



ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料对硼的吸附

赵 蒙, 陈元涛, 张莉莉, 王迎辉

(青海师范大学 化学化工学院, 青海西宁 810008)

[摘要] 为了提高沸石咪唑骨架材料 ZIF-67 对硼的吸附效果, 采用溶剂热法制备 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料来进一步解决当前硼资源的污染和浪费问题。并借助扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等分析手段对材料进行表征, 发现该材料具有良好的晶体形貌, 且稳定性较高。讨论了吸附时间、pH 对吸附性能的影响, 同时考察了准一级和准二级动力学模型、Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型来探究该材料的吸附机理。实验结果表明, 当 pH=6, 温度为 25 °C 的条件下最大吸附量达 34.35 mg/g。吸附动力学研究发现吸附过程遵循准一级动力学模型, 吸附等温线表明整个吸附过程更加符合 Freundlich 模型, 说明该吸附过程为多分子层吸附。通过阴阳离子干扰实验确定该材料具有一定的选择性, 该材料在 10 次循环吸附实验后表现出良好的稳定性和再生性, 在用于水溶液除硼方面具有广阔的应用前景。

[关键词] 溶剂热法; 沸石咪唑骨架材料; 吸附; 除硼

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0094-07

Boron adsorption by ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework

ZHAO Meng, CHEN Yuantao, ZHANG Lili, WANG Yinghui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Abstract: In order to improve the boron adsorption effect by ZIF-67 zeolite imidazole framework material, ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material was prepared by solvothermal method for the first time in this study to further solve the pollution and waste of boron resources. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) et al., were used to characterize the material. It was found that the material had good crystal morphology through characterization, and high stability. The effects of adsorption time and pH on the adsorption performance were discussed. In addition, the adsorption kinetics and thermodynamics of the adsorption process were studied in detail. And the quasi-first order and quasi-second order kinetic models, Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models were used to explore the adsorption mechanism of the material. The experimental results showed under the condition of pH=6, the temperature 25 °C, the maximum adsorption capacity reached 34.35 mg/g. The adsorption kinetics study showed that the adsorption process followed the quasi-first-order kinetics model, and the adsorption isotherm showed that the whole adsorption process was more consistent with the Freundlich model, indicating that the adsorption process was multi-molecular layer adsorption. The material showed good stability and reproducibility after 10 cycles of adsorption experiments. It has a broad application prospect in boron removal in aqueous solution.

Key words: solvothermal method; zeolite imidazole skeleton material; adsorption; boron removal

随着科学技术的不断进步, 工业发展对环境造成的污染愈发严重。在开发盐湖钾、镁、锂等资源的过程中, 排放含硼废水不仅对硼资源造成严重浪费, 且对当地盐湖卤水资源和地下水资源也造成了严重

污染, 由此造成的资源及环境污染将难以复原。世界卫生组织 (WHO) 规定的饮用水标准中硼质量浓度需低于 0.5 mg/L^[1], 因此开展对硼去除方面的研究已迫在眉睫。

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (21667024)

目前常见的水中除硼方法有吸附法、化学沉淀法、萃取法、膜分离法、离子交换树脂法、电絮凝法等^[2]。其中,吸附法具有脱硼彻底、工艺简单、吸附材料可循环使用等优点,已成为最具有发展前景的水溶液除硼方法^[3]。

金属有机框架材料(MOFs)是以金属离子为中心体,有机配体作为支撑,自组装形成的具有周期性三维网状骨架的孔结构材料。MOFs材料具有巨大的孔隙率,通过选择有机配体的尺寸来调节晶体的形状和孔径,同时材料表面的孔洞可在功能基团的修饰下表现出不同的功能特性,实现从微孔到介孔尺度的调节^[4]。MOFs材料在气体储存、吸附分离、催化、药物传输、磁性材料、光学材料等领域表现出了优异的性能。ZIFs是MOFs的一个亚家族,因其具有优异的物理和化学性能,如结晶度高、孔隙率大、结构多样性以及优异的化学和热稳定性而备受关注^[5]。本研究对沸石咪唑骨架^[6]ZIF-67材料进行修饰,提高了其原有的吸附量,利用吸附法并通过循环吸附实验证明该材料具有良好的再生性能,为吸附法除硼提供了一种新型的成本低廉且易合成的材料。

