

文章编号: 1674-8085 (2022) 02-0035-06

# 基于 Dawson 型磷钨酸杂化材料 [Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>)的吸附性能的研究

杨 赟<sup>1</sup>, 李立恒<sup>1</sup>, 陈秀云<sup>2</sup>, 黄 婷<sup>1</sup>, 孙 勇<sup>1</sup>, \*杨水金<sup>2</sup>

(1. 汉江师范学院化学与环境工程学院, 湖北, 十堰 442000; 2. 湖北师范大学化学化工学院, 湖北, 黄石 435002)

**摘 要:** 以[Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·5.5H<sub>2</sub>O为基体材料, 利用水热合成法构筑[Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>)复合吸附剂。通过 FT-IR、EDS、TG、BE6T 等进行分析可知该材料有良好的热稳定性和大的比表面积。探讨影响复合吸附剂对 MB 溶液吸附效果的不同条件。研究表明引入杂多酸构筑的复合吸附剂能有效地抑制二联吡啶配合物自身的水溶性, 在有利于 MB 吸附的碱性和高温条件下最大吸附量可以达到 80.97 mg/g。通过复合吸附剂的拟二级动力学模型可知 MB 溶液的吸附过程为自发且吸热的 ( $\Delta G^0 < 0$ ,  $\Delta H^0 > 0$ )。

**关键词:** 杂多酸; 吸附; 染料废水; 亚甲基蓝; 金属有机骨架

中图分类号: TQ426.91

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2022.02.006

## ADSORPTION PERFORMANCE OF HYBRID MATERIAL [Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>) BASED ON DAWSON-TYPE H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>

YANG Yun<sup>1</sup>, LI Li-heng<sup>1</sup>, CHEN Xiu-yun<sup>2</sup>, HUANG Ting<sup>1</sup>, SUN Yong<sup>1</sup>, \*YANG Shui-jin<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Hanjiang Normal University, Shiyan, Hubei 442000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002, China)

**Abstract:** An adsorbent [Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>) was synthesized with the base materials H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub> and [Co(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·5.5H<sub>2</sub>O by a hydrothermal method. The results of FT-IR, EDS, TG and BET showed the hybrid material had good thermal stability and big surface area. The different conditions which affect the adsorption ability of the compound adsorbent on MB solution were discussed. The results indicated that the compound adsorbent could efficiently inhibited its self-water solubility of the dipyrindine complex, the maximum uptake capacity of the composite could reach 80.97 mg/g under the favorable alkaline and high temperature conditions for MB adsorption. It could be concluded that the adsorption process in the MB solution was spontaneous and endothermic through the pseudo-second-order kinetic model of the compound adsorbent ( $\Delta G^0 < 0$ ,  $\Delta H^0 > 0$ ).

**Key words:** heteropoly acid; adsorption; dye removal; methylene blue; metal organic frameworks

水污染是全球当前面临的最为严重的环境问题, 随着全球工业化的不断发展, 纺织印染行业目前成为了水体污染的主要贡献者之一。这些有害的染料废水

色素对生物有机体、人体和生态系统都有害, 破坏生态环境的可持续发展。大多数染料是复杂、结构稳定的有机分子, 其毒性甚至能致癌, 一旦进入水体中很

收稿日期: 2021-11-21; 修改日期: 2021-12-26

基金项目: 2021 年国家级大学生创新创业训练计划项目(202110518003); 贵州省典型高原湿地保护与修复重点实验室开放基金项目(202104); 汉江师范学院科学研究计划项目(XJ2021501); 汉江师范学院 2021 年度教学改革研究项目(2021C01)

作者简介: 杨 赟(1989-), 男, 湖北黄石人, 副教授, 博士, 主要从事多酸化学和无机功能材料的研究(yangyunhub@163.com);

\*杨水金(1964-), 男, 湖北武穴人, 教授, 博士, 主要从事无机功能材料的研究工作 (E-mail: yangshuijin@163.com) .

