

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022033103

张家瑞, 王玉冰, 延卫, 等. 合成多孔材料吸附水中重金属的研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 3090-3102.

ZHANG Jiarui, WANG Yubing, YAN Wei, et al. Research progress on adsorption of heavy metals in water by synthetic porous materials[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (9): 3090-3102.

## 合成多孔材料吸附水中重金属的研究进展\*

张家瑞 王玉冰 延卫 李珊珊\*\*

(西安市固体废物资源再生与循环利用重点实验室, 西安交通大学环境工程系, 西安, 710049)

**摘要** 重金属吸附新材料的开发是废水处理技术的一大挑战, 合成多孔材料由于高吸附容量、高选择性和结构调控的灵活性受到关注. 本文以无机介孔材料、金属有机框架和多孔有机聚合物为代表, 介绍了合成多孔材料作为重金属吸附剂研究的最新成果, 包括新材料的制备、结构调控的方法和吸附效果. 与常用的确定吸附机理的研究方法如傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X射线光电子能谱 (XPS) 等相比, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算可以更清晰地阐述吸附位点与材料中的官能团或原子之间的关系, 已成为当前深入探究吸附机理和解释实验结果的重要手段. 本文列举了 DFT 计算中常用的代表性功能的原理和应用用于合成多孔吸附材料研究中的文献实例, 包括结构优化、计算结合能、分析吸附剂电子特性、研究分子间相互作用, 以期为类似的新材料开发和吸附机理研究提供参考.

**关键词** 多孔材料, 重金属吸附, 结构调控, DFT 计算.

## Research progress on adsorption of heavy metals in water by synthetic porous materials

ZHANG Jiarui WANG Yubing YAN Wei LI Shanshan\*\*

(Xi'an Key Laboratory of Solid Waste Recycling and Resource Recovery, Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

**Abstract** The development of new materials for heavy metal adsorption is a major challenge for wastewater treatment technology. Synthetic porous materials have attracted much attention due to their high adsorption capacity, high selectivity, and flexibility of structural regulation. Represented by inorganic mesoporous materials, metal-organic frameworks and porous organic polymers, the latest achievements in the research of synthetic porous materials as heavy metal adsorbents are introduced in this paper, including the preparation of new materials, methods of structure regulation and adsorption effects. Compared with the commonly used research methods to determine the adsorption mechanism, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc., the calculation based on density functional theory (DFT) can be more efficient. Clearly expounding the relationship between adsorption sites and functional groups or atoms in materials has become an important means for in-depth exploration of adsorption mechanisms and interpretation of experimental results. This paper lists the principles of

2022年3月31日收稿 (Received: March 31, 2022).

\* 国家自然科学基金 (51978569) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51978569).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: shanshan0320@xjtu.edu.cn

representative functions commonly used in DFT calculations and literature examples applied to the study of synthetic porous adsorbents, including structure optimization, calculation of binding energies, analysis of adsorbent electronic properties, and study of intermolecular interactions. Provide reference for new material development and adsorption mechanism research.

**Keywords** porous material, heavy metal adsorption, structural regulation, DFT calculation.

随着工业化的发展,采矿、工业和农业生产等人为活动逐渐成为环境水体中重金属的主要来源<sup>[1]</sup>。例如,电镀、制革、燃煤等工业活动会产生大量含铬废水,燃煤和焚烧污泥排放大量含镉废水,酸性电池、含铅汽油的普遍使用导致含铅废水的增多<sup>[1-2]</sup>等。废水中的重金属具有毒性大、无法降解的特点,能够通过食物链被水生生物富集,再由食物摄入的途径进入人体,造成发育迟缓、内分泌紊乱、神经系统异常、癌症等严重危害<sup>[3-4]</sup>。水中重金属的去除方法主要有物理法和化学法两类。物理法是利用膜孔截留、静电作用和其他作用将重金属离子从污水中浓缩并分离出来,不发生化学反应,具有操作简单、灵活、不受污水规模影响等优点,但材料回收和膜再生等问题是限制物理法大规模应用的因素<sup>[5]</sup>。化学法的原理是通过投加化学药剂使水中的重金属离子改变形态或降低毒性,适用于重金属浓度较高的废水,包括化学沉淀法、电解法、氧化还原法、气浮法等。然而,由于耗费电能、使用大量化学品、产生大量污泥等等缺点,化学法的成本较高<sup>[6]</sup>。吸附法能兼顾处理效果和成本效益,对高低浓度的重金属污染物都适用,且基本不产生二次污染,具有多方面的优势<sup>[6-7]</sup>。

传统吸附剂(活性炭等)受处理效率和成本等因素的限制,难以满足废水处理的需要<sup>[8]</sup>,近年来新型吸附剂的设计开发成为研究热点。这些材料可分为低成本吸附剂、生物吸附剂、无机纳米材料和合成多孔材料四类<sup>[9-10]</sup>。需要注意的是,对天然材料或传统吸附材料改性处理得到的多孔材料属于低成本吸附剂的范畴。合成多孔材料是由人工设计并合成的吸附剂,既具有疏松、多孔的结构特性,又能根据应用水体进行灵活的结构调控,增加吸附位点。废水中的重金属离子被截留在合成多孔吸附剂表面,然后进入颗粒内的孔道并扩散,最终与吸附活性位点发生结合<sup>[11]</sup>。合成多孔材料对重金属的吸附容量和选择性远胜于其他材料,有极大的发展空间。为指导高效、高选择性吸附剂的设计合成,通过理论模拟和实验结合,确定吸附剂和重金属离子之间的相互作用机制,是此类研究中的关键步骤。常用的实验方法是对吸附前后的吸附剂进行表征和对比(如 FT-IR 和 XPS),理论模拟是对吸附过程进行 DFT 计算,其重点在于针对不同研究目的选择合适的计算、分析方法。

本文介绍了近年来典型合成多孔材料的开发和对重金属吸附的应用进展,并对这些新材料未来的研究方向进行了展望。另外,总结了 DFT 计算的四个常用功能,并列文献实例说明具体分析方法,为此类理论模拟研究提供参考和帮助。

## 1 合成多孔吸附剂的开发与应用(Development and application of synthetic porous adsorbents)

石墨烯、过渡金属硫化物等无机纳米材料均能作为重金属吸附剂,但其孔径和表面化学特性很难提前设计和调控,在研究中大多制成复合材料来提高吸附效果<sup>[9-12]</sup>。相比之下,人工设计合成的多孔材料具有合适而均匀的孔径和良好的化学稳定性,并可通过添加官能团修饰的方式提高材料对某些重金属的特异性亲和力,因此合成多孔材料具有很大的研究空间<sup>[13]</sup>。根据组成和结构,这类材料主要分为无机介孔吸附剂、金属有机框架和多孔有机聚合物,各种合成多孔材料吸附重金属的效果见表 1。

表 1 合成多孔材料对重金属的吸附性能比较

Table 1 Comparison of the adsorption properties of synthetic porous materials for heavy metals

类型 Type	吸附剂 Adsorbents	BET比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Specific surface area	重金属 Heavy metals	最佳pH Optimum pH	吸附容量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) Adsorption capacity	循环效果 Reusability	参考文献 Ref.
无机介孔材料	介孔二氧化硅(HMBA改性)	552	Cu(II)	5.2	182	8次, >90%	[14]
			Pb(II)	3.5	173		

