

磁性 Fe_3O_4 @ COFs 复合材料 用于孔雀石绿的吸附研究

唐水凤¹, 韦子茵¹, 韦云娇^{1*}, 陈柳银¹, 玉金秋¹, 陆俊宇^{1,2,3*}

(1. 河池学院化学与生物工程学院, 广西 河池 546300;

2. 广西蚕桑生态学与智能化技术应用重点实验室, 广西 河池 546300;

3. 微生物及植物资源开发利用广西高校重点实验室, 广西 河池 546300)

摘要: 利用原位生长法合成一种磁性共价有机框架材料(Fe_3O_4 @COFs), 并用于水体中孔雀石绿(MG)的吸附。通过 TEM、FT-IR、XRD 等对所制备材料进行形貌表征。实验以 MG 作为模型化合物, 考察浓度、时间、温度等因素对 Fe_3O_4 @COFs 吸附效果的影响, 发现 Fe_3O_4 @COFs 对 MG 的吸附符合吸附动力学二级模型、Langmuir 吸附等温模型, 吸附平衡时间为 20 min, 最大吸附量为 328.4 mg/g。 Fe_3O_4 @COFs 与 MG 分子存在氢键和 π - π 堆积等相互作用, 从而使其对 MG 的吸附表现出优异的性能。

关键词: Fe_3O_4 微球; 共价有机框架; 孔雀石绿; 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0180-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.032

Performance of Fe_3O_4 @COFs nanocomposite in adsorption of malachite green dye

TANG Shui-feng¹, WEI Zi-yin¹, WEI Yun-jiao^{1*}, CHEN Liu-yin¹, YU Jin-qiu¹, LU Jun-yu^{1,2,3*}

(1. College of Chemistry and Biological Engineering, Hechi University, Hechi 546300, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Sericulture Ecology and Intelligent Technology Application, Hechi 546300, China;

3. Guangxi Universities' Key Laboratory for Development and Utilization of Microbial and Plant Resource, Hechi 546300, China)

Abstract: A kind of magnetic covalent organic framework materials (Fe_3O_4 @COFs) is synthesized via in-situ growth method, and applied to the adsorption of malachite green dye in water. The morphology of the prepared materials is characterized by means of transmission electron microscope, Fourier infrared spectrometer and XRD. The impacts of pollutant concentration, time, temperature and other factors on the adsorption performance of Fe_3O_4 @COFs are explored with malachite green dye as model compound. It is found that the adsorption of malachite green dye by Fe_3O_4 @COFs accords with the second-order adsorption kinetic model and Langmuir adsorption isothermal model. The adsorption equilibrium time is 20 min, and the maximum adsorption capacity is 328.4 mg/g. There exist hydrogen bonds and π - π stacking interactions between Fe_3O_4 @COFs and malachite green dye molecules, which makes the materials exhibit excellent adsorption properties for MG.

Key words: Fe_3O_4 microspheres; covalent organic framework; malachite green dye; adsorption

孔雀石绿(MG)是一种三苯甲烷类染料, 广泛应用于丝绸、皮革、纸张等产业, 也可用作水产品的杀菌剂^[1-2]。因其不稳定和难分解的化学性质, 极易在动物体内堆积、残留, 导致组织炎症、致癌等^[3]。目前关于水体中染料去除的技术, 如吸附法^[4]、膜分离法^[5-6]、光催化降解^[7-9]、混凝法^[10]等

已得到广泛应用。其中, 吸附法因操作简单、高效、快速、吸附量大等优点, 被认为是很有应用前景的方法之一^[11-12]。但多数吸附剂都有一定的缺陷, 如吸附动力学慢、吸附量小、稳定性差等, 难以在水体污染治理中广泛应用^[13]。因此需要研究出一种对染料吸附效率高、吸附量大且易分离的吸附材料。