难以被去除<sup>[1]</sup>。因此寻找一种绿色环保、价格低廉的污水处理方法已经成为了当前研究热点课题。

传统的生物降解方法由于染料对生物可降解效率太低而没有得到广泛的应用,常用的废水处理方法多为物理或化学方法处理(吸附法、混凝法、高级氧化法、膜分离法等)<sup>[2-4]</sup>。吸附法是目前工业废水中针对有害无机/有机物处理方法中最有效的方法之一。随着工业废水中染料结构的多样化,传统的一些天然吸附剂(活性炭、还原石墨烯等)已经不能满足当前的实际应用<sup>[5-7]</sup>。因此,当务之急是针对染料的去寻找和开发新型有效的吸附材料。

杂多酸(多金属氧簇化合物)因其具有氧化还原特性的强酸催化剂广泛应用于多相催化反应中,但其自身极易溶于水导致在多相催化中的不利于回收的局限性。金属有机骨架因可剪裁的结构多样性被广泛应用于材料制备的各种研究领域,其缺陷是金属有机骨架的结构稳定性不易控制。因此将 Dawson 型杂多酸与金属有机骨架之间的优势相结合,设计构筑新颖的复合型吸附剂用于研究各种染料的吸附性能<sup>[8-11]</sup>。

本方法通过对设计构筑的 $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3](\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})$ 复合吸附剂的液相吸附性能和动力学模型进行研究,通过考察吸附过程中染料初始浓度、pH 值、温度等不同条件因素对复合吸附剂的吸附性能进行优化。不同染料的探究性试验确定了构筑的复合型吸附剂应用于不同离子染料液相吸附响应,为吸附剂的研究应用奠定了理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Tensor27 型傅里叶变换红外光谱测试仪(KBr 压片,光谱采用扫描次数 32 次的条件对测试波长区间为  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  的样品进行测试,德国 Bruker 公司); Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪(相对压强为  $P/P_0=0.98$ ,美国康塔仪器公司); UV-2550 型紫外分光光度计(岛津); pH5-2C 型酸度计(上海冠森生物有限公司); BSD-TGA 型热重分析仪

(北京贝士德有限公司)。

钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.5\%$ , 上海国药集团),氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , 上海国药集团), 2,2-联吡啶( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ , 99%, 上海国药集团), 甲基橙、亚甲基蓝、罗丹明 B(分析纯,北京试剂化学公司),无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99.7%, 上海国药集团)。

### 1.2 PWO 的制备

参考 2015 年 Liu 等人发表的文献<sup>[12]</sup>,在装有 60 mL 的去离子水烧杯中缓慢加入 50 g  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,充分溶解后逐滴加入质量百分数为 85% 的 35 mL 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,混合均匀后在  $120^\circ\text{C}$  下回流反应 8 h。利用等体积的乙醚对 22.5 mL 盐酸酸化后的样品进行萃取,  $40^\circ\text{C}$  加热搅拌除去最下层的油状醚合物的乙醚,冷却至室温后得到浅黄色样品  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ,标记样品为 PWO。

### 1.3 复合材料 $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3](\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})$ 的制备

在 25 mL 聚四氟乙烯烧杯中加入 0.047 g 2,2-联吡啶和 0.024 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  搅拌均匀后,添加 0.14 g PWO,搅拌 30 min 混合均匀。转移至 25 mL 压力溶弹  $160^\circ\text{C}$  下反应 2 d,将制备的前驱体去离子水洗涤 3 次后干燥,得到产物 $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3](\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})$ ,标记样品为 Co-PWO。

### 1.4 吸附实验

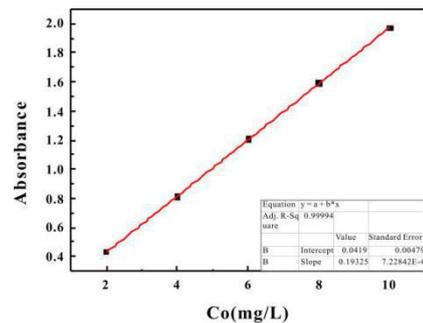


图 1 亚甲基蓝的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of methylene blue

通过稀释 100 mg/L MB 溶液测量在  $\lambda=664\text{ nm}$  下的 MB 特征吸收波长,测量其在各浓度下所对应的吸光度,线性方程为:  $Y=0.1932X+0.0419$ ,  $R^2=0.9999$ ,绘制标准曲线。利用下列(1)、(2)方程计算吸附量  $q$  和去除率 Removal%:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Removal\%} = \frac{(C_0 - C_t)100}{C_0} = \frac{(A_0 - A_t)100}{A_0} \quad (2)$$