续表 1

类型 Type	吸附剂 Adsorbents	BET比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Specific surface area	重金属 Heavy metals	最佳pH Optimum pH	吸附容量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) Adsorption capacity	循环效果 Reusability	参考文献 Ref.
无机介孔材料	PVP-SBA-15	378	Cu( II )	5	128	—	[15]
			Pb( II )		175		
			Ni( II )		72		
	C <sub>KIT-6</sub> -100-5	23	Co( II )	5	156	—	[16]
			Ni( II )		149		
	C <sub>ST</sub> -100-5	0.66	Co( II )		141		
		Ni( II )		130			
金属有机框架	UiO-66-DMTD	—	Hg( II )	3	671	10次, 85.4%	[17]
	UiO-66-EDTMPA	131	Pb( II )	5.5	559	5次, 73.92%	[18]
			Cd( II )		271	5次, 70.28%	
			Cu( II )		211	5次, 66.56%	
	UiO-66-EDA	—	Pb( II )	6	244	4次, 84%	[19]
			Cd( II )		217	4次, 76%	
			Cu( II )		208	4次, 67%	
	UiO-66-AT	887	Pb( II )	5—5.5	246	4次, >90%	[20]
	UiO-67-AT	920	Pb( II )		367	4次, >90%	
	Ni <sub>0.6</sub> Fe <sub>2.4</sub> O <sub>4</sub> -UiO-66-PEI	22	Pb( II )	5.5	273	5次, 92.32%	[21]
			Cr( VI )	3	429	5次, 99.79%	
	MIL-101-NH <sub>2</sub>	455	Fe( III )	3	195	6次, 初次的88.1%	[22]
			Cu( II )	5	57	6次, 初次的78.8%	
			Pb( II )	5	228	6次, 初次的76.9%	
	ZIF-8	937	Pb( II )	5.1	1120	—	[23]
Cu( II )			455				
ZIF-67	1289	Pb( II )	5.2	1348	—	[23]	
		Cu( II )		618			
COF-SH	40.4	Pb( II )	5-6	239	—	[24]	
COF-SH	235	Hg( II )	7	1283	10次, >97%	[25]	
COF-BTA-DHBZ	816	Cr( VI )	1	384	—	[26]	
CMP-2a	118	Pb( II )	≥4	63	—	[27]	
CMP-3a	168			93	5次, >80%		
多孔有机聚合物	PTIA	139	Ni( II )	6	290	4次, 初次的74.6%	[28]
			Cu( II )		324	4次, 初次的80.2%	
			Cr( III )		179	4次, 初次的75.0%	
			Zn( II )		204	4次, 初次的81.4%	
	SMP	517	Hg( II )	1	596	4次, >98%	[29]
	POP-SH	1061	Hg( II )	—	1216	4次, >90%	[30]
	4AS-MBP	167	Hg( II )	5	312	5次, 92.13%	[31]
	FC-POP-CH <sub>2</sub> TETA-H	599	Pb( II )	2—8	1134	6次, >90%	[32]
	FC-POP-CH <sub>2</sub> TETA-E	413			561	6次, >90%	

## 1.1 无机介孔材料

### 1.1.1 介孔二氧化硅

孔径在 2—50 nm 范围内的材料称为介孔材料, 二氧化硅是最常见的介孔材料之一, 其结构高度有序, 合成方法简单, 具有大比表面积和丰富的吸附位点. 介孔二氧化硅的吸附能力主要与形貌和表面化学特性有关, 因此, 可以从孔道大小和表面官能团两方面调节吸附剂的理化性质. 对材料扩孔的常用方法是“溶胀-萃取”法, 即先用溶胀剂填充孔道, 待其溶胀后用溶剂萃取除去溶胀剂得到扩孔后的吸附剂, 从而适应不同尺寸的目标污染物<sup>[33]</sup>.

由于介孔二氧化硅表面富含羟基, 容易团聚, 不利于实际应用, 目前许多研究用偶联剂对其进行表面化学修饰, 改性方法有共缩聚法和后嫁接法等<sup>[33]</sup>. Awual 等<sup>[14]</sup>通过后嫁接法将 6-((2-(2-羟基-1-萘甲酰基)胍基)甲基)苯甲酸(HMBA)包覆在二氧化硅上得到一种光学介孔吸附剂. Cu(II)或 Pb(II)与 HMBA 结合会使吸附剂的反射光谱红移, 溶液出现明显的颜色变化. 利用这一光学特性, 该材料能快速检测水中痕量的 Cu(II)和 Pb(II)并去除, 实验测得最大吸附容量分别为 182 mg·g<sup>-1</sup>和 173 mg·g<sup>-1</sup>, 且再生后循环使用 8 次仍能保持 90% 以上去除率, 对低浓度含铜、铅废水的大规模检测和处理有很大的应用潜力. Betiha 等<sup>[15]</sup>同样采用后嫁接法, 对介孔二氧化硅 SBA-15 表面接枝 3-氨基三甲氧基硅烷, 部分氨基再与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)发生希夫碱缩合反应得到复合介孔材料 PVP-SBA-15. 该材料表面含有丰富的官能团, 能够通过多种机理的联合作用实现高效吸附, 包括端位氨基与重金属的络合作用; 质子化氨基与重金属的离子交换作用; PVP 结构中 C=O、C—N—C 共振产生的 C—O、C=N<sup>+</sup>—C 对金属离子的螯合作用等. 实验证明, PVP-SBA-15 对 Pb(II)、Cu(II)、Ni(II)等 3 种金属离子有良好的吸附效果, 最大吸附容量分别为 175 mg·g<sup>-1</sup>、128 mg·g<sup>-1</sup>、72 mg·g<sup>-1</sup>. 由于后嫁接法的稳定性、可控性, 目前在介孔二氧化硅吸附重金属的研究中应用较多, 但仍存在反应条件苛刻、成本偏高、改性后对重金属的吸附容量仍低于有机材料等局限性. 未来还需优化介孔二氧化硅的改性方法, 进一步提高其吸附容量.

### 1.1.2 介孔碳

介孔碳是一种新型碳基吸附剂材料, 具有比表面积大、孔体积大、表面可调控等优点, 在污染物去除领域已有大量研究. 介孔碳的制备方法分为硬模板法和软模板法两种<sup>[34]</sup>, 硬模板法是以介孔二氧化硅作为模板, 用选定的碳源物质浸渍并填充模板孔, 在高温下对碳-硅复合材料进行碳化, 最后用 NaOH/HF 除去模板物质. 这种方法成本较高, 操作复杂, 且用到有害化学品氢氟酸, 因此, 通过有机物自组装的软模板法逐渐成为主流, 该方法需要先形成胶束单元, 再与碳源物质发生交联聚合反应, 在高温、氮气环境中, 聚合物逐步转化得到介孔碳.

介孔碳的孔径调节和表面改性方法与介孔二氧化硅类似, 通过调节合成中的各种参数来优化材料的理化性质, 从而增强吸附能力. 此外, 还可以用酸碱对介孔碳进行表面化学改性. Marciniak 等<sup>[16]</sup>用硬模板法和软模板法制备了介孔碳吸附剂, 并分别在 70 °C 和 100 °C 下用 5 mol·L<sup>-1</sup>的硝酸氧化改性. 氧化后材料的比表面积和孔体积降低, 但表面含氧官能团增多. 实验发现, 两种方法合成的材料吸附效果接近, 而氧化后的吸附剂对水中 Co(II)和 Ni(II)的吸附容量显著增加, 且温度越高氧化程度越高(经过 100 °C 硝酸氧化, 对 Co(II)的吸附量从 66 mg·g<sup>-1</sup>和 71 mg·g<sup>-1</sup>分别增加到 135 mg·g<sup>-1</sup>和 148 mg·g<sup>-1</sup>), 说明化学吸附可能是介孔碳吸附剂的主要吸附作用.

