

铟基 MOFs 制备及对废水中亚甲基蓝吸附性能的研究

张帆, 赵瑞红*, 王晓艳, 薛志伟, 王琳硕

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:以水合硝酸铟、*N,N*-二甲基甲酰胺、对苯二甲酸及衍生物为原料, 柠檬酸钠溶液为调节剂, 采用溶剂热法合成 MIL-68(In)、NH₂-MIL-68(In) 和 MIL-68(In)-SC 3 种金属-有机骨架材料, 通过 XRD、BET、SEM、TEM、FT-IR 等测试技术对其进行表征; 研究了 3 种材料对染料废水中亚甲基蓝(MB)的吸附性能, 考察了吸附时间和溶液 pH 对吸附过程的影响。结果表明, 柠檬酸钠可提高合成材料的比表面积和孔容; 加柠檬酸钠调节的 MIL-68(In)-SC 对 MB 的吸附性能高于 MIL-68(In)、NH₂-MIL-68(In); 合成材料对 MB 的吸附动力学符合准二级动力学方程; 吸附过程符合 Langmuir 的单分子层吸附; 经无水乙醇解析, 合成材料重复利用再生性能良好, 对染料废水中 MB 的脱除具有良好的应用前景。

关键词:金属有机骨架材料; 柠檬酸钠; 亚甲基蓝; 合成; 吸附

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0196-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.039

Preparation of Indium-based MOFs and adsorption properties for methylene blue in wastewater

ZHANG Fan, ZHAO Rui-hong*, WANG Xiao-yan, XUE Zhi-wei, WANG Lin-shuo

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Three kinds of metal-organic frameworks (MOFs) materials, including MIL-68(In), NH₂-MIL-68(In) and MIL-68(In)-SC, are prepared through solvothermal method with Indium nitrate hydrate, *N,N*-dimethylformamide, terephthalic acid and its derivatives as raw materials, and sodium citrate solution as a regulator. The samples are characterized by XRD, BET, SEM, TEM, FT-IR and other testing technologies. Their adsorption performance to methylene blue (MB) in dye wastewater are tested, and the effects of adsorption time and solution pH on the adsorption process are investigated. Results show that sodium citrate can increase specific surface area and pore volume of synthesized MOFs. Adsorption performance of MIL-68(In)-SC to MB that is adjusted by sodium citrate is higher than that of MIL-68(In) and NH₂-MIL-68(In). Adsorption kinetics of MOFs to MB conforms to quasi-second-order kinetic equations and the adsorption process conforms to Langmuir's monolayer adsorption. After treated by absolute ethanol, the synthesized MOFs have good recycling performance, showing a good application prospects for the removal of MB from dye wastewater.

Key words: metal-organic framework materials; sodium citrate; methylene blue; synthesis; adsorption

随着我国印染行业的日益壮大与发展, 有 10%~15% 的染料在生产和使用中被排放到环境中, 给水体造成严重污染^[1]。染料废水成分复杂、含大量难降解有机物、色度高且有一定毒性, 较难处理。亚甲基蓝(MB)是一种印刷、纺织等行业常见的碱性染色剂, 具有毒性, 会引发头晕、恶心、四肢麻痹、组织坏死等症状, 可对神经系统、肝、肾等器官造成损害, 存在致癌风险^[2-3]。因此, 简单、方便、高效率、低成本地处理印染废水是主要的研究方向。

目前, 脱除废水中 MB 染料的常见方法有化学氧化法^[5]、光催化降解法^[6]、生物降解法^[7]、膜分离

法^[8]和吸附法^[9]等。其中吸附法因应用范围广、操作简单、吸附率高等优点, 被认为是最有效的废水处理方法之一。以活性炭、沸石为代表的传统吸附材料受吸附性能或产地等因素的影响使其应用受到制约^[10], 而近年来新兴的金属有机骨架材料(MOFs)因其高比表面积、孔隙率、孔径可调、化学可修饰等特点而在吸附领域中展现出广阔的前景^[11]。

笔者采用溶剂热法制备 MIL-68(In)、NH₂-MIL-68(In) 和 MIL-68(In)-SC 3 种金属有机骨架材料, 并用于吸附废水中 MB。通过拟合等温吸附曲线、动力学曲线分析材料的吸附机理, 同时对吸附条件、

