

金属有机骨架材料 MIL-96 的制备 及其对萘的吸附性能研究

邓双双 彭夫敏*

(安徽大学化学化工学院,合肥 230601)

摘 要 通过水热法合成铝基-金属有机骨架(MOFs)MIL-96 材料,并将其作为吸附剂用于脱除水溶液中的萘。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和 N_2 吸附-脱附等方法对材料进行表征。通过考察吸附动力学、吸附等温线以及热力学特征研究了 MIL-96 材料的吸附性能。研究表明:在温度 298K、MIL-96 材料用量为 0.5g/L 时,对萘的最大去除率达到约 98%;MIL-96 对萘的吸附特征符合准二级吸附动力学模型, Temkin 和 D-R 等温吸附模型对萘吸附过程的描述比其他模型准确; Temkin 等温吸附方程中吸附热相关系数表明, MIL-96 吸附水溶液中萘的过程为吸热过程,热力学参数中标准焓变(ΔH°)值也说明该吸附过程为吸热过程。

关键词 金属有机骨架, MIL-96, 萘, 吸附

Preparation of MOFs MIL-96 and its adsorption property on naphthalene

Deng Shuangshuang Peng Fumin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract An aluminum-based metal-organic frameworks MIL-96 material was synthesized by hydrothermal method, and it was used as the adsorbent to remove naphthalene from aqueous solution. And MIL-96 was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and N_2 adsorption-desorption isotherms. Adsorption property of MIL-96 was investigated by analyzing kinetics, adsorption isotherms and thermodynamic. The results showed that the maximal removal efficiency of naphthalene by MIL-96 with the dosage of 0.5g/L reached up to about 98% at 298K. Adsorption kinetics of naphthalene onto MIL-96 followed the pseudo-second-order equation, the Temkin and the D-R isotherms fitted better than other models for the adsorption process. The parameter b_T of the Temkin equation showed that the adsorption of naphthalene onto MIL-96 was an endothermic process and the positive ΔH° in the thermodynamic also proved that the adsorption process was endothermic.

Key words MOFs, MIL-96, naphthalene, adsorption

多环芳烃是一种碳氢化合物,具有 2 个或者 2 个以上的芳香环。多环芳烃对环境的致突变性、致癌性和毒性一直是人们关注的热点^[1-2]。多环芳烃在水中的溶解度较低,污染量大,从水中去除多环芳烃一般涉及高成本的技术,可是最终处理效果并不令人满意。低溶解度化合物的去除和提取通常是通过吸附作用完成的,在此基础上采用合成和天然吸附剂去除水中的多环芳烃,如使用天然表面活性剂改性的海泡石去除水溶液中的菲^[3]。近年来有关活性炭去除焦化废水中多环芳烃^[4]、生物质(椰子废物和橙子废物)及其生物炭作为吸附剂去除水中多环

芳烃^[5],以及采用改性农业废弃物(玉米秸秆)去除水中多环芳烃^[6]得到广泛研究。Ertas 等^[7]研究了醋酸纤维素和交联醋酸纤维素纳米纤维膜吸附水溶液中多环芳烃的性能,Chatterjee 等^[8]研究了浸渍聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)的壳聚糖胶囊对水溶液中萘的吸附性能。

金属有机框架(MOFs)材料由金属离子和有机配体构成。与传统吸附剂相比,MOFs 材料具有组分和结构类型多样、比表面积大、调节能力强且与饱和以及不饱和位点^[9-10]都可以配位的优势。这些特点使得 MOFs 材料成为有效去除水中多环芳香烃

基金项目:国家自然科学基金(21407001)

