

HCDs@MIL-100(Fe)吸附剂的制备及其苯吸附性能研究

刘芳^a 潘婷婷^a 任秀蓉^{a,b} 鲍卫仁^{a,b,c}
王建成^{a,b} 胡江亮^{*,a,b,c}

(^a 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室 太原 030024)

(^b 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室 太原 030024)

(^c 山西浙大新材料与化工研究院 太原 030024)

摘要 苯是一种典型的挥发性有机物, 对环境和人体都有较大的危害. 金属有机骨架(MOFs)在吸附挥发性有机物的方面有良好的应用潜力, 但水的存在会降低MOFs的吸附能力. 本工作采用疏水性碳点(HCDs)与MIL-100(Fe)原位合成制备 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 复合材料, 提高苯的吸附性能. 结果表明, 疏水性碳点通过担载或嵌入的方式与MIL-100(Fe)复合, 复合后的材料比表面积显著增加且具备了多级孔; 协同吸附作用显著提高了材料对苯的吸附量、苯/水竞争吸附选择性以及疏水性, 在25 °C下, 相对压力为0.9时, HCDs@MIL-100(Fe)-C1对苯的吸附容量是MIL-100(Fe)的2.9倍; HCDs@MIL-100(Fe)-C1对苯/水的竞争吸附选择性最高可达3.4, 而MIL-100(Fe)最高仅达2.4; 复合材料低浓度苯的捕获能力得到增强, HCDs@MIL-100(Fe)-C1的动态穿透时间是MIL-100(Fe)的1.4倍; 且具有良好的循环稳定性.

关键词 金属有机骨架; 吸附; 疏水性; 碳点; 原位复合

Research on Preparation and Benzene Adsorption Performance of HCDs@MIL-100(Fe) Adsorbents

Liu, Fang^a Pan, Tingting^a Ren, Xiurong^{a,b} Bao, Weiren^{a,b,c}
Wang, Jiancheng^{a,b} Hu, Jiangliang^{*,a,b,c}

(^a State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(^b Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(^c Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024)

Abstract Benzene is a typical volatile organic compound with high photochemical reaction activity, which can seriously harm the environment and human health. Adsorption is an effective method to remove volatile organic compounds (VOCs), and the core of the adsorption method is the development of adsorbents. The high specific surface area and pore volume of metal-organic frameworks (MOFs) make them useful in the field of VOCs adsorption. However, the presence of water lead to a decrease in the adsorption capacity of MOFs. In this work, hydrophobic carbon dots (HCDs)@MIL-100(Fe)-Cx composites were prepared by *in situ* synthesis of hydrophobic carbon dots with MIL-100(Fe) to improve their benzene adsorption performance. The composite adsorbents were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), N₂ adsorption-desorption, thermal gravimetric (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), the static adsorption capacity of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx for benzene and water was determined by gravimetric vapor adsorption analyzer, the dynamic adsorption performance of benzene was investigated by measuring the breakthrough curve of the fixed bed. The results showed that the HCDs were compounded with MIL-100(Fe) by loading or embedding, and the specific surface area of the compounded materials increased significantly and possessed hierarchical pores. The synergistic adsorption of HCDs and MIL-100(Fe) greatly enhanced the adsorption capacity of benzene and the competitive adsorption selectivity of benzene/water. At 25 °C, when the relative pressure was 0.9, the benzene adsorption capacity of HCDs@MIL-100(Fe)-C1 was 2.9 times that of MIL-100(Fe). When the relative pressure was 0.1, the adsorption capacity of HCDs@MIL-100(Fe)-C1 for benzene was increased by 175.66 mg/g compared with MIL-100(Fe), while the adsorption capacity for water was only increased by 16.87 mg/g, and the competitive adsorption selectivity of HCDs@MIL-100(Fe)-C1 was up to 3.4, while the highest for MIL-100(Fe) was only 2.4. Water contact angle experiments confirmed that HCDs improved the hydrophobicity of MIL-100(Fe). The ability of the composite to capture low concentration of benzene was enhanced; the dynamic breakthrough time of HCDs@MIL-100(Fe)-C1 was 1.4 times that of

* E-mail: hujiangliang@tyut.edu.cn

Received February 18, 2022; published May 5, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by Shanxi Province Science Foundation for Key Program (No. 201901D111003(ZD)) and Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (No. 2021SX-TD007).

项目受山西省应用基础研究计划重点自然科学基金项目(No. 201901D111003(ZD))和山西浙大新材料与化工研究院研发项目(No. 2021SX-TD007)资助。

MIL-100(Fe), and it has perfect cyclic stability. Therefore, HCDs@MIL-100(Fe)-Cx has reference significance for the preparation of adsorbents with high VOCs adsorption performance.

Keywords metal-organic frameworks (MOFs); adsorption; hydrophobicity; carbon dots; *in situ* composite

1 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs)是目前造成大气污染和人体危害的重要污染物, 其主要包括烃类、醇类、酯类、醛类、卤代烃和苯系物等^[1]. VOCs 可以与其他污染物(NO_x 、 SO_x)反应形成化学烟雾影响环境, 且会对人体造成不可逆的生理危害^[2-3]. 因此, VOCs 排放的控制是 NO_x 和 SO_x 之外又一个重要的大气污染控制指标. 在众多 VOCs 中, 苯系物来源广泛、排放量大, 并且 OFP(臭氧生成潜势)贡献度在很多行业中均较高^[4], 引起了 VOCs 治理行业的高度重视. 吸附法是一种成熟有效的去除空气中挥发性有机物的技术, 尤其是微量的挥发性有机物^[5]. 吸附法治理 VOCs 的核心在于吸附剂的开发, 目前常见的吸附剂有活性炭^[6]、分子筛^[7]、金属有机骨架(MOFs)^[8]等, Li 等^[9]综述了不同吸附剂对 VOCs 的吸附性能, 与活性炭和分子筛相比, MOFs 因具有孔结构有序、比表面积大、柔性独特、可设计性强等特点^[10], 在 VOCs 气体吸附捕获方面具有良好的应用潜力. Yang 课题组^[11]利用溶剂热法合成了 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积高达 2970 m^2/g 的 MOF-177, 对苯的吸附量高达 800 mg/g , 但是 MOFs 疏水性较差^[12], 严重限制其工业应用. Xian 等^[13]报道了潮湿大气中水分子与 VOCs 在 MIL-101(Cr)上的竞争吸附, 在相对湿度为 80%的条件下, 乙酸乙酯和苯的吸附容量分别减少约 62%和 60.8%. 在 MOFs 对水分子和苯分子吸附的过程中, 水分子由于动力学直径较小会优先吸附, 占据苯分子的吸附位点, 水分子还能形成水的团簇, 并且水分子和中心金属发生的水解反应会造成配体和金属间配位键的断裂^[14], 最终导致 MOFs 晶体结构不再完整, 进一步降低 MOFs 对苯分子的吸附.