收稿日期: 2024-11-01; 修回日期: 2025-06-13

基金项目: 广西自然科学基金项目(2022GXNSFAA035470); 河池学院高层次人才科研启动费项目(2021GCC022); 河池学院大学生创新创业训练项目(202310605009)

作者简介: 唐水凤(2002-), 女, 本科, 研究方向为多孔材料制备及应用, 2893519862@qq.com; 韦云娇(1983-), 女, 学士, 实验师, 研究方向为催化与吸附新材料, 通讯联系人, weiyunjiao2008@163.com; 陆俊宇(1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为色谱分析, 通讯联系人, gxlujunyu@163.com。

共价有机框架材料(COFs)是一种以共价键连接而成的多孔晶体材料,具有比表面积大、高孔隙率、稳定性好等优点^[14]。Wu 等^[15]合成了一种卟啉类 COFs 并作为吸附剂应用于水溶液中亚甲基蓝的选择性去除。Garai 等^[16]制备了一种杯[4]芳烃基二维 COFs 吸附剂并实现对水体中阳离子染料的高效去除。Fang 等^[17]采用一步法制备了一种三叶草状结构 COFs 并应用于水溶液中染料的吸附与去除。但纯 COFs 吸附剂因其密度低,与水相分离困难,因此将 Fe_3O_4 微球与 COFs 材料结合,制备性能优异的吸附剂用于水体中染料的高效去除仍是研究的热点。

本文结合 Fe_3O_4 微球和 COFs 材料的优点,设计以均苯三甲醛(BTD)和联苯胺(BD)构筑 COFs 配体,通过原位生长法合成一种新型的磁性 COFs ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$),用于对 MG 的吸附,并进行吸附动力学、吸附热力学考察,评价该材料的吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

NICOLET6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国热电尼高力公司);Agilent/8453 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis,安捷伦科技有限公司);MiniFlex 600 型 X-射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 有限公司)。

BTD、BD、乙二醇、1,4-二氧六环、醋酸和 3-氨基三乙氧基硅烷(APTES, >97%)均购于上海阿拉丁公司;氯化铁、乙醇和氨水均购于西陇科学股份有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS)、异丙醇(IPA)均购于国药集团化学试剂有限公司。其余试剂均为分析纯。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 复合材料的合成

制备氨基化修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{NH}_2$ 纳米颗粒方法参照文献^[18]。将 50 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{NH}_2$ 分散于 10 mL 的 1,4-二氧六环中,加入 7.71 mg BTD 和 150 μL 冰乙酸,转入反应釜,于 120℃ 的电热恒温干燥箱反应 2 h,产物经磁铁分离后,分别用 1,4-二氧六环、乙醇清洗 3 次,加入 1 mL 混合液(以 1:1 体积比例混合的均三甲苯和 1,4-二氧六环的溶液),超声分散后,分别加入 1 mL 含有 16.23 mg BTD、27.63 mg BD 的混合溶液以及 500 μL 9 mol/L 的醋酸溶液,超声分散 3 min,移入 100 mL 反应釜,于 120℃ 的电热恒温干燥箱持续反应 48 h。反应结束后,磁分离出产物,依次用 1,4-二氧六环和乙醇溶液清洗多次至

上清液无颜色,产物于 55℃ 真空干燥箱中 12 h,即制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$,具体合成过程如图 1 所示。

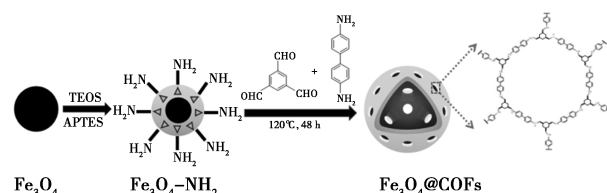


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 合成过程示意图

1.3 实验方法

1.3.1 吸附实验

称取 8 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 于离心管,分别加入 40 mL 质量浓度为 10~240 mg/L 的 MG,超声振荡 1 min,置于振荡器中,反应 4 h。停止反应,利用磁铁吸附下沉,取其清液,在 618 nm 处测其吸光度 A ,并利用式(1)计算其吸附量。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附剂平衡吸附量,mg/g; C_0 为 MG 的初始质量浓度,mg/L; C_e 为反应结束上清液中 MG 质量浓度,mg/L; V 为反应液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.3.2 吸附动力学

