

贾昊, 姜红新, 李明堂, 等. 羧基共价有机骨架材料对Cd(II)的吸附性能及其机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 177-187.

JIA H, JIANG H X, LI M T, et al. Adsorption performance and mechanism of carboxyl covalent organic frameworks for Cd(II)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(1): 177-187.



开放科学 OSID

羧基共价有机骨架材料对Cd(II)的吸附性能及其机理研究

贾昊^{1,2}, 姜红新², 李明堂^{1*}, 刘潇威^{2*}

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130000; 2. 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室/农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为开发对Cd(II)具有优异吸附性能的吸附材料,本研究采用溶剂热法制备了共价有机骨架(COFs)材料,使用1,3,5-三醛基间苯三酚(TP)和联苯胺(BD)单体合成TpBD COF,1,3,5-三醛基间苯三酚(TP)、联苯胺(BD)和4,4'-二氨基联苯-2,2'-二羧酸(DAA)单体合成TpBD-COOH COF,采用扫描电镜、X射线衍射仪、傅里叶红外光谱对两种材料的性质进行分析,考察了TpBD COF和TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附效果,并通过纳米粒度电位仪(Zeta电位)和光电子能谱分析了TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附机理。结果表明:添加DAA单体可有效地将羧基(-COOH)官能团修饰到TpBD COF上,形成TpBD-COOH COF材料。吸附实验结果显示,当达到吸附平衡时,两种材料对Cd(II)的吸附能力大小为TpBD-COOH COF(142.0 mg·g⁻¹)>TpBD COF(29.6 mg·g⁻¹)。TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附动力学符合准二级动力学模型,Langmuir吸附模型可以更好地描述TpBD-COOH COFs对Cd(II)的吸附过程,TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附机理主要是静电作用和配位作用。在实际水体中,TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附并未受到明显影响,说明其具有很好环境适应性,在去除水环境中的Cd(II)方面具有较好的应用潜力。

关键词:共价有机骨架(COFs);羧基COFs;Cd(II);吸附

中图分类号:TQ424;X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)01-0177-11 doi:10.11654/jaes.2022-0298

Adsorption performance and mechanism of carboxyl covalent organic frameworks for Cd(II)

JIA Hao^{1,2}, JIANG Hongxin², LI Mingtang^{1*}, LIU Xiaowei^{2*}

(1. College of Resource and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130000, China; 2. Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/ Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To prepare adsorption materials with high adsorption capacities and speeds, two types of covalent organic framework (COF) materials, which were synthesized using a thermal method using TpBD COF was synthesized by 1,3,5-triformylphloroglucinol (TP) and benzidine (BD) monomers, and TpBD COOH COF was synthesized by 1,3,5-trialdehyde phloroglucinol (TP), benzidine (BD) and 4,4'-diaminobiphenyl-2,2'-dicarboxylic acid (DAA) monomers. The structures and morphologies of the two materials were analyzed by

收稿日期:2022-03-28 录用日期:2022-08-17

作者简介:贾昊(1995—),男,内蒙古兴和县人,硕士研究生,从事纳米材料合成及污染物检测研究。E-mail:jh18518125222@163.com
姜红新和贾昊同等贡献。

*通信作者:刘潇威 E-mail:xwliu2006@163.com;李明堂 E-mail:limtdoc2008@163.com

基金项目:“十四五”国家重点研发计划项目(2021YFD2000202);中国农业科学院联合攻关重大任务(CAAS-ZDRW202011);农业农村部环境保护科研监测所基础前沿项目(F321002)

Project supported: The 14th Five-Year Plan For National Key Research and Development Program (2021YFD2000202); Agricultural Science and Technology Innovation Program of CAAS (CAAS-ZDRW202011); Fundamental Funds for Frontier Research Project of Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (F321002)

scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and porosity analysis. The Cd(II) adsorption properties of these two COFs were compared, and the adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics were analyzed. In addition, the adsorption mechanism was investigated by detecting the TpBD-COOH COF before and after adsorption using Zeta potential and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the addition of the DAA monomer could successfully modify the -COOH functional group on TpBD COF and form a TpBD-COOH COF material. The adsorption results showed that the Cd(II) adsorption capacities of TpBD COF and TpBD-COOH COF were $29.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $142.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, demonstrating that the TpBD-COOH COF has an enhanced ability to adsorb Cd(II). The adsorption of Cd(II) onto the TpBD-COOH COF conformed to pseudo-second-order adsorption kinetics and the Langmuir isotherm adsorption equation. Electrostatic adsorption and coordination between the carboxyl groups and Cd(II) were the main adsorption mechanisms. Furthermore, the adsorption properties of TpBD-COOH COF for Cd(II) remained unchanged in practical water samples, demonstrating that it creates a good foreground for the adsorption of Cd(II) from a water environment.

Keywords: covalent organic framework(COF); carboxylic COFs; Cd(II); adsorption

随着工农业的快速发展,重金属污染带来的环境问题越来越严重^[1]。生产生活中排放的废水、废气、废渣含有大量的Cd(II),可导致土壤、地下水及地表水污染^[2-4],Cd(II)进入到植物体内,进而通过食物链循环进入到人体内^[5-6]。Cd(II)具有累积性、不可降解性和极强的毒性^[7],长期摄入Cd(II)会严重危害人体健康^[8-11]。目前去除水中Cd(II)的主要方法有离子交换^[12]、膜过滤^[13]、化学沉淀^[14]、吸附^[15]、电解^[16]、高级氧化^[17]等。其中吸附法由于具有原材料广泛易得、成本低、操作简单、净化高效和环境友好等优势而被广泛使用^[18-19]。因此开发吸附容量大且吸附快速的材料成为当前国内外学者研究的热点。

共价有机骨架(Coalent Organic Frameworks, COFs)是一种由轻元素(H、B、C、N、O)组成的有机单体通过化学共价键连接而形成的新型多孔结晶材料^[20-21]。COFs根据空间结构主要分为二维(2D)结构和三维(3D)结构,合成方法主要有溶剂热法、微波合成法、离子热合成法和机械合成法等,其具有结晶度高、比表面积大、孔隙率高、水热稳定性好、孔径均匀可调、易于功能化、对环境友好等优势^[22-23]。COFs键的连接方式也是区分COFs的一种方式,目前包括:(1)硼酸和醇/酚酯化得到的硼酸酯键;(2)醛基和氨基通过席夫碱反应得到的亚胺键类;(3)醛基和酰肼/肼通过可逆共聚缩合得到的腙键和吡嗪键类;(4)通过可逆席夫碱反应及不可逆的烯酮异构化反应得到的酮胺类;(5)通过单体交换或氧化亚胺键得到的酰胺类;(6)通过羟醛缩合反应得到的烯炔/双键类;(7)邻二氟苯和邻苯二酚类单体通过亲核取代反应得到的聚芳醚类;(8)缩醛胺键类;(9)酯键类。每种类型的COFs都有其独特的优点和局限性^[24]。