在各种改性方法中, 担载或嵌入疏水性物质提高 MOFs 材料整体疏水性是一种有效的途径. 碳材料(如石墨烯^[15]、碳纳米管^[16]、活性炭^[17]以及碳点^[18]等)具有疏水性、易于官能化且电子传递性较好等特点, 是一种复合改善 MOFs 吸附性能的良好选择. Sun 等^[19]将石墨烯负载到 MIL-101 上制备的复合吸附剂具有较高的芳烃吸附能力, 是传统吸附剂的 1.8~6 倍, 并且乙苯在复合材料上的吸附高度可逆. Han 等^[20]将碳纳米管(CNT)掺入 MIL-68(Al)中制备了复合材料, 掺入的 CNT 改善了 MIL-68(Al)的物理形态, 调控了 MIL-68(Al)的孔结构, 增加了小微孔(<1.6 nm), 0.75% (质量分数) CNT@MIL-68(Al)的苯酚捕获能力较 MIL-68(Al)提高了 188.7%.

MIL-100(Fe)是以铁为中心离子, 均苯三甲酸为配体, 通过自组装形成的笼状结构. 三个八面体的铁离子通过共享一个氧原子作为顶点连接形成铁三聚体, 铁三

聚体与均苯三甲酸的羧基部分相连接形成超四面体. MIL-100(Fe)具有两个尺寸大小分别为 2.5 nm 和 2.9 nm 的介孔笼状结构, 对应的窗口分别为 0.55 nm 和 0.86 nm^[21].

碳点作为一种新型的碳纳米材料, 不仅具有尺寸小、表面基团丰富^[22]及亲疏水性可调等特点, 还拥有分散性良好、易大规模合成、价格便宜等优势. 因此, 与其他碳纳米材料相比, 选择碳点改性 MOFs 在制备高性能的吸附剂领域有着更好的前景.

本工作采用疏水性碳点(Hydrophobic Carbon Dots, 简称 HCDs)和 MIL-100(Fe)原位复合, 制备了不同 HCDs 含量的 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 复合吸附剂. 表征与测试结果表明, 尺寸小、含有丰富官能团的 HCDs 主动参与了 MIL-100(Fe)的自组装和晶体形成过程, 调控了 MIL-100(Fe)的孔结构分布和表面性质. 经改性, 当相对压力为 0.1 时, HCDs@MIL-100(Fe)-C1 对苯的吸附容量较 MIL-100(Fe)提高了 175.66 mg/g , 而对水的吸附量仅提高了 16.87 mg/g , 并且对苯/水的竞争吸附选择性从最高为 2.4 增加到 3.4, 表明 HCDs 发挥了疏水作用, 提高了苯/水的竞争吸附选择性, 同时也提高了 MIL-100(Fe)对低浓度苯的捕获能力.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

采用粉末 X 射线衍射(PXRD)技术对所制备的吸附剂进行了表征, 图 S1(见支持信息)为 HCDs 的 PXRD 谱图, $2\theta=21.5^\circ$ 处的衍射峰为石墨中的(002)晶面, 而衍射峰的宽化表明 HCDs 为无定型结构, 与文献报道一致. 制备的 MIL-100(Fe)及 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的 PXRD 谱图如图 1 所示, 与文献报道的 MIL-100(Fe)有相同的

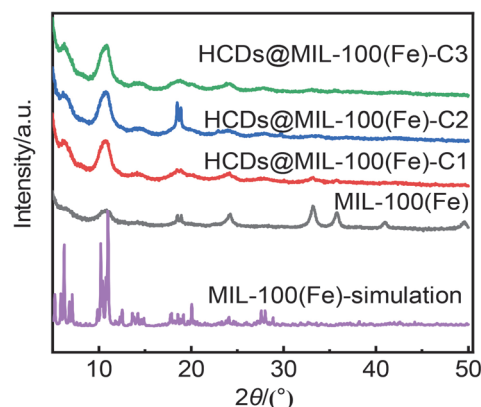


图 1 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的 PXRD 图谱
Figure 1 PXRD patterns of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx

理论特征峰($2\theta=6.3^\circ$ 和 10.2° ^[23]), 但是特征峰强度较低, 结晶度较差, 可见所合成的 MOFs 骨架结构中存在大量的缺陷. 随着 HCDs 添加量的增加, 特征峰的强度逐渐增强, 表明合成的 HCDs 有助于 MIL-100(Fe)的晶体生长, 参与了 MIL-100(Fe)晶体的自组装过程, 而非单纯的物理混合^[24]. 值得注意的是, 加入 HCDs 后, 复合吸附剂并未显示出 HCDs 的相关特征峰, 这归因于 HCDs 为无定型结构, 且良好地分散在 MIL-100(Fe)晶体中.

图2为 MIL-100(Fe)和 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的扫描电子显微镜(SEM)图像, 从图2可以得知, MIL-100(Fe)的晶体分布与文献报道^[25]相近, 晶体颗粒聚集在一起. HCDs 加入后在晶体表面并未发现明显的 HCDs, 这主要归因于合成的 HCDs 尺寸小且均匀分散在 MIL-100(Fe)中. 此外, HCDs 加入后, 聚集晶体颗粒尺寸变小, 表明 HCDs 对 MIL-100(Fe)晶体形貌有明显的调控作用. 有研究者曾加入和配体具有相同官能团的羧酸盐作为封端剂来调节金属离子和有机配体之间的配位作用, 减小 MOFs 的粒径^[20], 如上所述, HCDs 表面丰富的含氧官能团可以起到类似封端剂的作用, 从而减小复合材料的粒径.

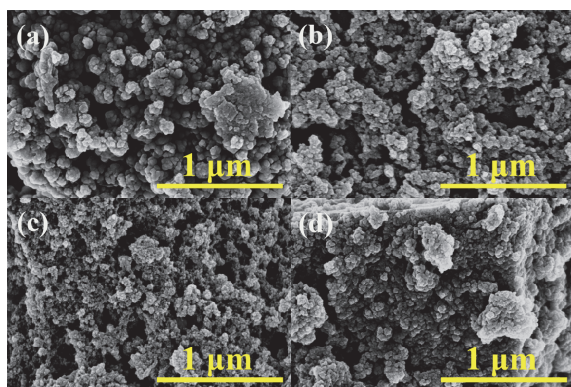


图2 (a) MIL-100(Fe)的 SEM 谱图; (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的 SEM 谱图; (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C2 的 SEM 谱图; (d) HCDs@MIL-100(Fe)-C3 的 SEM 谱图

Figure 2 SEM images of (a) MIL-100(Fe), (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C2 and (d) HCDs@MIL-100(Fe)-C3

图3为 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的透射电子显微镜(TEM)图像. 由图3可以看到晶体上分散着纳米级碳点, 且和 MIL-100(Fe)形成了紧密的界面^[26], 表明 HCDs 成功负载或嵌入 MIL-100(Fe)中. 随着 HCDs 添加量的增加, HCDs 尺寸会逐渐增大, 从 2.4 nm 左右增加到 5 nm 左右, 之后增加到 10 nm 以上. HCDs@MIL-100(Fe)-C3 表面的 HCDs 分布开始出现团聚现象, 原因是纳米碳点为降低表面能会发生聚集, 含量越多聚集程度越高.