收稿日期: 2020-04-20; 修回日期: 2021-01-14

作者简介: 张帆(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为废水、废气处理, 153884669@qq.com; 赵瑞红(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为三废处理, 通讯联系人, 2002b0208@163.com。

吸附剂循环利用性能进行探究。

1 材料制备和吸附

1.1 试剂与仪器

试剂: 水合硝酸铟 [$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%], 对苯二甲酸 (H_2BDC , 99%), 氨基-对苯二甲酸 ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$, 99%), N,N -二甲基甲酰胺 (DMF, 99%), 无水乙醇、亚甲基蓝试剂、盐酸、氢氧化钠, 均为分析纯; 水为去离子水。

仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; YB-1A 型恒温真空干燥箱; H/T16MM 台式离心机; D/max2500VB2+/PC 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD); Autosorb-IQ 型氮物理吸附仪 (BET); 日本 S-4800-1 型扫描电镜 (SEM); 日本 JEOL4000 型透射电子显微镜 (TEM); UV-2550 型紫外分光光度计。

1.2 材料的制备

MIL-68(In) 的制备方法^[12]: 采用溶剂热合成法制备 MIL-68(In), 将 0.496 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 0.22 g H_2BDC 溶解于 15 mL DMF 中, 搅拌溶解后, 将溶液置于水热反应釜中, 自身压力下升温至 100℃ 反应 48 h, 冷却后离心得到 MIL-68(In) 初产物; 分别用 DMF、无水乙醇洗涤数次, 置于无水乙醇中置换 3 d, 离心后于 60℃ 下真空干燥 12 h, 得到最终产物 MIL-68(In)。

$\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 的制备方法^[13]: 采用溶剂热合成法制备 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$, 将 1.45 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 0.24 g $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ 溶解于 15 mL DMF 中, 置于水热反应釜中, 自身压力下升温至 125℃ 反应 5 h, 冷却后离心得到 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 初产物; 分别用 DMF、无水乙醇洗涤数次, 置于无水乙醇中置换 3 d, 离心后于 60℃ 下真空干燥 12 h, 得到最终产物 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 。

为改善材料的尺寸大小、孔道结构等参数, 以柠檬酸钠作为调节剂, 探究调节后材料的性能。MIL-68(In)-SC 的详细制备实验步骤为: 采用溶剂热合成法制备 MIL-68(In)-SC, 将 0.496 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 0.22 g H_2BDC 溶解于 15 mL DMF 中, 搅拌溶解后, 将柠檬酸钠溶液缓慢加入混合液中, 搅拌 0.5 h 后, 置于水热反应釜中, 自身压力下升温至 100℃ 反应 0.5 h, 冷却后离心得到 MIL-68(In)-SC 初产物; 分别用 DMF、无水乙醇洗涤数次, 置于无水乙醇中置换 3 d, 离心后于 60℃ 下真空干燥 12 h, 得到最终产物 MIL-68(In)-SC。

1.3 亚甲基蓝的吸附

亚甲基蓝的吸附采用静态法在恒温震荡床中进行。取一定量配好的 MB 溶液于 100 mL 锥形瓶中, 分别加入 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 进行震荡吸附, 探究不同吸附时间和废水 pH 对 MB 溶液的吸附作用。通过 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 MB 溶液 pH, 吸附完成后, 通过紫外分光光度法测定上层清液吸光度, 从而得出吸附后浓度, 将其与初始溶液浓度进行比较, 计算吸附率 (P) 和吸附量 (Q):

$$P = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = [V \times (C_0 - C_e) / M] \times 100\% \quad (2)$$

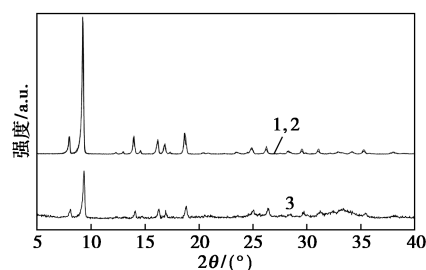
式中: P 为吸附率, %; C_0 为 MB 初始质量浓度, mg/L; C_e 为反应平衡时的 MB 浓度, mg/L; Q 为吸附量, mg/g; V 为 MB 溶液吸附用体积, L; M 为吸附剂质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 基团掺杂对 MIL-68(In) 晶体结构及形貌的影响

