

杜昌文,周健民.金属有机框架(MOF)材料及其在新型缓控释肥料中的应用[J].华中农业大学学报,2022,41(2):20-29.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.02.003

金属有机框架(MOF)材料及其在 新型缓控释肥料中的应用

杜昌文^{1,2},周健民¹

1. 中国科学院南京土壤研究所/土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008;

2. 中国科学院大学现代农业科学学院,北京 100049

摘要 缓控释肥料养分的释放因能更好地与作物需求相匹配而使得养分利用率高,是提升养分利用率的重要手段之一,而金属有机框架(metal organic frameworks, MOF)为新型缓控释肥料的研发提供了新的思路。MOF是一种基于分子设计的新型团簇功能多孔化合物,具有比表面积大、孔隙率高、构型多样及结构可调控等优点,在化学、材料、医学、生物传感等领域得到广泛应用,现在也开始应用于农业。本文根据MOF的组成结构、功能特点和合成方法,探讨了MOF应用于新型缓控释肥料的特点和进展,进而阐述了MOF类新型缓控释肥料未来的发展方向,可根据作物对养分的需求从分子层面定向设计引入特定营养元素,为缓控释肥料的研制提供新的技术支撑。

关键词 养分利用;缓控释肥料;金属有机框架(MOF);环境影响;养分负载与释放

中图分类号 S145.5; O641.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2022)02-0020-10

化肥是作物的粮食,也是我国粮食安全的重要保障,但化肥的大量施用使得其利用率降低,不但造成了大量的资源浪费,也是农业面源污染主要因素之一。根据我国对可持续发展和生态农业的要求,要想利用有限的耕地面积实现最高的产量,同时减少化肥损失及其对环境的污染,提高化肥利用率是关键^[1]。农艺措施、测土配方施肥、分次施肥、平衡施肥、氮肥深施以及选取适宜的肥料品种等均能有效减少肥料流失;灌溉也是调控土壤养分运移的关键因子,根据不同作物品种、作物生育期实施科学的灌溉管理也可以提高肥料养分利用率,而新型肥料的研发和应用也成为化肥利用率的重要措施之一。从20世纪60年代开始,新型肥料缓控释肥料的研发和应用不断加强。缓控释肥料能够根据作物的生长和需肥规律持续稳定的释放养分,一次施用就可满足作物整个生育期对养分的需求。不仅节约了劳动力成本和提高了养分利用率,而且还能减轻施肥所引起的环境问题^[2]。常规的缓控释肥料主要包括包膜型(如聚合物包膜肥料)和化合型(如脲甲醛)两大类,各具功能和特点^[3],而金属有机框架(metal or-

ganic frameworks, MOF)材料则为缓控释肥料的研发和应用提供新的技术支撑^[4-5]。

Hoskins等^[6]于1989年合成了一类由金属离子与有机配体相连接的无机-有机材料,开辟了晶体材料领域的研究。此后,Yaghi等^[7-8]首次报道了一种具有三维结构的金属有机框架材料MOF-5,MOF由此诞生。这类材料是以金属或金属簇为节点,有机物为连接体,通过配位方式自组装构成的具有一维、二维或三维周期性结构的晶体多孔材料,MOF在化学、材料、医学和环境科学等领域被广泛应用,并成为研究热点之一,近10年来,发表的相关论文逐年增加(图1A)。MOF自2010年起也开始在农业领域应用(图1B),特别在近5年来发展较快,并在新型肥料应用方面体现了应用潜力,但相对于其他行业,在农业领域的相关论文只占总论文数的1.4%,而在肥料化应用方面不到10篇(<https://www.webofscience.com/wos/alldb/analyze-results/0b48fe7b-9d02-41db-860c-5f61153a47c9-27a2c41e>),表明在MOF肥料应用中还处于起步阶段。

收稿日期: 2021-11-28

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(XDA28120400)

杜昌文, E-mail: chwd@issas.ac.cn

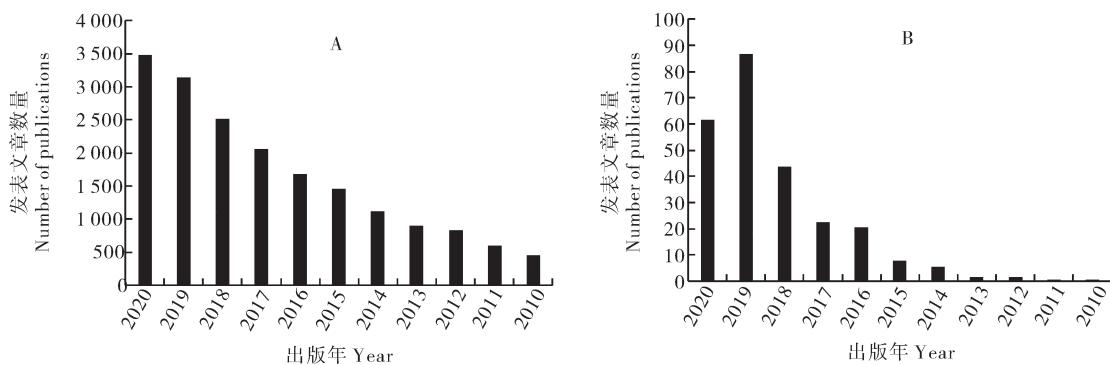


图 1 2010—2020 年 Web of Science 搜索金属有机框架有关论文发表总数(A) 和农业领域金属有机框架有关论文发表数(B)

Fig. 1 Publications during 2010—2020 from Web of Science using “Metal Organic Frameworks” as title word, the total number of publications (A) and the number of publications in agricultural science (B)

1 MOF 材料的概念及其特征

MOF 是一类由金属离子或离子团簇与有机配体(含氮和氧等多齿配体)通过配位键相连接,自组装形成的具有周期性网络结构的晶体材料^[9]。由于金属离子与有机配体种类繁多,配位方式多样,可以根据需求设计合成出具有特定结构和功能的 MOF 材料。