图4a为 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 在 77 K 下的氮气吸脱附等温线. 由图可知, HCDs 的 N_2 吸附量非常少, 比表面积仅有 $3.70 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 HCDs 加入后复合材料的等温线类型由 I 型变为 IV 型, 比表面积显著增加, 表明复

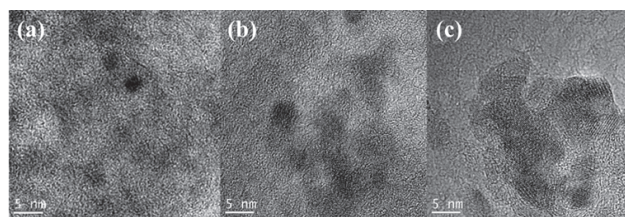


图3 (a) HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的 TEM 图像; (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C2 的 TEM 图像; (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C3 的 TEM 图像

Figure 3 TEM images of (a) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C2 and (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C3

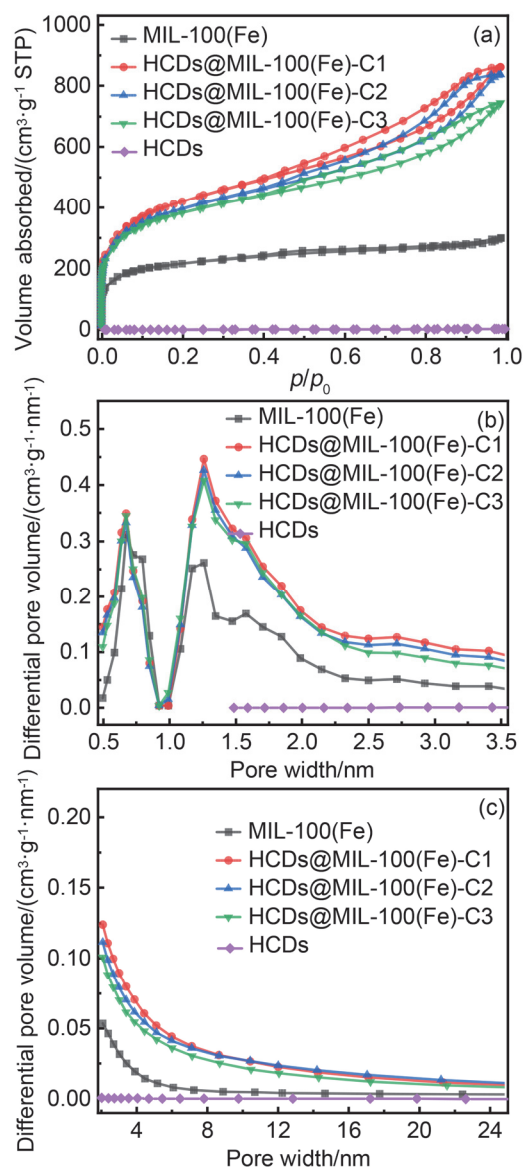


图4 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的(a) 77 K 下氮气吸脱附等温线、(b) DFT 微孔孔径分布、(c) BJH 介孔孔径分布

Figure 4 (a) N_2 adsorption and desorption isotherms of the HCDs@MIL-100(Fe)-Cx at 77 K, (b) micropore size distributions of the HCDs@MIL-100(Fe)-Cx by using DFT model and (c) mesopore size distributions of the HCDs@MIL-100(Fe)-Cx by using BJH model

合材料比表面积的增加并非因为 HCDs 的比表面积大, 而是含有丰富官能团的纳米 HCDs 在 MIL-100(Fe)成核

或生长的过程中发挥微观调控作用^[27],使其从高度微孔结构转变为微介孔结构,形成了多级孔分布. HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 微孔与介孔的孔分布分析分别采用密度泛函理论(DFT)模型和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算,从图 4b 和图 4c 可以观察到四种材料的微孔分布均主要集中在 0.68 nm 和 1.27 nm, 变化较小,而复合材料的介孔广泛分布在 2~20 nm 之间. MIL-100(Fe)的孔分布和文献报道有所差别,是由于合成以及活化方式不同导致的. 分析各材料的结构参数(见表 1)可以发现 HCDs 的孔容非常小,几乎为无孔结构,但随着 HCDs 添加量的增加,复合材料的孔容均明显大于 MIL-100(Fe)且呈现先增加后减小的趋势,这种复杂的结构参数变化在微观层面可主要归因于三个方面: (1) HCDs 和金属位相互作用,和配体产生竞争作用,导致骨架嫁接或缺陷位产生(图 5a); (2) HCDs 负载在晶体表面(图 5b),改变了框架结构或与 MIL-100(Fe)晶体形成紧密界面层,产生新的孔隙^[28]; (3) HCDs 会填充到孔道内导致孔容改变(图 5c).

表 1 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的比表面积和孔容

Table 1 Specific surface area and pore volume of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$		
		V_{total}	V_{meso}	V_{micro}
HCDs	3.70	0.0053	0.0050	0.0003
MIL-100(Fe)	786.21	0.46	0.24	0.22
HCDs@MIL-100(Fe)-C1	1546.97	1.33	0.98	0.35
HCDs@MIL-100(Fe)-C2	1458.87	1.29	0.96	0.33
HCDs@MIL-100(Fe)-C3	1406.97	1.15	0.83	0.32

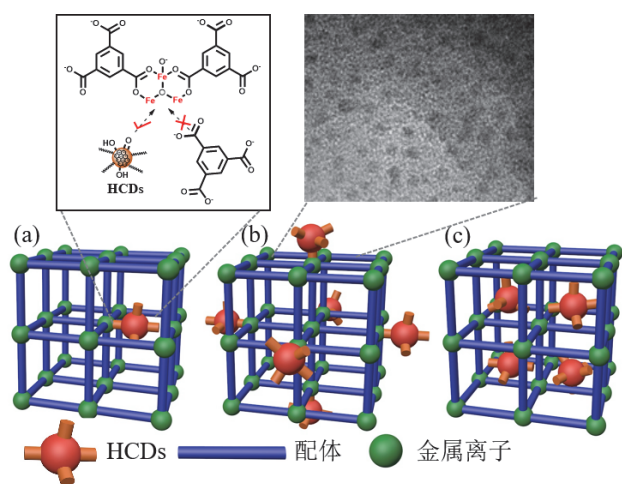


图 5 HCDs 和 MIL-100(Fe)的作用示意图

(a)骨架嫁接或缺陷位产生; (b)表面负载; (c)孔道填充

Figure 5 Action diagram of HCDs and MIL-100(Fe)

(a) frameworks grafting or composition of defect sites; (b) surface loading; (c) filling of pores

通过 MIL-100(Fe)和 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的热重曲线(见支持信息, 图 S2)可以得知加入 HCDs 后的

HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 结构分解以及转折点和 MIL-100(Fe)基本一致, 25~100 °C 为孔隙中游离水和有机分子的脱除^[25], 在 360~530 °C 的失重原因是金属骨架的坍塌变成 Fe_2O_3 ; 在 530~730 °C 的失重是由于 Fe_2O_3 转变为 FeO ^[29]; 随着 HCDs 添加量的增加在 150~250 °C 范围内的质量损失逐渐增多(见支持信息, 表 S1), HCDs 的含氧官能团如 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 以及与 HCDs 表面上未通过化学键连接的分子的解离^[30]导致该阶段的质量损失增加.