2.1.1 基团掺杂对 MIL-68(In) 晶体结构的影响

MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 3 种材料在 8.96、13.96、16.22、18.68° 均出现 XRD 特征衍射峰, 与文献[14-15]中 MIL-68(In) 的衍射峰数据基本相同。3 种材料的衍射峰位置基本一致, 氨基和柠檬酸钠中羧基的引入均未影响材料的拓扑结构; $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 的峰值较低, 说明氨基的引入降低材料结晶度; MIL-68(In)-SC 的 XRD 图基本重合, 且峰值为细高峰, 说明材料结晶度较高, 加入柠檬酸钠不会改变合成材料的晶型。

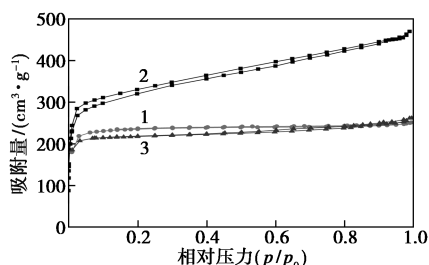


1—MIL-68(In); 2—MIL-68(In)-SC; 3— $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$

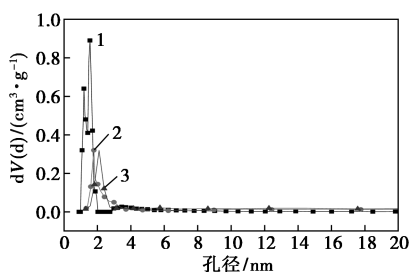
图 1 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 的 XRD 谱图

吸附剂的比表面积一定程度上反映出吸附率和吸附量的高低, MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-68(In)}$ 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布

图如图 2 所示,结构参数如表 1 所示。由图 2 中可以看出, MIL-68(In) 为 I 型曲线, 呈现微孔结构, 孔径主要分布在 1.9 nm 左右; NH₂-MIL-68(In) 为 I 与 IV 型混合曲线, 并存在 H3 型迟滞环, 表明其为孔道结构狭窄、孔形状和尺寸分布不均匀的微-介混合孔材料, 孔径主要分布在 2 nm; MIL-68(In)-SC 为 I 型曲线, 呈现微孔结构, 孔径主要分布在 1.6 nm。由表 1 可知, MIL-68(In)-SC 孔径较小, 但比 MIL-68(In) 和 NH₂-MIL-68(In) 具有更大的表面积和孔容; MIL-68(In)-SC 合成过程中加入柠檬酸钠溶液, 羧基的加入对材料的结构影响较大, 可明显调节材料结构, 减小孔径, 增加合成材料比表面积和孔容, 其小孔径、大孔容和高比表面积更有利于吸附, 增加吸附量。



(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—MIL-68(In); 2—MIL-68(In)-SC; 3—NH₂-MIL-68(In)

图 2 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布

表 1 合成材料结构参数

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
MIL-68(In)	743.72	0.42	1.96
MIL-68(In)-SC	1164.91	0.56	1.63
NH ₂ -MIL-68(In)	726.12	0.38	2.04

2.1.2 基团掺杂对 MIL-68(In) 晶体形貌的影响

合成材料的 SEM 和 TEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出, MIL-68(In) 为尺寸较大、表面光滑的棒状结构; MIL-68(In)-SC 为尺寸

较小、中间有孔道、表面粗糙的大米粒状结构。从图 3(d) 和图 3(e) 中可以看出, MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 均为不规则、无序孔道结构, MIL-68(In)-SC 呈现较细的晶格条纹; 从图 3(c) 和图 3(f) 中可以看出, NH₂-MIL-68(In) 呈现骨节状生长不规则的晶体堆, 也为不规则、无序孔道, 同时具有较粗的晶格条纹。因此, MIL-68(In)-SC 结构较其他 2 种材料更易于吸附水体中的污染物^[16]。