称取 8 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$,并加入 150 mg/L 的 MG 溶液 40 mL,振荡吸附,分别在 6、8、10、12、15、20、30、60、90 min 利用磁铁分离固液,取其清液,在 618 nm 处测其吸光度 A ,按式(1)计算吸附量,用吸附动力学一级反应式[式(2)]和吸附动力学二级反应式[式(3)]进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

式中: q_e 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 对 MG 的平衡吸附量,mg/g; q_t 为在不同时间点的吸附量,mg/g; k_1 为动力学一级反应速率吸附常数, min^{-1} ; k_2 为动力学二级反应速率吸附常数, min^{-1} ; t 为吸附时间,min。

1.3.3 吸附热力学

称量 2 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 于离心管,分别加入质量浓度为 10~240 mg/L 的 MG 溶液 10 mL,在 30、45、55℃ 温度条件下,振荡吸附 4 h。测定其吸光度 A ,并绘制 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 随着 MG 溶液质量浓度变化的吸附等温线进行模型拟合。

Langmuir 模型表达式:

$$C_e/q_m = C_e/q_m + 1/(K_L q_m) \quad (4)$$

Freundlich 模型表达式:

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中： q_m 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 对 MG 的最大吸附量， mg/g ； q_e 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 对 MG 的平衡吸附量， mg/g ； C_e 为吸附平衡后溶液中 MG 的平衡质量浓度， mg/L ； K_L 为 Langmuir 方程的吸附常数， L/mg ； K_F 为 Freundlich 模型吸附平衡常数， $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$ ； n 为 Freundlich 指数。

1.3.4 热力学建模

根据在 30、45、55℃ 下绘制出的吸附等温线，用式 (6) ~ (8) 计算吸附熵 ($\Delta S, \text{J/mol}$)、吸附焓 ($\Delta H, \text{kJ/mol}$) 以及吸附自由能 ($\Delta G, \text{kJ/mol}$) 等热力学参数。

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (7)$$

$$\ln K_a = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (8)$$

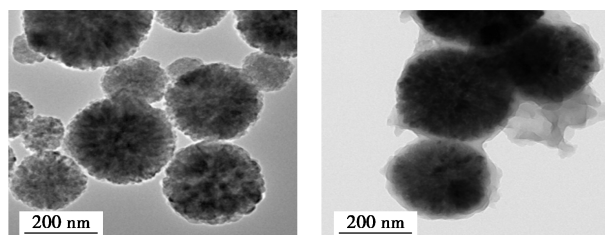
式中： R 为通用气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； T 为绝对温度， K ； K_a 为吸附平衡常数。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 TEM 分析

利用 TEM 对所制备 Fe_3O_4 微球、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 进行表征。从图 2(a) 可以看到， Fe_3O_4 微球表面粗糙且呈球状，粒径约为 250 nm，分散性较好。与 Fe_3O_4 微球外观相比， $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 微球表面包裹着一层厚度约为 30 nm 的灰白色薄层，表明 COFs 壳层成功接枝在磁性微球表面 [图 2(b)]。由于 COFs 壳层比表面积大、孔隙率高，可为吸附提供更多的结合位点。