MB 初始 ( $C_0$ ) 和平衡时的质量浓度 ( $C_t$ ) 单位为 mg/L; 初始吸光度 ( $A_0$ ) 和平衡吸光度 ( $A_t$ );  $V$  为溶液的体积, mL;  $m$  为吸附剂的质量, mg;  $q_t$  为平衡吸附量, mg/g。

### 1.5 动力学拟合

利用拟一级 (3)、二级 (4) 动力学模型探究影响吸附反应过程机制:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

### 1.6 吸附等温方程

利用 Langmuir 线性方程 (5) 探究温度对吸附影响:

$$\frac{c_\beta}{q_\beta} = \frac{1}{q_m} c_\beta + \frac{1}{q_m k_L} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (6)$$

$R_L$  表明等温线的吸附能力:  $R_L > 1$  表示不利于吸附;  $0 < R_L < 1$  表明该吸附为良好吸附;  $R_L = 0$  为不可逆吸附;  $R_L = 1$  表示该吸附为线性吸附<sup>[13]</sup>。

Freundlich 等温吸附方程可用下式 (7) 表示 (吸附常数  $K_F$ ):

$$\ln q_\beta = \frac{1}{n} \ln c_\beta + \ln kF \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

图 2 为  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 、Co-PWO 和 PWO 的红外光谱图, 2,2'-联吡啶特征峰在波长 1638.3、1598.2、1473.3、1435.9、1313.4、1235.4、1161.2、1019.7  $\text{cm}^{-1}$  处显现。依据参考文献报道, 在 1090.6  $\text{cm}^{-1}$  vas (P-O)、961.7  $\text{cm}^{-1}$  vas (W=O)、914.5  $\text{cm}^{-1}$ 、781.9  $\text{cm}^{-1}$ 、524.1  $\text{cm}^{-1}$  vas (W-O-W) 波长处为  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  的特征吸收峰<sup>[14-15]</sup>。图 3 合成样品的 EDS 光谱图清晰可见主要元素吸收峰为 O、

Co、P、W, 说明 Dawson 型磷钨酸与  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  进行了良好的复合。

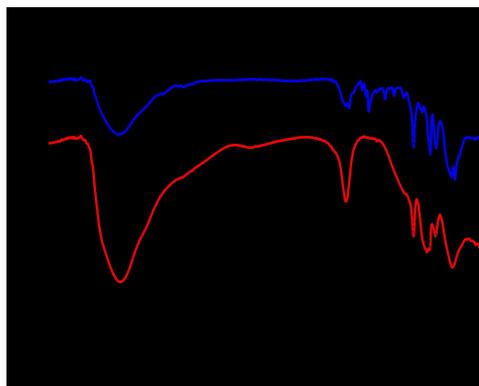


图 2  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (a), Co-PWO (b) 和 PWO (c) 的 FT-IR 光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of samples

(a.  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , b. Co-PWO, c. PWO)

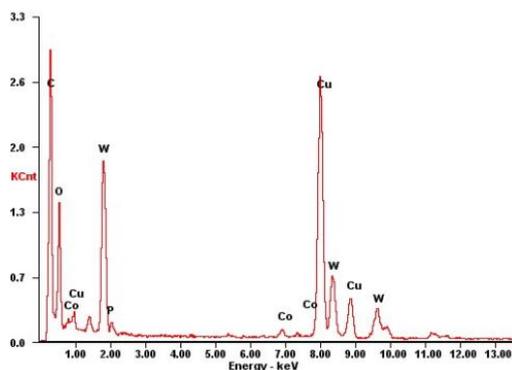


图 3 Co-PWO 的 EDS 光谱图

Fig.3 EDS spectra of Co-PWO

图 4 为合成样品  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  和 Co-PWO 差热分析, TG 曲线都随着温度递增呈现出失重的变化。样品  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  在 104.7 $^{\circ}\text{C}$  区域为物理吸附水的失重阶段 (25.5%)<sup>[16-17]</sup>。温度区域 104.7-527.3  $^{\circ}\text{C}$  共有四个失重阶段。104.7-156.4 $^{\circ}\text{C}$  温度区域失重 25.9% 归因于构筑吸附剂失去的 2 个氯化氢分子和 5.5 个结晶水 (理论值为 24.8%)。156.4-527.3 $^{\circ}\text{C}$  温度区域失重为配体分解阶段。样品 Co-PWO TG 曲线从室温到 104.7 $^{\circ}\text{C}$  区域也有一个明显的物理吸附水失重阶段 (8.8%)。104.7-527.3 $^{\circ}\text{C}$  温度区域呈现出缓慢失重阶段, 失重的变化为二联吡啶的丢失。温度 527.3 $^{\circ}\text{C}$  之后样品 Co-PWO 杂化材料迅速失重, 该阶段为样品分解阶段中骨架坍塌分解。通过 TG 图谱对比显示构筑后的 Co-PWO 提高了材料自身的热稳定性。