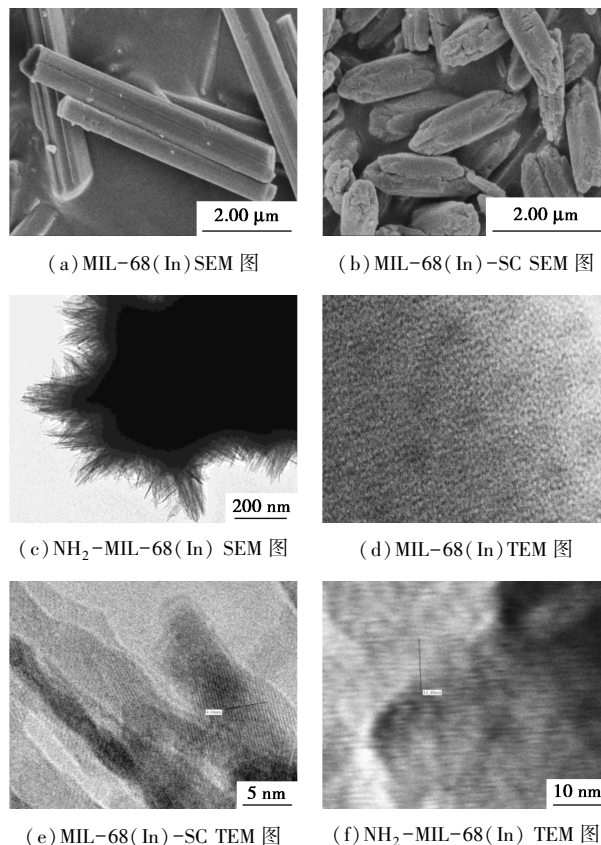
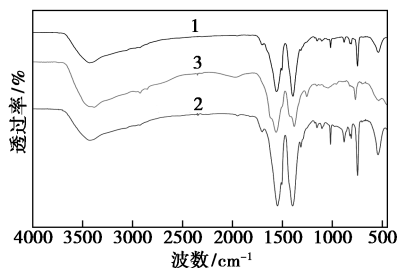


图 3 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 的 SEM 和 TEM 图

2.1.3 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

MIL-68(In)、NH₂-MIL-68(In) 和 MIL-68(In)-SC 的 FT-IR 图谱如图 4 所示。由图 4 可知, 3 种合成材料的峰位基本相同, 表明官能团的引入未对材料基体造成破坏。3 446 cm⁻¹ 处的大宽峰为晶体表面自由水中的 O—H 振动信号; 1 300~1 700 cm⁻¹ 之间的 2 个伸缩振动是有机配体上官能团的振动信号, 包含羧基中的 C=O 和 C—O; 1 700 cm⁻¹ 和 1 280 cm⁻¹ 附近的振动信号为残留的 DMF 溶剂上的 C=O 和 C—N 振动。NH₂-MIL-68(In) 在 1 250 cm⁻¹ 附近的伸缩振动表明氨基 (—NH₂) 被成功引入; MIL-68(In)-SC 在 1 300~1 700 cm⁻¹ 之间的 2 个伸缩振动明显增强, 即羧基中信号带增强。因为柠檬

酸钠属于羧酸盐,羧酸盐的羧基系具有多电子 π 键体系,羧基在 $1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 区域有不对称伸缩振动,说明羧基($-\text{COOH}$)引入成功。



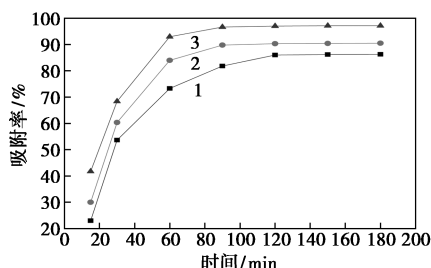
1—MIL-68(In); 2—MIL-68(In)-SC; 3—NH₂-MIL-68(In)

图4 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 的 FI-IR 图

2.2 吸附性能分析

2.2.1 不同吸附时间对吸附性能影响

在吸附剂质量为 5 mg、亚甲基蓝溶液初始质量浓度为 50 mg/L、pH 为 6.5、温度为 25℃ 时,探究不同吸附时间对 MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 脱除 MB 效果的影响,结果如图 5 所示。



1—MIL-68(In); 2—NH₂-MIL-68(In); 3—MIL-68(In)-SC

图5 不同吸附时间对 MB 吸附性能影响

由图 5 可知, MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 的吸附率均随着吸附时间的增加先急速上升后逐步放缓,最终逐渐趋于平衡。刚开始反应时,吸附剂表面有大量的吸附位点去吸附 MB 分子,吸附率快速上升;随着吸附时间的增加,吸附位点逐渐到达饱和状态,吸附率变慢,逐渐趋于平衡,适宜吸附时间为 1.5 h。