MOF 材料最早源于化学家对沸石类物质和配位化合物的研究。1989 年, Hoskins 等^[6]报道了一类由金属团簇和有机配体通过配位方式构成的聚合物材料,但当去除合成材料的模板剂后,材料结构出现坍塌,进一步研究发现这种新型聚合物可拆分为无机金属和有机配体,这两部分被认为是构成这类聚合物材料的次级结构单元,通过对这 2 种结构单元不同组合的大量尝试,制备了多种聚合物材料,并于 1995 年合成了分子式为 $[\text{Ag}\cdot(1)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]\cdot2\text{C}_6\text{H}_6$ (2,4,6-三对氟基苯基乙炔基苯) 的配位聚合物材料,该材料具有较高的生物活性,对细胞增大具有显著的促进作用^[10]。同年, Yaghi 等^[7]利用过渡金属 Co 和均苯三甲酸合成了二维结构多孔材料,并首次提出了金属有机框架材料的概念。1999 年, Yaghi 等^[8]采用 Zn 的金属簇 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ 和刚性有机配体对苯二甲酸合成了经典的三维结构材料 MOF-5(图 2),该材料的比表面积达到 $2900 \text{ m}^2/\text{g}$,且在 300°C 下加热 24 h 后仍保持原有的结构和结晶度,在去除客体分子 N,N-二甲基甲酰胺后,材料的框架结构依然保持完好,MOF-5 的独特性质为 MOF 的发展开辟了新的篇章。同年, Chuis 等^[11]报道了具有高度多孔的金属配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (其中 TMA 为

1,3,5-均苯三甲酸)。2002 年, MIL 系列中典型的 MIL-53 材料被成功合成,该 MOF 材料具有良好的柔韧性,在温度、气压和吸附质类型发生变化后,材料的结构形态也会发生相应转变,被称为“呼吸现象”^[12]。2005 年又报道了过渡金属 Cr(Ⅲ)与有机配体对苯二甲酸所制备的具有多种笼状结构名为 MIL-101 的 MOF 材料,该材料具有较大的比表面积及稳定的结构,为以后 MOF 的设计提供了重要参考依据^[13]。

2 MOF 的合成方法

随着近年 MOF 材料领域的快速发展,为了获得理想的晶体结构,其合成工艺不断得到优化。目前常用的 MOF 材料合成方法有:水热/溶剂热合成法、扩散法、微波合成法等(图 3)^[14]。

2.1 水热/溶剂热合成法

这是 MOF 合成中最常用的方法,一般是将金属盐和有机配体溶解在特定的溶剂中(水或有机溶剂),将混合溶液转移至反应釜中(反应温度通常在 100°C 以上),设置特定的升温程序、反应温度以及反应时间完成晶体的合成。由于水热/溶剂热法的反应条件易于控制,更有利于单晶的生长。

2.2 扩散法

将底物分别溶于相同或不同的溶剂,让溶解有底物的 2 种流体在特定的界面或介质中,经扩散相互接触,进而发生反应。扩散法包括液相扩散、气相扩散及凝胶扩散。液相扩散是指金属盐与有机配体分别溶于不同溶剂,然后将两种溶剂相接处,二者液面之间会形成明显的分层,反应底物在 2 种溶剂中缓慢扩散,最终形成晶体。气相挥发法是在密闭的体系

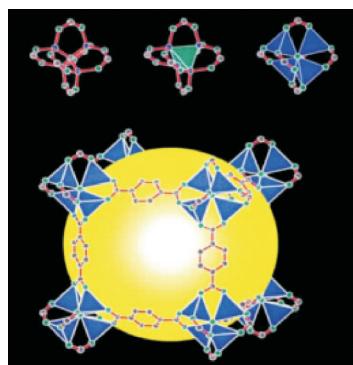


图2 MOF-5的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of MOF-5

内放置2种挥发性不同的溶剂,将金属盐和有机配体溶于其中不易挥发的溶剂中,而另一种易挥发性溶剂会扩散到其中,导致溶剂饱和,进而析出晶体。对于羧酸类有机配体,常选用氨气或三乙胺等碱性气态物质作为易挥发溶剂,而对于中性有机配体,则常选择乙醚作为易挥发溶剂。凝胶扩散和液相

扩散类似,凝胶作为底物接触反应的溶剂,因此扩散的速率大大降低,通常适用于结晶速率较快的底物反应。

2.3 微波合成法

微波合成法与水热/溶剂热合成法类似,只是将水热平衡加热手段转变为微波加热^[15]。该方法有诸多优点,如合成的晶体尺寸较为均匀,节能,产物通常为纯相等。

3 MOF材料的应用

MOF材料作为一类新型杂化多孔材料,由于金属或金属簇和有机配体的组合具有多种可能性,材料的结构和性能也呈现出多样性,可以通过改变不同的反应条件定向地调整改进材料的孔径大小、比表面积和氧化还原位点等。因此,MOF材料在气体吸附与分离、催化、生物医学领域及农业等领域的应用受到广泛关注^[5,16-20]。