1 实验部分

1.1 实验试剂及材料

硼酸(H_3BO_3),上海展云化工有限公司;NaOH,天津市大茂化学试剂厂;二水合醋酸锌,长春市农兽药厂;2-甲基咪唑,上海萨恩化学技术有限公司;六水合硝酸钴,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇,天津利安隆博华医药化学有限公司;四水合硝酸锰,上海阿达玛斯试剂有限公司;HCl,天津市凯通化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯。实验用水均采用蒸馏水。

1.2 实验仪器

BSA224S-CW型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;IKA RH basic KT/C型磁力搅拌器、H1850cencer型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;pH计,赛多利斯科学仪器有限公司;IKAKS 4000i型控温

摇床,成都智诚科灵仪器仪表有限公司;ICPE-9000电感耦合等离子体发射光谱(ICP),日本岛津公司;XRD-6000型X-射线衍射仪,日本岛津公司;Nicolet iS50型红外光谱仪,美国热电公司;热重分析(TGA),瑞士梅特勒-托利多;新一代SU8010场发射扫描电子显微镜(FESEM),日本日立。

1.3 实验步骤及方法

1.3.1 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的制备

ZIF-8的制备:称取4.39 g二水合醋酸锌和13.14 g 2-甲基咪唑溶于400 mL蒸馏水中,75 °C下磁力搅拌5 min后使用离心机以10 000 r/min离心5 min,经水洗3次后,在100 °C的鼓风干燥箱下干燥12 h,取出备用^[7]。

ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的制备:称取1.8 g ZIF-8于225 mL甲醇中溶解超声30 min,称取20.2 g 2-甲基咪唑溶于67.5 mL甲醇,另称取4.011 g六水合硝酸钴和0.1 g四水合硝酸锰溶于67.5 mL甲醇,溶解混合后加入到溶解好的ZIF-8中,在55 °C条件下搅拌15 min,然后转移至含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在100 °C的条件下反应12 h,冷却,离心,甲醇洗2次后在100 °C下干燥12 h,研磨成粉待用。

1.3.2 吸附实验

称取一定质量的ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料于15 mL的聚乙烯离心试管中,加入一定浓度的硼酸溶液,并置于恒温摇床上,在一定温度下振荡12 h后取出,先用针式滤头过滤,再用HCl进行酸化处理后,使用电感耦合等离子体发射光谱测定此时溶液中硼的浓度。通过计算得出ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料对硼的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 XRD分析

为了探究材料的物相组成,测定了材料吸附前后的XRD,结果见图1。

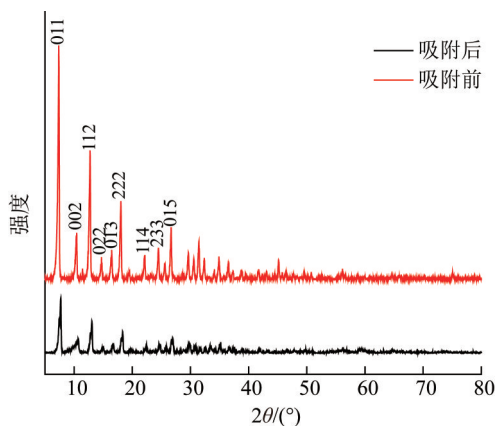


图1 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料吸附前后的XRD

Fig. 1 XRD pattern of ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material before and after adsorption

由图1可知,所制得的ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料特征衍射峰的峰值分别位于 7.36° (011)、 10.4° (002)、 12.74° (112)、 14.4° (022)、 16.46° (013)、 18.04° (222)^[8]、 22.16° (114)、 24.5° (233)、 26.66° (015)^[9]。与参考文献中特征峰出峰位置基本一致,表明已成功制备了ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料,且图中衍射峰的峰形尖锐^[10],表明所制得的材料结晶性能良好。吸附后的材料特征峰依然存在但其衍射峰稍有减弱,说明锰的添加不能明显改变材料的晶形。与吸附前的材料进行对比可以看出,衍射峰的强度下降但衍射峰的位置几乎未发生改变,说明吸附后的材料结晶度下降,但材料物质结构并未发生改变,同时可以说明材料在吸附后的稳定性相对较好。