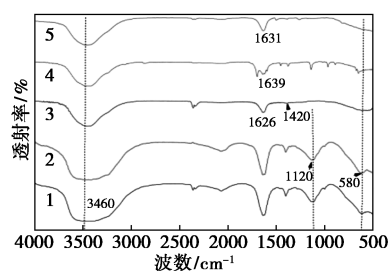


(a) Fe_3O_4 微球 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$

图 2 TEM 图

2.1.2 FT-IR 分析

利用 FT-IR 考察样品表面官能团，如图 3 所示。样品均在 580 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 附近出现 Fe—O 和 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 在 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱，且单体 BTD 和 BD 中在 $3460, 2880 \text{ cm}^{-1}$ 处的氨基和醛基吸收峰消失，并在 $1626, 1420 \text{ cm}^{-1}$ 处出现新形成的 C—N 吸收峰，说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 被成功合成。

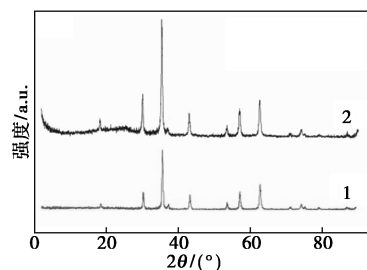


1— Fe_3O_4 微球；2— $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ ；3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ ；
4—BTD；5—BD

图 3 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

利用 XRD 对 Fe_3O_4 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 晶相结构进行表征，如图 4 所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 含有与 Fe_3O_4 微球相同位置的衍射峰，在 $18.30^\circ, 30.25^\circ, 35.50^\circ, 43.30^\circ, 53.54^\circ, 57.13^\circ, 62.65^\circ$ 显示出较强的衍射峰，并且在 $5^\circ, 25^\circ$ 出现 COFs 壳层较弱的衍射峰，与文献 [19] 一致，证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 成功制备。

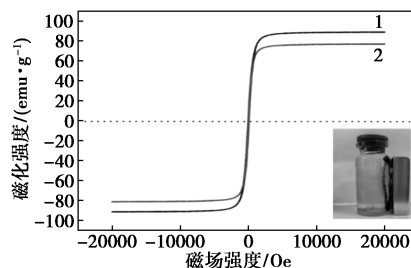


1— Fe_3O_4 微球；2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$

图 4 XRD 谱图

2.1.4 磁分离效果分析

对 Fe_3O_4 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 进行磁性表征，结果如图 5 所示。 Fe_3O_4 微球、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 的磁强度分别为 $88.9, 76.9 \text{ emu/g}$ 。虽然磁强度明显下降，但其水溶液在外磁场作用下仍然能实现快速分离。



1— Fe_3O_4 微球；2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$

图 5 Fe_3O_4 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COF}$ 磁滞回线

2.2 MG 质量浓度对吸附能力的影响

由图 6 可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{COFs}$ 在 MG 质量浓度为 $10 \sim 240 \text{ mg/L}$ 时，吸附量先递增后趋于平衡，最大吸

附量为 343.63 mg/g。MG 质量浓度增加,Fe₃O₄@ COFs 表面的吸附位点被 MG 分子占据,直到被完全覆盖,达到吸附平衡。

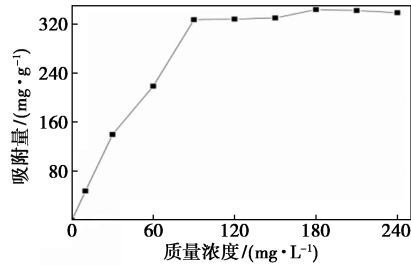
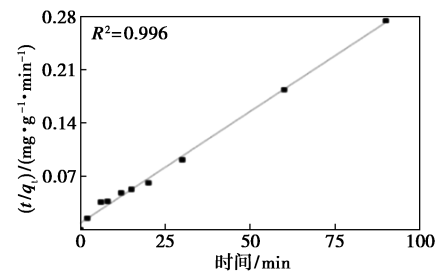