作者简介:邓双双(1990-),女,硕士研究生,研究方向为金属有机骨架材料的制备及其吸附性能。

联系人:彭夫敏(1979-),女,副教授,从事金属有机骨架材料的制备及其在环境检测及治理方面的研究工作。

(PAHs)的吸附剂。

以均苯三甲酸和九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,通过水热法制备的铝基 MOFs 材料(MIL-96)具有合成简单、可规模化生产的特点。由于 PAHs 中的芳香环与 MIL-96 中有机配体(均苯三甲酸)的苯环产生 π - π 键作用,因此 MIL-96 中丰富的苯环有望提高捕获水中低浓度 PAHs 的能力。

萘是煤焦油的天然成分,通常用作木材防腐剂、防蛀剂,萘作为原料可生产邻氨基苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸酯、氯萘和合成树脂等。与其他多环芳烃相比,萘是结构最简单的 PAHs,毒性较小且容易在环境中找到。本研究对 MIL-96 吸附水溶液中萘的动力学、等温吸附模型、热力学参数以及吸附机理进行了研究,旨在寻找更有效的萘处理方法,为处理复杂的多环芳烃^[11]提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 N,N -二甲基酰胺(DMF),国药集团化学试剂有限公司;1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC),阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇和甲醇,上海振兴化工一厂;萘,天津市光复精细化工研究所,所有试剂均为分析纯。

扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD,DX-2700 型),北京普析通用仪器有限责任公司;台式恒温振荡器(THZ-312 型),上海精宏公司;荧光光谱仪(F-4600 型),日本日立公司;全自动比表面积及微孔/介孔物理吸附分析仪(Micromeritic ASAP2020M+C 型),美国麦克仪器公司。

1.2 MIL-96 的制备

按文献[12]的制备方法分别称量 16.204g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 3.272g H_3BTC (两者摩尔比为 1:0.6),混合后溶于 24mL 去离子水中,于 25℃ 搅拌 10min。然后将混合溶液置于 100mL 反应釜中,于 200℃ 加热反应 24h。待加热反应结束后,将反应釜降至室温,得到白色产物,用 DMF 和去离子水分别洗涤、离心若干次,最后置于 60℃ 真空干燥箱干燥 12h,得到白色 MOFs 粉末。

1.3 MIL-96 对萘的吸附实验

采用静态吸附法在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下进行吸附实验。将 0.05g 干燥吸附剂 MIL-96 和 100mL 萘的水溶液加入 250mL 锥形瓶中,将锥形瓶置于恒温振荡器,振荡速度为 150r/min,每隔一定时间取样

分析,时间间隔分别为 2min、4min、6min、8min、10min、12min、14min、16min、18min、20min、30min、1h、2h、4h、6h、8h、10h。吸附等温实验使用的萘初始质量浓度为 1~10mg/L,振荡 10h 后,使用注射器从每个锥形瓶中取出约 4mL 含水样品,用孔径 0.45 μm 的过滤器过滤,测定滤液浓度(萘的激发波长为 284nm,发射波长为 331.5nm)。MIL-96 对萘的吸附量和去除率计算公式见式(1)和式(2)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (1)$$

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

式中, C_0 为萘的初始质量浓度,mg/L; C_e 为萘的平衡浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; w 为吸附剂 MIL-96 的质量,g; q_e 为萘的平衡吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

MIL-96 样品的 XRD 谱图见图 1。由图可以清晰地看出,制备的 MIL-96 样品其绝对峰的位置与标准 MIL-96 绝对峰的位置(利用 MIL-96 晶体对应的 cif 数据通过 diamond 软件模拟得到)吻合,由此证明成功制备了吸附材料 MIL-96。

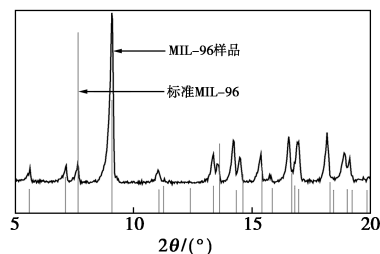


图 1 MIL-96 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 MIL-96 样品的 SEM 图。由图可以看出,样品两边均为尖头的铅笔状形貌,并且表面比较光滑。