图 6 为 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的红外谱图. HCDs 在 2925 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处强的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{H}$ 官能团的振动^[31], 在 3460 cm^{-1} 左右处弱的吸收峰归属于 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的振动, 1644 cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动. $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动在 1460 cm^{-1} 处, 表明 HCDs 中存在大量疏水性基团和少量亲水性的基团. MIL-100(Fe)在 480、570 cm^{-1} 的峰归属于 MIL-100(Fe)中的 $\text{Fe}-\text{O}$ 拉伸振动, 证实成功形成了金属-氧化物键, 对于 MIL-100(Fe)是 Fe 和均苯三甲酸中的 O 结合形成的 $\text{Fe}-\text{O}$, 而对于 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 中的 $\text{Fe}-\text{O}$, 不仅包含 Fe 和均苯三甲酸中的 O, 还有 HCDs 中的 O. 对比复合材料和 MIL-100(Fe)的红外谱图, 发现 HCDs 加入后在复合材料中并未发现 HCDs 的特征峰, 并且加入 HCDs 后 570 cm^{-1} 处的峰消失, 在 630 cm^{-1} 处出现归属于 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动的微弱的峰^[32], 证实了 HCDs 中的 O 和 Fe 配位, 影响了配体中的 O 和 Fe 的结合, 而非单纯的物理混合. 1710 cm^{-1} 处的峰可归因于 $\mu^2-\eta^2:\eta^0$ 的桥联方式与 Fe^{3+} 配位^[33], 随着 HCDs 添加量的增加该处的峰会存在一定的减小趋势, 原因是 HCDs 表面的含氧官能团很容易与配体中解离的 $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}$ 发生反应形成不规则链^[27], 这也验证了 HCDs 以嫁接或嵌入等方式参与 MIL-100(Fe)的自组装过程.

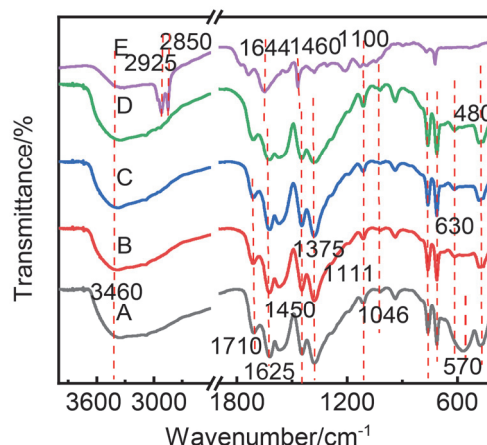


图 6 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的红外谱图

(A) MIL-100(Fe), (B) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (C) HCDs@MIL-100(Fe)-C2, (D) HCDs@MIL-100(Fe)-C3, (E) HCDs

Figure 6 FTIR spectra of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx

(A) MIL-100(Fe), (B) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (C) HCDs@MIL-100(Fe)-C2, (D) HCDs@MIL-100(Fe)-C3, (E) HCDs

MIL-100(Fe)和 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的苯-TPD 曲线如图 7 所示, 曲线存在两个脱附峰, 表明 MIL-100(Fe)上存在两种吸附作用, 一种为晶体骨架和苯分子的作用, 对应第一个峰, 吸附作用较弱; 另一种为金属活性中心和苯分子的作用, 对应第二个峰, 吸附作用较强. 两种材料的脱附峰第一个峰的峰面积都明显大于第二个峰, 这是因为不饱和 Fe 金属位数量较少且易受残留均苯三酸分子或溶剂分子影响而失去吸附作用^[34]. 对比 MIL-100(Fe)与 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的两个脱附峰, 复合材料的两个脱附峰的峰面积均有明显增大, 表明 HCDs 的加入提高了这两种作用, 但苯-TPD 曲线并未发现新的峰, 这是由于 HCDs 与苯分子间的相互作用和苯-苯及苯-配体都属于 π - π 间相互作用, 导致脱附峰的重合.

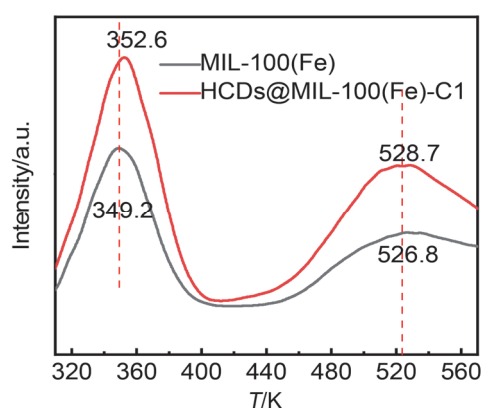


图 7 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的苯-TPD
Figure 7 Benzene-TPD curve of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx

图 8 为 MIL-100(Fe)和 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的水接触角测试结果. 由图可知 MIL-100(Fe)的水接触角最小(24.5°), HCDs 的水接触角最大(103.8°), 表明 MIL-100(Fe)属于亲水性材料, 而制备的 HCDs 表现出良好的

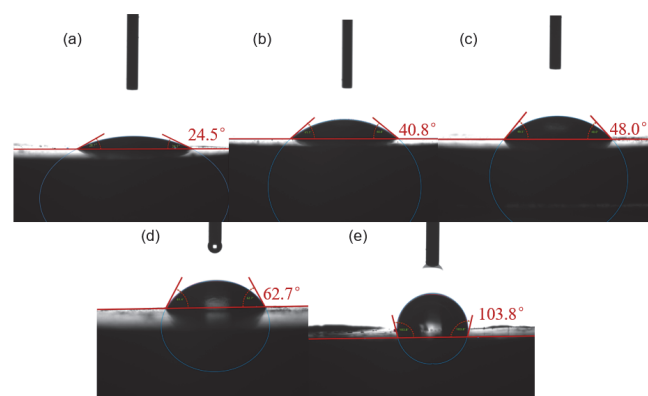


图 8 (a) MIL-100(Fe)的水接触角; (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的水接触角; (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C2 的水接触角; (d) HCDs@MIL-100(Fe)-C3 的水接触角; (e) HCDs 的水接触角
Figure 8 Water contact angle of (a) MIL-100(Fe), (b) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (c) HCDs@MIL-100(Fe)-C2, (d) HCDs@MIL-100(Fe)-C3, (e) HCDs

疏水性. 当 HCDs 的添加量逐渐增多时复合材料的疏水性逐渐增强, 表明与 HCDs 的复合可以很好地提升 MIL-100(Fe)的疏水性.