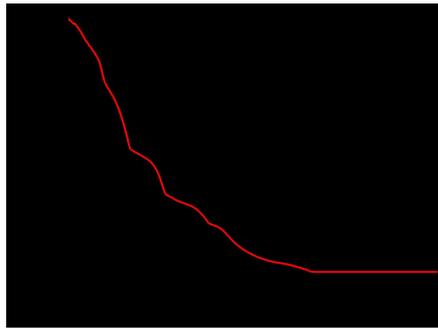


图4 Co-PWO (a) 和  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (b) 的 TG 图

Fig.4 TG curves of samples (a. Co-PWO, b.  $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ )

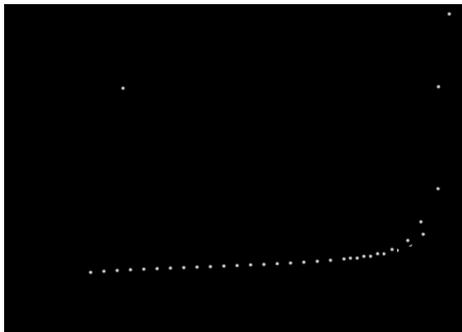


图5 样品 N2 吸附脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption isotherms of sample

图5 N<sub>2</sub> 吸附等温线描述了样品 Co-PWO 为介孔材料。由于晶体空间的毛细凝聚现象存在,且在  $P/P_0=0.65\sim 0.98$  处存在滞后环。BJH 法计算材料比表面积为  $49.55\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均孔径为  $32.50\text{ nm}$ <sup>[18-19]</sup>。

表1 Co-PWO 的结构性质

Table 1 Structural properties of Co-PWO

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D (nm)
Co-PWO	49.55	0.40	32.50

图6(a)为 $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , Co-PWO 和 PWO 三种样品的 MB 溶液吸附过程的对比。在  $20\text{ mL pH}=10$  的  $30\text{ mg/L}$  的 MB 溶液中分别加入  $15\text{ mg}$  样品进行震荡,每十分钟记录一次吸附数据。吸附效果影响图说明复合样品 Co-PWO 优于其他单一物种,复合后的材料能够适用于液相吸附。图6b 考察样品 Co-PWO 在不同 pH (2, 4, 6, 8, 10) 的情况下 MB 吸附性能对比。MB 溶液 pH 值的变化影响了反应体系中吸附剂与吸附质两者间的静电作用力,所以样品 Co-PWO 在碱性环境 ( $\text{pH}=10$ ) 表现出最优吸附效果。图6c 探究不同初始浓度 MB

溶液 ( $20, 30, 40, 50, 60\text{ mg/L}$ ) 样品 Co-PWO 吸附性能。初始浓度与吸附量呈正比关系是由于浓度差推动力的增大,导致材料吸附性能得到提升。图6d 探究不同温度 ( $298, 308, 318\text{ K}$ ) 对不同浓度 MB 溶液的吸附效果影响。吸附剂 Co-PWO 在 MB 溶液温度为  $308\text{ K}$  时吸附效果最佳,吸附效果与溶液温度间的关系呈正比<sup>[20]</sup>。