## 1.2 金属有机框架

金属有机框架(MOFs)是由金属盐溶液与有机配体混合原位反应得到的有机-无机杂化多孔晶体材料, 合成方法简便, 有溶剂热法、微波法、扩散法、模板法、超声波法、机械搅拌法等等<sup>[35]</sup>. 金属离子或金属簇与有机配体通过配位键结合, 形成的 MOF 网络兼具稳定性和多孔性, 通过调节金属与有机配体的比例即可调控多孔结构<sup>[36]</sup>. MOF 对重金属的吸附一般是多种物理和化学机理联合作用的结果, 物理作用包括静电作用、范德华力和分子扩散作用等, 化学作用有离子交换、络合作用、形成化学键等<sup>[37]</sup>. 根据软硬酸碱理论, 稳定的 MOF 材料可以分为两种: 一种是硬碱配体(例如羧基)与硬酸离子结合, 主要有 MIL 系列和 UiO 系列; 另一种是软碱配体(咪唑、吡唑、三唑盐等)与软酸离子结合, 以沸石咪唑骨架(ZIFs)为代表<sup>[38]</sup>.

UiO 系列材料的结构中含有较强的 Zr—O 键和大量的吸附位点,能在不同溶剂、不同酸碱环境中保持结构的稳定性,是比较理想的重金属吸附材料<sup>[35]</sup>.许多研究表明,用有机化合物改性 UiO 材料能够显著提升吸附效果. Liu 等<sup>[17]</sup>用 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD)改性 UiO-66-NH<sub>2</sub> 制备了一种新型 MOF 吸附剂,DMTD 能够引入大量的巯基和氮原子,利用这些官能团的络合作用提高吸附剂结合 Hg(II) 的能力,使 UiO-66-DMTD 的吸附量从改性前的不到 200 mg·g<sup>-1</sup> 增至 671 mg·g<sup>-1</sup>,并对 Hg(II) 表现出较好的吸附选择性和循环利用性,5 次循环后去除率为 93.8%,10 次循环后降至 85.4%. Yan 等<sup>[18]</sup>用乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMPA)改性 UiO-66,引入氮、氧原子作为吸附位点,使 UiO-66-EDTMPA 对 Pb(II)、Cd(II)、Cu(II) 的吸附容量分别增至改性前的 8.77、5.63、5.19 倍. Ahmadijokani 等<sup>[19]</sup>用乙二胺(EDA)改性 UiO-66 后,对 Pb(II)、Cd(II)、Cu(II) 的吸附容量分别为 243.90、217.39、208.33 mg·g<sup>-1</sup>. Morcos 等<sup>[20]</sup>用氨基硫脲(AT)改性 UiO-66 和 UiO-67,对 Pb(II) 的吸附容量分别增加了 5 倍和 6.5 倍,用 EDTA-2Na 再生循环 4 次后去除率仍保持在 90% 以上,表现出优良的吸附和循环利用效果. Wang 等<sup>[21]</sup>用富含氮原子的聚乙烯亚胺(PEI)和具有磁性的 Ni<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub> 改性 UiO-66-NH<sub>2</sub> 得到一种新型磁性 MOF 吸附剂,实现了对 Pb(II) 和 Cr(VI) 的高容量、高选择性吸附.该材料的磁性有利于进行分离和再生,5 次吸附循环后对 Pb(II) 和 Cr(VI) 的去除率分别为 92.32% 和 99.79%,表明 Ni<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub>-UiO-66-PEI 具有突出的大规模应用潜力.

MIL 系列和 ZIF 材料也有类似的特点,例如, Lv 等<sup>[22]</sup>设计的氨基改性材料 MIL-101-NH<sub>2</sub>,兼具吸附和荧光传感器两种功能,对 Fe(III)、Cu(II)、Pb(II) 的最大吸附容量分别为 195、57、228 mg·g<sup>-1</sup>. Huang 等<sup>[23]</sup>通过溶剂热法制备了 ZIF-8 和 ZIF-67 吸附剂,其中 ZIF-67 的孔更均匀,且比表面积很大(1289 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),对重金属 Pb(II) 和 Cu(II) 的最大吸附容量高达 1348 mg·g<sup>-1</sup> 和 618 mg·g<sup>-1</sup>.可见,表面官能团改性是提高 MOF 材料吸附容量的关键方法,而在结构相似的情况下材料的吸附容量受比表面积影响较大.

目前多数研究致力于对单一重金属的选择性去除,而 Peng 等<sup>[39]</sup>设计的广谱吸附剂 BS-HMT 对 22 种重金属离子都有非常好的去除效果. BS-HMT 的合成方法如图 1 所示,以 MOF-808 为原料,用乙二胺四乙酸(EDTA)取代其表面的甲酸从而接枝到 MOF-808 表面. EDTA 能与各种软酸、硬酸、临界酸金属离子发生络合,因此这种材料对几乎所有重金属都有捕获作用.在 19 种金属离子共存的溶液中,BS-HMT 对所有金属的静态吸附去除率都接近 100%;在固定床动态吸附条件下,出水中所有金属均降到极低浓度(1.9×10<sup>-9</sup> mg·L<sup>-1</sup> 以下),表现出巨大的水处理应用潜力.实际废水中往往存在多种重金属污染物,因此,未来广谱吸附剂的开发可能会成为重要的研究方向.

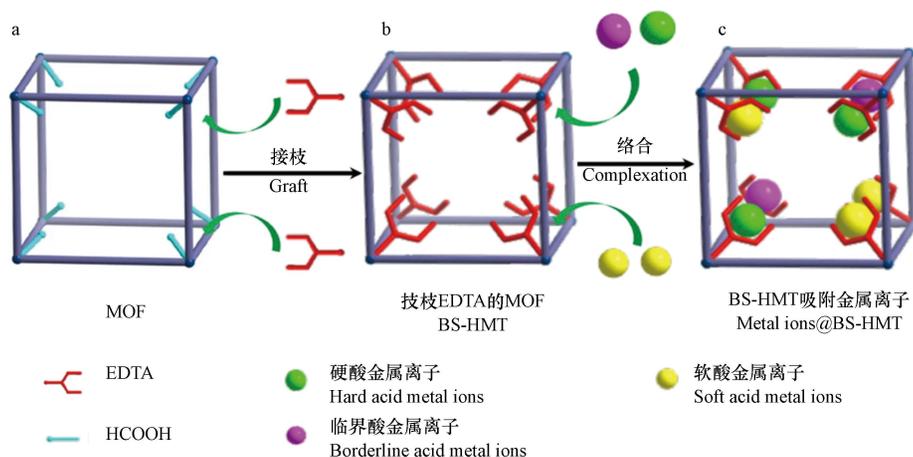


图 1 BS-HMT 的合成与吸附机理示意图<sup>[39]</sup>

Fig.1 Synthesis and adsorption mechanism of BS-HMT<sup>[39]</sup>

### 1.3 多孔有机聚合物

多孔有机聚合物(POPs)是通过共价键桥联等反应人工合成的具有多孔结构的有机高分子材料. POPs 包含许多种类,其中共价有机框架(COFs)为晶体材料,其他大多数是无定形的非晶体材料<sup>[40]</sup>.