COFs在污染物吸附去除方面具有广阔的应用前景。近年来,已有相关研究报道了COFs材料在

Cd(II)去除方面的应用。Ghazi等^[25]以一种基于三嗪的共价骨架(CTF-1)作为有效吸附剂去除水溶液中的Cd(II),pH为7时,50 min达到吸附平衡,最大吸附量为 $29.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wang等^[26]利用1,3,5-三甲苯间苯三酚和脒基硫脲合成的TpAt-COF对水溶液中的Cd(II)进行吸附,结果显示其在180 min内对Cd(II)达到最大吸附量 $100.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu等^[27]设计合成了四苯乙烯骨架与邻苯二酚相结合的异孔COFs材料,在25℃,中性条件下,其对Cd(II)的吸附在60 min后达到吸附平衡,饱和吸附量为 $116 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然以上报道的COFs材料在Cd(II)去除方面展现了良好的性能,具有较高的吸附容量,但吸附速度依然较慢,常需要30 min以上才能达到吸附平衡。因此开发新的COFs材料,通过合理的设计,修饰功能基团,使其携带能与Cd(II)作用的丰富位点,实现高容量快速吸附仍然具有重要的意义,但有关此方面的研究目前仍鲜有报道。

本研究以1,3,5-三醛基间苯三酚(TP)和联苯胺(BD)为单体,采用水热法制备TpBD COF,并通过4,4-二氨基联苯-2,2-二羧酸(DAA)对其进行修饰,引入-COOH官能团,制备了TpBD-COOH COF材料,该合成方法简单高效、绿色安全。同时利用扫描电镜、傅里叶红外光谱、X射线衍射等表征手段对材料的结构进行分析,探究了TpBD-COOH COF材料吸附Cd(II)的影响因素及吸附机理,为水体中Cd(II)的去除提供理论及数据支撑,同时推进COFs材料在水体污染治理中的应用。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

仪器:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 2030,日本,岛津公司);扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS,捷克,泰思肯公司);傅里叶红外变换光谱

仪(FT-IR, TENSOR II, 德国, 布鲁克公司); X射线衍射仪(XRD, Smartlab 9 kW, 日本, 理学公司); 热重分析仪(TG, STA 2500, 德国, 耐驰公司); X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国, 赛默飞世尔科技公司); 纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS90, 英国, 马尔文仪器有限公司); 能谱分析仪(EDS, Xplore 30, 捷克, 泰思肯公司); 全自动四站比表面积及孔径分析仪 BET(ASAP 2460, 美国, 麦克公司); 十万分之一电子天平(SQP, 普多利斯科学仪器公司); pH计(TDZ 5M, 中国, 上海森信实验仪器有限公司); 高速离心机(3-30K, 德国, Sigma); 超声波清洗机(JP-030S, 中国, 深圳市洁盟清洗设备有限公司)。

试剂与材料: 乙二醇、1,3,5-三甲苯、1,4-二氧六环和N,N-二甲基乙酰胺(DMF)购自天津市康科德科技有限公司(中国天津); 浓硝酸(HNO₃)和氢氧化钠(NaOH)购自天津风船化学试剂科技有限公司(中国天津); 硝酸镉[Cd(NO₃)₂·4H₂O]购自天津市津科精密化工研究所(中国天津); TP购自吉林中科研申科技有限公司(中国吉林); BD购自阿尔法化工有限公司(中国郑州); DAA购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国上海); 1 000 mg·mL⁻¹的Cd(II)、Na(I)、Mg(II)、Ca(II)、K(I)、Cu(II)、Zn(II)标准储备液从国家有色金属和电子材料分析测试中心购买(中国北京)。所有试剂均为分析纯, 实验中使用的

均为超纯水。

1.2 COFs材料的合成

合成TpBD COF材料: 依据参考文献[28], 采用溶剂热法合成TpBD COF材料。称取63.0 mg TP和82.9 mg BD于10 mL离心管中, 再加入8.5 mL 1,3,5-三甲苯/1,4-二氧六环(V:V=1:1)作为反应溶剂, 超声至完全溶解, 向其缓慢滴加0.5 mL 9 mol·L⁻¹的醋酸作为催化剂, 然后将反应混合液超声5 min混匀, 所得混合液倒入反应釜, 在120 °C烘箱中反应3 d。离心分离所得的黄色沉淀物用1,4-二氧六环与DMF交替洗涤, 去除未反应的单体与杂质, 最后获得的COFs材料在70 °C下真空干燥10 h, 产率约为54.2%, 获得的棕色粉末即为TpBD COF。

TpBD-COOH COF材料的合成路径如图1所示: a. 称取63.0 mg TP溶解在3 mL的混溶剂(1,3,5-三甲苯与1,4-二氧六环体积比=1:1)中; b. 称取20.4 mg DAA和69.1 mg BD溶解在3 mL的混溶剂中; c. 将0.5 mL浓度为9 mol·L⁻¹的醋酸与2.5 mL的混溶剂混合均匀。将a、b混合均匀, 在超声条件下, 缓慢加入c溶液, 最后将其转移至反应釜中, 在120 °C烘箱中反应3 d。离心所得的沉淀物用1,4-二氧六环与DMF交替洗涤, 去除未反应的单体与杂质, 将干净的COFs材料在70 °C下真空干燥10 h, 产率约为69.7%, 获得的粉末即为TpBD-COOH COF。

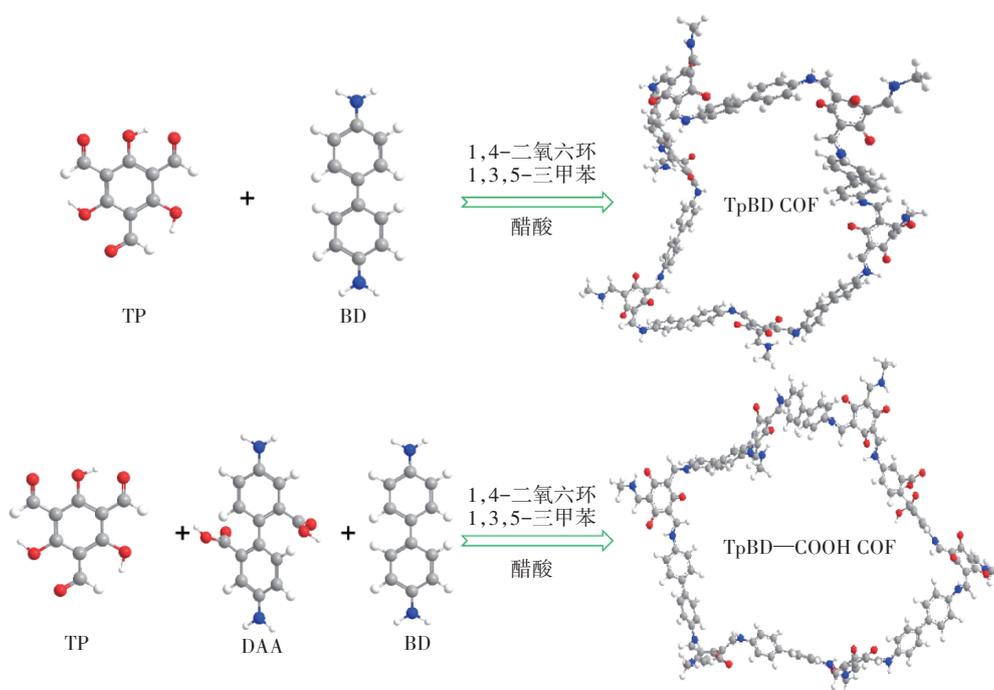


图1 COFs材料的合成路径图

Figure 1 Synthetic scheme of COFs materials

1.3 COFs材料的性能表征

本研究使用SEM在0.9 nm@15kV(二次电子图像)和2.0 nm@30 kV(背散射电子图像)条件下对COFs的微观结构和表面形貌进行观察。使用FT-IR对COFs材料表面官能团以及化学键类型进行表征,其扫描波数范围为4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数32次,分辨率4 cm^{-1} 。使用XRD分析COFs样品的晶体结构,扫描范围 2θ 为 $1.5^\circ\sim 30^\circ$,扫描速度 $2\text{ s}\cdot\text{步}^{-1}$,连续扫描。使用全自动四站比表面积及孔径分析仪对COFs材料的比表面积进行测定,测试前先将COFs材料在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下用氮气脱气12 h,然后在液氮温度下获得COFs样品的 N_2 吸附-脱附等温线,再用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面积。采用EDS分析样品表面的元素组成,能谱分析工作距离为15 nm。XPS全谱扫描:通能为1 350 eV,步长1 eV;窄谱扫描:通能为200 eV,步长0.1 eV。Zeta电位分析:BeNano 90 Zeta 测量范围为0.3 nm~15 μm ,分辨率为2.5~3.0倍粒径微米。使用TG分析了COFs样品的热稳定性,测试条件为氮气气氛,升温范围为室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 吸附实验