MIL-68(In)、MIL-68(In)-SC 和 NH₂-MIL-68(In) 的吸附平衡时间分别为: 1、1.5 h 和 2.5 h, 对 MB 的吸附率和吸附量由高到低排序为: MIL-68(In)-SC > NH₂-MIL-68(In) > MIL-68(In), MIL-68(In)-SC 吸附性能较好,吸附率和吸附量分别为 96.63% 和 204.16 mg/g。MIL-68(In)-SC 的比表面积 ($1164.9 \text{ m}^2/\text{g}$) 高于 NH₂-MIL-68(In)

($726.12 \text{ m}^2/\text{g}$) 和 MIL-68(In) ($743.72 \text{ m}^2/\text{g}$), 且引入的羧酸基团(柠檬酸钠)可与亚甲基蓝结合进行反应,所以 MIL-68(In)-SC 对 MB 去除率较高。

2.2.2 不同溶液 pH 对吸附性能影响

在 2.2.1 的条件下,探究 pH 为 2~11 时 MIL-68(In)-SC 对 MB 吸附效果影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知, MIL-68(In)-SC 吸附率在 pH 为 2~6.5 时,随着溶液 pH 的增加先急速上升后增加缓慢;在 pH 为 7~11 时,随着溶液 pH 的增加先缓慢上升后急速下降。亚甲基蓝是阳离子型染料,带正电,当溶液酸性增大时,材料表面的正电荷增加, H⁺ 竞争吸附位点,导致吸附率降低;参与吸附的主要是芳香基和一些酸性基团,通过静电作用和 $\pi-\pi$ 键作用进行,当溶液碱性增大时,会降低基团吸附力,且材料的骨架结构易被破坏,所以偏中性条件有利于吸附。适宜的吸附 pH 为 6.5, MB 脱除率为 96.63%。

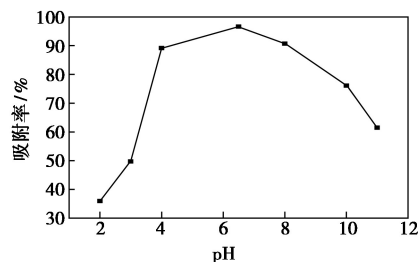


图6 不同 pH 对 MB 吸附性能影响

2.3 吸附动力学方程的拟合

为进一步探究吸附性能,利用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程式对实验数据(2.2.1 条件下的数据)进行拟合,结果如图 7 所示,拟合后所得的动力学参数如表 2 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e + t/q_e \quad (4)$$

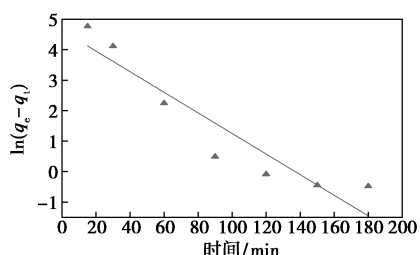
$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡状态和 t 时刻的吸附容量, mg/g; k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_i 为内部扩散的速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min}^{-1/2})^{-1}$; C 为影响因子。

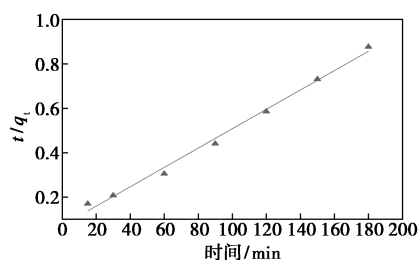
通过实验测得 MIL-68(In) 的平衡吸附量 q_e 为 205.80 mg/g。表 2 为通过线性拟合得到的动力学参数,包括相关系数 R^2 、 q_e 、 k_1 及 k_2 , 由表 2 可知,采用准一级、准二级动力学方程线性拟合得到的 R^2 分别为 0.861 9 和 0.996 6; 拟合得到的 q_e 分别为 102.62 mg/g 和 229.35 mg/g, 准二级动力学方程线

性拟合得到的 R^2 和 q_e 更接近实验值(205.80 mg/g), 说明吸附过程更符合准二级动力学吸附模型, 吸附机理主要为化学吸附, 推测 MIL-68(In)-SC 表面带有负电荷对亚甲基蓝阳离子产生静电吸引作用。