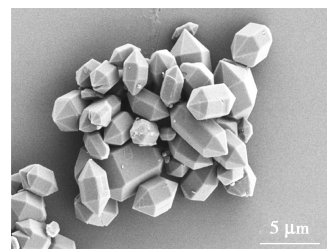


图 2 MIL-96 样品的 SEM 图

2.3 N_2 吸附-脱附曲线测定

MIL-96 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径

分布图(插图)如图 3 所示。由图可以看出,MIL-96 样品的 N_2 吸附-脱附等温线是典型的 I 型吸附等温线,说明 MIL-96 具有微孔结构。利用全自动比表面积及微孔/介孔物理吸附分析仪对 MIL-96 样品的比表面积及孔径分布进行了测定,结果表明 MIL-96 样品的比表面积为 $260\text{m}^2/\text{g}$,与文献[13]报道的结果($216\text{m}^2/\text{g}$)比较接近。由 Horvath-Kawazoe 法计算出 MIL-96 样品的平均孔径为 0.57nm ,属于微孔结构。而萘分子的动力学直径为 0.62nm ,大于 MIL-96 样品的平均孔径,所以萘分子无法进入 MIL-96 的孔洞。

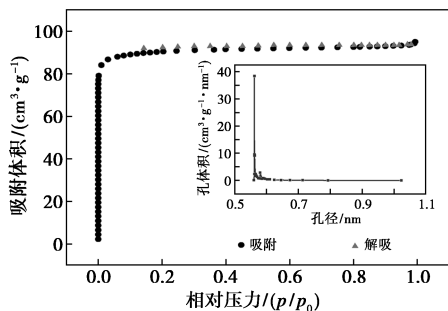


图 3 MIL-96 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图(插图)

2.4 吸附动力学研究

吸附动力学方程描述了吸附质的吸附速率,能够确定吸附质吸附达到平衡时所需的时间。在萘初始质量浓度为 1mg/L 、 2mg/L ,温度为 298K 条件下,进行吸附动力学实验。由实验结果可知:在温度 298K 、吸附剂 MIL-96 用量为 0.5g/L 、萘初始质量浓度为 2mg/L 条件下,MIL-96 对萘的去除率高达 98% 左右。

2.4.1 准一级动力学模型

准一阶动力学方程^[14]是将吸附率与 t 时刻萘的吸附量相关联,其表达式如下:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

式中, q_e 为萘的平衡吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻萘的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学平衡速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min 。

2.4.2 准二级动力学模型

基于平衡吸附量的准二级动力学方程^[15]见式(5):

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5)$$

式中, k_2 为准二阶动力学模型平衡速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

利用准一级、准二级动力学模型对 MIL-96 吸附萘的实验数据进行拟合,拟合结果见图 4。MIL-

96 吸附萘的准一级、准二级吸附动力学模型参数见表 1。虽然 2 个方程拟合的相关系数 R^2 均大于 0.90 ,但平衡吸附量(q_e)的计算值和实验值差距还是较大的。因此,MIL-96 对萘的吸附过程更符合准二级动力学模型。

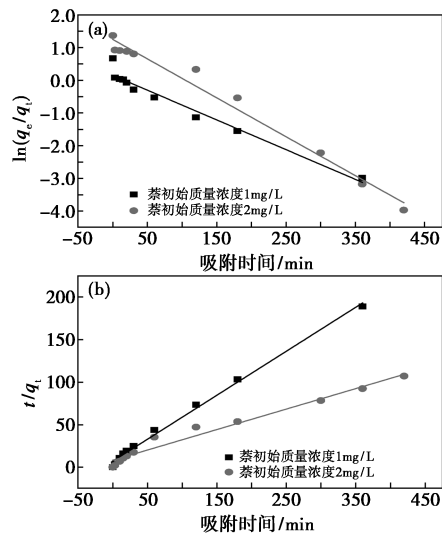


图 4 利用准一级、准二级动力学模型拟合的 MIL-96 吸附萘的吸附动力学曲线图
[(a)准一级动力学模型;(b)准二级动力学模型]