1.4.1 储备液的配制

将 $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)标准储备液用5% HNO_3 稀释成浓度为0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,绘制标准曲线(附图1)。

用 $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准储备液配制 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd(II)储备液,并使用NaOH溶液和5% HNO_3 溶液调节pH为4、5、6、7、8、9,4 $^\circ\text{C}$ 储存待用,用于考察pH对Cd(II)吸附的影响。

配制单个浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=8的Cd(II)、Na(I)、Mg(II)、Ca(II)、K(I)、Cu(II)、Zn(II)混标溶液用于测定共存离子对Cd(II)吸附的影响。

1.4.2 吸附实验的影响因素

通过吸附实验考察pH、吸附剂用量和共存离子对TpBD-COOH COF吸附Cd(II)性能的影响。

溶液pH对Cd(II)吸附的影响:将6 mg COFs材料吸附剂分散在1 mL, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH为4、5、6、7、8、9的Cd(II)溶液中,常温超声条件下充分接触吸附10 min;吸附剂用量对Cd(II)吸附的影响:将2、3、4、5、6 mg的COFs材料吸附剂分散到1 mL, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH为8的Cd(II)溶液中,常温超声条件下充分接触吸附10 min;共存离子对Cd(II)吸附的影响:称取多份4 mg TpBD-COOH COF材料吸附剂,分别分散在1 mL,

pH=8的各离子浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd(II)、Na(I)、Mg(II)、Ca(II)、K(I)、Cu(II)、Zn(II)混标溶液中,超声吸附10 min。

1.4.3 动力学吸附

称取多份4 mg TpBD-COOH COF材料吸附剂,分别加入到多个含有1 mL, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH为8的Cd(II)溶液的离心管中,提前开启超声波,将离心管放入超声,同时计时,分别在1、2、3、4、5、6 s时取出。

1.4.4 等温吸附

使用硝酸镉配制pH=8,浓度为200、400、600、800、1 000、1 200、1 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cd(II)溶液,考虑碱性条件下沉淀情况,对以上Cd(II)溶液取上清液测定最终Cd(II)浓度(C_0)(附表1),参与饱和吸附量计算。称取多份4 mg TpBD-COOH COF材料吸附剂分别加入到各浓度1 mL Cd(II)溶液中,常温超声条件下充分吸附6 s。

1.4.2至1.4.4部分超声后的样品,取出在 $5\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心3 min将COFs材料与上清液分离。使用5% HNO_3 溶液稀释至ICP-MS检测范围内,过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜,在ICP-MS上分析测定吸附前后溶液离子浓度。

1.5 实际水体研究实验

选用纯水、自来水、地表水(津河)作为实际水体实验的研究对象。实际水体中包含悬浮颗粒物,不利于仪器分析的检测,因此,将其经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后再用于配制0.01、0.1、1.0、10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=8的Cd(II)溶液。将4 mg COFs材料吸附剂分散在40 mL用不同实际水体配制的Cd(II)溶液中,常温超声条件下充分接触吸附6 s。然后将样品在 $5\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心3 min,将COFs材料与上清液分离,使用5% HNO_3 溶液稀释至ICP-MS检测范围内,过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜,在ICP-MS上分析测定吸附前后溶液Cd(II)的浓度。

1.6 检测方法

采用ICP-MS测定Cd(II)浓度。等离子体条件:高频功率1.2 kW,采样深度5.5 mm,等离子体气 $9.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气 $1.10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,载气 $0.70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。池条件:池气体 $5.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,池电压 -21.0 V ,能量过滤器7.0 V。积分条件:积分时间分割次数20次,雾化室温度 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.7 数据处理与分析

1.7.1 表征数据分析

XRD是通过MS Jade(Materials Studio Jade)数据

处理并结合 Origin 软件绘图; XPS 谱图通过 Thermo Avantage 数据处理软件并结合 Origin 软件绘图; N₂ 吸附-解吸等温线图、FT-IR、TG、Zeta 电位等数据均使用 Origin 软件制图。

1.7.2 Cd(II) 吸附量和吸附率的计算

Cd(II) 溶液的吸附量 (q , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和吸附率 (R , %) 分别通过下列公式计算。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W 代表材料的质量, g ; V 代表吸附溶液的体积, L ; C_0 和 C_e 分别为 Cd(II) 的初始浓度和达到吸附平衡时的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.7.3 动力学吸附模型

$$\text{准一级动力学方程: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学方程: } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别表示平衡时及时间 t 时吸附 Cd(II) 的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 表示准一级动力学方程反应速率常数, s^{-1} ; k_2 表示准二级动力学方程反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; t 表示吸附时间, s 。

1.7.4 等温吸附模型

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

式中: q_e 表示 TpBD-COOH COF 材料对 Cd(II) 的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{\max} 表示最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 和 n 分别代表 Freundlich 的吸附能力和吸附强度常数。

2 结果与讨论

2.1 COFs 材料的性能表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)分析

图 2a 和图 2b 分别是 TpBD COF 和 TpBD-COOH COF 材料的 SEM 图。通过外观形貌分析可知, 羧基官能团修饰 TpBD 前后, COFs 材料的形貌结构变化较小。从图 2a 和图 2b 对比可以看出, TpBD COF 表面更为粗糙、呈不规则层状堆积, TpBD-COOH COF 表面也呈现层状堆积, 但层状结构的规整度有所增加, 呈现规则的花瓣状。另外, 两种 COFs 材料表面均有很多大直径的孔道, 同时结构内部层与层之间有明显的孔隙结构。