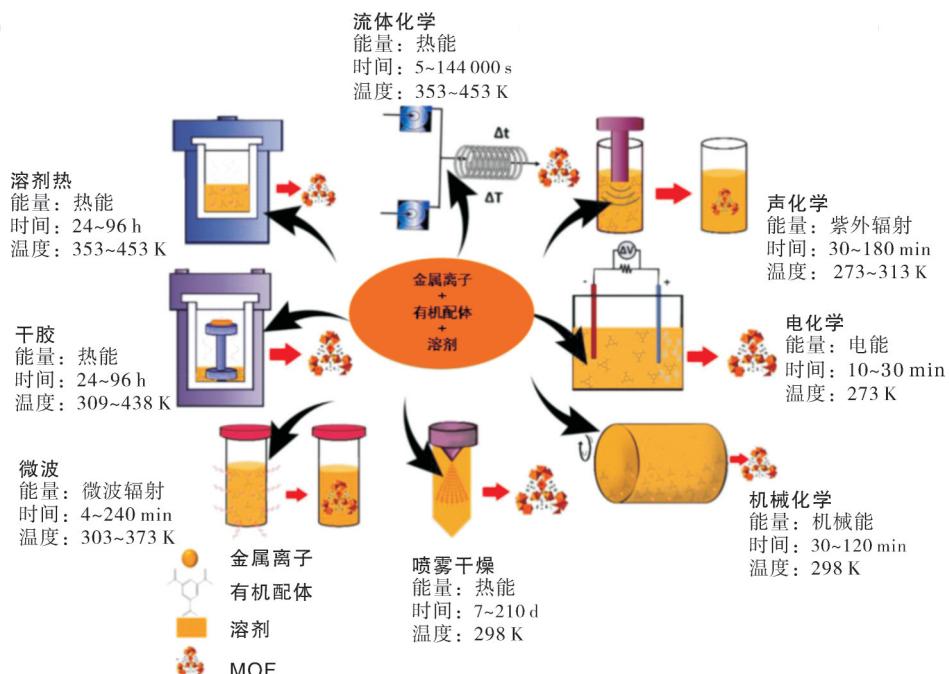


图3 MOF的合成方法和条件
Fig. 3 Synthesis approaches and conditions used for MOF

3.1 气体吸附与分离

MOF材料具有高度多孔性、可修饰的孔道活性位点及超高比表面积成为了储氢的热点材料。科学家发现在相同温度下,MOF材料比表面积越大,其对氢气的吸附量也越多。Furukawa等^[21]利用金属簇 $Zn_4O(COO)_6$ 与2种有机配体联苯二甲酸和1,3,5-三(4-羧基苯基乙炔基)苯制备了MOF-210(图4)。MOF-210比表面积可达 $10\ 400\ m^2/g$,在77 K和

6 MPa条件下,MOF-210对 H_2 的吸附量可达到86 mg/g。

Eddaoudi等^[22]报道了用于吸附甲烷的IRMOFs系列材料,进而利用拉曼光谱表征了被吸附的甲烷分子主要位于材料中的配体附近^[23]。Rosi等^[24]合成了经典的Zn-MOF-74材料,该材料的结构中存在一维通道,通过真空加热的方法可以将孔道内的客体分子去除,而暴露的不饱和金属中心可以为小分子

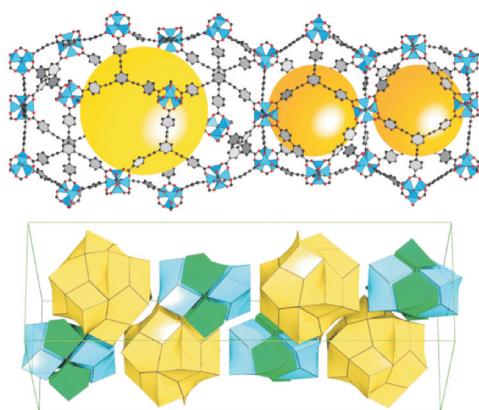


图4 MOF-210的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of MOF-210

气体的吸附提供配位点(图5);在298 K和3.5 MPa条件下,M-MOF-74(M=Mg,Mn,Co,Ni,Zn)对甲烷的吸附量为149~190 cm³/cm³,并进一步证明了

通道内的不饱和金属位点在甲烷吸附过程中起关键作用^[25]。

小分子气体(H₂、CH₄、CO₂和C₂H₂等)作为化工产业中的基本原料,一般在使用前需要对其进行分离纯化,传统方法是根据各气体沸点的不同利用蒸馏法进行分离,虽然这种方法简单,但高耗能并可能引起环境问题。因此,具有耗能低和分离纯化效果好的新型材料已成为被关注的热点。Bastin等^[26]首次报道了利用微孔MOF材料MOF-508b分离和去除二元CO₂/N₂、CO₂/CH₄以及三元CO₂/CH₄/N₂混合物中的CO₂。MOF-508b具有约4.0×4.0 Å的一维孔隙,可诱导其与3种不同组分相互作用,在303 K和0.45 MPa条件下,MOF-508b对CO₂的吸附能力为26.0%,在工业和环境领域具有广阔的应用前景。

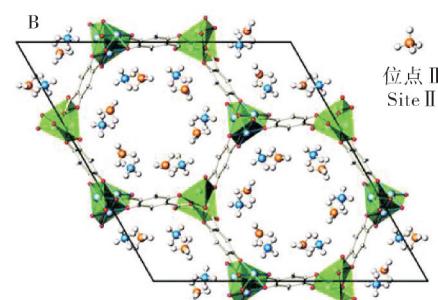
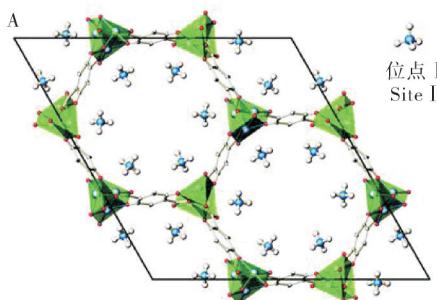


图5 甲烷在Mg-MOF-74孔道中的首要位置(A)(直接与金属开放位点连接)和次要位置(B)

Fig. 5 The primary location (A) (directly connected to the metal open site) and the secondary location (B) of methane in Mg-MOF-74 channel

3.2 催化

MOF作为一种结构稳定可调和可回收的新型材料,其包含具有明确配位几何结构的金属中心和有机桥联配体,在应用于多相催化剂方面表现出巨大的潜力^[27]。由于MOF具有极大的比表面积、可调的微孔以及高度有序的晶体结构,因此可提供均匀的催化位点,同时,MOF也可以促进酶催化等反应,并能够使熵损失达到最小且能降低过渡态能量^[28-29]。此外,MOF也可作为非均相催化剂,与均相催化剂相比,MOF材料可以从反应体系中分离再循环利用,在化学和制药工业中显示出明显的经济和环境优势。Dhakshinamoorthy等^[30]合成了1种有效的非均相催化剂Fe-MOF,用于催化苯乙酮和苯甲醛的缩合反应(图6),该催化剂能在温和条件下选择性地合成各种查耳酮衍生物,并可以在随后的催化循环中再利用,且催化效率不会显著下降。

MOF能催化亚氨基酯和丙烯酸甲酯之

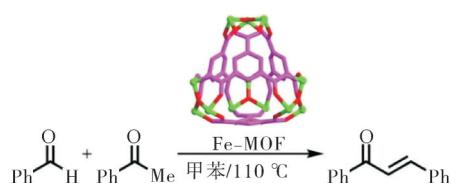


图6 Fe-MOF催化苯甲醛与苯乙酮的缩合反应

Fig. 6 Condensation of benzaldehyde with acetophenone catalyzed by Fe-MOF

间环加成反应的一系列银族MOF配合物[Ag₂(L)₂(CF₃CO₂)₂](L=4,4'-二(2-恶唑啉基)联苯)、[Ag(L)_{0.5}(CF₃CO₂)₂]和[Ag(L)₂(CF₃CO₂)₂(H₂O)₂;Johnson等^[31]]组装了含有阴离子[In(CO₂)₄]⁻-SBU和阳离子TBCPPP-M(III)(M=Mn,Fe;TBCPPP=tetra-kis-3,5-bis)的两性离子MOF材料,在交换配位阴离子后,这些内部电荷分离的MOF显示出更强的Lewis酸催化活性(图7)。

