净水技术 2023,42(2):47-54

刘剑飞,董志明,汪毅,等. MOFs 空气取水技术应用进展[J]. 净水技术, 2023, 42(2):47-54. LIU J F, DONG Z M, WANG Y, et al. Review on application of MOFs technology in clean water recovery from air[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2):47-54.

MOFs 空气取水技术应用进展

刘剑飞¹,董志明^{1,*},汪 毅²,陶国林²,杜山山³,陈 晓⁴ (1.32181 部队,陕西西安 710032;2.陆军工程大学,江苏南京 210007;3.32182 部队,北京 100043;4.南方海洋科学与工 程广东省实验室<广州>,广东广州 511458)

摘要 金属-有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)空气取水是一种获取清洁用水的有效途径。文章对 MOFs 空气取水的原理、工艺、MOFs 材料性能差异以及空气取水的发展趋势进行了整理。MOFs 空气取水在本质上是通过吸附-解吸-冷凝3个温度(低温-高温-中温)的卡诺循环,从空气获取清洁水的过程。从传统的利用昼夜温差取水到以热能/太阳能为能源供应的技术应用模式正得到逐步发展。MOFs 性能通常通过稳定性时间与吸附等温线等参数变化进行综合表征, MOFs 以及其他替代材料在稳定性、吸附性、安全性等方面需要进一步优化提升。

关键词 金属有机骨架 吸附材料 空气取水 工艺 发展趋势 中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)02-0047-08 DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2023. 02. 006

Review on Application of MOFs Technology in Clean Water Recovery from Air

LIU Jianfei¹, DONG Zhiming^{1,*}, WANG Yi², TAO Guolin², DU Shanshan³, CHEN Xiao⁴

(1.32181 Troops, Xi'an 710032, China;

2. Army Engineering University of PLA, Nanjing 210007, China;

3. 32182 Troops, Beijing 100043, China;

4. South Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory <Guangzhou>, Guangzhou 511458, China)

Abstract Water recovery from air by metal organic frameworks (MOFs) is an efficient way to harvest clean water. This paper summarizes the review and outlook basic principles, techniques, MOFs materials performance and the development trend in the field of harvesting water from air. Basically, harvesting water from air undergoes the process of adsorption-desorption-condensation (at low-high-medium temperature respectively) with three Carnot cycle to realize the purpose of capturing water. From the traditional use of day and night temperature difference to take water to the use of heat/solar energy as energy supply technology application mode is being gradually developed. The performance of MOFs is usually characterized by changes in parameters such as stability time and adsorption isotherms. MOFs and other alternative materials need to be further optimized and improved in terms of stability period, adsorption performance, safety and other aspects.

Keywords metal organic frameworks (MOFs) adsorption material water recovery from air process development trend

受人口增长、气候变化、水污染加剧等因素的影响,全球范围内的缺水问题日益严峻。根据联合国的预测数据,到2050年全球预计将有50%的人口面临严重的缺水问题^[1-2]。淡水资源的时空分布不

均,将严重影响人类的健康与生活质量,并有可能引 发严重的武装冲突^[3]。空气取水是一种去中心化 的供水模式,可以在应对全球缺水危机的过程中发 挥重要作用。

目前,空气制水的实现主要有3种方式:(1)集 雾取水;(2)将空气冷却至露点(使空气充满水所需 的温度)以下收集凝结水;(3)利用吸附剂辅助取 水^[1]。目前,全球范围内约有10亿人口居住在干旱

— 47 —

[[]收稿日期] 2021-04-06

[[]作者简介] 刘剑飞,高级工程师,主要从事非常规水源开发应用, E-mail;Luke20160408@126.com。

[[]通信作者] 董志明,高级工程师,E-mail:pingmin2021@126.com。

地区,大气中的水分很少[通常相对湿度(relative humidity,RH)<50%],通过直接冷却空气集水能耗较高且不切实际^[2]。相对于前两种方式,利用吸附剂辅助制水的方式受气候、地域的限制更小。