图 6 MG 初始质量浓度与吸附量关系

2.3 吸附动力学分析

在初始质量浓度为 150 mg/L 的 MG 溶液中,采用静态吸附法,测定 Fe₃O₄@ COFs 的平衡吸附量随时间变化曲线,如图 7(a) 所示。Fe₃O₄@ COFs 在 20 min 左右达到吸附饱和,其饱和和吸附量为 328.4 mg/g,表现出高吸附效率。因为吸附剂含有大量的吸附位点,开始吸附时速率较快,随着反应的进行,吸附位点被逐渐占据,吸附变得缓慢,直到吸附平衡。

为研究 MG 在 Fe₃O₄@ COFs 复合材料中的扩散机理,分别利用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对吸附过程进行分析。拟合后计算相关参数如表 1 所示。由图 7(b)、(c) 可知,拟二级动力学模型具有更高的相关性(R²=0.996),且计算的吸附量为 344.82 mg/g,与实际实验数据(328.4 mg/g)接近。因此可以判断 Fe₃O₄@ COFs 对 MG 的吸附反应为化学吸附,通过电子转移或电子共用实现。从实验数



(c) 拟二级动力学模型

图 7 Fe₃O₄@ COFs 对 MG 吸附的动力学拟合曲线

表 1 一级动力学模型和二级动力学模型拟合数据

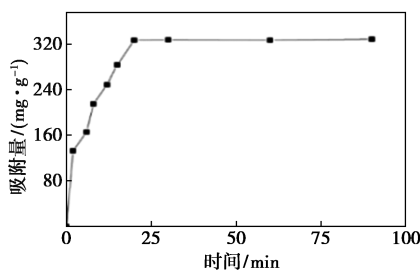
一级动力学模型			二级动力学模型			q _e
k ₁ /	q _e 计算值/	R ²	k ₂ /	q _e 计算值/	R ²	实验值/
min ⁻¹	(mg·g ⁻¹)		min ⁻¹	(mg·g ⁻¹)		(mg·g ⁻¹)
-0.0555	89.43	0.683	0.0029	344.82	0.996	328.4

据来看,20 min 左右就可以达到 95% 以上的吸附量,可以实现对 MG 的快速吸附。

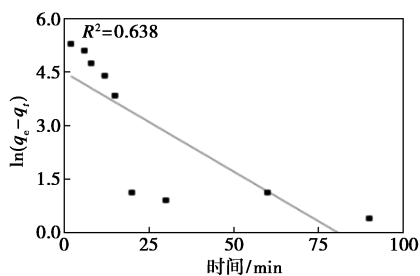
2.4 吸附热力学分析

如图 8(a) 所示,当温度升高时 Fe₃O₄@ COFs 的吸附量增加,在 30、45、55℃ 时,Fe₃O₄@ COFs 对 MG 的最大吸附量分别为 343.63、534.8、618.22 mg/g,证明 Fe₃O₄@ COFs 对 MG 的吸附属于吸热反应。

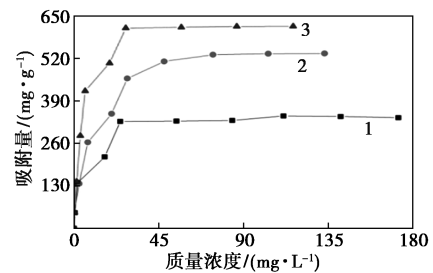
分别利用 Langmuir、Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合处理,结果如图 8(b)、(c) 所示,线性拟合所得热力学参数见表 2。可以看出,Langmuir 模型拟合效果更好,q_m 分别为 30℃ 时 334.38 mg/g、45℃ 时 555.55 mg/g、55℃ 时 625.00 mg/g,而 Freundlich 模型拟合结果均低于 Langmuir 方程。因此,