2.2 吸附性能研究

2.2.1 苯和水的静态吸附及其选择性

HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的苯吸附等温线如图 9a 所示, 在低压情况下($p < 0.5$ kPa) MIL-100(Fe)对苯的吸附量迅速上升, 随后基本达到饱和, 不再随压力的增大而增加, 这说明 MIL-100(Fe)对苯分子有较强的吸附选择性, 这主要归因于苯分子和金属阳离子之间的金属- π 相互作用、苯分子和有机配体之间的 π - π 堆叠以及静电相互作用^[19]. HCDs 对苯的吸附等温线类型属于 III 型, 与苯的作用较弱, 随着压力的增大吸附量逐渐增加, 在相对压力为 0.9 时, 苯吸附量高达 461.57 mg/g, 而 HCDs 的孔容非常小, 表明 HCDs 存在苯的吸附位点, 并且苯分子也会在吸附位点周围聚集. 加入 HCDs 后, 复合材料对苯的吸附量除在低压下快速增加外, 随着压力的升高, 吸附量也会与压力呈现近似线性关系的增加. 这是因为 HCDs 和 MIL-100(Fe)作用形成了大量介孔, 且存在的 HCDs 也会提供新的吸附位点, 二者的共同作用导致了中高压下苯吸附量的增加. 对比不同吸附剂在各分压下的吸附量(表 2)发现, 在相对压力为 0.9 时 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 对苯的吸附容量为 1029.23 mg/g, 而 MIL-100(Fe)为 401.71 mg/g; 当 $p/p_0 = 0.1$ 时苯吸附量较 MIL-100(Fe)提高了 175.66 mg/g, 其中比表面积和吸附剂表面的化学性质是关键因素. 适量 HCDs 的加入, 其中的活性基团有助于 MIL-100(Fe)对苯的吸附, 但是过量的 HCDs 会造成晶体缺陷以及孔道的堵塞, 苯吸附量也随之下降. 为了进行对比, 表 S2 (见支持信息)列出了一些典型吸附剂对苯的吸附容量, 对比发现 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的吸附性能优于许多其他典型的吸附剂. 因此, HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对高性能吸附剂的制备有一定的参考价值.

表 2 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 不同相对压力下苯和水的吸附量
Table 2 Adsorption capacity of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx for benzene and water under different relative pressures

吸附剂	吸附量/(mg·g ⁻¹)			
	$p/p_0 = 0.1$		$p/p_0 = 0.9$	
	苯	水	苯	水
HCDs	0.31	2.47	461.57	22.97
MIL-100(Fe)	226.06	62.38	356.10	307.79
HCDs@MIL-100(Fe)-C1	401.71	79.25	1029.23	549.57
HCDs@MIL-100(Fe)-C2	375.81	84.78	942.77	569.52
HCDs@MIL-100(Fe)-C3	372.54	83.62	850.58	505.13

图 S3 (见支持信息)为 DSLF 模型拟合得到的两种吸附位点所对应的苯的静态吸附等温线, 吸附位点 1 为 I 型等温线, 吸附位点 2 类似于 III 型等温线. HCDs 通过

和配体竞争产生更多金属缺陷位、和 MIL-100(Fe)之间产生新的孔隙、提供新的吸附位点,这几种作用导致 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的两个吸附位点对苯的吸附量均提高。

HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 水的吸附等温线如图 9b 所示, HCDs 在各个分压下对水的吸附量都极低,再次证实了 HCDs 具有疏水性, MIL-100(Fe)与 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的水吸附等温线相似。各吸附剂对水的吸附量均随着压力的增大呈现逐渐增加的趋势,类似于线性,表明各材料和水之间的相互作用力较弱。HCDs@MIL-100(Fe)-C1 在 $p/p_0=0.1$ 时相对于 MIL-100(Fe)对水的吸附量仅增加了 16.87 mg/g,而相对于苯的吸附量增加了 175.66 mg/g,对苯吸附量的提升明显大于水吸附量,表明 HCDs 的加入改善了 MIL-100(Fe)对苯的亲合力。

理想吸附溶液理论(IAST)可以通过相同温度下单组分吸附等温线来预测多组分吸附等温线。首先,采用 Dual-Site Langmuir-Freundlich (DSLFF) 模型对 MIL-100(Fe)和 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的苯和水的吸附等温线进行拟合,结果显示,虽然吸附剂对苯和水的吸附行为不同,但 DSLFF 模型对两者的吸附等温线都有很好的拟合效果($R^2>0.99$),对水和苯拟合所得到的各参数见表 S3 和 S4(见支持信息)。其次,采用理想吸附溶液理论(IAST)模型预测了吸附剂对苯/水的竞争吸附选择性,苯和水的物质的量比为 1:1,其中二元体系的吸附选择性可定义为^[35]:

$$S_{\text{吸附}, \frac{1}{2}} = \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \left(\frac{y_2}{y_1} \right) \quad (1)$$

y_1 为气相中组分 1 的摩尔分数, x_1 为吸附相中组分 1 的摩尔分数, y_2 和 x_2 分别表示气相和吸附相中组分 2 的摩尔分数。

图 9c 为不同压力下计算得到的吸附剂对苯/水的竞争吸附选择性。随着压力逐渐增大各吸附剂对苯/水的竞争吸附选择性均逐渐减小,原因是随着压力的增大 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对苯/水的竞争相互作用会逐渐减小^[35]。对比各材料的竞争吸附选择性,可以发现 HCDs 的加入提高了 MIL-100(Fe)的苯/水竞争吸附性能,其中 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 最高,对苯/水的竞争选择性最高可达 3.4,而 MIL-100(Fe)的苯/水竞争吸附选择性最高仅为 2.4,这也证明 HCDs 的加入改善了 MIL-100(Fe)的竞争疏水作用,降低了竞争吸附中 MIL-100(Fe)对水的亲合力。

2.2.2 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 不同温度苯的静态吸附及其吸附热

为了进一步了解苯与吸附剂之间相互作用的强弱,本工作测试了 25、30、35 °C 下的苯的吸附等温线,并计算了四种材料的吸附热。不同温度的苯的静态吸附等

温线如图 S4(见支持信息)所示, MIL-100(Fe)与 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 在不同温度下都可以用 DSLF 模型来描述其对苯的吸附行为, DSLF 模型的方程^[36]如公式(2)所示。

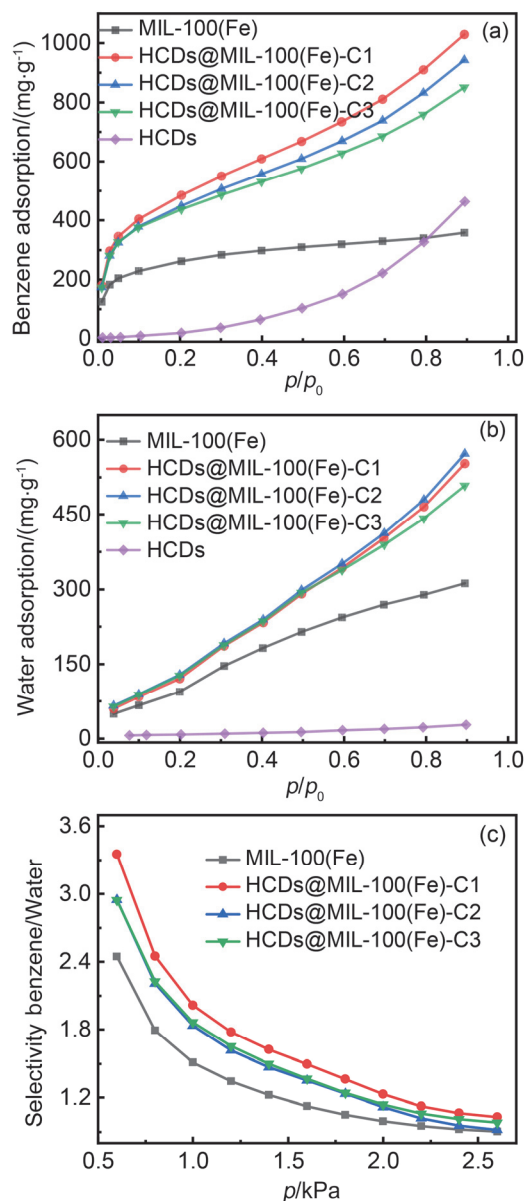


图 9 25 °C 下 (a) HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对苯的吸附等温线、(b) HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对水的吸附等温线、(c) IAST 模型预测 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对苯/水的竞争吸附选择性