POPs 对重金属的吸附效率、容量、选择性和循环利用性都远高于天然材料,且合成和调控方法多样,近年来在污染物去除领域受到广泛关注。

### 1.3.1 共价有机框架

共价有机框架是一种骨架密度低、由强共价键相连的多孔聚合物,分子结构长程有序,热稳定性和化学稳定性良好,是理想的吸附材料。羟基、三嗪、偶氮、亚胺、吡啶、噻吩等官能团以共价键连接在多孔网络上,成为重金属的吸附活性位点<sup>[41-42]</sup>。

与 MOFs 类似,COFs 对重金属的吸附依靠多孔结构和官能团的共同作用,其中官能团一般起决定性作用。巯基是典型的软碱,对软酸离子有较强的亲和力。Cao 等<sup>[24]</sup>用巯基改性 COF,对 Pb(II)最大吸附容量为 239 mg·g<sup>-1</sup>,实现了高效、高选择性吸附。Ma 等<sup>[25]</sup>制备的 COF-SH 对 Hg(II)的吸附容量高达 1283 mg·g<sup>-1</sup>,并且由于合成过程中发生了烯醇向酮的转变,COF-SH 还具有良好的化学稳定性和循环吸附能力,循环使用 10 次后去除率仍保持 97% 以上。Cui 等<sup>[26]</sup>用羟基修饰双孔 COF 吸附剂,具有 1.27 nm 和 2.2 nm 两种大小的孔,在酸性溶液中对 Cr(VI)的最大吸附容量达到 384 mg·g<sup>-1</sup>,并且吸附后小孔径的分布变宽,出现更小的孔,而 2.2 nm 的大孔几乎不变。根据孔径分布的变化和 XPS 表征可以推测,羟基密度较高的小孔能提供更多的吸附位点,并且 Cr(VI)能被羟基部分还原,因此表现出良好的去除效果。Jiang 等<sup>[43]</sup>将 TpPa-NO<sub>2</sub> 表面的硝基还原为氨基,再接枝 EDTA,得到广谱吸附剂 TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA。利用 EDTA 的强络合能力,TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA 在 5 min 内对 6 种软酸、硬酸、临界酸金属离子都能达到 85% 以上的去除率。由此可见,吸附剂结构中巯基、羟基的引入能显著强化对特定金属离子的吸附;设计重金属广谱吸附剂材料时,可以考虑用 EDTA 改性。

### 1.3.2 共轭微孔聚合物

共轭微孔聚合物(CMPs)具有扩展的  $\pi$  共轭骨架结构,因此孔道结构具有刚性,化学稳定性和热稳定性较好<sup>[44]</sup>。除了常规的化学交联法,还能通过微波合成、机械力化学合成和基质上合成等非常规方法制备 CMPs<sup>[40]</sup>。与上述多孔材料类似,通过调节单体的结构、比例、反应条件,以及合成后修饰等方法可以对 CMPs 分子的形貌和孔结构进行灵活的设计以实现不同的功能<sup>[44-45]</sup>。Qiao 等<sup>[27]</sup>向 CMP 结构中同时引入氰基和吡啶得到两种孔径不同的吸附剂 CMP-2a(孔径较小)和 CMP-3a(孔径较大),对 Pb(II)的吸附容量分别为 63 mg·g<sup>-1</sup> 和 93 mg·g<sup>-1</sup>。两种含氮基团能与 Pb(II)配位,使原有的多孔结构具有更高的吸附容量和吸附选择性,且孔大、比表面积较大的 CMP-3a 效果更佳。Wang 等<sup>[28]</sup>设计的 PTIA 吸附剂以三元吡啶结构为重复单元,具有高度富电子的  $\pi$  平面。研究表明,它主要通过阳离子- $\pi$  相互作用吸附重金属离子,每个单元可结合 6 个金属阳离子(如图 2 所示),对 Ni(II)、Cu(II)、Cr(III)、Zn(II)的最大吸附量在 179—324 mg·g<sup>-1</sup> 之间,体现出较好的广谱吸附效果。可见,在设计开发广谱吸附剂时,可以利用阳离子- $\pi$  或其他非特异性相互作用,同时提高对各种金属离子的亲和力。

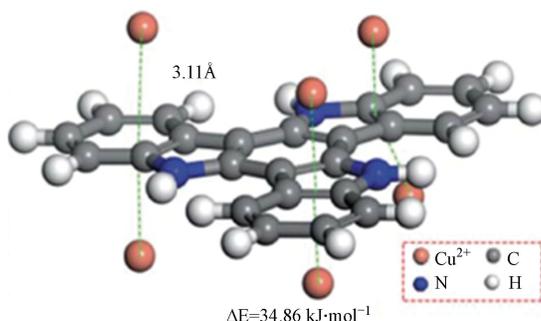


图 2 PTIA 吸附 Cu(II) 的机理示意图<sup>[28]</sup>

Fig.2 Mechanism of Cu(II) adsorption by PTIA<sup>[28]</sup>

### 1.3.3 含杂原子的多孔聚合物

除了 COFs 和 CMPs 这些特殊结构,一般在聚合时引入氮、硫、氧等杂原子作为重金属的吸附活性位点,也同样能提高聚合物材料对重金属离子的亲和力,其中含硫的材料多适用于水中 Hg(II)的去除。Xu 等<sup>[29]</sup>制备了富含硫的微孔聚合物 SMP(硫含量为 31.4% wt)去除痕量 Hg(II),SMP 结构中的硫

与  $\text{Hg}(\text{II})$  形成配合物,能在 3 min 内将  $\text{Hg}(\text{II})$  从  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至饮用水标准以下,且 SMP 再生循环使用 4 次后吸附效率仍高达 98%. Aguila 等<sup>[30]</sup> 制备的吸附剂含大量硫醇基团,在较宽的 pH 范围内稳定性良好,对水中  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附容量高达  $1216 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,循环吸附 4 个周期后去除率在 90% 以上. 类似的还有 Ryu 等<sup>[31]</sup> 制备的含硫醇介孔聚合物 4AS-MBP,对  $\text{Hg}(\text{II})$  的最大吸附容量为  $312 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,实验发现,4AS-MBP 对  $\text{Hg}(\text{II})$  与其他几种重金属离子 ( $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ ) 的选择性系数在 54—823 之间,验证了吸附剂对  $\text{Hg}(\text{II})$  的高选择性,并且 4AS-MBP 循环使用 5 次后对  $\text{Hg}(\text{II})$  的去除率为 92.13%,体现出良好的循环利用性. Zhao 等<sup>[32]</sup> 通过三联苯的傅克烷基化反应产生聚合物骨架,再接枝三亚乙基四胺 (TETA) 得到具有环形氨基链和延伸氨基链的两种多孔聚合物 (分子结构见图 3). 用 Langmuir 模型拟合得到两种材料对  $\text{Pb}(\text{II})$  的最大吸附容量分别为  $1134 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $561 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,经过 6 次循环对  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率均保持在 90% 以上. 利用 DFT 计算解释了两种结构的吸附效果差异: 经过构型优化,FC-POP- $\text{CH}_2\text{TETA-H}$  的氮原子与  $\text{Pb}(\text{II})$  距离更近,对  $\text{Pb}(\text{II})$  的结合能为  $-2624 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,远大于 FC-POP- $\text{CH}_2\text{TETA-E}$  ( $-988 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),即环形氨基链结构对  $\text{Pb}(\text{II})$  有更强的亲和力. 可见,在多孔聚合物中引入杂原子可以显著提高吸附量,而官能团引入的不同位置和形式也可能导致吸附量的巨大差异. 今后的研究中,可以通过 DFT 计算筛选出几种合适的吸附剂结构,再进行合成和测试,使官能团改性最大化地发挥作用,同时提高研究效率.