2.1.2 SEM和EDS能谱分析

ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的SEM见图2。

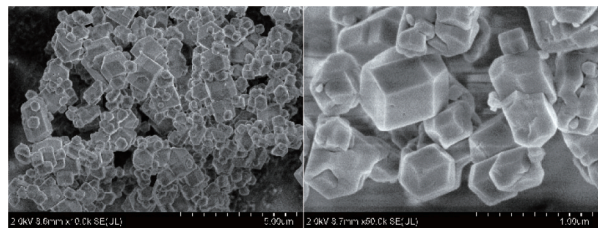


图2 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的SEM

Fig. 2 SEM image of ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

由图2可知,ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料晶体形貌非常清晰,说明晶体在形成过程中生长良好。ZIF-67的十二面体在扫描电镜内可被明显地观察到,ZIF-8晶体也很好地在ZIF-67的晶面上^[11],且都以ZIF-67的晶体为中心。在锰的少量添加下,部分ZIF-67材料的晶体棱角不再突出,且表面有少量片状结构生成。

ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的EDS能谱图见图3。

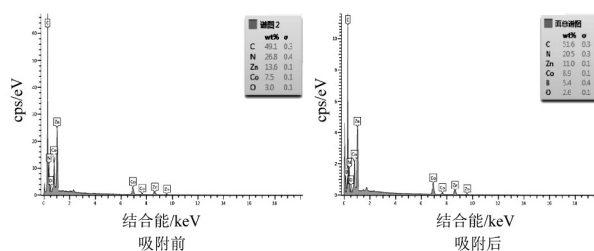


图3 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的EDS能谱图

Fig. 3 EDS image of ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

由图3可知,吸附前的元素为与C、N、O、Co、Zn,吸附后的元素为C、N、O、Co、Zn、B,吸附后材料表面出现了B元素。吸附后的B元素的质量分数为5.4%。通过吸附后的EDS能谱图与吸附前的EDS能谱图对比可知,硼成功吸附到材料上。

2.1.3 红外表征结构分析

ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料与循环后吸附前后、纯ZIF-67的红外图谱见图4。

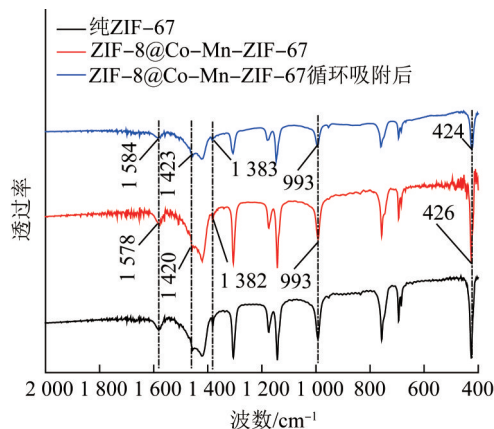


图4 ZIF-67和ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67及循环吸附后的沸石咪唑骨架材料的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR image of ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 and the cyclic zeolite imidazole framework materials

由图4可知,吸附前后的红外图像峰值略有迁移,但总体变化较小,循环吸附前后的曲线仍属于ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的曲线^[12]。位于 $1\,578\text{ cm}^{-1}$ 处的2-甲基咪唑中的 $\text{C}=\text{N}$ 不饱和键的特征峰^[13]在循环吸附后峰值移位至 $1\,584\text{ cm}^{-1}$,说明2-甲基咪唑上的 $\text{C}=\text{N}$ 不饱和键参与了吸附反应; $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由材料中的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动引起的^[14],参与循环吸附后移位于 $1\,423\text{ cm}^{-1}$ 处,表明 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动参与了吸附反应; 993 cm^{-1} 处的特征峰是由2-甲基咪唑中的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动引起的,循环吸附后并未发生移位,表明未参与吸附反应;在 426 cm^{-1} 的吸收峰是由材料中的 $\text{Co}-\text{N}$ 伸缩振动引起的,而 Co 元素为硼的吸附提供了吸附位点,在循环吸附后峰值移位至 424 cm^{-1} 处, $\text{Co}-\text{N}$ 峰向低波数的偏移,说明此时有氢键的生成^[15]。在 $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰随着 Mn 离子量的增多而逐渐加强,并在吸附后位移至 $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 处,表明 Mn 离子也参与了整个吸附过程。ZIF-67的红外图谱特征峰位置与ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料和循环后的ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料中的出峰位置基本一致,表明材料通过对ZIF-67材料进行改性并未对ZIF-67材料的结构造成影响,且吸附前后红外图谱并未发生大的改变,同时表明材料的稳定性较好。