Figure 9 Adsorption isotherms of (a) HCDs@MIL-100(Fe)-Cx on benzene, (b) HCDs@MIL-100(Fe)-Cx on water and (c) IAST model prediction of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx on benzene/water competitive adsorption selectivity at 25 °C

$$Q = Q_{m1} \frac{b_1 P^{1/n_1}}{1 + b_1 P^{1/n_1}} + Q_{m2} \frac{b_2 P^{1/n_2}}{1 + b_2 P^{1/n_2}} \quad (2)$$

b_1 和 b_2 分别为吸附位点 1 和吸附位点 2 的亲系数, $1/n_1$ 和 $1/n_2$ 则为与理想表面的偏差。

拟合得到的参数见表 S4(见支持信息)和实验数据

一致($R^2 > 0.99$), 随着温度的升高, 所有吸附剂的吸附容量均下降, 表明存在物理型吸附, 物理型吸附是 MOFs 孔道内填充气体的弱静电作用导致的, 随着温度的升高, 静电作用力减弱, 吸附量也随之下降。

气体的吸附热通过克劳修斯-克拉佩龙(Clausius-Clapeyron)方程进行计算, 如下所示:

$$\frac{\Delta H_s}{R} = \frac{\partial \ln(P)}{\partial (1/T)} \quad (3)$$

计算得到苯在各吸附剂上的等量吸附热和苯吸附量的关系, 如图 10 所示。可以看出, 随着苯吸附量的增加, MIL-100(Fe)的等量吸附热的范围为 67.53~72.14 kJ/mol, 加入 HCDs 后材料等量吸附热的范围为 40.43~61.03 kJ/mol, 表明苯与复合材料间的相互作用弱于 MIL-100(Fe), 这主要归因于 HCDs 对 MIL-100(Fe)进行调控, 形成了更多的介孔。HCDs 加入后吸附热随着吸附量的增加均呈现先增加后减小的趋势, 当苯吸附量大于 350 mg/g 时, 吸附热逐渐下降, 这是因为吸附热与吸附剂的孔隙宽度密切相关, 其变化趋势与吸附量成反比。吸附过程从狭窄的微孔开始, 然后进入中孔和大孔, 微孔的吸附势能大于中孔和大孔的吸附势能, MIL-100(Fe)由于主要以微孔存在, 所以作用力较为均一, 吸附热变化较小, 而在前期复合材料的吸附热随着苯吸附量的增加会逐渐增大, 主要原因是吸附质分子在吸附剂孔道内聚集导致吸附质分子之间的维向力增大^[37]。

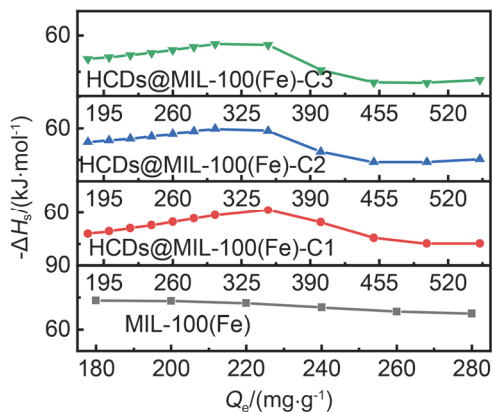


图 10 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 上苯的吸附热和吸附量的函数关系
Figure 10 The isosteric heat of benzene adsorption on the HCDs@MIL-100(Fe)-Cx as a function of the amounts adsorbed of benzene

2.2.3 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 苯的动态吸附性能

MIL-100(Fe)与 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的穿透曲线如图 11a 所示。刚开始穿透时间分别为 90、125、115、120 min, 表明 HCDs 加入会提升 MIL-100(Fe)对低浓度苯的捕获能力。研究表明微孔有利于吸附芳香族挥发性有机物, 根据孔体积的计算得知 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 微孔体积最大, 所以其穿透时间最长, 是 MIL-100(Fe)的近 1.4 倍。

当微孔结构(< 2 nm)被吸附质完全填充时, 吸附质在孔道中的扩散和传质受到限制, 中孔($2 \sim 50$ nm)提供了更高的挥发性有机物扩散系数, 这有助于吸附质的质量扩散和转移^[25]。为此, 本工作用动态法研究了 HCDs 的加入对 MIL-100(Fe)动力学性能的影响, 图 11b 是 Yoon-Nelson 模型对苯的穿透曲线的拟合结果, 可以得到苯在吸附剂上的吸附速率常数^[38]。

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} \quad (4)$$

其中 C_t 是穿透时间 t (min) 时苯的出口浓度 (mmol/L), C_0 是苯的初始浓度 (mmol/L), τ 是 50% 吸附质穿透所需的时间 (t 为 $C_t = 0.5C_0$ 时的时间, min), k 是取决于传质区扩散特性的速率常数, min^{-1} 。

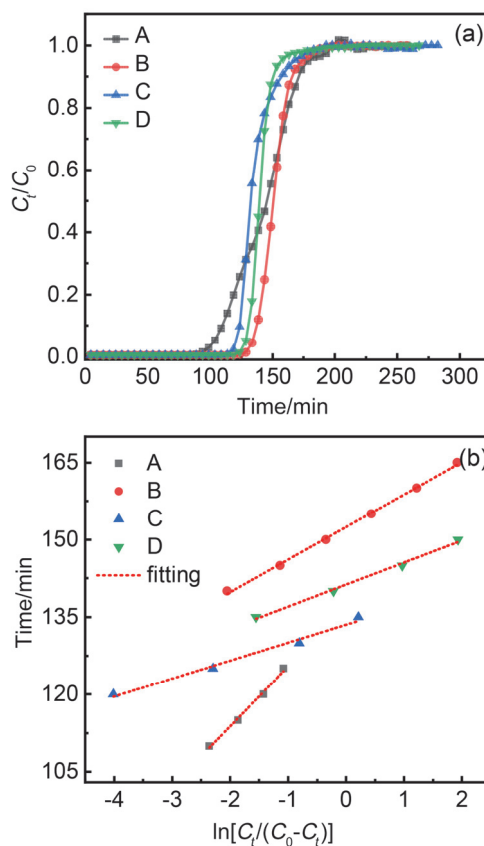


图 11 (a) 25 °C 下 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的动态穿透曲线; (b) 25 °C 下 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的 Yoon-Nelson 模型拟合曲线
(A) MIL-100(Fe), (B) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (C) HCDs@MIL-100(Fe)-C2, (D) HCDs@MIL-100(Fe)-C3
Figure 11 (a) Benzene breakthrough curves of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx at 25 °C and (b) Yoon and Nelson model fitted curves of HCDs@MIL-100(Fe)-Cx at 25 °C
(A) MIL-100(Fe), (B) HCDs@MIL-100(Fe)-C1, (C) HCDs@MIL-100(Fe)-C2, (D) HCDs@MIL-100(Fe)-C3