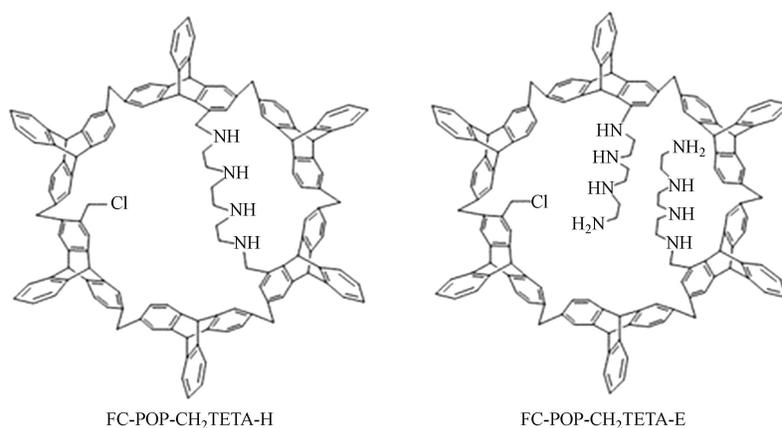


图 3 TETA 修饰的两种 POPs 的结构式<sup>[32]</sup>

Fig.3 Structures of two POPs modified by TETA<sup>[32]</sup>

## 2 DFT 计算在合成多孔材料吸附研究中的应用 (Application of DFT calculation in adsorption study of synthetic porous materials)

近年来,量子化学计算的相关模型和方法已经逐渐成熟,特别是 DFT 计算,在物理、化学、材料科学和工程各领域中已经成为重要的研究方法<sup>[46]</sup>. 合成多孔材料吸附重金属是多种机理共同影响的过程,包括配位络合作用、氢键作用、静电作用、氧化还原作用、扩散作用等. 吸附剂的结构和重金属的种类决定了吸附的主要机理, DFT 计算作为一种辅助手段,主要是为了与吸附实验结果相互验证,为吸附机理的推断提供有说服力的证据. 吸附研究中常用的 DFT 计算方法可以归为四类: 结构优化、结合能计算、吸附剂的电子特性分析、吸附剂与金属离子的相互作用分析.

### 2.1 结构优化

Gaussian 程序能对物质的结构进行优化,即得到能量最低时分子中各原子的空间排布. 结构优化是进行后续计算的基础,对于合成多孔吸附剂来说,构建完整的分子结构计算量太大,也没有必要,因此通常取吸附剂的一个重复单元为计算对象. 例如 1.3.2 节中图 2 所示, Wang 等优化后的构型中 PTIA 结构单元能与 6 个金属阳离子结合,验证了阳离子- $\pi$  作用在吸附机理中的主导地位<sup>[28]</sup>.

利用结构优化后的原子间距信息能初步推测原子间的相互作用. 例如, He 等<sup>[47]</sup> 发现吸附剂 POP- $\text{NH}_2$  中的氮原子与  $\text{Pb}(\text{II})$  间的距离小于两者的范德华半径之和; 另一项研究中,结构优化后  $\text{Cu}(\text{II})$  与硫原子和吸附剂 TSP-NS 中氮原子的距离分别为  $0.2237 \text{ nm}$  和  $0.2159 \text{ nm}$ ,均小于对应的范德华半径之和,说明吸附过程中可能有化学键形成<sup>[48]</sup>. Yang 等<sup>[49]</sup> 制备了共轭微孔材料 PFCMP-0,其中苯环大

$\pi$  键与炔键之间的  $\pi$ - $\pi$  共轭效应有利于其与金属离子结合, 同时氟原子电负性较强, 增强了吸引力. PFCMP-0 吸附 Pb(II) 和 Ca(II) 的优化构型如图 4 所示, PFCMP-0 与 Pb(II) 的距离明显更近, 相互作用更强, 很好地解释了对 Pb(II) 的吸附选择性.

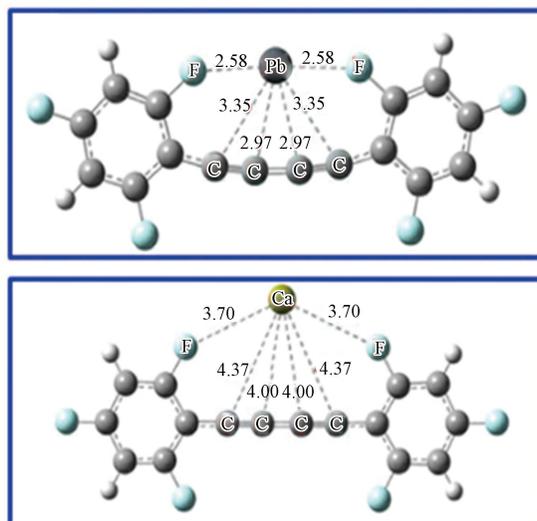


图 4 PECMP-0 分别结合 Pb(II) 和 Ca(II) 的优化构型示意图<sup>[49]</sup>

Fig.4 Optimized configurations of PECMP-0 binding to Pb(II) and Ca(II), respectively<sup>[49]</sup>

结构优化后的键角数据可以解释某些官能团对重金属的结合能力. Shao 等<sup>[50]</sup> 分别用五种官能团 (EDTA、羧基、磺酸基、巯基、氨基) 改性二氧化硅制备了水中 Pb(II) 的高效吸附剂, 并对 SiO<sub>2</sub>-EDTA 的最佳吸附效果给出了合理的解释. 通过比较结构优化后 Pb(II) 单独结合官能团和 Pb(II) 结合官能团改性的二氧化硅的键角数据发现, 只有 EDTA-Pb(键角为 100.37°) 和 SiO<sub>2</sub>-EDTA-Pb(键角为 101.37°) 键角基本相同, 而其他几组键角变化较大, 表明 SiO<sub>2</sub>-EDTA 相比其余 4 种吸附剂几何适应性更好, 与 Pb(II) 结合时基本不发生结构扭曲, 有利于吸附 Pb(II).

此外, 结构优化与表征方法相结合, 可以初步推测吸附机理, 验证某些官能团的作用. Halder 等<sup>[51]</sup> 为了探究吸附剂 [Ni(3-bpd)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的 -SCN 基团是否为 Hg(II) 的吸附位点, 尝试将多个汞原子与其结合并优化结构, 发现 -SCN 中的硫原子最多同时结合两个汞原子, 多余的汞原子之间存在弱的 Hg...Hg 相互作用. 吸附前后的理论红外光谱中 -SCN 特征峰的位置偏移了 89 cm<sup>-1</sup>, 与实验得到的 -SCN 特征峰位移 (69 cm<sup>-1</sup>) 十分接近, 验证了 -SCN 在吸附中的贡献. 利用结构优化得到稳定构型是后续计算的基础, 但也能从中获取一些有价值的信息.

## 2.2 计算结合能

结合能, 或称吸附能 ( $E_{ad}$ ), 计算方法见式 (1), 其中  $E_{total}$  为吸附后体系的总能量,  $E_{adsorbent}$  和  $E_{metal}$  分别代表吸附剂单元和金属离子单独的能量<sup>[52-54]</sup>. 结合能的计算结果一般为负值, 根据热力学原理, 结合能越小代表结构越稳定, 由结合能大小分析官能团的亲和力强弱、吸附选择性顺序、最佳吸附构型等信息, 在吸附研究中十分常见.

$$E_{ad} = E_{total} - E_{adsorbent} - E_{metal} \quad (1)$$

计算结合能可以比较不同官能团对金属离子的亲和力大小. 例如, Xu 等<sup>[55]</sup> 发现含三嗪、羟基双官能团的 COF-Tz-OH 对 Pb(II) 的吸附能为 -70.4 kcal·mol<sup>-1</sup>, 明显小于单官能团吸附剂 COF-Tz (-51.4 kcal·mol<sup>-1</sup>) 和 COF-OH (-39.9 kcal·mol<sup>-1</sup>), 表明三嗪基团亲和力较强且两种官能团具有协同作用. 同样, He 等<sup>[56]</sup> 用 Gaussian09 程序计算并比较了氨基、羧基改性 POP 的效果, POP-NH<sub>2</sub> 对 Pb(II) 的结合能为 -540.71 kJ·mol<sup>-1</sup>, 小于 POP-COOH (-467.49 kJ·mol<sup>-1</sup>) 和未修饰的 POP (-257.52 kJ·mol<sup>-1</sup>), 证明氨基改性可以提高对 Pb(II) 的亲和力, 且效果优于羧基, 很好地解释了实验结果.