表 1 MIL-96 吸附萘的准一级、准二级动力学模型参数 ($T=298\text{K}$)

萘初始 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型参数			
	q_e 实验值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1/min^{-1}	q_e 计算值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
1	1.956	0.00907	1.163	0.958
2	3.934	0.00118	3.480	0.979
萘初始 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准二级动力学模型参数			
	q_e 实验值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2/min^{-1}	q_e 计算值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
1	1.956	0.0315	1.988	0.998
2	3.934	0.0069	4.162	0.983

2.5 吸附热力学模型

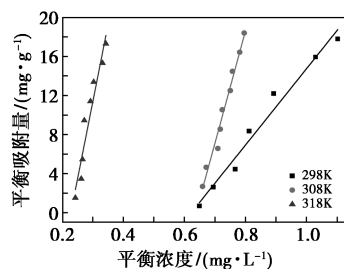


图 5 MIL-96 吸附水溶液中萘的吸附等温线图

吸附等温线是用来描述一定温度条件下,吸附剂与吸附质之间的平衡关系^[16]。在温度 298K、308K、318K,吸附时间为 10h 条件下,MIL-96 对萘的吸附等温线图见图 5。

2.5.1 Langmuir 等温吸附模型

Langmuir 等温吸附方程^[17]见式(6):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (6)$$

式中, q_m 为单层饱和吸附量,mg/g; k_L 为与吸附能量相关的参数,其值越大表明吸附的亲合力越大,L/mg。

2.5.2 Freundlich 等温吸附模型

Freundlich 等温吸附方程^[18]见式(7):

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (7)$$

式中, k_F 为吸附能力常数,mg/[g·(1/mg)^{1/n}]; $1/n$ 为吸附强度常数。

2.5.3 Temkin 等温吸附模型

Temkin 等温吸附模型^[19]研究的是吸附剂与被吸附物之间的相互作用。因两者之间的相互作用,吸附剂中所有分子的吸附热将呈线性下降,而不是呈对数式覆盖。Temkin 等温吸附方程表达式如下:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (8)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (9)$$

式中, A_T 为平衡结合常数,L/g; b_T 为与吸附热相关的常数,kJ/mol; R 为气体常数,kJ/(mol·K); T 为绝对温度,K。

2.5.4 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型

Dubinin-Radushkevich(D-R)等温吸附模型^[20]用于确定吸附是物理吸附还是化学吸附,D-R 等温吸附方程相关表达式如下:

$$q_e = q_m \exp(-B\epsilon^2) \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - B\epsilon^2 \quad (11)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

式中, B 为吸附能常数,mol²/kJ²; ϵ 为与平衡浓度有关的 Polanyi 势能,kJ/mol; R 为气体常数,kJ/(mol·K); T 为绝对温度,K。

吸附质从无穷远处转移到吸附剂表面的平均自由能计算公式见式(13):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (13)$$

式中, E 为自由能,kJ/mol。

如果 $8 < E < 16$ kJ/mol,则吸附过程可能是离子

交换吸附;当 $E < 8$ kJ/mol 时,吸附过程可能属于物理吸附;当 $E > 16$ kJ/mol 时,则可能是化学吸附^[23]。

利用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 D-R 等温吸附模型对 MIL-96 吸附萘的实验数据进行线性拟合,拟合结果见图 6,各等温吸附模型参数如表 2 所示。通过对比 4 个模型拟合的相关系数 R^2 ,可知 MIL-96 对萘的吸附过程更符合 Temkin 和 D-R 等温吸附模型。Temkin 等温吸附方程中,与吸附热相关的常数 b_T 表示吸附能的变化,当 $b_T > 1$ kJ/mol 时,表明 MIL-96 对萘的吸附是放热反应;当 $b_T < 1$ kJ/mol 时,说明吸附是吸热反应^[24]。Temkin 等温吸附模型中,不同温度(298K,308K 和 318K)条件下的 b_T 值分别为 0.072kJ/mol、0.030kJ/mol 和 0.058kJ/mol,表明 MIL-96 对萘的吸附是吸热反应,平衡结合常数 A_T 的范围在 1.545~4.305L/g。根据