金属 - 有机骨架 (metal organic frameworks, MOFs)是具有独特吸附特性的结晶多孔固体^[4],具 有孔隙率大、比表面积大、结构灵活性强的特点,吸 附性能良好,是目前应用最广泛的一种空气制水吸 附剂。MOFs 以金属离子或金属簇为节点,以有机 配体为连接骨架,其合成方法主要包括传统溶剂热 法、微波辅助法、机械合成法、电化学合成法、干胶转 化法等^[5]。1995年, Yaghi 教授研究小组^[6]以均苯 三甲酸为配体、过渡金属 Co 为节点,合成了第一种 MOFs 材料,将其命名为 MOF-1。早期的 MOFs 材料 命名无统一的规则,同一种材料在不同文献中的表 述形式也不尽相同。随着 MOFs 材料的发展,其命 名通常结合其材料成分、结构、功能、实验室或大学 名进行自由组合,呈现一定的规律性,如 MIL-53-Al 全称为苯二甲酸铝(Al-benzenedicarboxylate, Al-BDC),表明是由苯二甲酸为配体、金属 Al 为节点合 成的 MOFs 材料^[7]。用于空气取水的 MOFs 材料需 要满足两个重要先进条件——良好的热稳定性与良 好的循环再生性能,在此基础上通过引入亲水性基 团,如氨基、硝基、羟基等,以提高 MOFs 材料的水蒸 气吸附能力。

1 MOFs 空气取水的基本原理

MOFs 空气取水在本质上是将 RH 较低的空气 (a) 变为 RH 较高的空气(c),然后通过(c)→(d) 的 冷却过程获取冷凝水(图 1)^[1]。与(a)→(b) 的直







接冷却空气过程相比, MOFs 可以更有效地使干燥 空气中的水达到饱和状态,同时降低了环境温度与 冷凝所需露点温度之间的差值,减少了能量消耗,避 免了低温冷却过程中的结霜问题。在实际工程中, 根据环境温度与空气湿度、MOFs 材料最大吸附能 力,参考焓湿图确定 MOFs 空气取水露点温度。

基于 MOFs 空气制水主要包括吸附和解吸两个 过程,如图 2 所示。(1)吸附过程是利用 MOFs 将空 气中的水吸附到多孔材料中,提高材料中空气的 RH。MOFs 材料吸水的机理主要包括:可逆和连续 的孔填充、通过毛细管冷凝产生的不可逆和不连续 的孔填充、主体材料的不可逆结构变化^[8]。(2)解 吸过程是通过压力或温度驱动,将多孔材料中的水 脱附出来,解吸的水再次在热交换器上冷凝。吸附 与解吸过程可在"封闭"系统或"开放"系统中进行, "封闭"系统与周围环境只发生能量交换,"开放"系 统既与周围环境存在能量交换,也存在物质(水/水 蒸气)交换。基于 MOFs 空气制水通过自由组合包 括"封闭"吸附、"封闭"解吸、"开放"吸附、"开放" 解吸。





Fig. 2 Processes of Absorption and Desorption^[9]

"封闭"系统中, MOFs 吸附高 RH 水源模块中 的水蒸气(图 2 中横向箭头表示水蒸气的变化),基 于范德华力、水与 MOFs 之间化学键的成键作用形 成稳定的结合状态,吸附过程为放热反应(图 2 中 竖向箭头表示能量的变化)。初始阶段,放热反应 释放的热量进一步促进吸附过程的进行,水源模块 通过吸收外部热源,保持稳定的蒸发过程。在吸附 过程中,随着水源模块中 RH 的逐渐下降,吸附效率 随之下降,当 RH 显著低于 MOFs 的吸附能力时,需 要新的取水模块进行替代。当 MOFs 吸附材料逐渐 趋于饱和时,可将 MOFs 材料与水源模块进行隔断 后储备,或与产水端连接进行解吸制水。解吸制水 时,通过温度或压力驱动,水与 MOFs 之间的化学键 断裂、水分子的动能增加,使得水分子以高温高湿气 体的形式从 MOFs 材料脱附出来,在产水端通过冷 凝作用得到凝结水。