计算结合能还可以预测或解释同一吸附剂对不同金属离子的选择性. 例如, Li 等<sup>[52]</sup> 比较了单簇纳米片 CoCNSP 分别结合不同金属离子的情况, 对 Hg(II)、U(VI)、Pb(II)、Co(II) 的吸附能分别为

-9.43、-10.77、-8.75、-0.97 kcal·mol<sup>-1</sup>, 与实验中 CoCNSP 对 Co(II) 的吸附选择性最差结果相符. 然而, 计算得到的吸附选择性顺序与实验结果并不完全对应, 这是因为仅对单簇结构进行计算很难精确地模拟整体材料的吸附行为.

对于确定的吸附剂和金属离子来说, 可能的结合方式也有多种, 计算结合能可以推断最稳定的吸附构型. Ren 等<sup>[57]</sup> 计算了改性介孔二氧化硅 G1.0 与 Cd(II) 的 6 种结合方式的结合能, 结果见表 3, G1.0-Cd(II)-6 的结合能最低, 表明 G1.0 的氮、氧原子与 Cd(II) 的六配位模式是最稳定的吸附构型. Wei 等<sup>[54]</sup> 计算了 Cr(III) 以 3 种水合离子形式分别结合 5 种吸附剂的结合能, 结果见图 5. 可以看出, A 和 D 两种吸附剂对 Cr(III) 的亲合力更强, 水合离子中 Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>3+</sup> 与各吸附剂之间的络合最稳定, 并且水合分子数增加会降低吸附量. 由此可见, 结合能计算既可以验证实验得出的官能团改性效果和吸附选择性顺序, 还能提供一些实验无法测定的信息(如吸附构型).

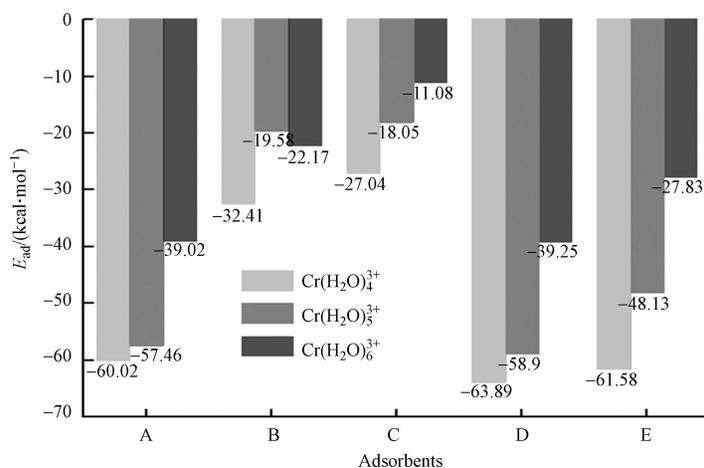


图 5 Cr(III) 的 3 种形态与 5 种 COF 片段分别结合的结合能<sup>[54]</sup>

Fig.5 Binding energies of three hydrated forms of Cr(III) bound to five COF fragments, respectively<sup>[54]</sup>

## 2.3 电子特性分析

### 2.3.1 静电势分析

静电势(ESP)分析是通过作吸附剂分子的 ESP 图得到各原子周围的电荷情况, 帮助确定吸附活性位点的一种常用方法, 多用于分析静电作用导致的吸附行为. 一般在 ESP 图中, 红色区域代表带负电荷, 蓝色表示带正电, 静电势越低就越容易结合金属阳离子. Wei 等<sup>[54]</sup> 作了 5 种吸附剂片段的 ESP 图, 推测这些分子中的红色区域, 即 C=N 键、氧原子和芳香环都可能是 Cr(III) 的吸附位点. Wang 等<sup>[56]</sup> 从 MOF-MA 的静电势图中发现负电荷集中分布在硫原子周围, 说明这些位点对金属阳离子的亲和力最强, 应当是主要的吸附位点. Esrafilii 等<sup>[58]</sup> 合成的 MOF 吸附剂表面静电势为负值的区域都与氮或氧原子有关, 因此, 这些原子很可能是 Pb(II) 吸附的位点. 可见一般电负性强的杂原子和富电子的芳香环对金属阳离子的静电作用较强, 是主要的吸附位点, 当吸附剂分子含有这类官能团时, 可以采用静电势分析.

### 2.3.2 原子电荷分析

选择合适的方法计算出原子电荷, 并在分子结构中用不同的颜色标记(颜色与电性的对应关系与 ESP 图相同), 这种方法能够直观地分析原子之间的静电作用, 在吸附研究中可以预测吸附位点和比较吸附选择性等. 计算原子电荷的方法有许多种<sup>[59]</sup>, 其中, ADCH 是以原子偶极距校正来计算 Hirshfeld 电荷的方法. Li 等<sup>[52]</sup> 对 CoCNSP 分别结合 4 种金属进行了 ADCH 电荷分析, 发现金属原子均位于带负电荷的硫原子周围, 并且钴原子的 ADCH 电荷明显低于其他 3 种金属, 说明硫原子是吸附位点, 且在 4 种金属中对 Co(II) 的选择性最差, 验证了实验结果.

### 2.3.3 HOMO 和 LUMO 能量分析

HOMO 和 LUMO 分别是最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道的缩写, 二者之间的能级差称为禁带. HOMO、LUMO 的能量大小和禁带宽度不仅能反映出分子的导电性, 还能在相似的结构间比

较化学稳定性. Esrafil 等<sup>[58]</sup> 比较了 4 个结构类似的吸附剂分子的 HOMO 能量(见表 2), 从结构稳定性角度解释了 TMU-23 对 6 种金属的最佳吸附能力: TMU-6 和 TMU-21 的结构存在共振效应, 分子比较稳定, 与金属离子结合的倾向更低; 而 TMU-24 的 HOMO 能量低于 TMU-23, 表明含萘环的结构比苯环更稳定, 因此, 4 种结构中 TMU-23 与金属结合的能力最强.

表 2 四种吸附剂材料的结构和 HOMO 能量比较<sup>[58]</sup>

Table 2 Structure and HOMO energy comparison of four adsorbent materials<sup>[58]</sup>

吸附剂 Adsorbent	结构特征 Structural feature	HOMO能量/eV HOMO energy
TMU-6	吡啶与苯环相连	-0.2361
TMU-21	吡啶与萘环相连	-0.2398
TMU-23	苯环与苯环相连	-0.2239
TMU-24	苯环与萘环相连	-0.2283

## 2.4 相互作用分析

### 2.4.1 NCI(RDG)分析

NCI(非共价相互作用指数)分析, 也称为 RDG(约化密度梯度函数)法, 是对体系中弱相互作用的区域和类型进行可视化的研究方法. RDG 函数的表达式见式(2). NCI 方法是通过  $\rho$  和  $\lambda_2$  两个参数来定性表示一个区域内的各种相互作用的, 其中  $\rho$  代表电子密度, 反映相互作用的强弱;  $\lambda_2$  反映相互作用的类型,  $\lambda_2 < 0$  代表吸引作用,  $\lambda_2 > 0$  代表互斥作用. 对不同的类型和强弱用不同的颜色区分, 将  $\text{Sign}(\lambda_2)$  绘制成 RDG 填色等值面图, 就能直观地看出结构内或分子间的非成键相互作用情况<sup>[60]</sup>. 绘制 RDG 等值面图的对应关系见图 6, 若出现蓝色区域代表周围原子之间存在吸引作用, 红色代表互斥作用, 以此推测金属原子与吸附剂之间的相互作用类型. 在 Wei 等<sup>[54]</sup> 的研究中, 发现  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$  的氢原子与吸附剂的氮原子之间出现盘状的蓝色区域, 据此推测氢键可能是吸附机理之一. Li 等<sup>[52]</sup> 用三维 RDG 等值面图解释了吸附剂 CoCNSP 对 Co(II) 吸附选择性差的原因, 当 4 种不同金属分别与吸附剂的硫原子结合时, Co(II) 与硫原子之间出现绿色区域, 其余 3 种金属与硫原子之间为蓝色, 表明吸附剂对 Co(II) 的作用力明显较弱.