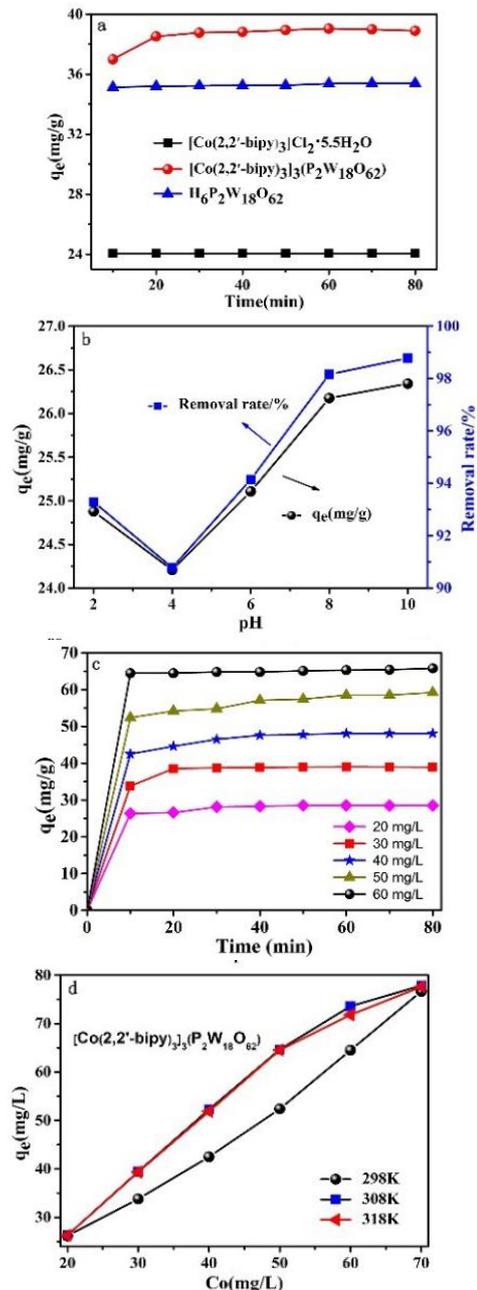


图6 MB 的吸附效果的影响 (a); 不同 pH (b); 溶液初始浓度 (c); 不同温度 (d) 下 Co-PWO 对 MB 吸附量和去除率的影响

Fig.6 Comparison of adsorption capacity for MB in samples (a), Effect of pH (b), initial concentration (c), temperature (d) on adsorption capacity and removal rate of MB

不同染料中构筑 Co-PWO 吸附剂显示出不同的吸附效果 (图 7), Co-PWO 吸附剂在阳离子染料中的吸附性能优于阴离子型的染料, 利用动力学模型 (一级和二级) 对该吸附过程进行探究。吸附过程中各参数计算结果见表 1(通过  $t$  对  $\ln(q_e - q_t)$  和  $t/q_t$  作图)。Co-PWO 吸附剂初始浓度 30、40 mg/L MB 时线性相关系数  $R^2$  (二级动力学模型) 分别为 0.9988 和 0.9991, 样品 Co-PWO 吸附的过程研究符合拟二级动力学模型<sup>[21-22]</sup>。

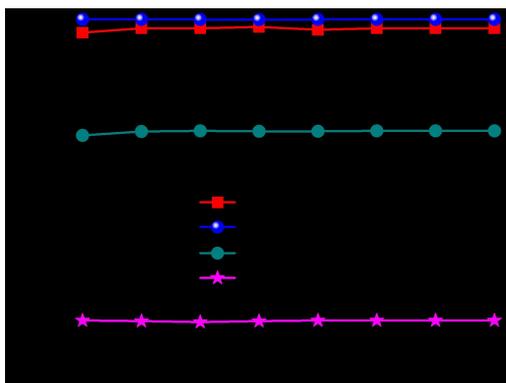


图 7 Co-PWO 吸附不同染料 (T=298 K; C0= 20 mg/L; V= 20 mL; m=15 mg; pH=10)

Fig.7 The adsorption of different dyes uses Co-PWO(T=298 K; C0= 20 mg/L; V= 20 mL; m=15 mg; pH=10)

表 2 曲线参数

Table 2 Kinetic parameters for the pseudo

Kinetics model	Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Pseudo-first-order model	30	35.60	18.75	0.054	0.9701
	40	43.07	10.61	0.061	0.9928
Pseudo-second-order model	30	35.60	39.64	0.0071	0.9988
	40	43.07	44.72	0.016	0.9991