2.1.4 热重(TGA/DSC)分析

ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料吸附前的热重分析见图5。

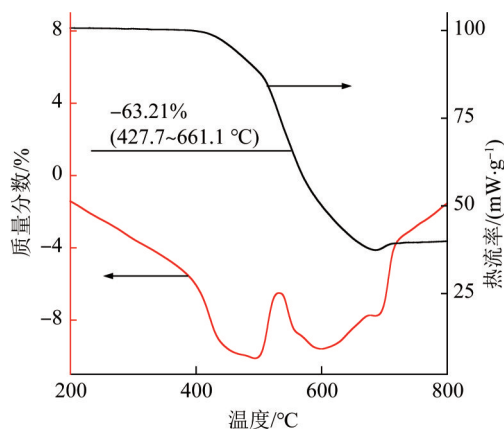


图5 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料吸附前的TGA/DSC分析

Fig. 5 TGA/DSC analysis of of ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

由图5可知,ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的质量损失占总质量的63.21%。在 $427.7\sim 661.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,材料的质量明显损失,可能是金属配位键发生断裂,有机配体发生分解^[16],造成ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料结构坍塌, $661.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,配体完全分解,说明材料具有良好的热稳定性。当温度慢慢升高时,材料开始产生放热效应,当ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料的质量分数急剧下降时,材料开始吸热。当材料质量下降稍缓慢,材料又开始处于放热状态,当材料配体即将分解完全时,材料处于不断吸热的过程。

2.2 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料对硼的吸附性能研究

2.2.1 初始pH对硼吸附效果的影响

保持硼初始浓度及温度不变,考察溶液pH对ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料吸附硼的影响,结果见图6。

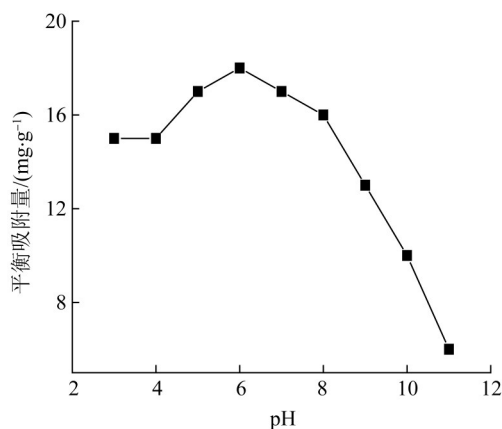


图6 pH对吸附效果影响

Fig. 6 Effect of pH on adsorption effect

由图6可知,pH在2.0~6.0范围内硼的吸附量随pH的升高而升高,pH在6.0~11.0范围内硼的吸附量随着pH的升高而降低。这可能因为随着pH的不断增大, H_3BO_3 浓度不断降低, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度不断升高,材料水化产生游离的 OH^- ,在pH为2.0~6.0时, H_3BO_3 与其发生螯合作用,导致吸附量增大;当pH继续增大时,溶液中游离的 OH^- 增多, H_3BO_3 与游离的 OH^- 结合后生成的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与材料表面的 OH^- 电性相同,产生排斥作用,导致吸附量下降,曲线呈下降的趋势。由此可知,不同的pH对ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料吸附硼的影响较大,最佳吸附pH为6.0左右。

2.2.2 吸附等温模型

控制 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料投加量不变,温度为 25 ℃时考察不同硼初始浓度下的吸附效果,并对平衡数据进行分析,使用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对吸附数据进行拟合,结果见图 7、表 1。