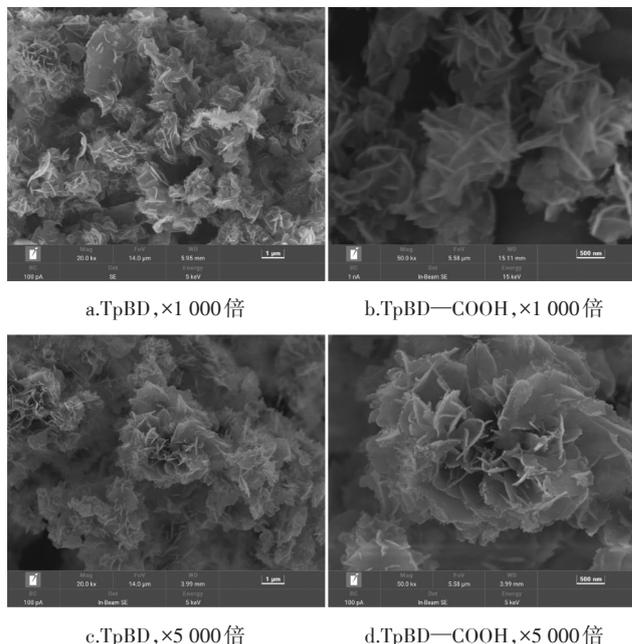


图 2 COFs 材料的扫描电镜图

Figure 2 SEM image of COFs material

2.1.2 红外光谱(FT-IR)分析

为了验证 TpBD COF 和 TpBD-COOH COF 的官能团构成, 使用 FT-IR 对样品进行了表征。从 TpBD COF 材料的 FT-IR 光谱可知(图 3a), 3 325 cm^{-1} 处的 (BD)N-H 和 2 893、1 642 cm^{-1} 处的 (Tp) 的 C=O 吸收峰消失^[29], 另外 1 283 cm^{-1} 处 C-N 峰和 1 580 cm^{-1} 处 C=C 峰的出现说明形成了胺键连接的高度聚合的材料。相比于 TpBD COF, 从 TpBD-COOH COF 吸收峰中可以观察到, 在 3 422 cm^{-1} 处出现很明显的 -OH 振动峰, 同时在 1 719 cm^{-1} 出现新的 C=O 峰, 表明 TpBD-COOH COF 中具有羧基结构^[29-31], 这些键的出现都为羧基官能团的成功修饰提供了证据, 表明 TpBD-COOH COF 材料的成功合成。

2.1.3 X 射线衍射(XRD)分析

通过 XRD 对 TpBD COF 和 TpBD-COOH COF 材料的晶型结构进行表征。由 XRD 谱图可见(图 3b), TpBD COF 和 TpBD-COOH COF 均在低角度范围处观察到一个强峰出现, TpBD COF 在 3.35° 处的信号最强, TpBD-COOH COF 在 3.48° 处的信号最强, 它们都对应于 (100) 晶面, 这与之前报道的许多六边形结构的 COFs 的结晶度一致^[29-30]。以上结果表明羧基官能团修饰并未影响 COFs 材料的结晶度, 两种 COFs 材料都具有很好的结晶性。

2.1.4 比表面积(BET)分析

使用 N₂ 吸附-脱附等温线获得了 TpBD-COOH

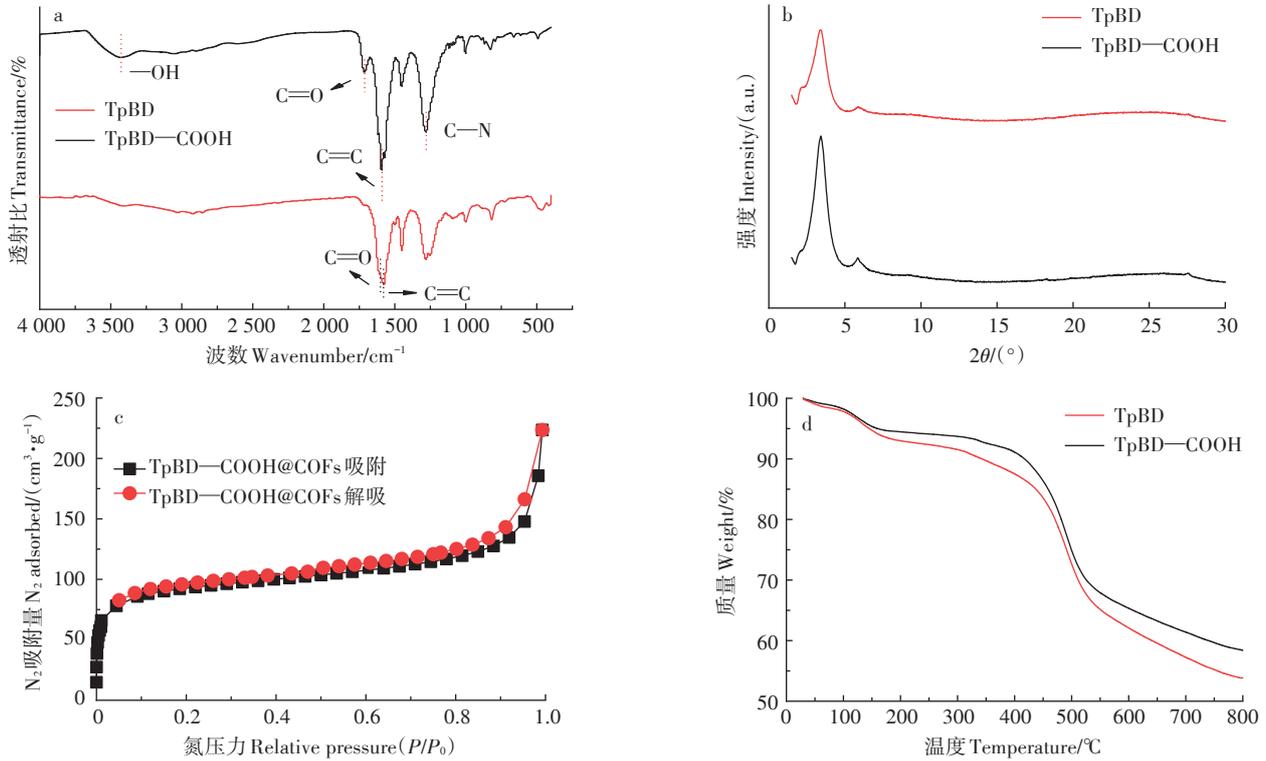


图3 COFs材料的FT-IR图(a)、X射线衍射图(b)、氮气吸附-解吸等温线(c)和热重曲线(d)

Figure 3 FT-IR spectra(a) of COFs material, X-ray diffraction pattern(b), N₂-adsorption-desorption isotherms(c) and thermogravimetric curves(d)

COF材料的比表面积。如图3c所示,根据IUPAC的吸附等温线及迟滞回线类型可知,TpBD-COOH COF材料的N₂吸附-脱附等温线属于II型,证明存在微孔结构。在P/P₀=0.05~0.35的范围内使用Brunauer-Emmett-Teller理论模型计算出的TpBD-COOH COF材料的比表面积为339 m²·g⁻¹。与TpBD COF材料相比^[28],修饰官能团后形成的TpBD-COOH COF材料比表面积有所降低,这可能是由于更多的孔隙空间被修饰基团(-COOH)占用的原因^[32-33]。

2.1.5 热重(TG)分析

使用TG分析验证了两种COFs材料的热稳定性。如图3d所示,在TpBD COF和TpBD-COOH COF材料的TG曲线中发生了3次明显的失重。第一次失重发生在30~100 °C, TpBD COF和TpBD-COOH COF的质量损失约为5%,主要是由于水分的蒸发。第二次失重发生在100~400 °C, TpBD COF和TpBD-COOH COF的质量损失接近10%,主要是由于一些反应单体物质的挥发^[34]。第三次失重发生在400~500 °C, TpBD COF和TpBD-COOH COF的质量损失接近15%,主要是由于COFs的分解和燃烧。测试结果表明,两种材料的热稳定性相似,羧基基团的引入并未