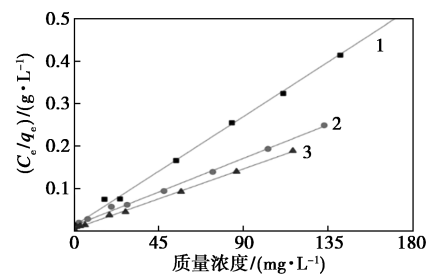
(a) Fe₃O₄@ COFs 对 MG 吸附动力学曲线



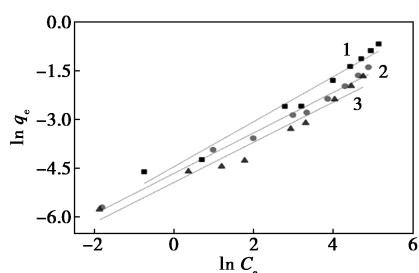
(b) 拟一级动力学模型



(a) 吸附温度与吸附量关系



(b) Langmuir 模型拟合图



(c) Freundlich 模型拟合图

1—30℃; 2—45℃; 3—55℃

图 8 不同温度下 MG 在 Fe₃O₄@COFs 上的吸附等温线

表 2 吸附等温线模型拟合参数

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L / (L \cdot mg^{-1})$	$q_m / (mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_F / (mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1})$	n	R^2
303	0.00003420	334.38	0.998	1.445	0.225	0.9740
318	0.00002190	555.55	0.996	1.605	0.215	0.9880
328	0.00000832	625.00	0.999	1.620	0.202	0.9602

Fe₃O₄@COFs 对 MG 的吸附过程是单分子层吸附, 并且表面识别位点只对应一个分子。

2.5 热力学参数计算

Fe₃O₄@COFs 对 MG 的吸附热力学参数如表 3 所示。 $\Delta G < 0$, 表明吸附过程是自发进行的, 且 ΔG 值越小越有利于反应。 $\Delta H > 0$, 进一步证实 Fe₃O₄@COFs 对 MG 的吸附是吸热过程。

表 3 Fe₃O₄@COFs 吸附 MG 的热力学参数值

T/K	$\Delta G / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S / (J \cdot mol^{-1})$
303	-13.38	11.63	48.02
318	-14.02		
328	-14.59		

2.6 与文献报道的其他吸附剂比较

从表 4 可以看出, MIL-10-SO₃H 的最大吸附量比 Fe₃O₄@COFs 大, 这是因为 MIL-10-SO₃H 是一种高活性基团(磺酸基)的金属有机骨架, 可以通过静电吸引促进阳离子染料的吸附从而增强吸附剂与 MG 分子的结合能力。但与其他材料相比, Fe₃O₄@COFs 显示出较高的吸附量, 这是因为 Fe₃O₄@COFs 具有大比表面积和高孔隙率。

表 4 不同吸附剂去除 MG 的最大吸附量比较

吸附材料	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
MIL-10-SO ₃ H	596.00	[20]
ZnO-NP-AC	322.58	[21]
Fe ₃ O ₄ @AJPL	318.30	[22]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -COOH	263.16	[23]
磁性果胶小球藻	247.20	[24]
3-MPA@PMNPs	81.20	[25]
Fe ₃ O ₄ @COFs	328.40	本文

