T F, Bruno R, et al. Synthesis and enhanced capture properties of a new BioMOF@SWCNT-BP: recovery of the endangered rare-earth elements from aqueous systems[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, **8**(16): 2100730.
- [78] Qin W, Yu A L, Han X, et al. Postsynthetic of MIL-101-NH<sub>2</sub> MOFs supported on PVDF membrane for REEs recovery from waste phosphor[J]. RSC Advances, 2022, **12**(38): 24670-24680.
- [79] Qiu M, Zhu Z P, Wang D Y, et al. Large-scale metal-organic framework nanoparticle monolayers with controlled orientation for selective transport of rare-earth elements[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, **145**(22): 12275-12283.
- [80] Li W H, Huang L, Xiao B, et al. Efficient and selective recovery of Gd(III) *via* polyethyleneimine modification of lanthanum-based metal-organic frameworks[J]. Journal of Rare Earths, 2024, **42**(1): 210-219.
- [81] Li W H, Huang L, Li X D, et al. Adsorption of Gd<sup>3+</sup> in water by N, S Co-doped La-based metal organic frameworks: Experimental and theoretical calculation[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, **321**: 123864.