影响COFs材料的热稳定性,在450 °C以下两种COFs材料均表现出良好的热稳定性。

2.1.6 吸附前后COFs中O和Cd(II)元素的能谱分析

使用EDS分析更直观地验证了TpBD-COOH COF的形成,以及TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附。从图4a和图4c中可以看出,与TpBD COF相比,TpBD-COOH COF中O元素增加0.2%(附表2),表明羧基官能团修饰TpBD COF成功。从图4b和图4d可以看出,与TpBD COF吸附的Cd(II)元素相比,TpBD-COOH COF吸附Cd(II)元素的量明显更多(增加0.48%),这也直观地证明了TpBD-COOH COF对Cd(II)吸附性能的提升。

2.2 吸附实验影响因素

采用单一变量法,对吸附溶液的pH、吸附剂量、共存离子等影响吸附性能的条件进行了考察。

2.2.1 溶液pH对Cd(II)吸附的影响

如图5a所示,随着Cd(II)溶液pH由4升高到8, TpBD-COOH COF材料对Cd(II)的吸附率明显优于TpBD COF,当Cd(II)溶液从pH=8继续升高到pH=9时,吸附率基本保持不变。这是由于酸性条件下,COFs材料上的羧基会质子化,从而减弱了与Cd(II)

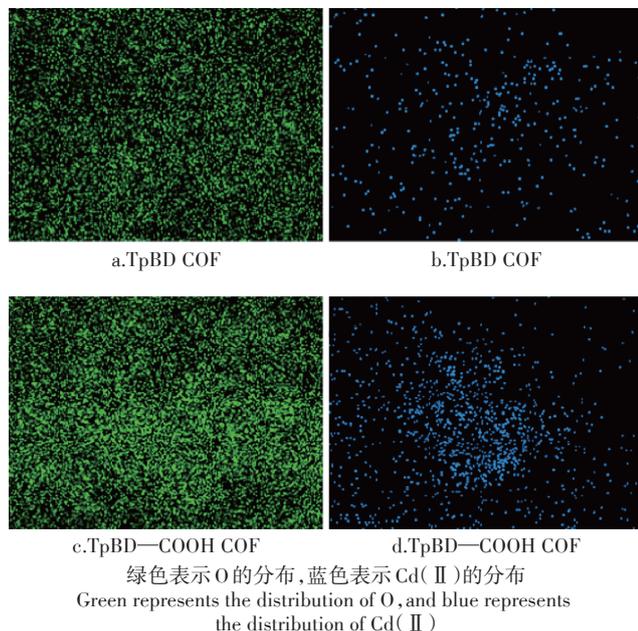


图4 COFs材料的元素映射图像

Figure 4 Elemental mapping image of COFs material

的静电作用,而溶液从酸性到碱性,是去质子化的过程,TpBD-COOH COF材料在pH=6~9时带负电荷(图5b),其会与Cd(II)产生静电作用,从而提高了吸附率。同时如图5b所示,TpBD COF的Zeta电势呈现出与TpBD-COOH COF相同的变化趋势,这可能是由于亚氨键发生了去质子化,导致TpBD COF带少量负电荷而与Cd(II)产生静电作用。根据以上实验数据,选择pH=8的Cd(II)溶液进行后续实验。

2.2.2 吸附剂用量对Cd(II)吸附的影响

如图5c所示,随着吸附剂用量的增加,TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附率变化较小,吸附率均在95%以上,综合吸附效果和节约成本两方面考虑,选择4 mg用量进行后续实验。由以上两个实验可知,相比于TpBD-COOH COF,TpBD COF对Cd(II)的吸附性能很弱,因此后续只对TpBD-COOH COF吸附Cd(II)的性能进行了研究。

2.2.3 共存离子对Cd(II)吸附的影响

共存离子是影响TpBD-COOH COF材料在水溶液中吸附Cd(II)的关键因素。如图5d所示,TpBD-COOH COF对K(I)、Na(I)基本不吸附,而对Ca(II)、Mg(II)、Cu(II)、Zn(II)同样具有较好的吸附效果,缺乏对Cd(II)的吸附选择性。这是因为K(I)、Na(I)是典型的碱金属,属于路易斯硬酸,半径较小,而且没有可用的空轨道,与TpBD-COOH COF很难发生配位作用,因此基本没有被吸

附。而Ca(II)、Mg(II)、Cu(II)、Zn(II)具有和Cd(II)相近的原子轨道和电荷密度,都具有空的电子轨道,属于路易斯软酸,可以与TpBD-COOH COF上的羧基官能团产生很强的配位作用,因此TpBD-COOH COF对这些离子具有相同的吸附能力。同时TpBD-COOH COF与金属离子也存在一定的静电作用。但由于TpBD-COOH COF吸附能力较强,在此6种离子共存的情况下,仍能对Cd(II)有很好的吸附作用,吸附率可达90%。

2.3 TpBD-COOH COF材料对Cd(II)的动力学吸附研究

两种COFs材料对Cd(II)吸附量随时间变化的动力学曲线如图6所示。随着时间的延长,TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附量快速上升,最终在6 s时基本达到吸附平衡。为了深入了解TpBD-COOH COF材料对Cd(II)吸附的动力学过程,采用准一级动力学和准二级动力学模型对此数据进行拟合,其拟合结果如图6所示,拟合参数列于表1。通过拟合结果得知,由准二级动力学拟合所得的 R^2 值(0.940)高于准一级动力学拟合所得的 R^2 值(0.860)。同时TpBD-COOH COF材料对Cd(II)呈现出了较高的吸附速率,其速率常数 K_2 达到 $0.035 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.4 TpBD-COOH COF材料对Cd(II)的等温吸附研究

两种COFs材料对Cd(II)的吸附量随着平衡浓度的变化曲线见图7,随着Cd(II)浓度的增大,TpBD COF和TpBD-COOH COF的吸附量逐渐增加,当吸附量不再增加时吸附达到饱和。TpBD COF和TpBD-COOH COF对Cd(II)的饱和吸附量分别为 $29.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $142.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与TpBD COF相比,TpBD-COOH COF对Cd(II)的吸附量提高了3倍多。由此可见,羧基官能团修饰有效提高了COF材料对Cd(II)的吸附能力,这可能是由于引入羧基官能团会一定程度增强COFs材料与Cd(II)的静电作用和配位作用。

采用Langmuir和Freundlich模型拟合Cd(II)在TpBD-COOH COF上的吸附等温线,结果如图7所示,拟合参数列于表2。从图7和表2可以看出,Langmuir和Freundlich模型均能较好地拟合Cd(II)在TpBD-COOH COF上的吸附等温线,其中Langmuir模型拟合效果更好, $R^2=0.977$,表明该吸附为单分子层吸附过程^[35]。此外,由表2可知,通过拟合得到TpBD-COOH COF材料对Cd(II)的理论最大吸附量(q_{\max})为 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而实验中所得TpBD-COOH COF