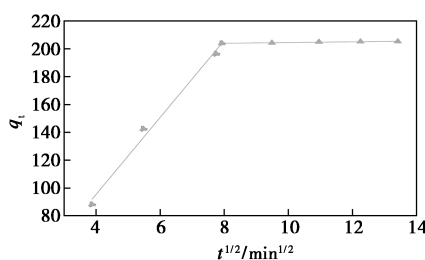
从图 7(c) 可看出, MIL-68(In)-SC 对 MB 吸附过程呈现 2 个阶段的线性关系直线, 初始阶段为外表面吸附, 第 2 阶段为染料在吸附剂固体内部的扩散^[17-18], 2 条直线的截距均不为 0, 说明内扩散不是该吸附过程的唯一方式, 由此可见, MIL-68(In)-SC 对 MB 吸附是多个吸附过程及受多种因素影响。



(a) 准一级动力学拟合



(b) 准二级动力学拟合



(c) 内扩散模型拟合

图 7 MIL-68(In)-SC 对 MB 吸附动力学拟合结果

表 2 吸附动力学曲线拟合参数

实验值	准一级动力学方程		准二级动力学方程	
	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
205.80	0.034	102.62	0.061	229.35
		0.8619		0.9966

2.4 吸附等温线拟合

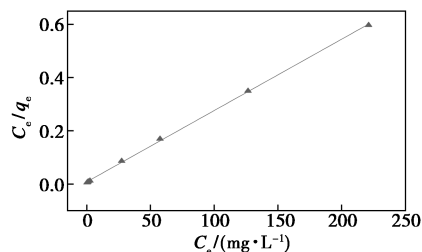
在温度为 298.15 K, 其他条件同 2.2.2 时, 对不同 MB 质量浓度下 MIL-68(In)-SC 的吸附数据采

用 Langmuir(4) 和 Freundlich(5) 2 种吸附等温方程进行吸附等温线拟合, 结果如图 8 所示, 拟合参数如表 3 所示。

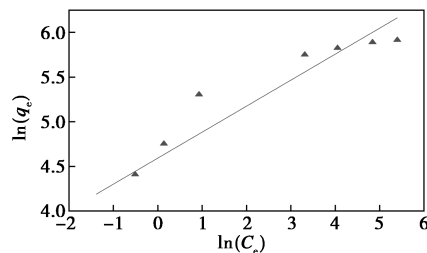
$$q_e/q_m = K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (6)$$

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_m 为拟合最大吸附量, mg/L ; q_e 为吸附过程终吸附容量, mg/L ; C_e 为溶液质量浓度, mg/L ; 拟合 K_L 为 Langmuir 吸附能量常数, L/mg ; K_F 是评价吸附剂吸附性能的参数, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$; n 为吸附强度, 量纲为 1。



(a) Langmuir 吸附等温方程



(b) Freundlich 吸附等温方程

图 8 MIL-68(In)-SC 吸附 MB 过程的吸附等温线

表 3 吸附等温线拟合参数

样品	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
MIL-68(In)-SC	373.13	0.31	0.9999	98.69	3.44	0.8727

由表 3 可知, 采用 Langmuir 吸附等温方程拟合出的 R^2 (0.999 9) 较 Freundlich 吸附等温方程拟合出的 R^2 (0.872 7) 更为精确, 且前者拟合出的最大吸附量(373.13 mg/g) 与实验所测最大吸附量(361.34 mg/g) 接近, 表明 MIL-68(In)-SC 对 MB 的等温吸附过程较符合 Langmuir 等温吸附模型。即 MIL-68(In)-SC 中大量未完全配位的 In^{3+} 位点和引入的羧酸基团, 可与 MB 分子相互作用, 发生单分子层的化学吸附。

2.5 MIL-68(In)-SC 的再生性能

在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 其他条件同 2.2.2 时, 采用无水乙醇为解析剂, 考察 MIL-68(In)-SC 对亚甲基蓝的吸附再生性能, 结果如表 4 所示。由表 4 中可以

看出, 吸附剂重复利用 4 次后, 吸附率变化较小, 表明 MIL-68(In)-SC 有良好的再生性能。

表 4 MIL-68(In)-SC 的再生性能

重复利用次数	0	1	2	3	4
吸附率/%	97.3	95.8	91.2	86.1	76.4

3 结论

(1) 采用溶剂热合成法制备了 MIL-68(In)、NH₂-MIL-68(In) 和 MIL-68(In)-SC 3 种金属有机骨架材料, 通过 BET、XRD 和 SEM 等测试技术进行分析表征表明, 合成材料比表面积大, 具有晶格条纹表面, 利于吸附应用。