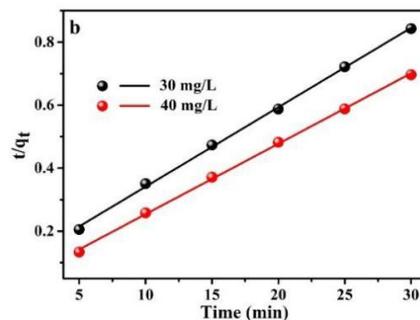
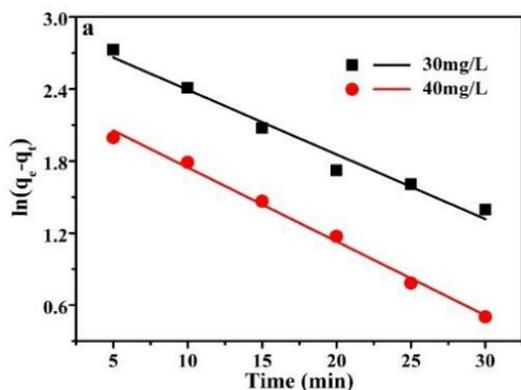


图 8 样品 Co-PWO 的一级 (a) 和二级 (b) 动力学曲线  
Fig.8 kinetics of sample Co-PWO (a. pseudo-first-order, b. pseudo-second-order)

图 9 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对样品 Co-PWO 不同温度下的 MB 吸附效果进行探究。温度达到 298、308、318 K 时, Co-PWO 吸附 MB 溶液的 RL 值分别为 0.0039、0.0020、0.0017, 样品 Co-PWO 对 MB 理论最大吸附量与试验数值具有相一致性, 有效地说明温度与吸附过程的吸附量呈正比关系。

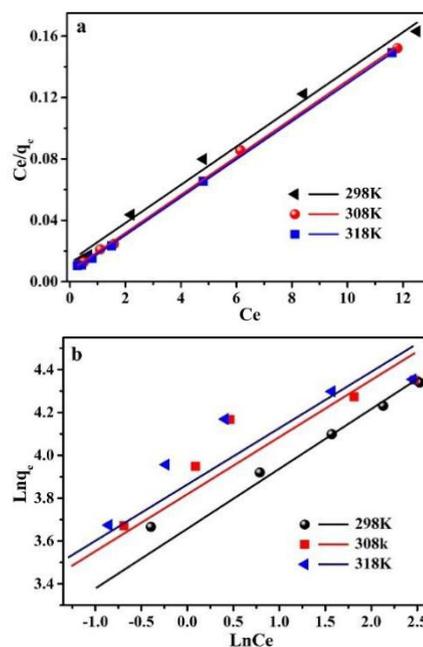


图 9 Langmuir (a) 和 Freundlich (b) 吸附等温线  
Fig.9 Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherm  
表 3 吸附等温方程的参数 (不同温度)

Table 3 Isotherm parameters at different temperature

Adsorption	Constant	298K	308K	318K
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	80.45	80.71	80.97
	$K_L$ (L/mg)	0.93	1.78	2.16
	$R_L$	0.0039	0.0020	0.0017
	$R^2$	0.9904	0.9991	0.9998
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	38.77	45.54	47.65
	$n$	3.58	3.75	3.80
	$R^2$	0.9517	0.8154	0.7809

符合 Langmuir 等温吸附模型的 Co-PWO 对 MB 的吸附计算得到数据表 4 数值, 数据表明吸附过程为自发吸热过程 ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H = 33.37 \text{ KJ/mol} > 0$ )。

表 4 样品 Co-PWO 计算的热力学参数

Table 4 The thermodynamic parameters of Co-PWO

Adsorbates	$\Delta G(\text{KJ/mol})$			$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol}\cdot\text{K})$
	298K	308K	318K		
MB	-0.18	-1.48	-2.03	33.37	0.11

### 3 小结

通过对溶剂热法构筑 Co-PWO 复合材料的亚甲基蓝溶液吸附过程各因素条件探究, 该复合吸附剂在碱性环境下表现出良好的吸附性能, 吸附效果随着反应液相体系的温度和初始染料的浓度递增而得到有效的提高, Co-PWO 的吸附过程适用于阳离子染料 MB 和 Rh B。Langmuir 和拟二级动力学模型的研究探究了吸附剂 Co-PWO 的吸附机制, 计算结果反应了该吸附过程为一个自发的吸热过程 ( $\Delta G^0 < 0$ ,  $\Delta H^0 > 0$ )。Co-PWO 复合材料具有潜在应用价值, 本研究为构建吸附剂的基础研究奠定了理论基础。