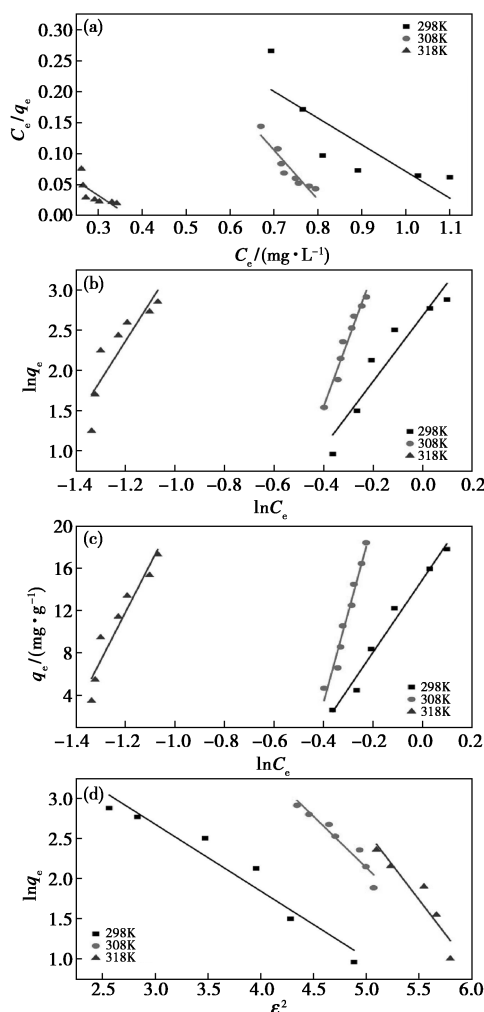


图 6 利用 4 种模型拟合的 MIL-96 吸附水溶液中萘的吸附等温线图

[(a)Langmuir 模型;(b)Freundlich 模型;
(c)Temkin 模型;(d)D-R 模型]

文献[25]可知, Temkin 等温吸附模型中不同温度条件下 A_T 和 b_T 的值都比较小, 因此 MIL-96 对萘的吸附属于物理过程而不是化学过程。而在 D-R 等温吸附模型中, 在 3 个不同温度条件下, 自由能分别为 3.48 kJ/mol, 3.74 kJ/mol 和 3.24 kJ/mol, 均小于 8 kJ/mol, 说明 MIL-96 对萘的吸附是一个简单的物理过程, 该结果与 Temkin 等温吸附模型描述的结果一致。

表 2 MIL-96 吸附水溶液中萘的等温吸附模型参数

Freundlich 模型参数	298K	308K	318K
k_F	14.670	134.425	3625.799
$1/n$	4.087	8.356	4.858
R^2	0.881	0.952	0.730
Langmuir 模型参数	298K	308K	318K
$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	<0	<0	<0
$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	<0	<0	<0
R^2	0.613	0.857	0.440
Temkin 模型参数	298K	308K	318K
$A_T/(L \cdot g^{-1})$	1.545	1.552	4.305
$b_T/(kJ \cdot mol^{-1})$	0.072	0.030	0.058
R^2	0.975	0.959	0.896
D-R 模型参数	298K	308K	318K
$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	176.837	4997.13	71713.909
$B/(mol^2 \cdot kJ^{-2})$	0.833	1.276	1.718
$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	0.774	0.625	0.539
R^2	0.925	0.940	0.856