根据公式(4)计算苯在四种吸附剂上的吸附速率常数, 具体数据见表 3。由表可知, HCDs 加入后, 吸附速率常数均明显增大, 这是因为 HCDs 和 MIL-100(Fe)进

行作用构筑了具有介孔的多级孔结构, 强化了苯在吸附剂中的扩散。

表3 苯在 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 上 Yoon-Nelson 模型拟合得到的速率常数

Table 3 The rate constant of benzene on HCDs@MIL-100(Fe)-Cx obtained by Yoon and Nelson model

吸附剂	k/min^{-1}
MIL-100(Fe)	0.0861
HCDs@MIL-100(Fe)-C1	0.1583
HCDs@MIL-100(Fe)-C2	0.2869
HCDs@MIL-100(Fe)-C3	0.2342

图 12 为 MIL-100(Fe) 和 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 在 70 mL/min、25 °C 条件下的动态循环实验结果。循环再生条件为: 150 °C、300 mL/min, 采用 N₂ 吹扫 5 h 再进行下一次实验。MIL-100(Fe) 穿透时间为 90 min, 经过 5 次循环后, MIL-100(Fe) 穿透时间仍保持第一次穿透时间的 100%, 有非常好的可逆性。HCDs 加入后, 在相同的条件下穿透时间增加到 125 min, 并且在经历了五次循环后穿透时间仍保持第一次的 100%, 表明 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 在提高其对苯吸附性能的同时很好地保留了 MIL-100(Fe) 的可逆性。

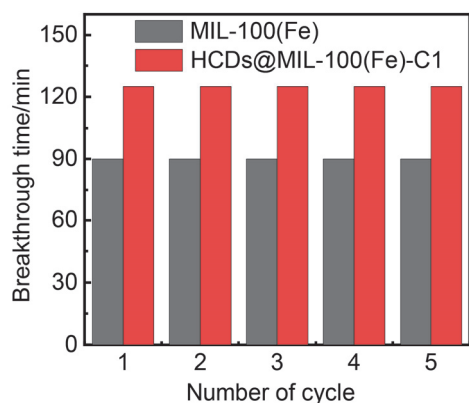


图 12 25 °C 下 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 对苯的循环稳定性

Figure 12 Cyclic stability of benzene on HCDs@MIL-100(Fe)-Cx at 25 °C

3 结论

通过原位复合制备了不同 HCDs 含量的复合吸附剂 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx, 通过 XRD、FTIR、SEM、TG、TEM 等表征证明了 HCDs 成功地嵌入到 MIL-100(Fe) 中, 并非单纯的物理混合, N₂ 吸附结果揭示了 HCDs 加入后成功地构筑了多级孔 MOFs, 微孔体积和介孔体积都明显增加。在 $p/p_0 = 0.9$ 时 HCDs@MIL-100(Fe)-C1 较 MIL-100(Fe) 对苯的吸附容量提高了 156.21%, 当 $p/p_0 = 0.1$ 时, 较 MIL-100(Fe) 提高了 175.66 mg/g, 而对水的吸附量仅提高了 16.87 mg/g, 并且利用 IAST 理论计算了四种吸附剂对苯/水竞争吸附选择性, 结果显示 HCDs 加

入后, 对苯/水的竞争吸附选择性均有提高, HCDs@MIL-100(Fe)-C1 最高可达 3.4, 而 MIL-100(Fe) 最高仅为 2.4, 水接触角实验结果也证实了 HCDs 改善了 MIL-100(Fe) 的疏水性。HCDs@MIL-100(Fe)-C1 的动态穿透时间是 MIL-100(Fe) 的 1.4 倍, HCDs 在构筑多级孔 MOFs 的同时造成更多金属缺陷位的产生, 在提高吸附剂对低浓度苯的捕获能力的同时吸附速率常数也有明显提高, 表明传质速率提高。

4 实验部分

4.1 原料来源

九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O, 99.7%]、1,3,5-均苯三甲酸(C₆H₃O₆, 98%)、抗坏血酸(C₆H₈O₆, 99%)、十六胺(C₁₆H₃₅N, 99.5%)购自阿拉丁试剂公司, 无水乙醇(C₂H₅OH, 99.7%)购自国药公司, 甲醇购自天津市申泰化学试剂有限公司, 去离子水为实验室自制。上述试剂均为分析纯, 直接用于实验。

4.2 吸附剂的制备

4.2.1 HCDs 的制备

疏水性碳点根据文献^[30]合成。将抗坏血酸(0.1、0.2、0.3 g)超声溶解于 100 mL 的无水乙醇中, 在 80 °C 下搅拌回流 10 h, 加入十六胺(0.18、0.36、0.54 g), 在 80 °C 下继续回流 6 h, 得到 HCDs 的乙醇溶液。

4.2.2 MIL-100(Fe) 和 HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的制备

将 6 mmol 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 4 mmol 的 1,3,5-均苯三甲酸加入到烧杯中, 加入 10 mL 的去离子水和 20 mL 的乙醇, 搅拌 30 min, 转移到聚四氟乙烯内衬中, 在 160 °C 下晶化 15 h, 待反应釜冷却至室温, 洗涤、抽滤, 120 °C 干燥 12 h, 真空干燥 12 h, 备用。

HCDs@MIL-100(Fe)-Cx 的制备和 MIL-100(Fe) 合成步骤一致, 在合成过程中将溶剂乙醇换为 HCDs 的乙醇溶液即可(Cx 代表合成 HCDs 使用原料的浓度)。

4.3 吸附剂的表征

粉末 X 射线衍射采用 Rigaku MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行测试, 材料测试条件为: 工作电压 40 kV, 工作电流 15 mA, Cu 靶 K α 射线($\lambda = 0.154056$ nm), 扫描步长 0.02°, 扫描速度 5 (°)/min; N₂ 吸附测试采用的型号为 ASAP 2460, 样品的比表面积由 BET 多点法模型计算确定, 孔径分布采用 DFT 模型和 BJH 模型计算; 采用 Bruker Vertex 70 型傅里叶红外光谱分析仪测定吸附剂的官能团, 测量范围为 400~4000 cm⁻¹; 采用 STA409C 热重分析仪测定吸附剂的热稳定性, 气氛为氩气, 气体流速为 100 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 测试范围: 25~800 °C; 采用 VDsorb-91i 测量苯-TPD, 吸附剂在 150 °C 下预处理 1 h, 通 1 h 的苯标气后换氦气吹扫, 升温范围: 25~300 °C; 水接触角采用德国 KRUS 公司的

DSA100S 型接触角仪进行测试, 测试之前需要压片制样.

4.4 吸附剂的性能评价

4.4.1 静态吸附装置

本文均采用贝士德 3H-2000PW 多站位重量法蒸汽吸附分析仪测量吸附剂对苯和水的静态吸附性能, 通过微量天平称量吸附剂在各分压下吸附前后的质量变化来测定材料的吸附量, 测量之前在真空条件下进行 150 °C 脱气, 直至样品的质量不再变化, 然后冷却样品至测试温度进行吸附测试.