"开放"系统中,通过持续的潮湿空气,可使供 水源模块保持较高的 RH,使得 MOFs 保持较高的吸 附效率。当 MOFs 饱和后,通过高温高压进行解吸, 与"封闭"系统相比,"开放"系统中的解吸过程需要 消耗更多的能量。

综上,较为理想的空气制水模式为"开放"吸附 与"封闭"解吸的组合方式。

2 MOFs 空气制水的主要工艺方法

2.1 利用昼夜温差空气制水

Fathieh 等^[10]基于沙漠地区的昼夜温差进行空 气制水,如图 3 所示。装置由一个吸水单元和一个 箱体组成。在夜间,打开机箱盖成为一个"开放"系 统,使 MOFs 充满来自沙漠空气的水分。白天,将箱 子密封起来以形成一个"封闭"系统,太阳辐射 MOFs 材料析出潮湿的热空气,潮湿的热空气从 MOFs 流向冷凝器(即此装置中侧壁),当达到露点 时,凝结的液态水会聚集在外壳底部。通过顶部的



图 3 沙漠地区基于昼夜温差的空气制水原理图^[6]

Fig. 3 Principle of Water Recovery from Air Based on Temperature Difference in Desert Area^[6] 反光板,仅使得 MOFs 表面暴露在太阳光下,避免冷凝水的再次蒸发。

2.2 太阳能/热能驱动空气制水

与传统的蒸汽压缩热泵完全依赖于电力不同, 基于吸附的过程可以利用低温废热或太阳能作为主 要能源^[8]。

Wang 等^[11]建立了高效的半开放式空气取水系统,如图 4 所示,通过波纹填充吸附剂以及热源解吸,可实现高效空气取水的目的。无论是吸附过程还是解吸过程,都需要风机提供动力源,加快空气在系统中的循环。



图 4 半开放式空气取水样机^[11]

Fig. 4 Semi-Open Devices of Water Recovery from Air^[11]

Kim 等^[12]、Wang 等^[13]利用太阳能,无需额外 能量输入,驱动 MOFs 从空气中取水,如图 5、图 6 所



图5 自然阳光驱动的空气制水^[8]



示。图 5 为一个完整的取水循环: 左侧为 MOFs 空 气取水装置的吸附过程, 在捕获水的过程中, 周围 环境中的水蒸气被吸附在 MOFs 层上, 并将热量传 递到周围的环境中; 右侧为解吸脱附、凝结集水的 过程, 通过太阳能的驱动作用, 从 MOFs 中解吸的 水蒸气经过冷凝变成凝结水, 从而实现空气取水 的目的。

图 6 为太阳能驱动的取水装置,其吸附床由黑 色玻璃管组成,可收集弯曲反射器的热量以进行解 吸过程。其取水过程如下:夜间开启阀门,空气在吸 附热作用下,从传质通道进入吸附床,水蒸气被 MOFs 吸收,相对干燥的空气从冷凝器和顶盖排出; 在白天关闭阀门,黑色玻璃管从反射器收集太阳热 量,吸附剂将水蒸气解吸出来并再生,湿热的空气通 过自然对流进入冷凝器,通过自然风冷凝到露点,冷 凝水通过重力进入集水器中。研究^[12]结果表明,在 太阳能辅助解吸前 MOFs 的温度为 25 ℃、RH 约为 65%,解吸后 MOFs 温度为 66 ℃、RH 约为 10%,当 冷凝温度为 23 ℃时,解吸前后分别对应的平衡吸水 量为 0.35 g/g 与 0.05 g/g,在低于 1 个光照强度的 条件下,可使 MOFs 中充满环境空气,其产水潜能为 0.3 L/kg。