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (2)$$

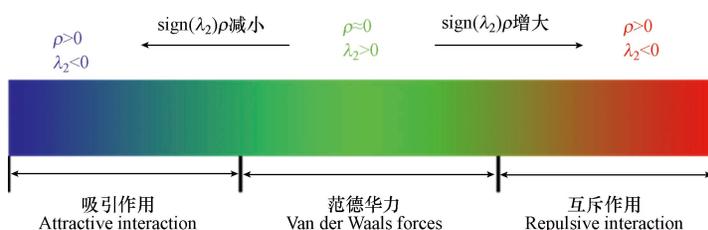


图 6 RDG 填色等值面绘图的对对应关系

Fig.6 Correspondence of RDG coloring isosurface drawing

### 2.4.2 NBO 分析

自然键轨道(NBO)分析是考察成键原子之间电子离域情况的一种方法, 是将薛定谔方程的计算解转化为化学键概念的手段之一<sup>[61]</sup>, 常用于分析重金属与吸附剂之间的络合作用. NBO 分析常用到二阶微扰校正能  $E(2)$ , 即通过二阶微扰理论近似估计电子占据的 NBO 轨道向相邻的非占据 NBO 轨道发生离域而使体系降低的能量,  $E(2)$  的值越大说明相互作用越强. 例如, 吸附剂 G1.0 含有的多个氮、氧原子能与 Cd(II) 以 6 种方式络合, Ren 等<sup>[57]</sup> 对这些构型进行了 NBO 分析, 结果见表 3. 从部分电荷和 Cd(II) 电子排布的变化可以看出, 氮、氧原子的孤对电子部分转移至 Cd(II) 的 5s、5p、6p 空轨道上, 大部分转移至 5s 轨道; 计算得到  $\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \text{LP}^*(\text{Cd})$  过程的  $E(2)$  明显大于  $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \text{LP}^*(\text{Cd})$ , 表明氮原子与 Cd(II) 的结合能力比氧原子更强, 在吸附中的贡献更大.

表 3 吸附剂 G1.0 络合 Cd(II) 的计算结果<sup>[57]</sup>Table 3 Calculated parameters of adsorbent G1.0 complexing Cd(II)<sup>[57]</sup>

络合构型 Complexes	结合能/(kcal·mol <sup>-1</sup> ) Binding energy	NBO部分电荷 NBO partial charge		Cd(II)电子构型 Cd(II) electron configuration
		配体Ligand	Cd(II)	
G1.0-Cd(II)-1	-224.53	0.81	1.19	5s <sup>0.84</sup> 4d <sup>9.99</sup> 5p <sup>0.02</sup> 6p <sup>0.01</sup>
G1.0-Cd(II)-2	-260.79	0.36	1.64	5s <sup>0.36</sup> 4d <sup>9.98</sup> 6p <sup>0.02</sup>
G1.0-Cd(II)-3	-271.73	0.35	1.65	5s <sup>0.35</sup> 4d <sup>9.99</sup> 5p <sup>0.01</sup> 6p <sup>0.01</sup>
G1.0-Cd(II)-4	-280.36	0.30	1.70	5s <sup>0.29</sup> 4d <sup>9.99</sup> 6p <sup>0.02</sup>
G1.0-Cd(II)-5	-291.85	0.29	1.71	5s <sup>0.29</sup> 4d <sup>9.98</sup> 6p <sup>0.02</sup>
G1.0-Cd(II)-6	-300.12	0.33	1.67	5s <sup>0.32</sup> 4d <sup>9.99</sup> 5p <sup>0.01</sup> 6p <sup>0.01</sup>

### 3 结论与展望(Conclusion and prospect)

合成多孔材料根据化学组成可分为无机介孔材料、金属-有机框架和多孔有机聚合物三类,通过改变反应物或合成条件、合成后修饰等方法能够对吸附剂的孔结构和表面化学特性进行灵活调控.表面化学特性是影响吸附的关键因素,在研究中大多采用有机物进行化学改性.通过向吸附剂的分子结构中引入含杂原子(氮、氧、硫等)的官能团,利用它们对重金属的特异性亲和力,可有效增加吸附剂表面的活性位点,从而显著提高吸附效果.近年来,DFT计算在吸附研究中的应用越来越普遍,主要用于从微观角度分析和阐明吸附过程中的络合作用、静电作用以及其他弱相互作用,预测或解释实验结果.然而,合成多孔吸附剂的开发和DFT计算探究吸附机理仍存在许多挑战和局限性,今后的研究中应关注以下问题:

(1)合成多孔材料的改性条件比较苛刻,为了适应实际废水的大规模处理需求,研究者们应考虑开发更简便高效的合成与改性方法.

(2)新材料产生的环境影响未被重视.目前,仅有少数研究在开发新材料时关注了毒性或金属浸出情况,未来合成多孔材料的开发研究应包含毒性测试或环境影响评估,避免产生二次污染.

(3)许多研究的吸附机理分析比较简略,多数文献仅通过DFT计算的结构优化和结合能解释实验现象并推测机理.研究者们应充分利用DFT计算的强大功能进一步分析可能存在的相互作用,或预测吸附剂的吸附效果,为新型吸附剂的设计提供参考.

### 参考文献 (References)

- [1] ALI H, KHAN E, ILAHI I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation [J]. *Journal of Chemistry*, 2019, 2019: 6730305.
- [2] VAREDA J P, VALENTE A J M, DURÃES L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118.
- [3] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展 [J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 2016-2024.  
LIU J Y, LIU L H, XUE J R, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 2016-2024 (in Chinese).
- [4] SALL M L, DIAW A, GNINGUE-SALL D, et al. Toxic heavy metals: Impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(24): 29927-29942.
- [5] ZHU Y, FAN W H, ZHOU T T, et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 678: 253-266.
- [6] VARDHAN K H, KUMAR P S, PANDA R C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111197.
- [7] AZIMI A, AZARI A, REZAKAZEMI M, et al. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review [J]. *ChemBioEng Reviews*, 2017, 4(1): 37-59.
- [8] CRINI G, LICHTFOUSE E, WILSON L D, et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 195-213.
- [9] SARMA G K, SEN GUPTA S, BHATTACHARYYA K G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: A