由表 1 可知, Freundlich 等温模型的相关系数 ($R^2=0.944\ 95$) 要大于 Langmuir 等温模型的相关系数 ($R^2=0.941\ 93$), 因此, Freundlich 模型更适合描述吸附材料对硼的吸附过程, 即硼在材料上的吸附行为为多分子层吸附。在 25 ℃时, 材料对硼的最大吸附量为 34.35 mg/g。笔者对比了 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 和一些其他硼吸附剂的吸附量, 结果见表 2。

由表 2 可知, 与改性前 ZIF-67 沸石咪唑骨架材料的吸附量进行对比, 通过改性最终将吸附量在原

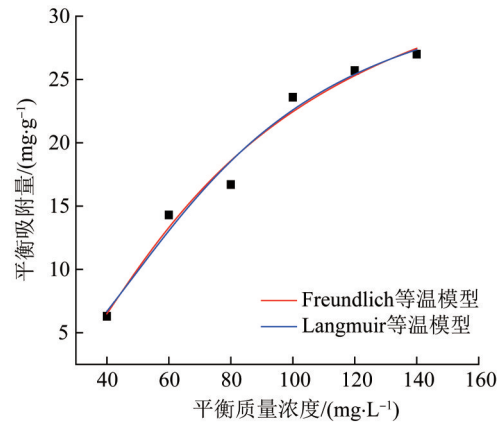


图 7 25 ℃下 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料对硼的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of boron on ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

有的基础上提高了 30.56%。

表 1 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料吸附硼的 Langmuir 和 Freundlich 参数

Table 1 Langmuir and Freundlich parameters of boron adsorption by ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework materials

模型	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
数值	31.08	2.935 74	0.941 93	34.35	0.048 13	0.944 95

表 2 一些吸附剂及其吸附量

Table 2 Some adsorbents and adsorption capacity

硼吸附剂	最大吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
P(GMA-co-TRIM)-TETA-PG	23.25	[17]
CTS-MG	20.36	[18]
NMDG-C	12.53	[19]
UiO-66- NH_2 /GO/ Fe_3O_4	25.36	[20]
煅烧氧化铝	0.54	[21]
ZIF-67	26.31	[22]
ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67	34.35	本研究

2.2.3 吸附时间对吸附效果的影响

在控制硼浓度为 200 mg/L, 材料投加量为 10 g, 温度为 25 ℃的条件下, 并控制时间在 0~800 min 内, 以研究 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料对硼的吸附行为机理。并使用准一级动力学吸附模型和准二级动力学吸附模型进行拟合, 结果见图 8、表 3。

由图 8、表 3 可知, 准一级动力学模型的相关系数值 ($R^2=0.910\ 8$) 要优于准二级动力学吸附模型的相关系数值 ($R^2=0.898\ 9$), 说明 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料对硼的吸附更符合准一级动力学模型,

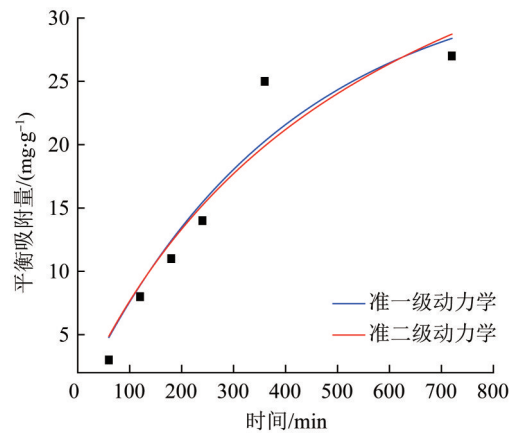


图 8 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料吸附硼的动力学模型

Fig. 8 Kinetic model of boron adsorption by ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

表 3 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 沸石咪唑骨架材料吸附硼的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of boron adsorption by ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

模型	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
数值	33.799 6	0.002 5	0.910 8	51.660 3	2.281 7	0.898 9