2.3 循环热机、热泵空气取水

通过组合热机和热泵,基于固体吸附热转化系统的工作模式可实现循环空气取水^[14-15],其具体运行过程如图7所示。



一个完整取水过程包括了低温吸附-高温解 析-中温冷凝3个卡诺循环。首先,MOFs吸附单元 与水源模块连通,基于热泵原理(蒸发制冷),在低 温条件下将蒸发的水蒸气吸附进 MOFs 中[图 7 (a)],待 MOFs饱和后关闭阀门[图 7(b)];然后, 将饱和的 MOFs单元与产水模块相连接,基于热机 原理通过高温加热饱和的 MOFs 析出高温高湿的水 蒸气,高温气体对应的凝结蒸发温度随之上升,通过 中温即可冷凝成水[图 7(c)],待 MOFs 中水完全解 吸[图 7(d)]。

在此循环中, MOFs 吸附水蒸气向外释放热量, 释放的热量在热泵应用中是有用的热量。在解吸再 生阶段,多孔材料通过例如气体燃烧器、太阳能、热 能或废热加热,将吸附的水变成高温高压气体,解吸 后的余热可作为吸附阶段加快供水模块蒸发的热 源。通过吸附放热、解吸余热的再利用,可提升整个 循环系统的能量利用效率。

3 MOFs 材料的性能差异

在选择 MOFs 材料时,稳定性、亲水性和孔径至 关重要^[16],孔径相关参数通常通过吸附等温线的变 化综合表征,部分 MOFs 材料的相关特征参数如图 8 与表1所示。

3.1 稳定性

选取 MOFs 的先决条件之一是其稳定性[17],包

— 50 —





括其在水蒸气、液态水以及酸碱溶液中的稳定性。 MOFs 在水中的稳定性可以归因于配体在金属节点 上的电子和空间效应^[15]。

从热力学的角度来看, MOFs 的水稳定性与其 结构和组成密切相关。一方面, 惰性金属团簇是 MOFs 热力学稳定的关键结构; 另一方面, 金属-配 体键强度直接影响 MOFs 的水稳定性。尽管 MOFs 的热力学稳定性由水解反应的吉布斯自由能 ($\Delta G_{x_{\text{F}}}$)决定, 但具有热稳定性的 MOFs 可以在足 够高的活化能(E_a) 势垒的情况下具有动力学上的 惰性, 防止其水解从而保持稳定^[18]。

Kang 等^[7] 通过对 Al-BDC(MIL-53-Al)、Cr-BDC (MIL-53-Cr)、V-BDC(MIL-47-V)研究表明,金属离 子是影响 MOFs 稳定性的重要因素,金属离子的惰 性越高,MOFs 的水稳定性越强。Tan 等^[19]研究了 在相同的水环境下 M(BDC)(ted)_{0.5}(M = Cu、Co、 Ni、Zn)4种 MOFs 的稳定性,结果表明,由于 M-O 键 能与 M-N 键能差异性,Ni(BDC)(ted)_{0.5}在4种 MOFs 呈现出最高的水稳定性。Dhaka 等^[20]发现 UiO-66和 MIL-125的水稳定性更高,这是由于其二 级结构单元的协调数更多,UiO-66是12配位的,在 MOFs 已有研究中配位最高。

在内表面引入疏水基团也可以增强 MOFs 的水

稳定性。由于孔的内部为疏水性,尽管水可以被吸 附到 MOFs 的腔体结构中,但它不能在金属中心附 近聚集。Ke 等^[21]用 H₂S 处理 γ-CD-K-MOFs,增强 MOFs 内表面的疏水性,H₂S 的吸水势能保护金属-配体键不受损害,并提高了 MOFs 的水稳定性。

3.2 亲水性

MOFs 材料的亲水性、吸水能力通常通过吸附 等温线进行表征。MOFs 在孔径、孔结构、无机簇和 化学功能方面的多样性组合使得材料的吸附等温曲 线呈现明显差异。为实现空气制水过程中产水量最 大与能耗最低的目的,需要 MOFs 的吸附等温线在 低 RH 范围内可以急剧增加,从而在最小温度变化 条件下实现最大的再生。