2.7 吸附机理

Fe₃O₄@COFs 和 MG 分子之间可能发生的相互作用如图 9 所示。MG 结构中含有的苯环可以和

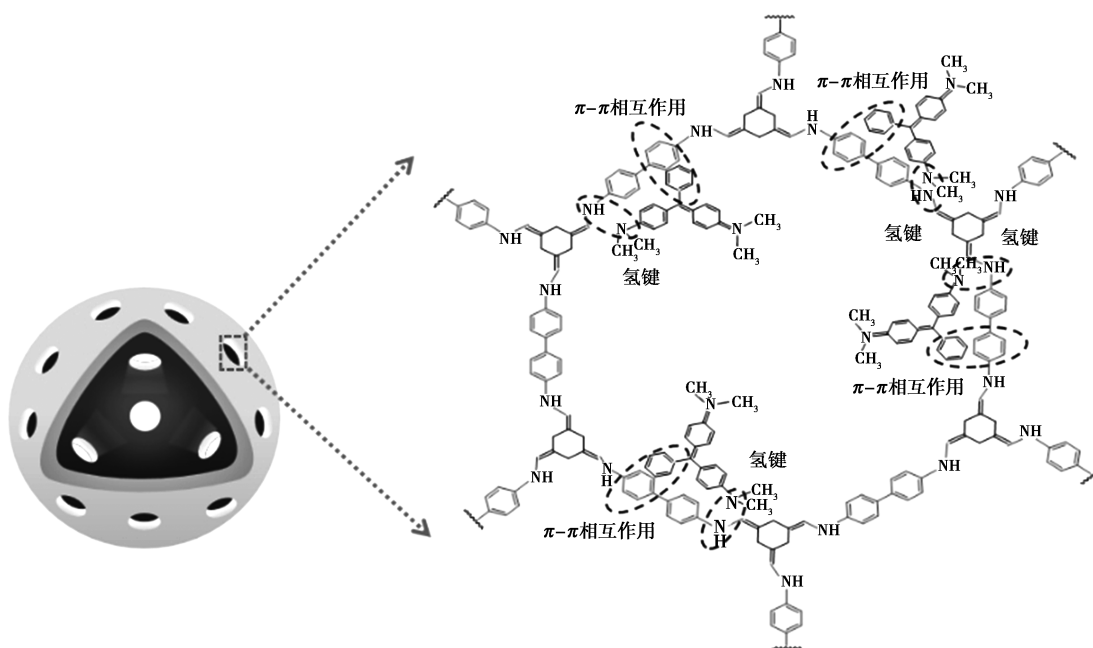


图 9 Fe₃O₄@COFs 吸附 MG 机理图

Fe₃O₄@COFs 复合材料中 COF 壳层的苯环形成强的 π - π 堆积相互作用;此外, MG 分子中的富电子基团—N(CH₃)₂ 还能和 Fe₃O₄@COFs 中 COF 壳层存在的氨基形成氢键。同时, Fe₃O₄@COFs 具有较大的比表面积和孔隙面积,使 MG 分子能很好地进入内部孔隙,从而提高 Fe₃O₄@COFs 对 MG 的吸附作用。