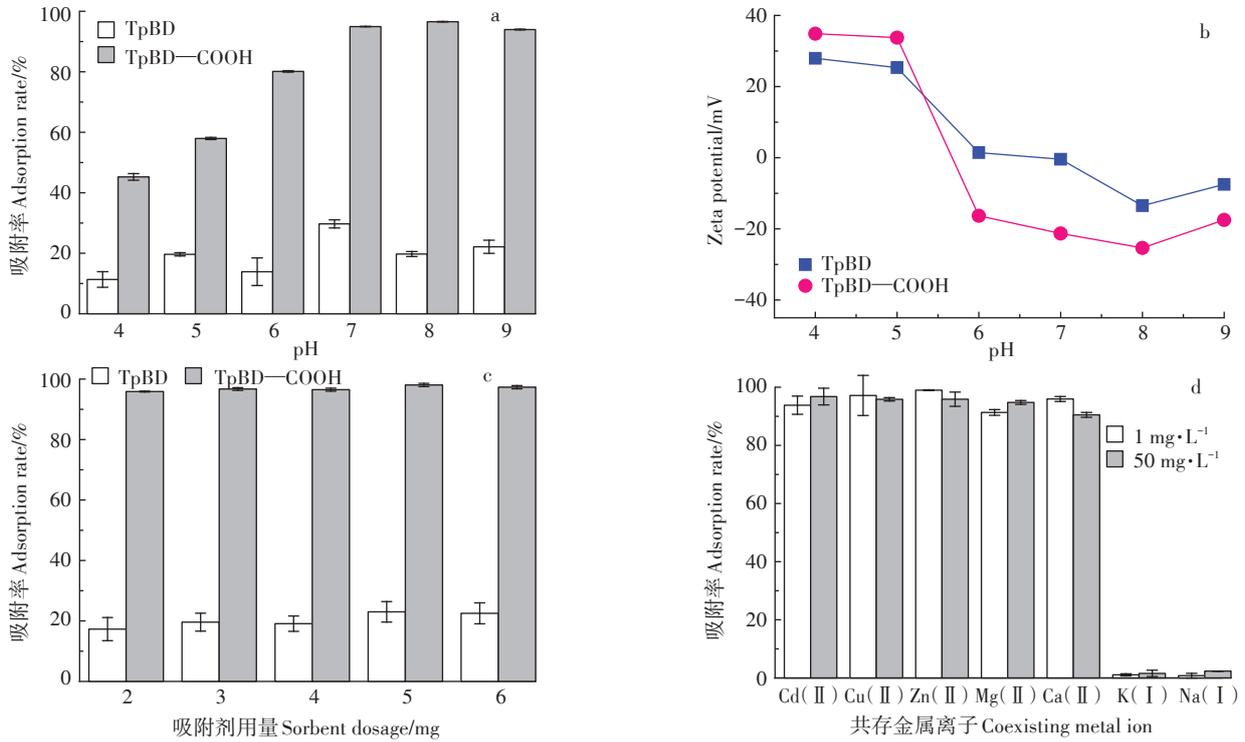


图5 溶液pH、COFs材料用量、共存金属离子对Cd(II)吸附的影响及不同pH条件下COF材料的Zeta电位值

Figure 5 Effects of pH, sorbent dosage and coexisting metal ions on the adsorption efficiency of Cd(II), and the relationship between Zeta and pH in aqueous solutions

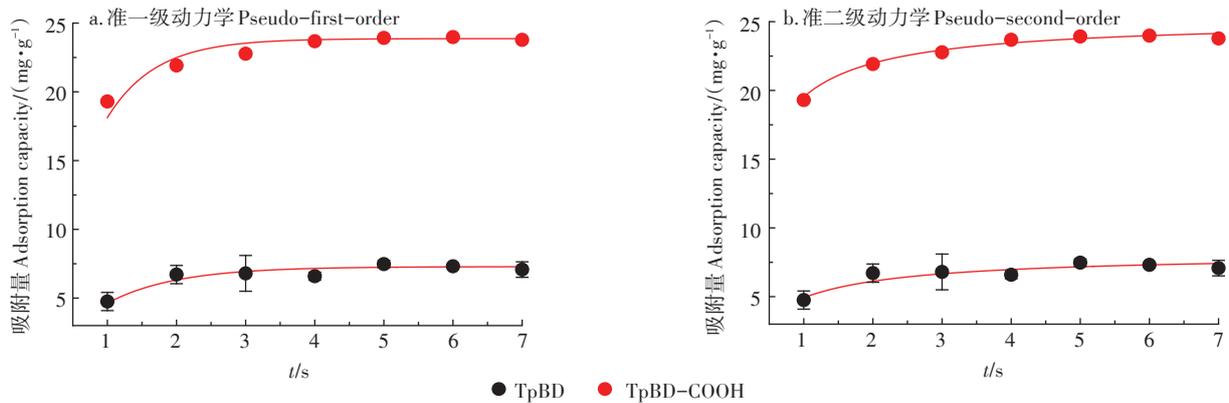


图6 TpBD-COOH COF吸附Cd(II)的准一级动力学和准二级动力学拟合曲线

Figure 6 Pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic of TpBD-COOH COF adsorption of Cd(II)

表1 TpBD-COOH对Cd(II)吸附的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the kinetic model of TpBD-COOH

吸附剂 Adsorbent	准一级动力学 Pseudo-first-order		准二级动力学 Pseudo-second-order	
	k_1/s^{-1}	R^2	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1})$	R^2
TpBD-COOH	1.42	0.860	0.035	0.940

材料对Cd(II)的吸附量为 $142 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 两者差距可能来自于实验中的误差^[36], 且与其他吸附材料相比(附表3), 该吸附量有所提升。

2.5 TpBD-COOH COFs对Cd(II)吸附的机理

FT-IR 和 XPS 被用来研究 TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 吸附的机理, 对比最优条件下 TpBD-COOH COF 材料对 Cd(II) 吸附前后的 FT-IR 图发现(附图2): 含氧官能团的峰发生明显变化, 其中 C=O 峰从 1719 cm^{-1} 到 1714 cm^{-1} 发生明显位移且峰强有所降低, -OH 峰从 3422 cm^{-1} 移至 3407 cm^{-1} , 波峰明显变宽, 说明在吸附过程中, Cd(II) 与 TpBD-COOH COF 材料表面的羧基发生了一定的化学作用。结合 XPS 表征研究了 TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 的吸附机

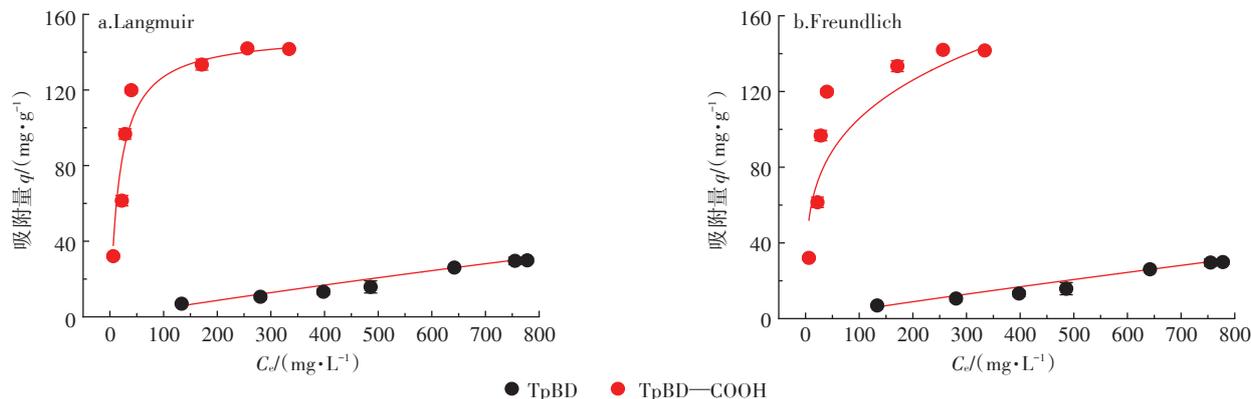


图7 Langmuir和Freundlich模型拟合的TpBD—COOH COF对Cd(II)吸附等温线

Figure 7 Cd(II) adsorption isotherms of TpBD—COOH COFs fitted by Langmuir and Freundlich models