根据 IUPAC 技术报告^[22],目前共有 6 种类型 的物理吸附等温线: I 型等温线表示材料具有高亲 水性,吸水量可在较低的相对压力下急剧增加;而Ⅲ 型和V型等温线表示材料在较低的相对压力下具有 低亲水性; II、IV型和VI型等温线的材料具有中等吸 水能力、中等亲水性。

3.3 孔径与孔隙率

较大的滞后回线表明材料的再生需要较高的能 耗,在选取 MOFs 材料时,应尽可能选用滞后回线较 小的材料^[23]。为了避免在水解吸时出现不希望的 滞后现象,孔径必须低于工作流体的临界直径 $(D_e), D_e$ 被定义为吸附机理从连续孔填充变为滞后 毛细管冷凝的孔径。对于水,在 25 ℃时 D_e 为 20.76 Å,这意味着孔径约为 20 Å 的吸附剂将使内 部可用的水量最大化,同时避免不可逆的毛细管凝 结^[24-25]。具有超高孔隙率的 MOFs 可以用于大型 气体和蒸汽吸收量^[16]。

Yaghi 等^[6]根据以下 3 个标准评估了 23 种材料 (包括 20 种 MOFs)的吸水性能:(1)孔隙中水的凝 结压力;(2)高吸水能力;(3)良好的循环性能和水 稳定性。通过考虑所有 3 个标准,两个基于锆的 MOFs(MOF-801-P 和 MOF-841)性能最佳。

表1 部分 MOFs 材料在空气取水中的性能差异

Tab. 1 Different Characters of MOF's Applied in Water Recovery from Air												
材料	稳定性	亲/疏 水性	孔径/Å	吸附性能/ (g·g ⁻¹)	吸附等温线	再生温 度/℃	解吸/ 吸附比	文献				
CAU-23 [Al(OH)($C_6H_2O_4S$)]	5 000 次水吸附 循环测试	亲水性	/	0. 37	Ⅳ型的S形等温线	<60	/	[17]				
САU-10-Н	3 d	亲水性	5.6	0. 2	阶梯形曲线	/	/	[26]				

— 51 —

(-)(-)(-)								
材料	稳定性	亲/疏 水性	孔径/Å	吸附性能/ (g·g ⁻¹)	吸附等温线	再生温 度/℃	解吸/ 吸附比	文献
CAU-10-NH ₂	3 d	亲水性	/	0. 25	I 型等温线	/	/	[26]
CAU-10-NO ₂	3 d	疏水性	/	0.32~0.33	Ⅳ型的 S 形等温线	/	/	[26]
$Co_2Cl_2(BTDD)$	/	/	22	0. 82		45	/	[9]
MIL-100(Fe_Cr_Al)	$3{\sim}60~{\rm d}$	/	5.5~8.6	0.4~0.6	Ⅳ型的 S 形等温线	/	/	[4]
MIL-101 (Cr)	$3{\sim}60~{\rm d}$	/	29~34	0. 25	Ⅳ型的 S 形等温线	/	/	[23]
NH ₂ -MIL-125	/	/	6~12				/	[23]
MOF-801	/	/	4.8~7.4	0. 25	Ⅳ型的 S 形等温线	65	/	[10,12]
MOF-841	/	/		0. 42	Ⅳ型的 S 形等温线	65	/	[9]
Ti-MIL-125	$1{\sim}20~{\rm d}$	/		0.323	/	60	0.97	[27]
Ti-MIL-125-NH ₂	$15{\sim}20~{\rm d}$	/		0.413	/	60	0.99	[27]
UiO-66	2 h	/	7.4~8.4	0.04~0.054	/	45~60	0.89~0.99	[12]
Zr-UiO-66	$2 \sim 48$ h	/		0.347	I 型等温线	60	0.97	[9]
$\operatorname{Zr-UiO-66-NH}_2$	24 h	/	/	0.744	I 型等温线	60	0.96	[27]
H_2 N-UiO-66	2 h	/	/	0.038~0.047	/	45~60	0.87~0.92	[12]
HSO ₃ -UiO-66	7 d	/	/	0.039~0.068	/	45~60	0.65~0.88	[12]