即材料对硼的吸附主要受扩散步骤控制。

2.2.4 阴阳离子干扰实验

为了探究共存离子的影响,分别选取 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 NO_3^{-} 、 Cl^{-} 及 SO_4^{2-} 离子溶液来考察阴阳共存离子对材料吸附硼的影响,并利用空白组进行了对照,结果见表4。

表4 阴阳离子干扰效果

Table 4 Cation and anion interference effect							
干扰离子	空白	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^{+}	NO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}
平衡吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	200	200	193	196	194	192	198

由表4可知,存在大量以上阴阳离子的条件下,材料对硼的吸附量基本没有受到影响,同时也表明了ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料对硼的吸附具有一定的选择性。

2.2.5 重复性实验

吸附剂的再生循环能力对于评价吸附剂是极为重要的。ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料对硼的再生吸附性能见图9。

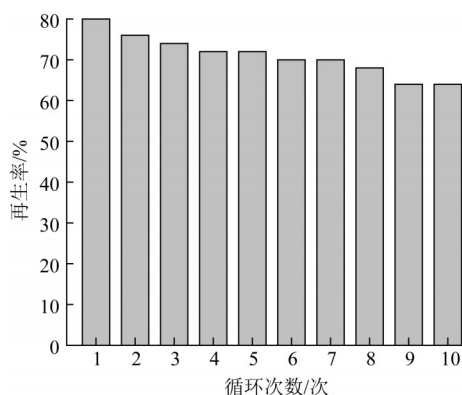


图9 ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料对硼的循环吸附实验

Fig. 9 Cyclic adsorption of boron on ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67 zeolite imidazole framework material

由图9可知,该材料在10个循环后都保持对硼的良好吸附效果,再生率为64%表明该材料再生效果较好。

3 结论

(1)通过溶剂热法制备了ZIF-8@Co-Mn-ZIF-67沸石咪唑骨架材料,表征结果表明,该材料具有良好的晶体形貌,且稳定性较高。

(2)吸附动力学研究发现吸附过程遵循准一级

动力学模型,并且受扩散步骤控制。

(3)吸附等温线表明整个吸附过程更加符合Freundlich模型,说明该吸附过程为多分子层吸附。25℃时,最大吸附量达34.35 mg/g。

(4)循环再生实验表明,材料具有良好的再生性能。

参考文献

- [1] 张茜,任其龙,杨亦文,等.硼吸附材料及其性能[J].化学进展,2015,27(1):125-134.
ZHANG Xi, REN Qilong, YANG Yiwen, et al. Materials for boron adsorption[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(1): 125-134.
- [2] HU Guangzhuang, ZHANG Wei, CHEN Yuantao, et al. Removal of boron from water by GO/ZIF-67 hybrid material adsorption[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(22): 28396-28407.
- [3] 林创辉,陈子尚,梁小平,等.硼吸附材料研究进展[J].盐湖研究,2019,27(4):82-90.
LIN Chuanghui, CHEN Zishang, LIANG Xiaoping, et al. Research progress of adsorbent materials for boron removal[J]. Journal of Salt Lake Research, 2019, 27(4): 82-90.
- [4] KHAN N A, JHUNG S H. Synthesis of metal-organic frameworks(MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 285: 11-23.
- [5] SALIBA D, AMMAR M, RAMMAL M, et al. Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(5): 1812-1823.
- [6] 薛雯丹,朱绪娅,周启星,等.沸石咪唑酯骨架材料合成及其在气体吸附分离领域的研究进展[J].化工进展,2019,38(5): 2242-2251.
XUE Wendan, ZHU Xuya, ZHOU Qixing, et al. Synthesis of the zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) and the research progress in gas adsorption and separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2242-2251.
- [7] 杨铭方,钟良枢,孙予罕.一种ZIF-8@ZIF-67钴锌双金属核壳结构金属有机框架材料及其制备方法和应用:CN107964102B[P]. 1970-01-19.
- [8] DAVOODIAN N, NAKHAEI POUR A, IZADYAR M, et al. Fischer-Tropsch synthesis using zeolitic imidazolate framework (ZIF-7 and ZIF-8)-supported cobalt catalysts[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(9): DOI: 10.1002/aoc.5747.
- [9] AHMAD K, SHAH H U R, ASHFAQ M, et al. Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of Pb^{2+} & Hg^{2+} from water[J]. Food and Chemical Toxicology, 2021, 149: 112008.