3 结论

成功制备了一种具有核壳结构的复合材料 Fe₃O₄@COFs,该材料结合了 Fe₃O₄ 微球磁性特点和 COFs 材料的吸附性能,对 MG 表现出优异的吸附能力。Fe₃O₄@COFs 对 MG 的吸附机理为 π - π 堆积和氢键的强相互作用,最大吸附量为 328.4 mg/g,在 20 min 内可达到吸附平衡。而且, Fe₃O₄@COFs 易于分离回收,不会对水体造成二次污染,实现了快速去除水溶液中的 MG,对水体中染料吸附去除具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 辛静,金秋,张晶.复合可见光催化剂 CoFe₂O₄/Ag₃PO₄/PANI 对孔雀石绿染料降解的研究[J].农业与技术,2021,41(22):80-84.
- [2] Yulizar Y, Abdullah I, Surya R M, *et al.* Green synthesis of novel YMnO₃-doped TiO₂ for enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of malachite green[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 342: 118139.
- [3] 邹冰雁,王相儒,周胜,等.水产品中孔雀石绿的研究进展[J].广州化工,2023,51(4):13-15.
- [4] Zhang Q, Qi L A, Li J, *et al.* Grafting a porous metal-organic framework [NH₂-MIL-101(Fe)] with AgCl nanoparticles for the efficient removal of Congo red[J]. ACS Omega, 2023, 8(5):4639-4648.
- [5] Zhao Y, Yang Q, Yan B, *et al.* Aminated polyacrylonitrile nanofiber membranes for the removal of organic dyes[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(1):1131-1140.
- [6] Sherugar P, Naik N S, Padaki M, *et al.* Fabrication of zinc doped aluminium oxide/polysulfone mixed matrix membranes for enhanced antifouling property and heavy metal removal[J]. Chemosphere, 2021, 275:130024.
- [7] 廖娟,王宇航,姚珂莹,等. ZnFe₂O₄ 纳米材料制备及其复合物光催化降解水体中有机染料的研究综述[J].当代化工研究,2024,(4):19-21.
- [8] Zhu Z, Xia H, Li H. Boosting photocatalytic degradation efficiency of tetracycline by a visible-light-activated NiMoO₄/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst in the water environment[J]. Solid State Sciences, 2023, 139:107164.
- [9] Tang F, Tang J, Wang D, *et al.* Synthesis of molybdenum trioxide/graphite carbon nitride heterojunction modified by biomass carbon dots and its application in photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Diamond and Related Materials, 2023:110078.
- [10] 王元芳,尹孟华,钱佳丽,等. 混凝与光催化联用处理水体中的复合染料[J]. 化工进展, 2020, 39(12):5290-5298.
- [11] Chen L, Mi B, He J, *et al.* Functionalized biochars with highly-efficient malachite green adsorption property produced from banana peels via microwave-assisted pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2023, 376:128840.
- [12] 娄杰,付秋平,余磊,等. ZIF-67/CS 对阳离子染料孔雀石绿的吸附性能研究[J]. 现代化工, 2024, 44(6):168-174.
- [13] 纪伟伟,朱文庆,师兰婷,等. 含氮多孔有机聚合物对水中刚果红的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2023, 51(5):224-229, 234.
- [14] Soni V, Patial S, Kumar A, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) core@shell nanohybrids: Novel nanomaterial support towards environmental sustainability applications[J]. Environmental Research, 2023, 232:116353.
- [15] Wu S, Li Y, Wang T, *et al.* Design and synthesis of dual functional porphyrin-based COFs as highly selective adsorbent and photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2023:144135.
- [16] Garai B, Shetty D, Skorjanc T, *et al.* Taming the topology of calix [4] arene-based 2D-covalent organic frameworks: Interpenetrated vs noninterpenetrated frameworks and their selective removal of cationic dyes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(9):3407-3415.
- [17] Fang Y X, Lin Y F, Xu Z L, *et al.* A novel clover-like COFs membrane fabricated via one-step interfacial polymerization for dye/salt separation[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 673:121470.
- [18] 朱晶,穆蕊娟,孟令坤,等. 核-壳结构 Fe₃O₄/SiO₂ 超顺磁性微球[J]. 石化技术与应用, 2021, (3):186-189.
- [19] AlNeyadi S S, Alhassani M T, Mukhtar M R, *et al.* Hydrophilic magnetic COFs: The answer to photocatalytic degradation and removal of imidacloprid insecticide[J]. Heliyon, 2024, 10(20):e39042.
- [20] Luo X P, Fu S Y, Du Y M, *et al.* Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 237:268-274.
- [21] Ghaedi M, Ansari A, Habibi M H, *et al.* Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1):17-28.
- [22] Alorabi A Q. Effective removal of malachite green from aqueous solutions using magnetic nanocomposite: Synthesis, characterization, and equilibrium study[J]. Adsorption Science & Technology, 2021, 2021:2359110.
- [23] Mohammadi G M, Mohaghegh M M, Ghavidast A, *et al.* Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles for adsorption of malachite green from water: Kinetics and thermodynamics studies[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2018, 65(8):940-950.
- [24] Khorasani A C, Shojaosadati S A. Magnetic pectin-*Chlorella vulgaris* biosorbent for the adsorption of dyes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3):103062.
- [25] Ali I, Peng C, Ye T, *et al.* Sorption of cationic malachite green dye on phyto-genic magnetic nanoparticles functionalized by 3-mercaptopropanoic acid[J]. RSC Advances, 2018, 8(16):8878-8897. ■