### 参考文献:

- [1] Gallo F, Fossi C, Weber R, et al. Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures [J]. *Environ. Sci. Europe*, 2018, 30(1): 1-14.
- [2] Turgay O, Ersoz G, Atala Y S, et al. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, 79(1): 26-33.
- [3] 孙杰, 田奇峰. 松树锯末对亚甲基蓝 (MB) 的吸附研究 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 419-422.
- [4] Ali I, Asim M, Khan T A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater [J]. *J. Environ. Manage.*, 2012, 113(1): 170-183.
- [5] Fu H, Li X, Wang J, et al. Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling [J]. *J. Environ. Sci.*, 2017, 56: 145-152.
- [6] Ma J F, Huang D Q, Zou J, et al. Adsorption of methylene blue and orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel [J]. *J. Porous Mat.*, 2015, 22(2): 301-311.
- [7] Liu Y, Luo C, Sun J, et al. Enhanced adsorption removal of methyl orange from aqueous solution by nanostructured protoncontaining  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(10): 5674-5682.
- [8] Hang X, Zhou H, Cao W, et al. Preparation and mechanism investigation of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO-66-NH}_2$  Z-scheme heterojunction with enhanced visible light catalytic activity [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 120: 108162.
- [9] 周云彩, 王崇臣, 王鹏, 等. 原位光化学还原法制备 Ag-UiO-66-NH<sub>2</sub> 复合物以增强其光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2020, 36(11): 2100-2112.
- [10] Chen Q, He Q, Lv M, et al. Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH<sub>2</sub> [J]. *Appl. Surface Science*, 2015, 327: 77-85.
- [11] Feng J, Zhong Y, Xie M, et al. Using MOF-808 as a promising support to immobilize Ru for selective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone [J]. *Catal. Letters*, 2021, 151: 86-94.
- [12] Liu X X, Luo J, Sun T Q, et al. A simple approach to the preparation of  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) and its catalytic performance in the synthesis of acetals/ketals [J]. *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2015, 116(1): 159-171.
- [13] Chen M, Chen Y, Diao G W. Adsorption kinetics and thermodynamics of methylene blue onto p-tert-butyl-calix [4,6,8]arene-bonded silica gel [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(11): 5109-5116.
- [14] Fan Y S, Fan L L, Zhu L, et al. Catalytic conversion of biomass for aromatics over HZSM-5 modified by dawson-type phosphotungstic acid [J]. *BioEnerg. Res.*, 2020, 13: 423-438.
- [15] Ma T, Ding J, Shao R, et al. Dehydration of glycerol to acrolein over Wells-Dawson and Keggin type phosphotungstic acids supported on MCM-41 catalysts [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 316: 797-806.
- [16] Ruizperez C, Luis P, Lloret F, et al. Dimensionally controlled hydrogen-bonded nanostructures: synthesis, structure, thermal and magnetic behaviour of the tris-(chelated) nickel (II) complex  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (bipy=2,2'-bipyridyl) [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 336: 131-136.
- [17] Pei Y P, Luo Z Y, Hu R H, et al. In Situ Preparation, Structure, Fluorescence and Theoretical Study of a Cadmium-Bipyridinium Compound [J]. *Inorg. Nano. Met. Chem.*, 2019, 49(6): 169-172.
- [18] 范宇星, 陈芬, 周世帆, 等.  $\text{Cu}^{2+}$  对 UV-nTiO<sub>2</sub> 光催化降解抗生素的影响研究 [J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2021, 42(3): 45-51.
- [19] 谢桂香, 林霞晖, 张著森. BiOBr/TiO<sub>2</sub> 复合光催化材料的制备及其光催化性能的研究 [J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2018, 39(4): 28-33.
- [20] 吴祥宗, 黄露. 碳纳米管负载离子液体对铜离子吸附研究 [J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2019, 40(5): 15-20.
- [21] Wang C C, Zhang J, Wang P, et al. Adsorption of methylene blue and methyl violet by camellia seed powder: kinetic and thermodynamic studies [J]. *Desalin. Water Treat.*, 2015, 53(13): 3681-3690.
- [22] Chen W T. Photoluminescence, semiconductive properties and TDDFT calculation of a novel cadmium bipyridine complex [J]. *Inorg. Nano. Met. Chem.*, 2020, 50(6): 453-458.