表2 TpBD—COOH COF等温吸附拟合参数
Table 2 Fitting parameters of TpBD—COOH COF isotherm adsorption

吸附剂 Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2
TpBD—COOH	150	0.055 0	0.977	32.8	0.253	0.891

理。如图8a所示,通过比较TpBD—COOH COF材料吸附Cd(II)前后的XPS光谱发现,TpBD—COOH COF吸附Cd(II)后的全谱图中410 eV附近有信号峰出现,证明Cd(II)成功吸附在了TpBD—COOH COF材料上。TpBD—COOH—Cd峰对应的Cd(II) 3d轨道XPS高分辨光谱图(图8b)显示,两个信号峰分别位于412.19 eV和405.36 eV处,对应于Cd(II) 3d轨道的3/2和5/2处,表明Cd(II)成功存在于TpBD—COOH COF材料表面。如图8c所示,TpBD—COOH COF的O1s峰的XPS高分辨光谱图在531.94 eV和530.48 eV处显示两个峰,分别配位于Cd—O和—COOCd,吸附Cd(II)后两个峰发生了0.62 eV和0.52 eV的电子正移(图8d),证明TpBD—COOH COF的电子通过配位键向Cd(II)转移。此外,与Cd(II)配位后,在404.88 eV处出现一个新的N1s峰(附图3),其可能是来自Cd(NO₃)₂·4H₂O中硝酸盐配体。综上所述,TpBD—COOH COF材料对Cd(II)吸附是配位作用,且配位吸附主要作用于TpBD—COOH COF材料上羧基基团。同时根据图5b Zeta电位分析结果可知,TpBD—COOH COF材料对Cd(II)吸附也存在一定的静电作用。

2.6 实际水体应用

由于实际水样基质比纯水更加复杂,如包括各种离子等,这些因素不可避免地会对吸附产生竞争性的影响,导致吸附能力下降,因此研究了TpBD—COOH

COF材料在实际水体中对Cd(II)的去除能力。本研究选用矿泉水、自来水、天津市地表水3种水体作为实际水体,首先考察了3种水体中所含金属离子的种类和浓度(附表4),及以上金属离子背景值对TpBD—COOH COF吸附Cd(II)的影响(图5d)。结果表明,虽然TpBD—COOH COF材料对二价金属离子有一定的吸附作用,但是较低的含量水平并未对TpBD—COOH COF吸附Cd(II)的性能有显著影响。

其次用以上3种水体分别作为溶剂配制了0.01、0.1、1.0、10 mg·L⁻¹的Cd(II)溶液,研究了TpBD—COOH COF材料在这3种实际水样中对Cd(II)的去除能力。结果如表3所示,在3种实际水样中,TpBD—COOH COF材料对Cd(II)的吸附能力差异较小,即使在自来水和地表水中,TpBD—COOH COF材料对Cd(II)的吸附量仍能达到在实验室纯水条件下的90%以上,3种水体中的去除率均能达到95%(附表5),说明TpBD—COOH COF材料具备很好的抗干扰能力。且依据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)、《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),吸附过后水质中残留Cd(II)含量均可达标。这些结果都表明,TpBD—COOH COF材料在去除实际水体中的Cd(II)方面有很大应用潜力。

3 结论

(1)扫描电镜、红外光谱、X射线衍射等多种表征结果表明,两种共价有机骨架(COFs)均具有很高的结晶度、较大的比表面积、优异的热稳定性。而且羧基官能团修饰TpBD COF后并未影响材料的结构和热稳定性。

(2)相比于TpBD COF,TpBD—COOH COF对Cd(II)的吸附能力明显增强,饱和吸附量提高了3倍多。

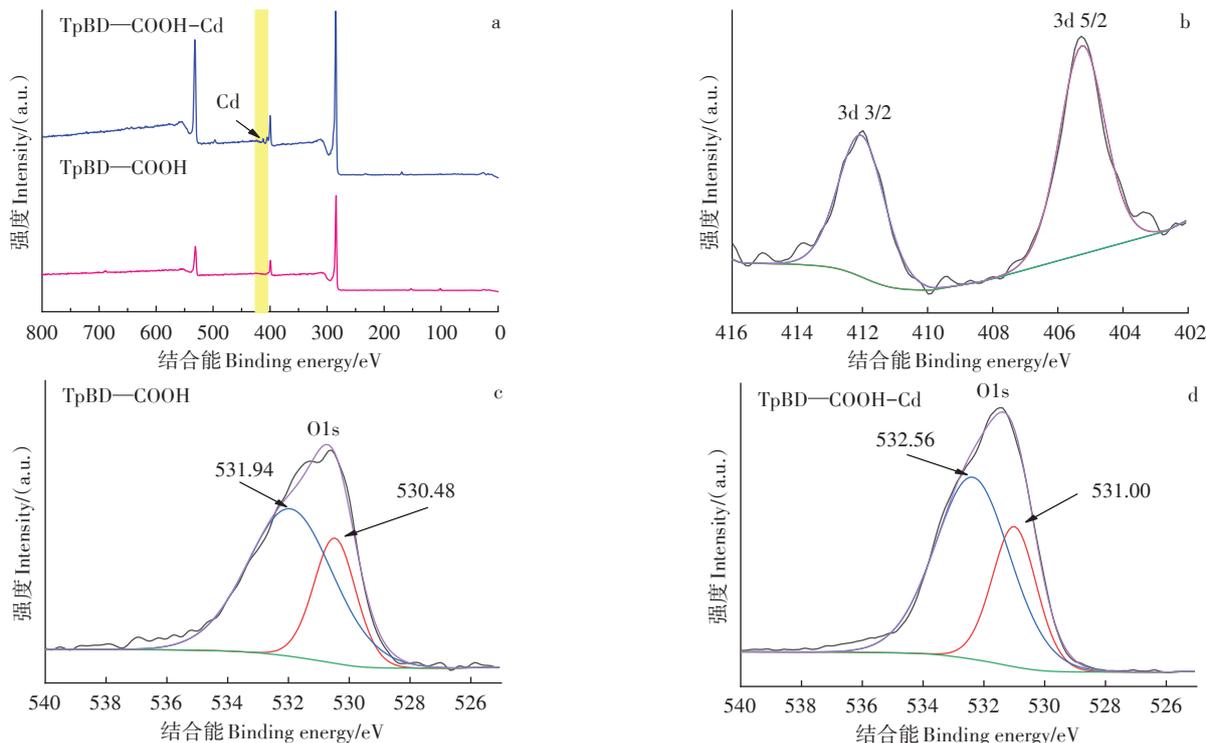


图8 TpBD-COOH COF 吸附 Cd(II) 的 XPS 测量全谱图(a), Cd 的高分辨光谱图(b), 吸附 Cd(II) 前(c) 和 吸附 Cd(II) 后(d) 的 O1s 高分辨光谱图

Figure 8 XPS measurement full spectrum of Cd(II) adsorption on TpBD-COOH COF(a), high-resolution spectrum of Cd(b), O1s high-resolution spectrum before(c) and after adsorption of Cd(II)(d)

表3 实际水体样品中 Cd(II) 的测定(平均值±标准偏差, n=5)

Table 3 Determination of Cd(II) in actual water samples(mean±s, n=5)