- [10] 赵伟, 赵吉星, 刘家琴, 等. 核壳结构锰掺杂 ZIF67 纳米复合材料的溶剂热法合成及其超电容特性研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(3): 53-60.
- ZHAO Wei, ZHAO Jixing, LIU Jiaqin, et al. Solvothermal synthesis of Mn-ZIF67 core-shell structured nanocomposites for enhanced supercapacitor[J]. Journal of Liaocheng University(Natural Science Edition), 2019, 32(3): 53-60.
- [11] 王芙蓉, 陈子玉, 杨玮婷, 等. ZnO@ZIF-8 核壳微球的制备及对 U(VI) 的吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(1): 24-29.
- WANG Fuxiang, CHEN Ziyu, YANG Weiting, et al. Preparation and adsorption performance for U(VI) of ZnO@ZIF-8 Core@Shell microspheres[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(1): 24-29.
- [12] 李小倩. 蛋白质基重金属离子吸附材料的构筑及吸附性能研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2021.
- LI Xiaoqian. Construction and adsorption properties of protein based heavy metal ion adsorbents[D]. Zhengzhou: Zhongyuan University of Technology, 2021.
- [13] GU Aotian, CHEN Jiuyu, GAO Qianhong, et al. The preparation of Ag/ZIF-8@ZIF-67 core-shell composites as excellent catalyst for degradation of the nitroaromatic compounds[J]. Applied Surface Science, 2020, 516: 146160.
- [14] ZHANG Xiongfei, WANG Zhongguo, SONG Lian, et al. *In situ* growth of ZIF-8 within wood channels for water pollutants removal[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266: 118527.
- [15] 陈慕华, 魏尚, 李京润, 等. 金属有机骨架材料 ZIF-67 对四环素选择性吸附研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(3): 76-81.
- CHEN Muhua, WEI Shang, LI Jingrun, et al. Selective adsorption of tetracycline using metal organic framework ZIF-67[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(3): 76-81.
- [16] 许成. 功能化金属有机骨架材料制备及其对 U(VI) 吸附性能研究[D]. 西宁: 青海师范大学, 2020.
- XU Cheng. Preparation of functional metal organic frameworks and adsorption properties for U(VI)[D]. Xining: Qinghai Normal University, 2020.
- [17] LUO Qinglong, ZENG Meiting, WANG Xueying, et al. Glycidol-functionalized macroporous polymer for boron removal from aqueous solution[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 150: 104543.
- [18] WU Qiang, LIU Mingyan, WANG Xiong. A novel chitosan based adsorbent for boron separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 162-169.
- [19] 胡俊威, 刘迎云, 魏清伟, 等. 葡甲胺改性活性炭的制备及其对硼的吸附特性[J]. 净水技术, 2017, 36(5): 53-58.
- HU Junwei, LIU Yingyun, GUO Qingwei, et al. Preparation of activated carbon modified by meglumine and characteristics of adsorption of boron[J]. Water Purification Technology, 2017, 36(5): 53-58.
- [20] 王子杰. UiO-66-NH₂ 复合材料的合成及其对淡化海水中硼的吸附性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2020.
- WANG Zijie. Synthesis of UiO-66-NH₂ composite material and its adsorption properties for boron in desalinated seawater[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2020.
- [21] KAVAK D. Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 308-314.
- [22] 胡广壮. 金属有机骨架材料合成、改性及其吸附性能研究[D]. 西宁: 青海师范大学, 2020.
- HU Guangzhuang. Study on synthesis, modification and boron adsorption properties of metal organic framework materials[D]. Xining: Qinghai Normal University, 2020.
-
- [作者简介] 赵蒙(1996—), 硕士。E-mail: 1378199552@qq.com。
通讯作者: 陈元涛, 教授。E-mail: chenyt@qhnu.edu.cn。
[收稿日期] 2022-07-12(修改稿)