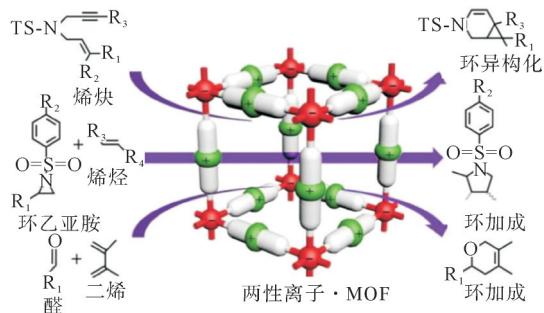


图7 由两性离子MOF催化的有机转化

Fig. 7 Organic conversion catalyzed by zwitterionic MOF

3.3 生物医学领域

在生物医学领域,材料的生物相容性是首要的考虑因素,而MOF材料的金属中心和有机配体的选择多样性为生物相容性材料的制备提供了可能。如人体所必需的元素铁、锌、铜、锰及卟啉分子等均可以成为构建MOF的材料。材料的多孔性、孔道可调节性及金属活性位点为负载不同性质和尺寸的客体分子提供了基础,稀土元素和磁性元素的引入为发光和磁性MOF的合成提供了可能。所以MOF材料在生物医学领域具有多种用途。如作为药物装载系统运送药物或作为核磁共振成像剂对病情进行诊断等。

MIL系列MOF材料装载药物具有高比表面积及大孔径,可以实现较高的药物负载量。MIL-100和MIL-101装载释放布洛芬的性能结果显示,两者的药物装载量有很大差别,1 g MOF中MIL-100的装载量为0.347 g(布洛芬),而1 g MOF中MIL-101的装载量达到1.376 g,这主要是因为MIL-101的孔道更

大。2种MOF材料装载的布洛芬释放性能也不同(图8),MIL-101中布洛芬的释放周期比MIL-100更长,这主要受布洛芬芳环与MIL-101有机部分之间 $\pi-\pi$ 作用的影响^[32-33]。

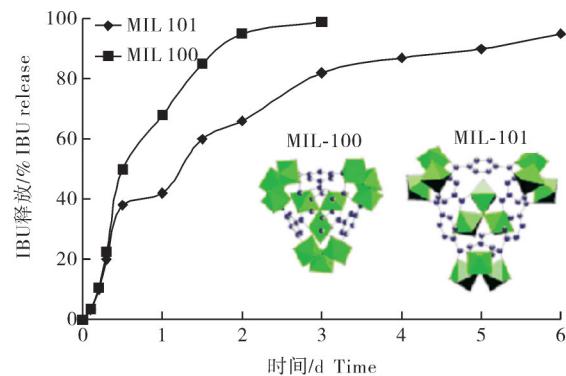


图8 37 °C下MIL-100和MIL-101中的布洛芬(IBU)在模拟液中的释放性能

Fig. 8 Ibuprofen release performance of MIL-100 and MIL-101 in simulated solution at 37 °C

Hu等^[34]制备了1种带正电荷的多孔药物载体MOF-74-Fe(Ⅲ),此MOF材料无法由Fe(Ⅲ)与有机配体对苯二甲酸直接合成,因此,先合成了中性的材料MOF-74-Fe(Ⅱ),再将其氧化成MOF-74-Fe(Ⅲ)(图9)。利用3-(4,5-二甲基噻唑-2-基)-2,5-二苯基四唑(MTT)对此材料的细胞毒性进行测定,发现其对PC12细胞毒性极小。该正电性材料通过离子交换和盐渗透系统对布洛芬钠进行装载,药物负载量可达到15.9%。此外,由于存在配位和游离的布洛芬阴离子,药物释放过程中涉及2种机制,具有不同的药物递送速率。

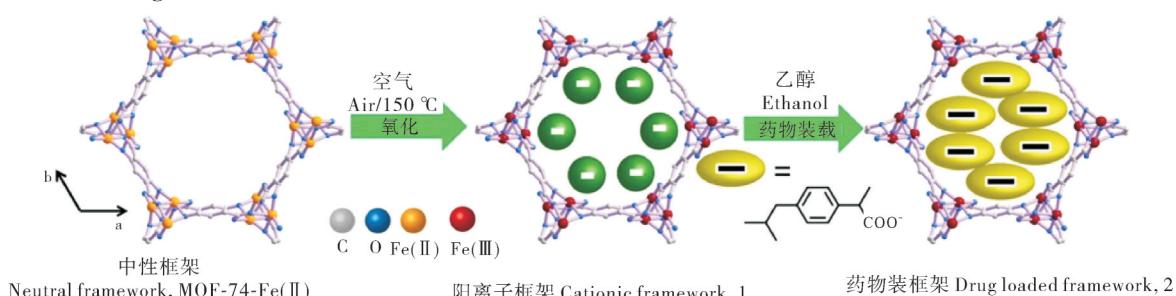


图9 MOF-74-Fe(Ⅱ)氧化为MOF-74-Fe(Ⅲ)及药物装载过程示意图

Fig. 9 Oxidation of MOF-74-Fe(Ⅱ) to MOF-74-Fe(Ⅲ) and drug loading process

MOF在递送抗癌药物方面的研究也备受关注,MOF材料ZIF-8可以有效装载抗癌药物阿霉素,药物分子均匀地分布在材料孔道内,并且可以通过改变药物的浓度来调节药物负载量^[35]。进一步研究表明,装载阿霉素的ZIF-8材料可作为有效的pH响应性药物递送系统,其中药物不是在正常生理条件下