样品类型 Sample type	初始浓度 Original concentration/ (mg·L ⁻¹)	吸附后剩余浓度(μg·L ⁻¹)			
		添加浓度 Spiked 0.01 mg·L ⁻¹	添加浓度 Spiked 0.1 mg·L ⁻¹	添加浓度 Spiked 1 mg·L ⁻¹	添加浓度 Spiked 10 mg·L ⁻¹
矿泉水	ND	0.49±0.20	1.46±0.23	2.49±0.12	3.57±0.12
自来水	ND	0.16±0.27	2.52±0.16	3.84±0.19	5.55±0.07
地表水	ND	0.24±0.37	3.59±0.11	5.68±0.05	6.39±0.07

TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 的吸附仅需 6 s。TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 的吸附符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型。通过 Zeta 电位和 X 射线光电子能谱证明了 TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 的吸附机理主要是静电作用和配位作用。

(3) 在实际水体样品(矿泉水、自来水、地表水)中, TpBD-COOH COF 对 Cd(II) 的吸附性能并未受到明显影响, 说明其具有很好的环境适应性, 对吸附去除水环境中的 Cd(II) 具有很好的应用前景。

(本文附图和附表 1 见补充材料, 可扫描首页 OSID 码, 点击“本文开放的科学数据与内容”查看)

参考文献:

[1] LUO J, HE W, QI S, et al. A novel phytoremediation method assisted

by magnetized water to decontaminate soil Cd based on harvesting senescent and dead leaves of *Festuca arundinacea*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121115.

[2] WU M, LUO Q, LIU S, et al. Screening ornamental plants to identify potential Cd hyperaccumulators for bioremediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 162: 35-41.

[3] AHMAD S Z N, WAN SALLEH W N, ISMAIL A F, et al. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126008.

[4] BING H, ZHOU J, WU Y, et al. Barrier effects of remote high mountain on atmospheric metal transport in the eastern Tibetan Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 687-696.

[5] BABA H, TSUNEYAMA K, YAZAKI M, et al. The liver in itai-itai disease (chronic cadmium poisoning): Pathological features and metallothionein expression[J]. *Modern Pathology*, 2013, 26(9): 1228-1234.

[6] YANG Y, CHEN W, WANG M, et al. Evaluating the potential health risk of toxic trace elements in vegetables: Accounting for variations in

- soil factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584/585: 942–949.
- [7] YANG L, CHEN Y, SHI L, et al. Enhanced Cd accumulation by graphene oxide (GO) under Cd stress in duckweed[J]. *Aquat Toxicol*, 2020, 229: 105579.
- [8] INABA T, KOBAYASHI E, SUWAZONO Y, et al. Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease[J]. *Toxicology Letters*, 2005, 159(2): 192–201.
- [9] HELSTROM L, ELINDER C-G, DAHLBERG B, et al. Cadmium exposure and end-stage renal disease[J]. *American Journal of Kidney Diseases*, 2001, 38(5): 1001–1008.
- [10] NISHIJO M, SATARGU S, HONDA R, et al. The gender differences in health effects of environmental cadmium exposure and potential mechanisms[J]. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 2004, 255(1): 87–92.
- [11] SHI Z, ZHANG Z, YUAN M, et al. Characterization of a high cadmium accumulating soil bacterium, *Cupriavidus* sp. WS2[J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125834.
- [12] 陈乔, 任心豪, 贺飞, 等. 定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 668–676. CHEN Q, REN X H, HE F, et al. Quantitative analysis of the adsorption of cadmium on wheat straw and pig manure biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3): 668–676.
- [13] JAMSHIDIFARD S, KOU SHKBAGHI S, HOSSEINI S, et al. Incorporation of UiO-66-NH_2 MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II) , Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 10–20.
- [14] WANG Z, TAN Z, LI H, et al. Direct current electrochemical method for removal and recovery of heavy metals from water using straw biochar electrode[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 130746.
- [15] BUEMA G, LUPU N, CHIRIAC H, et al. Performance assessment of five adsorbents based on fly ash for removal of cadmium ions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 333: 115932.
- [16] 徐韶足, 张美丽, 秦俊梅, 等. 镉抗性细菌的筛选及其生物矿化硫化镉去除溶液中的镉离子[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(6): 1289–1296. XU S Z, ZHANG M L, QIN J M, et al. Screening of Cd(II)-resistant bacteria and its biomineralization of cadmium sulfide to remove cadmium ions in solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(6): 1289–1296.
- [17] KARAMI T, ALIJANI H, ABDOUSS M, et al. Investigating the photocatalytic role of Ag_3PO_4 and CdS composites based on CNTs to degrade methyl orange under visible light[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(7): 1747–1757.
- [18] ZHAO N, ZHAO C, LV Y, et al. Adsorption and coadsorption mechanisms of Cr(VI) and organic contaminants on H_3PO_4 treated biochar[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 422–429.
- [19] CHEN G, WANG C, TIAN J, et al. Investigation on cadmium ions removal from water by different raw materials-derived biochars[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35: 101223.
- [20] DIERCKX C S, YAGHI O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework[J]. *Science*, 2017, 355(6328): 923.
- [21] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [22] MA T, KAPUSTIN E A, YIN S X, et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2018, 361(6397): 48–52.
- [23] EVANS A M, PARENT L R, FLANDERS N C, et al. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2018, 361(6397): 52–57.
- [24] CHEN Y, LI W, WANG X H, et al. Green synthesis of covalent organic frameworks based on reaction media[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(3): 1253–1267.
- [25] GHAZI Z A, KHATTAK A M, IQBAL R, et al. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solutions by a highly stable covalent triazine-based framework[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 10234–10242.
- [26] WANG H, FENG B, ZHANG Q, et al. Amidinothiourea-linked covalent organic framework for the adsorption of heavy metal ions[J]. *Polymer International*, 2022, 71(1): 38–46.
- [27] LIU N, SHI L, HAN X, et al. A heteropore covalent organic framework for adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solutions with high efficiency[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 386–390.
- [28] YANG C X, LIU C, CAO Y M, et al. Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(61): 12254–12257.
- [29] BISWAL B P, CHANDTA S, KANDAMBETH S, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5328–5331.
- [30] YUE J Y, WANG L, MA Y, et al. Metal ion-assisted carboxyl-containing covalent organic frameworks for the efficient removal of congo red[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(48): 17763–17769.
- [31] DONG B, WANG W J, XI S C, et al. A carboxyl-functionalized covalent organic framework synthesized in a deep eutectic solvent for dye adsorption[J]. *Chemistry*, 2021, 27(8): 2692–2698.
- [32] SONG X, WANG R, WANG X, et al. An amine-functionalized olefin-linked covalent organic framework used for the solid-phase microextraction of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in fish[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423(Pt B): 127226.
- [33] PUSKAS R, SAPI A, KUKOVECZ Á, et al. Understanding the role of post-CCVD synthetic impurities, functional groups and functionalization-based oxidation debris on the behaviour of carbon nanotubes as a catalyst support in cyclohexene hydrogenation over Pd nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(91): 88538–88545.
- [34] PACHFULE P, ACHARJYA A, ROESER J, et al. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1423–1427.
- [35] GENDY E A, IFTHIKAR J, ALI J, et al. Removal of heavy metals by covalent organic frameworks (COFs): A review on its mechanism and adsorption properties[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105687.
- [36] WANG Z, WANNAPAIBOON S, HENKE S, et al. The synergistic effect of heterostructured dissimilar metal-organic framework thin films on adsorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(26): 12990–12995.

(责任编辑:李丹)