- review [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(7): 6245-6278.
- [10] AYANGBENRO A S, BABALOLA O O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(1): 94.
- [11] BARAKAT M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361-377.
- [12] 周雯, 佟珊珊. 新型吸附材料分离和富集贵金属的研究进展 [J]. *应用化学*, 2021, 38(8): 897-910.  
ZHOU W, TONG S S. Research progress on novel adsorbent materials for separation and enrichment of noble metals [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(8): 897-910 (in Chinese).
- [13] WU Z X, ZHAO D Y. Ordered mesoporous materials as adsorbents [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2011, 47(12): 3332-3338.
- [14] AWUAL M R, RAHMAN I M M, YAITA T, et al. pH dependent Cu(II) and Pd(II) ions detection and removal from aqueous media by an efficient mesoporous adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 100-109.
- [15] BETIHA M A, MOUSTAFA Y M, EL-SHAHAT M F, et al. Polyvinylpyrrolidone-Aminopropyl-SBA-15 schiff Base hybrid for efficient removal of divalent heavy metal cations from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122675.
- [16] MARCINIAK M, GOSCIANSKA J, FRANKOWSKI M, et al. Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 276: 630-637.
- [17] FU L K, WANG S X, LIN G, et al. Post-functionalization of UiO-66-NH<sub>2</sub> by 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 42-51.
- [18] YAN Y H, CHU Y T, KHAN M A, et al. Facile immobilization of ethylenediamine tetramethylene-phosphonic acid into UiO-66 for toxic divalent heavy metal ions removal: An experimental and theoretical exploration [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150652.
- [19] AHMADIJOKANI F, TAJAHMADI S, BAHI A, et al. Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128466.
- [20] MORCOS G S, IBRAHIM A A, EL-SAYED M M H, et al. High performance functionalized UiO metal organic frameworks for the efficient and selective adsorption of Pb (II) ions in concentrated multi-ion systems [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105191.
- [21] WANG C, XIONG C, HE Y L, et al. Facile preparation of magnetic Zr-MOF for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from water: Adsorption characteristics and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128923.
- [22] LV S W, LIU J M, LI C Y, et al. A novel and universal metal-organic frameworks sensing platform for selective detection and efficient removal of heavy metal ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122111.
- [23] HUANG Y, ZENG X F, GUO L L, et al. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolite frameworks [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 462-469.
- [24] CAO Y, HU X, ZHU C Q, et al. Sulfhydryl functionalized covalent organic framework as an efficient adsorbent for selective Pb (II) removal [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 125004.
- [25] MA Z Y, LIU F Y, LIU N S, et al. Facile synthesis of sulfhydryl modified covalent organic frameworks for high efficient Hg(II) removal from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124190.
- [26] CUI F Z, LIANG R R, QI Q Y, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solutions by a dual-pore covalent organic framework [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3(4): 1800150.
- [27] QIAO X X, LIU G F, WANG J T, et al. Highly efficient and selective removal of lead ions from aqueous solutions by conjugated microporous polymers with functionalized heterogeneous pores [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(1): 337-344.
- [28] WANG Q, LI R, OUYANG X, et al. A novel indole-based conjugated microporous polymer for highly effective removal of heavy metals from aqueous solution via double cation- $\pi$  interactions [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(69): 40531-40535.
- [29] XU D, WU W D, QI H J, et al. Sulfur rich microporous polymer enables rapid and efficient removal of mercury(II) from water [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 174-181.
- [30] AGUILA B, SUN Q, PERMAN J A, et al. Efficient mercury capture using functionalized porous organic polymer [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1700665.
- [31] RYU J, LEE M Y, SONG M, et al. Highly selective removal of Hg(II) ions from aqueous solution using thiol-modified porous polyaminal-networked polymer [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117120.
- [32] ZHAO K Q, KONG L K, YANG W W, et al. Hooped amino-group chains in porous organic polymers for enhancing heavy metal ion removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44751-44757.
- [33] LI H, CHEN X P, SHEN D Q, et al. Functionalized silica nanoparticles: Classification, synthetic approaches and recent advances in adsorption applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(38): 15998-16016.
- [34] GANG D, UDDIN AHMAD Z, LIAN Q Y, et al. A review of adsorptive remediation of environmental pollutants from aqueous phase

- by ordered mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126286.
- [35] RU J, WANG X M, WANG F B, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111577.
- [36] KOBIELSKA P A, HOWARTH A J, FARHA O K, et al. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 358: 92-107.
- [37] WEN J, FANG Y, ZENG G M. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: A review of studies from the last decade [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 627-643.
- [38] FENG M B, ZHANG P, ZHOU H C, et al. Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 783-800.
- [39] PENG Y G, HUANG H L, ZHANG Y X, et al. A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 187.
- [40] LEE J S M, COOPER A I. Advances in conjugated microporous polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(4): 2171-2214.
- [41] MODAK A, BHANJA P, SELVARAJ M, et al. Functionalized porous organic materials as efficient media for the adsorptive removal of Hg(II) ions [J]. *Environmental Science:Nano*, 2020, 7(10): 2887-2923.
- [42] LV S W, LIU J M, WANG Z H, et al. Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 80: 169-185.
- [43] JIANG Y Z, LIU C Y, HUANG A S. EDTA-functionalized covalent organic framework for the removal of heavy-metal ions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32186-32191.
- [44] KHAKBAZ M, GHAEMI A, MIR MOHAMAD SADEGHI G. Synthesis methods of microporous organic polymeric adsorbents: A review [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(48): 6962-6997.
- [45] SHENG X, SHI H, YANG L M, et al. Rationally designed conjugated microporous polymers for contaminants adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141683.
- [46] AL-MAHAYNI H, WANG X, HARVEY J P, et al. Experimental methods in chemical engineering: Density functional theory [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2021, 99(9): 1885-1911.
- [47] HE Y, LIU Q Q, HU J, et al. Efficient removal of Pb(II) by amine functionalized porous organic polymer through post-synthetic modification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 180: 142-148.
- [48] HE Y, LIU Q Q, LIU F, et al. Porous organic polymer bifunctionalized with triazine and thiophene groups as a novel adsorbent for removing Cu (II) [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 233: 10-15.
- [49] YANG R X, WANG T T, DENG W Q. Extraordinary capability for water treatment achieved by a perfluorous conjugated microporous polymer [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10155.
- [50] SHAO P H, LIANG D H, YANG L M, et al. Evaluating the adsorptivity of organo-functionalized silica nanoparticles towards heavy metals: Quantitative comparison and mechanistic insight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121676.
- [51] HALDER S, MONDAL J, ORTEGA-CASTRO J, et al. A Ni-based MOF for selective detection and removal of Hg<sup>2+</sup> in aqueous medium: A facile strategy [J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England:2003)*, 2017, 46(6): 1943-1950.
- [52] LI J, DUAN Q Y, WU Z, et al. Few-layered metal-organic framework nanosheets as a highly selective and efficient scavenger for heavy metal pollution treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123189.
- [53] GENG S Y, LIU J, WANG C, et al. Experimental analysis and theoretical studies by density functional theory of aminopropyl-modified ordered mesoporous carbon [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 911-919.
- [54] WEI D L, ZHANG A R, AI Y J, et al. Adsorption properties of hydrated Cr<sup>3+</sup> ions on schiff-base covalent organic frameworks: A DFT study [J]. *Chemistry - an Asian Journal*, 2020, 15(7): 1140-1146.
- [55] XU T, ZHOU L, HE Y, et al. Covalent organic framework with triazine and hydroxyl bifunctional groups for efficient removal of lead(II) ions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(42): 19642-19648.
- [56] WANG C, LIN G, XI Y H, et al. Development of mercaptosuccinic anchored MOF through one-step preparation to enhance adsorption capacity and selectivity for Hg(II) and Pb(II) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 317: 113896.
- [57] REN B, WANG K, ZHANG B S, et al. Adsorption behavior of PAMAM dendrimers functionalized silica for Cd(II) from aqueous solution: Experimental and theoretical calculation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 101: 80-91.
- [58] ESRAFILI L, SAFARIFARD V, TAHMASEBI E, et al. Functional group effect of isoreticular metal-organic frameworks on heavy metal ion adsorption [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(11): 8864-8873.
- [59] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 1-18.  
LU T, CHEN F W. Comparison of computational methods for atomic charges [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(1): 1-18 (in Chinese).
- [60] BOTO R A, CONTRERAS-GARCÍA J, TIERNY J, et al. Interpretation of the reduced density gradient [J]. *Molecular Physics*, 2016, 114(7/8): 1406-1414.
- [61] WEINHOLD F, LANDIS C R, GLENDENING E D. What is NBO analysis and how is it useful? [J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2016, 35(3): 399-440.