注:/表示文献中未提及。

4 MOFs 空气制水的发展趋势

4.1 吸附材料优化

开发具有高稳定性、高吸附性、高解吸能力的 MOFs 材料是其未来发展的趋势。与此同时,一些 新兴材料的应用也可 MOFs 材料的发展提供一定借 鉴意义。

王佳韵^[28]开发了一种高效的固化活性炭纤维 合氯化锂(ASLI)复合吸附剂,并基于这种吸附剂, 设计了具有出色传热传质能力的吸附床,构建了一 套新型的热空气驱动的分离式吸附空气取水系统。 该系统集储能于一体,在典型上海夏季气候条件下 日产水量可以达到 50 kg。

Nguyen 等^[29]研究了共价有机骨架(covalent organic framework, COF)材料在空气制水的应用,使用 具有 S 形的吸水等温线的 2D 亚胺连接骨架材料 COF-432,表现出有较好的吸水性能。COF-432 主要 特点:吸水和放水循环后可以保持持久的稳定性;在 低 RH 下具有陡峭吸水台阶的无滞后吸水等温线; 吸热低,可在低能耗条件下再生。因此,COF-432 可 用作空气制水的吸附材料,并有可能在热泵系统或 基于干燥剂的除湿机中使用。

赵惠忠等^[30]研究了 CaCl₂/蛭石和 LiCl/蛭石作

为吸附剂的性能,结果表明,两种材料具有较强的稳定性,CaCl₂/蛭石较 LiCl/蛭石吸附性能更加稳定。 LiCl/蛭石水蒸气吸附量与平均值最大相差 9.96%,最小相差 4.48%。CaCl₂/蛭石水蒸气吸附量与平均 值最大相差 5.56%,最小相差 1.55%。

目前,对于吸附材料的研究,鲜有考虑其对于空 气取水的水质安全评价,在应用成果转化的过程中, 应考虑水生产、储存等过程中水的物理、化学、生物 指标的评价。

4.2 传热传质优化

吸附式空气取水的性能不仅与吸附剂的特性有 关,吸附、解吸过程中的热质传递速率和效率也至关 重要。

(1)吸附床结构的优化

许多学者都采用了 Kim 等^[12]设计的单层平板 式吸附床结构。Gad 等^[31]研究发现,吸附床的吸水 能力取决于吸附面积和传质系数,并开发了波纹式 吸附床结构来扩大吸附面积;Kabeel 等^[32]探索了金 字塔式多层结构的吸附床,对吸附剂的填充量有了 很大提高;Wang 等^[11,13]首次开发了正弦波蜂窝式 结构的吸附床,吸附床由平板和正弦波蜂窝板交叠 而成,吸附剂的填充量可以达到 40.8 kg(尺寸为

-52 -

0.4 m×0.4 m×0.6 m),如图9所示。



图 9 正弦波(管状、蜂窝状)吸附床结构^[7,10] Fig. 9 Sine-Wave Structures of Adsorption Bed (Shapes Tubular and Honeycomb)^[7,10]

(2)冷凝过程强化

Gido 等^[33]提出,空气取水过程中大约 50%的 能源消耗在将水蒸气转化为液态水的冷凝过程中。 因此,降低冷凝温度可以提高湿空气的捕捉率并降 低单位取水能耗,这可以通过采用廉价冷源和高效 冷凝器来实现。随着先进辐射材料的不断发展,高 效辐射冷却器也取得了突破性的进展。Zhai 等^[34] 采用了一种玻璃-聚合物混合超材料的高效辐射冷 却器,日夜平均冷却功率高达 110 W/m² 以上,白天 11:00—14:00 的最大冷却功率达到 93 W/m²。

(3)能量回收与再利用

吸附过程与冷凝过程中释放的热量可以通过相 变材料进行储能,用于 MOFs 等材料再生过程。刘 金亚^[35]设计了固-气两相和固-气-液三相储热型 吸附式空气取水装置,试验验证了三相吸附循环在 空气取水方面的优越性。