释放(pH 7.4),而是在低pH下受控释放(pH 5.0~6.5)。此外,阿霉素ZIF-8还呈现出协同效应,其对乳腺癌的细胞毒性高于游离的阿霉素。

基于金属元素本身具备的磁性以及发光性,构筑的MOF材料可以作为具有生物成像功能的成像剂,如核磁共振成像剂(MRI)、CT成像剂及光学成

像剂等。MOF材料应用于核磁共振成像剂的研究最为广泛,而铁(Fe)、锰(Mn)和钆(Gd)等金属元素是核磁共振成像剂的主要成分^[36]。虽然此类MOF材料具有良好的成像效果,但钆(Gd)具有一定生物毒性,限制了其在生物体内的应用^[37]。由于Mn²⁺的毒性较低以及与细胞内蛋白质结合时加权对比增强,因此,基于Mn²⁺的纳米级配位聚合物(NCP)显示出良好的适用性^[38]。Liu等^[39]报告用于MRI和潜在癌症治疗的Mn-双膦酸盐NCP,使用茴香酰胺靶向表面功能化赋予NCP生理稳定性、生物相容性和癌症靶标特异性。

4 MOF在农业领域的应用

与其他领域相比,MOF材料在农业领域的应用研究明显不足,主要有两方面的原因:一是MOF作为一种新兴材料,其诸多功能有待进一步发掘和探究;二是多学科交叉融合不足,MOF应用于农业领域,其研究涉及到多个学科,如农业科学、材料科学、化学以及晶体学等,这使得应用的难度增加。

MOF包覆的乙烯能通过降低组织硬度和促进与成熟相关的颜色变化来加速鳄梨和香蕉的成

熟^[40];Fe-MOF-EDTA(EDTA,乙二胺四乙酸)材料可作为铁肥的功效,能明显提高菜豆的生物量、叶绿素含量以及酶活性^[41];通过培养试验发现,草酸-磷酸-胺-MOF(OPA-MOF)骨架的崩塌裂解是由微生物作用引起,从而导致养分缓慢释放。进一步研究发现,该MOF材料可显著提高小麦产量和氮素利用率^[5]。

Wu等^[41]采用水热法合成了2种OA-MOF(OA-MOF1和OA-MOF2),OA-MOF1是由许多杆状微晶结构聚集堆叠构成,这些杆状微晶长1~10 μm,宽100~200 nm;OA-MOF2的表面结构形态与OA-MOF1(图10 A₁、A₂、A₃)差异较大;OA-MOF2含有许多块状晶体,在微晶表面,可以观察到大量的微孔(图10 B₁、B₂、B₃),孔径约150 nm。造成2种MOF微观结构差异的原因可能是水热反应过程中结构导向剂(尿素)的浓度不同,也可能是在合成OA-MOF2过程中添加的锌离子所致。光谱分析表明,所合成的OA-MOF具有典型的磷酸铁草酸框架结构^[42-46],层状磷酸铁通过草酸分子联接形成多孔的框架结构,框架结构中携带大量的磷铁养分,而在框架中贮存着通过氢键或范德华力吸附着的养分,如铵和钾(图11)。

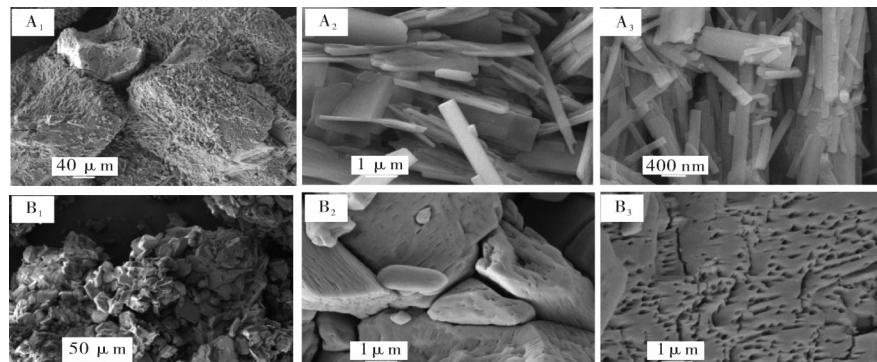
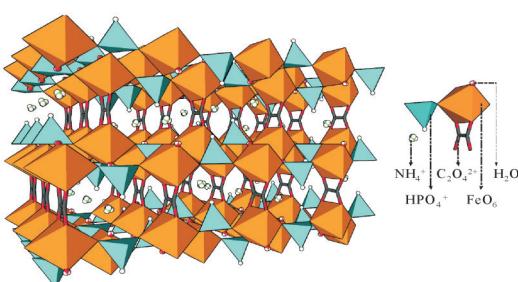


图10 草酸-MOF1(A₁-A₃)和草酸-MOF2(B₁-B₃)的扫描电镜显微照片

Fig. 10 SEM images of OA-MOF1 (A₁-A₃) and OA-MOF2 (B₁-B₃)



黄色八面体代表FeO₆;深蓝色四面体为HPO₄²⁻;蓝色为NH₄⁺单位;红色为H₂O分子;黑色代表C原子。FeO₆, Yellow octahedra; HPO₄²⁻, Deep blue tetrahedra; NH₄⁺, Blue; H₂O, Red; C, Black.

图11 OA-MOF的三维分子结构图

Fig. 11 Structure diagram of OA-MOF

OA-MOF材料中氮含量可达10%,磷(P₂O₅)可达30%,钾(K₂O)可达15%,不考虑MOF中所含的中微量元素,其总养分含量可达40%以上^[41,47],可作为一种高养分含量且具有缓控释功能的多元复合肥料(图12)。Du等^[48]合成了2种OA-MOF(OA-MOF1和OA-MOF2),OA-MOF1主要含有氮、磷和铁3种养分,在静水中氮释放最快(40%),磷次之(15%),铁最慢(5%);OA-MOF2主要含有钾、磷、铁3种养分,钾释放最快(25%),磷次之(12%),铁最慢(6%)。进一步研究发现,OA-MOF中养分释放与OA-MOF降解相关联^[48],OA-MOF在稻田降解速率相似,4个月的降解率均达到60%以上(图13),养分