4.4.2 动态吸附装置

吸附剂的动态苯吸附性能测试在自建的固定床吸附设备中进行. 将吸附剂压片粉碎过筛(40~60 目), 压力为 2 MPa, 之后将样品装到内径为 4 mm 的不锈钢管中, 150 °C, 在流量为 300 mL/min 的氮气保护下将吸附剂活化 3 h, 活化结束后, 切换至流量为 70 mL/min 的苯和氮气混合气(苯含量: 8.93 mmol/m³), 采用气体分析仪检测出口气体浓度, 每 5 min 记录一次气体浓度, 直到出口气体浓度与进口气体浓度接近甚至相同, 根据出口浓度可以得到苯的穿透曲线.

References

- [1] Wang, X.; Wu, Y.-S.; Yang, X.; Chen, H.-Y.; Zhang, J.-B.; Ma, X.-X. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2021**, *40*, 2813 (in Chinese). (王旭, 吴玉帅, 杨欣, 陈汇勇, 张建波, 马晓迅, 化工进展, **2021**, *40*, 2813.)
- [2] Zhang, Z.; Jiang, Z.; Shangguan, W. *Catal. Today* **2016**, *264*, 270.
- [3] Yang, C.; Miao, G.; Pi, Y.; Xia, Q.; Wu, J.; Li, Z.; Xiao, J. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 1128.
- [4] Wang, X.-C.; Wang, S.; Liu, D.-X. *Environ. Pollut. Control* **2020**, *42*, 1387 (in Chinese). (王学臣, 王帅, 刘大喜, 环境污染与防治, **2020**, *42*, 1387.)
- [5] Zhu, M.; Tong, Z.; Zhao, Z.; Jiang, Y.; Zhao, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 3765.
- [6] Li, L.; Liu, S.; Liu, J. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 683.
- [7] Dai, J.; Zhao, C.; Hu, X.; Chen, D.; Yun, J.; Liu, C.; Zhong, M.; Huang, D.; Cen, C.; Chen, Z. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2021**, *96*, 78.
- [8] Zhou, L.; Zhang, X.; Chen, Y. *Mater. Lett.* **2017**, *197*, 167.
- [9] Li, X.; Zhang, L.; Yang, Z.; Wang, P.; Yan, Y.; Ran, J. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116213.
- [10] Zhang, H.; Li, G.-L.; Zhang, K.-G.; Liao, C.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 9 (in Chinese). (张贺, 李国良, 张可刚, 廖春阳, 化学学报, **2017**, *75*, 9.)
- [11] Yang, K.; Xue, F.; Sun, Q.; Yue, R.; Lin, D. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 713.
- [12] Jayaramulu, K.; Geyer, F.; Schneemann, A.; Kment, S.; Otyepka, M.; Zboril, R.; Vollmer, D.; Fischer, R. A. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900820.
- [13] Xian, S.; Yu, Y.; Xiao, J.; Zhang, Z.; Xia, Q.; Wang, H.; Li, Z. *RSC Adv.* **2014**, *5*, 18274.
- [14] Zhang, J.-W.; Li, P.; Zhang, X.-N.; Ma, X.-J.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 597 (in Chinese). (张晋维, 李平, 张馨凝, 马小杰, 王博, 化学学报, **2020**, *78*, 597.)
- [15] Szczesniak, B.; Choma, J.; Jaroniec, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *279*, 387.
- [16] Ahsan, M. A.; Jabbari, V.; Islam, M. T.; Turley, R. S.; Dominguez, N.; Kim, H.; Castro, E.; Hernandez-Viezas, J. A.; Curry, M. L.; Lopez, J. *Sci. Total Environ.* **2019**, *673*, 306.
- [17] Li, M.; Huang, W.; Tang, B.; Song, F.; Ling, X. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 1.
- [18] Xia, Z.; Shi, B.; Zhu, W.; Lü, C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131794.
- [19] Sun, X.; Lv, D.; Chen, Y.; Wu, Y.; Wu, Q.; Xia, Q.; Li, Z. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 13985.
- [20] Han, T.; Xiao, Y.; Tong, M.; Huang, H.; Liu, D.; Wang, L.; Zhong, C. *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 134.
- [21] Horcajada, P.; Surble, S.; Serre, C.; Hong, D. Y.; Seo, Y. K.; Chang, J. S.; Greneche, J. M.; Margiolaki, I.; Ferey, G. *Chem. Commun.* **2007**, *27*, 2820.
- [22] Xia, C.; Zhu, S.; Feng, T.; Yang, M.; Yang, B. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1901316.
- [23] Mei, L.; Jiang, T.; Zhou, X.; Li, Y.; Wang, H.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2017**, *321*, 600.
- [24] Zhou, X.; Huang, W.; Shi, J.; Zhao, Z.; Xia, Q.; Li, Y.; Wang, H.; Li, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4722.
- [25] Ma, X.; Wang, W.; Sun, C.; Li, H.; Sun, J.; Liu, X. *Sci. Total Environ.* **2021**, *793*, 148622.
- [26] Chen, H.; Yuan, X.; Jiang, L.; Wang, H.; Zeng, G. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *286*, 120409.
- [27] Alivand, M. S.; Tehrani, N. H. M. H.; Askarieh, M.; Ghasemy, E.; Esrafil, M. D.; Ahmadi, R.; Anisi, H.; Tavakoli, O.; Rashidi, A. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 125973.
- [28] Liu, Y.; Xia, X.-X.; Tan, Y.-Y.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 250 (in Chinese). (刘洋, 夏潇潇, 谭媛元, 李松, 化学学报, **2020**, *78*, 250.)
- [29] Sun, X.; Gu, X.; Xu, W.; Chen, W. J.; Xia, Q.; Pan, X.; Zhao, X.; Li, Y.; Wu, Q. H. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 652.
- [30] Chen, F.-L. *M.S. Thesis*, East China University of Science and Technology, Shanghai, **2016** (in Chinese). (程方亮, 硕士论文, 华东理工大学, 上海, **2016**.)
- [31] Cheng, F.; An, X.; Zheng, C.; Cao, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93360.
- [32] Fan, X.; Hu, H.; Qin, J.; Cao, X.; Zhao, R.; Wang, D. *Environ. Technol. Innovation* **2021**, *24*, 101809.
- [33] Zhang, Y.; Liu, X.-Y.; Mao, H.-L.; Wang, C.; Du, H.; Cheng, H.; Zhuang, J.-L. *J. Mater. Eng.* **2019**, *47*, 71 (in Chinese). (张宇, 刘湘粤, 毛会玲, 王晨, 杜嫻, 程璇, 庄金亮, 材料工程, **2019**, *47*, 71.)
- [34] Li, X.-M. *M.S. Thesis*, South China University of Technology, Guangzhou, **2013** (in Chinese). (李雪梅, 硕士论文, 华南理工大学, 广州, **2013**.)
- [35] Zhao, Z.; Wang, S.; Yang, Y.; Li, X.; Li, J.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 79.
- [36] Li, J.; Kan, L.; Li, J.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19659.
- [37] Wang, G.; Li, N.; Xing, X.; Sun, Y.; Hao, Z. *Chemosphere* **2020**, *247*, 125862.
- [38] Zhu, M.; Hu, P.; Tong, Z.; Zhao, Z.; Zhao, Z. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 1122.

(Cheng, F.)