5 结论

(1) MOFs 通过低温制冷吸附、高温解吸、中温 冷凝 3 个温度的卡诺循环实现空气取水;

(2) MOFs 空气取水目前常用的工艺方法包括 基于利用昼夜温差变化的空气取水、利用太阳能或 热能的空气取水;

(3)稳定性、亲水性和孔径是 MOFs 性能评价的 重要标准,水质安全性是今后成果转化过程中应重 点关注的问题;

(4) 通过优化吸附材料与传热传质方式是 MOFs 空气取水未来需要不断改进的方向。

参考文献

- [1] XU W, YAGHI O M. Metal-organic frameworks for water harvesting from air, anywhere, anytime [J]. ACS Central Science, 2020, 6(8): 1348-1354.
- [2] AMPRAKO J L. The united nations world water development report 2015: Water for a sustainable world [M]. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2015.
- [3] 沈彤,赵志伟,李莉,等.珊瑚海岛淡水资源综合开发利用 模式探讨[J].净水技术,2020,39(11):12-15.
 SHEN T, ZHAO Z W, LI L, et al. Discussion on comprehensive development and utilization mode of freshwater resources in coral islands[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(11):12-15.
- GORDEEVA L G, SOLOVYEVA M V, SAPIENZA A, et al. Potable water extraction from the atmosphere: Potential of MOFs
 [J]. Renew Energy, 2020, 148: 72-80. DOI: 10.1016/j. renene. 2019. 12.003.
- [5] 罗燕书. 金属有机骨架吸附剂的干胶转化法合成及载体化
 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
 LUO Y S. Dry gel conversion synthesis and loading of metal organic frameworks adsorbents [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- 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. DOI: 10.1038/378703a0.
- [7] KANG I J, KHAN N A, HAQUE E, et al. Chemical and thermal stability of isotypic metal-organic frameworks: Effect of metal ions[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(23): 6437-6342.
- [8] FURUKAWA H, GÁNDARA F, ZHANG Y B, et al. Water adsorption in pours metal-organic frameworks and related materials [J]. Jouranl of American Chemical Society, 2014, 136: 4369. DOI: 10.1016/B978-0-444-63506-8.00002-1.
- [9] LIU X, WANG X, KAPTEIJN F. Water and metal-organic frameworks: From interaction toward utilization [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16): 8303-8377.
- [10] FATHIEH F, KALMUTZKI M J, KAPUSTIN E A, et al. Practical water production from desert air[J]. Science Advance, 2018, 4: 1–9. DOI: 10.1126/sciadv. aat3198.
- WANG J Y, WANG R Z, WANG L W, et al. A high efficient semi-open system for fresh water production from atmosphere[J]. Energy, 2017, 138: 542-551. DOI: 10.1016/j.energy.2017. 07.106.
- KIM H, YANG S, RAO S R, et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight [J]. Science, 2017, 356 (6336): 430 432. DOI: 10. 1126/ science. aam8743.
- [13] WANG J Y, LIU J Y, WANG R Z, et al. Experimental

investigation on two solar-driven sorption based devices to extract fresh water from atmosphere [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 127: 1608 – 1616. DOI: 10. 1016/j. applthermaleng. 2017. 09. 063.