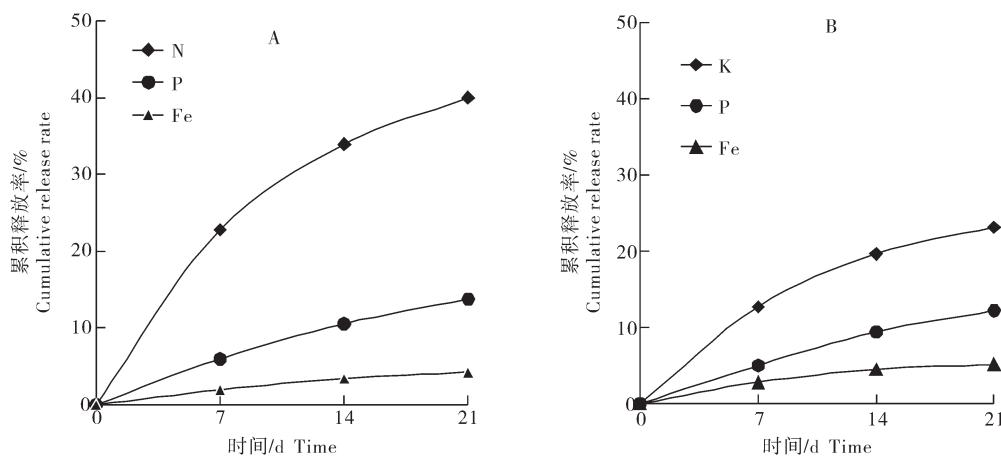
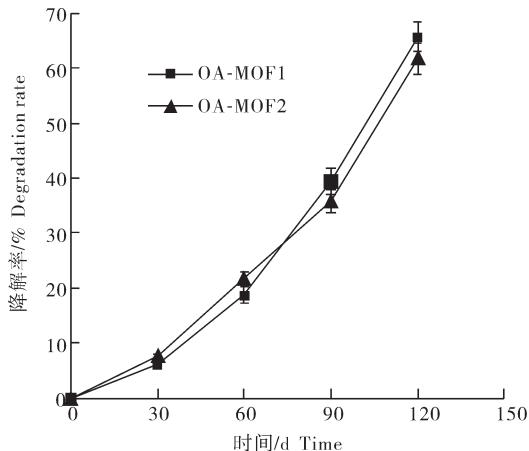


图12 OA-MOF1(A)和OA-MOF2(B)在25 °C静水中的养分释放曲线

Fig. 12 Nutrient release behaviors of OA-MOF1(A) and OA-MOF2(B) in water at 25 °C

图13 水稻中OA-MOF1和OA-MOF2的降解率
Fig. 13 Degradation of OA-MOF1 and OA-MOF2 in paddy soil

释放的过程分为2个阶段,第1个阶段是框架边缘中养分的释放,以物理扩散过程为主,养分释放快且释放量相对较少;第2个阶段是框架中养分的释放,以化学降解以及伴随的物理扩散过程为主,养分释放慢且释放量相对较多(图14)。

OA-MOF被应用单季稻生产中,与常规分次施肥处理相比,MOF(MOF1和MOF2)等养分一次施用处理,水稻产量分别增加了7.7%和6.3%,相关农艺性状也均有改善;MOF1和MOF2处理的总干物质量和总氮累计量均高于常规分次施肥处理;常规分次施肥处理的氮素利用率为32.79%,而MOF1和MOF2处理则分别达到46.39%和43.05%;水稻是喜铵作物,OA-MOF之所以能显著提高氮素利用率,可能是因为其显著的控铵效果(图15),在单季稻的生育期内,OA-MOF处理中土壤铵含量显著高于常规施肥处理^[49]。MOF类新型材料可进行养分全元匹配,不仅能提高水稻产量和氮素利用率,而且也可改善水稻农艺性状以及提高土壤肥力,为新型肥料研发开辟了新的方向,具有广阔的应用潜力。

5 小结与展望

以氯化铁、硫酸锌、磷酸、草酸以及尿素等为底物,通过调整底物摩尔比、反应温度以及反应时间,

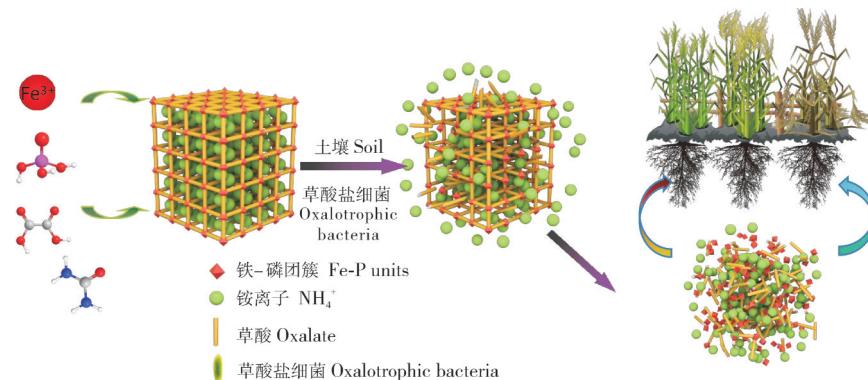


图14 OA-MOF的降解与养分释放过程

Fig. 14 Schematic diagram of MOF degradation and nutrient release

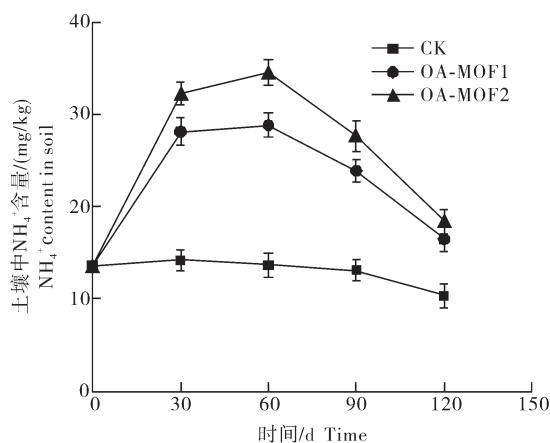


图15 水稻施用OA-MOF1和OA-MOF2后土壤铵态氮动态
Fig.15 Dynamics of ammonium nitrogen in soil after fertilization of OA-MOF1 and OA-MOF2 in paddy

在水热条件下可以合成一系列OA-MOF, 金属离子、磷酸以及草酸构成了OA-MOF的外部骨架, 而尿素水解为铵态氮, 镶嵌在骨架内部; 该复合物中氮含量可达10%, 磷(P_2O_5)可达30%, 而钾(K_2O)可达15%, 总养分含量可达40%以上。OA-MOF不但养分含量高、种类多元, 而且具有缓控释功能, 一次施用可满足作物全生育期养分需求; OA-MOF养分释放与其降解相关联, 与土壤温度呈正相关, 在水稻生育期内降解率达60%以上, 与常规施肥处理相比, OA-MOF处理的水稻产量显著增加, 同时也不同程度增加土壤铵态氮、硝态氮、有效磷及有效铁含量, 可能成为一种具有广阔应用前景的新型肥料。