注: k_F 为吸附能力常数, $mg/[g \cdot (1/mg)^{1/n}]$; $1/n$ 为吸附强度常数; k_L 为与吸附能量相关的常数; q_m 为单层饱和吸附量; A_T 为平衡结合常数; b_T 为与吸附热相关的常数; B 为吸附能常数; E 为自由能; R 为相关系数。

2.6 热力学研究

在吸附过程中, 标准自由能变 (ΔG°)、标准焐变 (ΔH°) 和标准熵变 (ΔS°) 等热力学参数都能反映材料的吸附性质, ΔG° 计算方法见式(14):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (14)$$

式中, R 为气体常数, 取 $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为绝对温度, K; K_0 为热力学平衡常数, L/mg。

通过绘制不同温度条件下 $\ln q_e/C_e$ ($q_e/C_e = K_0$) 与 q_e 的直线图, 并将 q_e 外推到零可以计算出 K_0 的值^[26]。根据范特霍夫 (Van't Hoff) 方程可以求出 ΔH° 和 ΔS° 的值, 计算公式见式(15):

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

将 $\ln K_0$ 与 $-1/T$ 作图, 可根据斜率和截距预估 ΔH° 和 ΔS° 的值。在不同温度条件下, 利用 Van't Hoff 方程拟合的 MIL-96 吸附萘的动力学曲

线图见图 7。

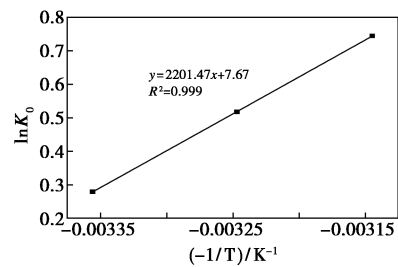


图 7 利用 Van't Hoff 方程拟合的 MIL-96 吸附萘的动力学曲线图 ($T=298K, 308K$ 和 $318K$)

MIL-96 吸附水溶液中萘的热力学参数见表 3。由表可知, ΔG° 值均为负值, 说明 MIL-96 吸附萘的过程是自发的。物理吸附的 ΔG° 的变化范围一般在 $-20 \sim 0 kJ/mol$ 之间, 而化学吸附的 ΔG° 介于 $-400 \sim -80 kJ/mol$ ^[27] 之间。不同温度条件下 ΔG° 值在 $-0.693 \sim -1.968 kJ/mol$ 之间, 表明 MIL-96 对萘的吸附为物理吸附; 正的 ΔH° 值表明该吸附为吸热过程, 且吸附过程中固/液界面的自由度增加。

表 3 MIL-96 吸附水溶液中萘的热力学参数

温度/ K	$\Delta H^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ /$ [J·(mol ⁻¹ ·K ⁻¹)]	$\Delta G^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)
298	18.303	63.743	-0.693
308	18.303	63.743	-1.334
318	18.303	63.743	-1.968

3 结论

以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 H_3BTC 为原料, 制备了铝基 MOF 材料 (MIL-96), 研究了其对水溶液中萘的吸附性能。结果表明: 在 298K、MIL-96 用量为 0.5 g/L 时, MIL-96 对萘的最大去除率达到 98% 左右。利用准一级、准二级动力学模型研究吸附剂 MIL-96 吸附水溶液中萘的反应速率和动力学特性, 其中准二阶动力学模型拟合的结果更符合 MIL-96 对萘的吸附过程。Temkin、D-R 等温吸附模型较好地描述了 MIL-96 对水溶液中萘的吸附行为, Temkin 等温吸附方程中参数 b_T 表明 MIL-96 对萘的吸附为吸热过程, 同时热力学参数中正的 ΔH° 值也说明吸附为吸热过程。MIL-96 能够从水溶液中高效地去除萘, 原因可能是 MIL-96 骨架中有机配体 (均苯三甲酸) 中的苯环与萘中的苯环基团之间的 $\pi-\pi$ 作用以及存在较强的疏水环境。作为高效去除水溶液中 PAHs 的吸附剂, MIL-96 应用前景广阔。