- [14] HENNINGER S K, JEREMIAS F, KUMMER H, et al. MOFs for use in adsorption heat pump processes[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 16: 2625-2634. DOI: 10.1002/ ejic. 201101056.
- [15] CANIVET J, FATEEVA A, GUO Y M, et al. Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications[J]. Chemical Society Review, 2014, 43(16): 5594-5617.
- [16] RIETH A J, YANG S, WANG E N, et al. Record atmospheric fresh water capture and heat transfer with a material operating at the water uptake reversibility limit [J]. ACS Central Science, 2017, 3: 668-672. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00186.
- [17] LENZEN D, ZHAO J, ERNST S J, et al. A metal-organic framework for efficient water-based ultra-low-temperature-driven cooling[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1-9. DOI: 10.1038/s41467-019-10960-0.
- [18] YU Z, CAO X, WANG S, et al. Research progress on the water stability of a metal-organic framework in advanced oxidation processes[J]. Water Air and Soil Pollution, 2021, 232(18): 1-19.
- [19] TAN K, NIJEM N, CANEPA P, et al. Stability and hydrolyzation of metal organic frameworks with paddle-wheel SBUs upon hydration [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24 (16): 3153-3167.
- [20] DHAKA S, KUMAR R, DEEP A, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 380: 330-352. DOI: 10.1016/j. ccr. 2018. 10.003.
- [21] KE D, FENG J F, WU D, et al. Facile stabilization of a cyclodextrin metal-organic framework under humid environment via hydrogen sulfide treatment [J]. RSC Advances, 2019, 9: 18271-18276. DOI: 10.1039/c9ra03079d.
- [22] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10); 1051-1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [23] NEMIWAL M, KUMAR D. Metal organic frameworks as water harvester from air: Hydrolytic stability and adsorption isotherms
 [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 122: 108279. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108279.
- [24] CANIVET J, BONNEFOY J, DANIEL C, et al. Structureproperty relationships of water adsorption in metal-organic frameworks [J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38 (7): 3102-3111.

- [25] COASNE B, GUBBINS K E, PELLENQ R J M. Temperature effect on adsorption/desorption isotherms for a simple fluid confined within various nanopores [J]. Adsorption, 2005, 11: 289-294. DOI: 10.1007/s10450-005-5939-y.
- [26] SOLOVYEVA M V, SHKATULOV A I, GORDEEVA L G, et al. Water vapor adsorption on CAU-10-X: Effect of functional groups on adsorption equilibrium and mechanisms [J]. Langmuir, 2021, 37(2): 693-702.
- [27] LOGAN M W, LANGEVIN S, XIA Z. Reversible atmospheric water harvesting using metal-organic frameworks [J]. Scientific Reports, 2020, 10:1492. DOI: 10.1038/s41598-020-58405-9.
- [28] 王佳韵. 基于复合活性炭纤维材料的吸附式空气取水原理与系统[D]. 上海:上海交通大学, 2018.
 WANG J Y. Research on principle and system of atmosphere water harvesting unit based on active carbon fiber composite material[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.
- [29] NGUYEN H L, HANIKEL N, LYLE S J, et al. A porous covalent organic framework with voided square grid topology for atmospheric water harvesting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(5): 2218-2221.
- [30] 赵惠忠,黄天厚,雷敏,等. CaCl₂/蛭石与 LiCl/蛭石吸附性 能研究[J].应用化工,2021,50(1):100-103,109.
 ZHAO H Z, HUANG T H, LEI M, et al. Study on adsorption properties of CaCl₂/vermiculite and LiCl/vermiculite [J].
 Applied Chemical Industry, 2021, 50(1):100-103,109.
- [31] GAD H E, HAMED A M, EL-SHARKAWY I I. Application of a solar desiccant/collector system for water recovery from atmospheric air[J]. Renew Energy, 2001, 22(4): 541–556.
- [32] KABEEL A E. Water production from air using multi-shelves solar glass pyramid system[J]. Renew Energy, 2007, 32(1): 157-172.
- [33] GIDO B, FRIEDLER E, BRODAY D M. Assessment of atmospheric moisture harvesting by direct cooling [J]. Atmospheric Research, 2016, 182: 156-162. DOI: 10.1016/ j. atmosres. 2016. 07.029.
- [34] ZHAI Y, MA Y G, DAVID S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling [J]. Science, 2017, 355: 6329. DOI: 10. 1126/science. aai7899.
- [35] 刘金亚.固-气-液吸附剂与相变材料的特性研究及其在储 热型空气取水系统中的应用[D].上海:上海交通大学, 2018.

LIU J Y. Study on the properties of solid-gas-liquid sorbents and phase-change materials and the application in heat storage air-to-water system [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.

— 54 —