在MOF的肥料化应用中, 尽管其合成工艺优化、结构表征以及大田应用等方面均有涉及, 但仍存在诸多不足, 今后的工作需从以下几个方面进行深入研究: (1)在合成MOF的过程中, 可进一步扩大金属离子和有机配体的筛选范围, 以构筑养分含量及产率更高的MOF材料; (2)尽管OA-MOF在大田中的降解性能良好, 但其降解对土壤微生物多样性的影响未知, 在今后的研究中, 应该更加系统全面地探讨不同类型MOF在大田中的降解规律以及对土壤生态的影响; (3)MOF在大田上应用的系统性需要提高, 应多考虑多种主粮、园艺和经济作物, 更加全面地评估各类MOF作为肥料的可行性和潜力, 为其进一步应用提供依据和支撑。

随着对构成MOF的无机接头和有机配体性质的研究深入以及不断增强的学科交叉与融合, 更多

具有特定功能的“绿色”MOF材料将被构筑, MOF在农业领域的应用将快速发展, 并在肥料化应用展示其广阔的应用前景。

参考文献 References

- [1] 闫湘, 金继运, 何萍, 等. 提高肥料利用率技术研究进展[J]. 中国农业科学, 2008, 41(2): 450-459. YAN X, JIN J Y, HE P, et al. Recent advances in technology of increasing fertilizer use efficiency [J]. Scientia agricultura sinica, 2008, 41(2): 450-459 (in Chinese with English abstract).
- [2] 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研制及其进展[J]. 土壤, 2002 (3): 123-133. DU C W, ZHOU J M. Advance in the development of controlled release fertilizer [J]. Soils, 2002(3): 123-133 (in Chinese).
- [3] 赵秉强, 张福锁, 廖宗文, 等. 我国新型肥料发展战略研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2004, 10: 536-545. ZHAO B Q, ZHANG F S, LIAO Z W, et al. Research on development strategies of fertilizer in China [J]. Plant nutrition and fertilizer science, 2004, 10: 536-545 (in Chinese with English abstract).
- [4] ABDELHAMEED R M, ABDELHAMEED R E, KAMEL C H A. Iron-based metal-organic-frameworks as fertilizers for hydroponically grown *Phaseolus vulgaris* [J]. Materials letters, 2019, 237: 72-79.
- [5] ANSTOETZ M, SHARMA N, CLARK M, et al. Characterization of an oxalate-phosphate-amine-metal-organic-framework (OPA-MOF) exhibiting properties suited for innovative applications in agriculture [J]. Journal of materials science, 2016, 51: 9239-9252.
- [6] HOSKINS B F, ROBSON R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments [J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111 (15): 5962-5964.
- [7] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. Nature, 1995, 378 (6558): 703-706.
- [8] YAGHI O M, LI H, EDDAOUDI M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. Nature, 1999, 402 (6759): 276-279.
- [9] SHI X Y, SHAN Y Y, DU M, et al. Synthesis and application of metal-organic framework films [J/OL]. Coordination chemistry reviews, 2021, 444: 214060 [2021-11-28]. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214060>.
- [10] VENKATARAMAN D, GARDNER G B, LEE S, et al. Zeolite-like behavior of a coordination network [J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(46): 11600-11601.
- [11] CHUIS S S Y, LOS M F, CHARMANT J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [12] SERRE C, MILLANGE F, THOUVENOT C, et al. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{III}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H}\} \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(45): 13519-13526.
- [13] FÉREY G, MELLOT-DRAZNIEKS C, SERRE C, et al. A

- chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743):2040-2042.
- [14] JOSEPH J, IFTEKHAR S, SRIVASTAVA V, et al. Iron-based metal-organic framework: Synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight into framework integrity [J/OL]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131171 [2021-11-28].<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131171>.
- [15] NI Z, MASEL R I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(38):12394-12395.
- [16] DANG S, MA E, SUN Z M, et al. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe^{3+} detection through a cation-exchange approach [J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22(33):16920-16926.
- [17] HAO J N, YAN B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd^{2+} [J]. *Chemical communications*, 2015, 51(36):7737-7740.
- [18] LÜ R, CHEN Z, FU X, et al. A highly selective and fast-response fluorescent probe based on Cd-MOF for the visual detection of Al^{3+} ion and quantitative detection of Fe^{3+} ion [J]. *Journal of solid state chemistry*, 2018, 259:67-72.
- [19] MCKINLAY A, MORRIS R, HORCAJADA P, et al. Bio-MOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2010, 49(36):6260-6266.
- [20] GAO Y H, LIANG Y, ZHOU Z Y, et al. Metal-organic framework nanohybrid carrier for precise pesticide delivery and pest management [J/OL]. *Chemical engineering journal*, 2021, 422: 130143 [2021-11-28].<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130143>.
- [21] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2010, 329 (5990) : 424-428.
- [22] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. *Science*, 2002, 295(5554):469-472.
- [23] SIBERIO-PÉREZ D Y, WONG-FOY A G, YAGHI O M, et al. Raman spectroscopic investigation of CH_4 and N_2 adsorption in metal-organic frameworks [J]. *Chemistry of materials*, 2007, 19(15):3681-3685.
- [24] ROSI N L, KIM J, EDDAOUDI M, et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(5):1504-1518.
- [25] WU H, ZHOU W, YILDIRIM T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks $\text{M}_2(\text{dhtp})$: the important role of open metal sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13):4995-5000.
- [26] BASTIN L, BÁRCIA P S, HURTADO E J, et al. A microporous metal-organic framework for separation of CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 by fixed-bed adsorption [J]. *The journal of physical chemistry C*, 2008, 112(5):1575-1581.
- [27] FADHEL A Z, POLLET P, LIOTTA C L, et al. Combining the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysis with tunable solvents and nearcritical water [J]. *Molecules*, 2010, 15(11):8400-8424.
- [28] YOSHIZAWA M, TAMURA M, FUJITA M. Diels-alder in aqueous molecular hosts: unusual regioselectivity and efficient catalysis [J]. *Science*, 2006, 312(5771):251-254.
- [29] MURASE T, HORIUCHI S, FUJITA M. Naphthalene Diels-Alder in a self-assembled molecular flask [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(9):2866-2867.
- [30] DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, GARCIA H. Claisen-Schmidt condensation catalyzed by metal-organic frameworks [J]. *Advanced synthesis & catalysis*, 2010, 352 (4) : 711-717.
- [31] JOHNSON J A, PETERSEN B M, KORMOS A, et al. A new approach to non-coordinating anions: lewis acid enhancement of porphyrin metal centers in a zwitterionic metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32):10293-10298.
- [32] HORCAJADA P, SERRE C, VALLET-REGÍ M, et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2006, 45(36) : 5974-5978.
- [33] BAUER S, SERRE C, DEVIC T, et al. High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron (III) aminoterephthalate solvothermal system [J]. *Inorganic chemistry*, 2008, 47(17):7568-7576.
- [34] HU Q, YU J C, LIU M, et al. A low cytotoxic cationic metal-organic framework carrier for controllable drug release [J]. *Journal of medicinal chemistry*, 2014, 57(13):5679-5685.
- [35] ZHENG H Q, ZHANG Y N, LIU L F, et al. One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3):962-968.
- [36] CHOWDHURY M A. Metal-organic-frameworks for biomedical applications in drug delivery, and as MRI contrast agents [J]. *Journal of biomedical materials research part A*, 2017, 105(4) : 1184-1194.
- [37] RIETER W J, TAYLOR K M L, AN H Y, et al. Nanoscale metal-organic frameworks as potential multimodal contrast enhancing agents [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(28):9024-9025.
- [38] PAUL G, PRADO Y, DIA N D, et al. Mn(II)-containing coordination nanoparticles as highly efficient T(1) contrast agents for magnetic resonance imaging [J]. *Chemical communications*, 2014, 50(51):6740-6743.
- [39] LIU D M, HE C B, POON C, et al. Theranostic nanoscale coordination polymers for magnetic resonance imaging and bisphosphonate delivery [J]. *Journal of materials chemistry B*, 2014, 2 (46):8249-8255.
- [40] ZHANG B C, LUO Y G, KANYUCK K, et al. Development of metal-organic framework for gaseous plant hormone encapsulation to manage ripening of climacteric produce [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2016, 64(25):5164-5170.
- [41] WU K, DU C W, MA F, et al. Optimization of metal-organic (citric acid) frameworks for controlled release of nutrients [J]. *RSC advances*, 2019, 9(55):32270-32277.
- [42] YANG X, LI J, HOU Y W, et al. $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4)(\text{OH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$: a layered oxalatophosphate hybrid material [J]. *Inorganica chimica acta*, 2008, 361(5):1510-1514.
- [43] LIN H M, LII K H, JIANG Y C, et al. Organically templated in-

- organic/organic hybrid materials: synthesis and structures of $(C_4H_{12}N_2)[Fe^{II}_4(C_2O_4)_3(HPO_4)_2]$ and $(C_5H_{14}N_2)[Fe^{III}_2(C_2O_4)(HPO_4)_3]$ [J]. *Chemistry of materials*, 1999, 11 (3) : 519-521.
- [44] MENG H, LI G H, XING Y, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of a new 3D iron phosphatoxalate templated by organo-amine [J]. *Polyhedron*, 2004, 23 (15) : 2357-2362.
- [45] LETHBRIDGE Z A, CLARKSON G J, TURNER S S, et al. Polymorphism and variable structural dimensionality in the iron (III) phosphate oxalate system: a new polymorph of 3D $[Fe_2(HPO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ and the layered material $[Fe_2(HPO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_2]$ [J]. *Dalton transactions*, 2009 (42) : 9176-9182.
- [46] ZHANG Y Y, QI Y, ZHANG Y, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of a new iron phosphonate-oxalate with 3D framework: $[Fe(O_3PCH_3)(C_2O_4)_{0.5}(H_2O)]$ [J]. *Materials research bulletin*, 2007, 42 (8) : 1531-1538.
- [47] WU K, DU C W, MA F, et al. Degradation of metal-organic framework materials as controlled-release fertilizers in crop fields [J/OL]. *Polymers*, 2019, 11 (6) : 947 [2021-11-28]. <https://doi.org/10.3390/polym11060947>.
- [48] DU Y X, XU X B, MA F, et al. Solvent-free synthesis of iron-based metal-organic frameworks (MOFs) as slow-release fertilizers [J/OL]. *Polymers*, 2021, 13 (4) : 561 [2021-11-28]. <https://doi.org/10.3390/polym13040561>.
- [49] 吴珂, 杜昌文, 申亚珍, 等. 金属有机框架(MOF)类新型肥料在水稻上的应用初探 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25 (12) : 2170-2177. WU K, DU C W, SHEN Y Z, et al. Exploration of metal-organic framework (MOF) material as a new type of fertilizer applied in rice [J]. *Journal of plant nutrition and fertilizers*, 2019, 25 (12) : 2170-2177 (in Chinese with English abstract).

Advances in metal organic frameworks (MOF) and its application as a new type of slow/controlled release fertilizer

DU Changwen^{1,2}, ZHOU Jianmin¹

1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture/Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2. College of Advanced Agricultural Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Slow/controlled release fertilizer can enhance the nutrient use efficiency, which is an important technology to increase nutrient utilization rate, and metal organic frameworks (MOF) provided an alternative option for the development of slow/controlled release fertilizer. MOF, comprised of organic ligands and metal ions/metal clusters via coordinative bonds are highly porous, crystalline materials, and the tunable porosity, chemical composition, size and shape, and easy surface functionalization make this large family more and more popular. There has been a growing interest over the last decades in the design of engineered MOF with controlled sizes for a variety of applications in the fields of chemistry, materials science, medicine, biosensor etc., but MOF's application in agricultural science is in initial stage. MOF composition and structure as well as the synthesis approaches were elucidated, and the applications in main fields including in agricultural science were summarized, in particular, the potentials in the application as a new type of slow/controlled release fertilizer was addressed; then challenges in MOF development for slow/controlled release fertilizer were discussed. Multi-nutrient elements could be combined in MOF by directional design in molecular level according to the nutrient demand of crops, which provided new technical support for the development of slow/controlled release fertilizer.

Keywords nutrient utilization; slow/controlled release fertilizer; metal organic frameworks (MOF); environmental impact; nutrient loading and release

(责任编辑:赵琳琳)