参考文献

- [1] Isaac P, Alessandrello M J, Macedo A J, et al. Pre-exposition

- to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enhance biofilm formation and hydrocarbon removal by native multi-species consortium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1372-1378.
- [2] Man X, Ning X, Zou H, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from textile dyeing sludge by ultrasound combined zero-valent iron/EDTA/Air system [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 839-847.
- [3] Zhao S, Huang G, Mu S, et al. Immobilization of phenanthrene onto gemini surfactant modified sepiolite at solid/aqueous interface: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 619-627.
- [4] Raper E, Soares A, Chen J, et al. Enhancing the removal of hazardous pollutants from coke-making wastewater by dosing activated carbon to a pilot-scale activated sludge process [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(9): 2325-2333.
- [5] De Jesus J H F, Cunha G C, Cardoso E M C, et al. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 200: 186-195.
- [6] Tong L, Liu W, Lin W, et al. Biosurfactant rhamnolipid enhanced modification of corn stalk and its application for sorption of phenanthrene [J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(5): 1167-1176.
- [7] Ertas Y, Uyar T. Fabrication of cellulose acetate/polybenzoxazine cross-linked electrospun nanofibrous membrane for water treatment [J]. *Carbohydrate polymers*, 2017, 177: 378-387.
- [8] Chatterjee S, Lim S R, Lee M W, et al. Highly efficient capture of naphthalene by nonionic surfactants in hydrogel capsules [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 75-80.
- [9] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 869-932.
- [10] Yang S, Chen C, Yan Z, et al. Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters [J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(7): 1283-1290.
- [11] Chang C F, Chang C Y, Chen K H, et al. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 29-34.
- [12] Lu D, Yu G, Li Y, et al. RuCo NPs supported on MIL-96 (Al) as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 662-671.
- [13] Khan N A, Lee J S, Jeon J, et al. Phase-selective synthesis and phase-conversion of porous aluminum-benzenetricarboxylates with microwave irradiation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 152: 235-239.
- [14] Song X, Niu Y, Zhang P, et al. Removal of Co(II) from fuel ethanol by silica-gel supported PAMAM dendrimers: combined experimental and the oretical study [J]. *Fuel*, 2017, 199: 91-101.
- [15] Niu Y, Qu R, Chen H, et al. Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 267-278.
- [16] Ghiaci M, Abbaspur A, Kia R, et al. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(3): 217-229.
- [17] Srivastava V C, Swamy M M, Mall I D, et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 272(1/2): 89-104.
- [18] Hameed B H, Daud F B M. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: hevea brasiliensis seed coat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(1): 48-55.
- [19] Allen S J, McKay G, Porter J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2): 322-333.
- [20] Daifullah A A M, Yakout S M, Elreefy S A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2): 633-643.
- [21] Sureshkumar M V, Namasivayam C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 317(1/2/3): 277-283.
- [22] Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, et al. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 279(2): 341-350.
- [23] Ghasemi M, Naushad M, Ghasemi N, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2193-2199.
- [24] Hadi M, Samarghandi M R, McKay G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(2): 408-416.
- [25] Nandhakumar V, Elavarasan A, Chandramohan M, et al. Kinetics and isotherm studies on the adsorption of hexavalent chromium onto phosphoric acid activated mimusops elengi leaves carbon [J]. *Int J Curr Res Chem Pharm Sci*, 2017, 4(6): 67-76.
- [26] Amin N K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 52-62.
- [27] Babarinde A, Babalola J O, Adegoke J, et al. Biosorption of Ni(II), Cr(III), and Co(II) from solutions using acalypha hispida leaf: kinetics, equilibrium, and thermodynamics [J/OL]. *Journal of Chemistry*, 2013(2013)[2018-01-28]. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/460635>.

收稿日期: 2018-03-28

修稿日期: 2019-05-06