(2) 合成的 MIL-68(In)-SC 对染料废水中亚甲基蓝吸附性能较强。常温下, 吸附剂质量为 5 mg、初始质量浓度为 50 mg/L、pH 为 6.5、吸附时间为 1.5 h 为适宜吸附条件, 此时, 吸附率和吸附量分别为 96.63% 和 204.16 mg/g。

(3) MIL-68(In)-SC 对 MB 的吸附过程符合准二级吸附动力学, 且符合 Langmuir 和 Freundlich 2 种等温吸附过程, 说明整个吸附过程既存在化学吸附也存在物理吸附, 多种吸附方式并存。

(4) MIL-68(In)-SC 吸附性能强, 再生性良好, 具有重要的工业应用价值。

参考文献

- [1] Huang Y F, Wang Y F, Yan X P. Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7908-7913.
- [2] Hu C L, Chen Y T, Zhang W, *et al.* Investigation of adsorption behavior of methylene blue on acid leaching residue of asbestos tailing [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(7): 2043-2048.
- [3] 胡春联, 陈元涛, 张炜, 等. 亚甲基蓝在石棉尾矿酸浸渣上的吸附行为 [J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 2043-2048.
- [4] Hu C L, Chen Y T, Zhang W, *et al.* Investigation of adsorption behavior of methylene blue on acid leaching residue of asbestos tailing [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(7): 2043-2048.
- [5] Bulut Y, Aydm H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells [J]. *Desalination*, 2006, 194(1/2/3): 259-267.
- [6] Tian J, Olajuyin A M, Mu T, *et al.* Efficient degradation of Rhodamine B using modified graphite felt gas diffusion electrode by electro-Fenton process [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2016, 23(12): 11574-11583.
- [7] Yang Z Y, Shen G Y, He Y P, *et al.* Preparation of TiO₂/SiO₂, composite oxide and its photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(3): 589-599.
- [8] Yu J X, Li B H, Sun X M, *et al.* Adsorption of methylene blue and Rhodamine B on baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 45(2): 145-151.
- [9] Li H G, Li T X, Zhu J, *et al.* search progress of membrane separation technology for industrial wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(12): 2739-2743.
- [10] Jiang X, Huang J. Adsorption of Rhodamine B on two novel polar-modified post-cross-linked resins; Equilibrium and kinetics [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 467: 230-238.
- [11] Zhang H, Fan X Y, Wang J K, *et al.* Synthesis of cross-linked carboxymethyl starch and its adsorption properties on heavy metal ions [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(7): 2554-2561 (in Chinese).
- [12] 张昊, 范新宇, 王建坤, 等. 交联羧甲基淀粉的制备及其对重金属离子的吸附性能 [J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2554-2561.
- [13] Pi Y, Li X, Xia Q, *et al.* Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68(In) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Nano Research*, 2017, 10(10): 3543-3556.
- [14] 阮群群. 新型纳米多孔材料的合成及对水中有机染料吸附分离的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [15] Dan W, Liu X, Deng M, *et al.* A highly stable indium phosphonocarboxylate framework as a multifunctional sensor for Cu²⁺ and methylviologen ions [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(8): 3794-3800.
- [16] Yang C, Cheng J, Chen Y, *et al.* Experimental investigation on the water stability of amino-modified indium metal-organic frameworks [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61703-61706.
- [17] Wu L, Xue M, Qiu S, *et al.* Amino-modified MIL-68(In) with enhanced hydrogen and carbon dioxide sorption enthalpy [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, (157): 75-81.
- [18] Jin L, Liu Q, Sun W, *et al.* Size-controlled indium(III)-benzenedicarboxylate hexagonal rods and their transformation to In₂O₃ hollow structures [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(23): 4779-4784.
- [19] Chen Qiliang, Wang Saidan, Zhang Jia, *et al.* Preparation of magnetic Fe₃O₄@C composites under ambient pressure and their adsorption of methylene blue [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 767-774.
- [20] Yang G X, Gong Z G, Luo X L, *et al.* Adsorption of rhodamine B and congo red in dyeing paper wastewater by chlorine-substituted UiO-66 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(7): 3434-3442.
- [21] Zhang Q L, Qin Z, Liu Y Z, *et al.* Adsorption kinetics and photocatalytic activity of grapheneoxide-TiO₂ composites for three dyes [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(6): 2870-2879. ■