程玉拓, 李博宇, 李卓. MOFs 基碳材料对水体中抗生素的吸附去除[J]. 净水技术, 2023, 42(4):31-38.
CHENG Y T, LI B Y, LI Z. MOFs-based carbon materials for adsorption and removal of antibiotics in water body[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):31-38.

MOFs 基碳材料对水体中抗生素的吸附去除

程玉拓,李博宇,李 卓*
(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要 近年来,金属有机框架(metal-organic frameworks,MOFs)所衍生的多孔碳材料得益于其优异的孔隙结构和丰富的表面官能团,对水体中的抗生素表现出优异的吸附能力。并且,MOFs 基碳材料制备合成方法简单且多样。为提高该类材料的吸附性能,现今研究人员主要研究集中在 MOFs 前体选择、制备条件优化、微观形貌调控及表面官能团修饰等方面。文中以 MOFs 基碳材料含有的元素种类及含量为依据,详细列举和分析了通过不同方法制备的 MOFs 基碳材料,通过模型拟合深入分析其对水体中抗生素吸附过程和机理,讨论影响吸附过程的不同因素,并对制备高性能 MOFs 基碳材料提出了见解。

关键词 金属有机框架 制备方法 碳材料 水环境 抗生素 吸附机理
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1009-0177(2023)04-0031-08
DOI:10.15890/j.cnki.jsjs.2023.04.005

MOFs-Based Carbon Materials for Adsorption and Removal of Antibiotics in Water Body

CHENG Yutuo, LI Boyu, LI Zhuo*
(*State Key Laboratory of Pollution Control and Recycling Research, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract In recent years, porous carbon materials derived from metal-organic frameworks (MOFs) have shown excellent adsorption capacity to remove antibiotics from water due to excellent pore structures and rich superficial functional groups. MOFs-based carbon materials can be synthesized thorough various facile methods. To improve the adsorption performance of such materials, researchers mainly focus on the rational selection of MOFs precursors, the optimization process of synthesizing conditions, the regulation of micro morphology and the modification of surface functional groups. In this review, based on the types and contents of elements contained in MOFs-based carbon materials, different kinds of MOFs-based carbon materials and their fabrication methods are summarized in details, the mechanisms of removing antibiotic from water with MOFs-based carbon materials by model fitting are analyzed, different factors affecting the adsorption process are discussed and possible ways to effectively prepare modified MOFs-based carbon materials for the adsorption of antibiotics from water are put forward.

Keywords metal-organic frameworks (MOFs) preparation method carbon material water environment antibiotics adsorption mechanism

抗生素由于优异的杀菌和抑菌作用,被广泛应用于医疗、农业及水产养殖业等[1],然而其大量使用已导致我国水体严重污染[2]。目前常用去除水体中抗生素的方法有生物处理[3]、光催化[4]、离子交换[5]、膜处理[6]和吸附[7]等。在众多技术中,吸附技术由于其快速、高效、经济、可循环使用性,已被广泛应用于废水处理[8],而碳材料因其大比表面积、高孔隙率和高反应活性,被广泛用作去除水体中抗生素的高效吸附剂[9]。从最初的活性炭(AC)、碳纳米管到后来的石墨烯材料,碳材料的种类及应用愈加广泛[10]。然而,常见碳材料常伴有孔径较小、吸附量低等问题[11]。因此,研究人员致力于寻

[收稿日期] 2022-07-25
[基金项目] 国家重点研发计划(2019YFC1905403)
[作者简介] 程玉拓(1998—),男,硕士,研究方向为 MOFs 基碳材料的制备和应用,E-mail:cyt2032857@126.com。
[通信作者] 李卓(1976—),女,教授,研究方向为微纳米技术在微污染物检测与分离中的应用,E-mail:zhuoli2013@tongji.edu.cn。

求更高效的有序介孔碳作为抗生素的吸附剂。

常用制备高吸附性能有序孔结构碳材料的方法是模板法。但截至目前,仅少量合适的模板剂可供选择[12]。近年来,金属有机框架被证明是极具潜力的模板剂[13]。金属有机框架(MOFs)是一种配位聚合物,以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成空间三维孔结构,是继沸石和碳纳米管之后又一类重要的新型多孔材料。基于 MOFs 制备的多孔碳纳米材料不仅保持了其原有的孔隙结构,而且克服了 MOFs 本身水稳定性差的缺点[14],作为水体中抗生素的吸附剂具有巨大的潜力。

尽管有不同碳材料作为吸附剂去除水体中抗生素的研究进展报告,但针对 MOFs 基碳材料吸附水体中抗生素的工作仍未被详尽总结。因此,本研究综述了用于吸附水体中抗生素的 MOFs 基碳材料的常见种类、合成方法及各项结构性能,并对比不同合成方法的优劣,深入分析总结 MOFs 基碳材料吸附水体中抗生素的作用机制,并对 MOFs 基碳材料去除水体中有机污染物的未来发展进行了阐述。

1　MOFs 基碳材料种类及制备方法

MOFs 种类繁多,通过改变 MOFs 类型及制备 MOFs 基碳材料的方法,可合成不同类型 MOFs 基碳材料。本文根据 MOFs 基碳材料所含元素的种类将其分为 3 大类,即 MOFs 衍生无金属碳材料、MOFs 衍生金属元素复合碳材料以及 MOFs 衍生杂元素复合碳材料。

1.1　MOFs 衍生无金属碳材料

锌基 MOFs 中的锌金属节点易于在高温下蒸发,因此,锌基 MOFs 被广泛用于生产具有高比表面积的 MOFs 衍生无金属复合碳材料[15],如 ZIF-8[16]、MAF-5[17]、MAF-6[18]等都是含有锌且具有高度多孔性的 MOFs,均可作为制备 MOFs 基碳材料的模板剂。Abbasi 等[19]和 Ahmed 等[20]通过直接热解 ZIF-8 制备了高度多孔的碳材料,研究表明在 1 000 ℃时获得的 MOFs 基碳材料(MDC-1000)具有最大的比表面积和孔体积,是原始 ZIF-8 孔隙率的 2 倍,用于吸附水中磺胺甲恶唑(SMX)时,其吸附量是 ZIF-8 的 20 倍。Li 等[21]制备了比表面积为 1 379 m^2/g、微孔比例高的纳米多孔碳(NPC),其最大吸附容量为 757 mg/g,约为同等情况下粉末活性炭(PAC)的 2 倍。此外,ZIF 衍生的多孔碳材料也可用于吸附去除水中的四环素(TC)和环丙沙星(CFX)。Dang 等[22]通过微波辅助溶剂热法制备了 ZIF-8,并在 800 ℃恒温灼烧 4 h 后制得 ZPC-800,其对 TC、CFX 的理论吸附容量分别为 772.69、905.14 mg/g,与其他用于吸附 TC 和 CFX 的碳基材料[23-24]相比具有明显的优势。为进一步优化 MOFs 基碳材料结构,在合成过程中添加 KOH 也可改善该类材料的吸附性能[25]。Sun 等[26]采用 KOH 活化和高温热解相结合制备了 ZIF-L 衍生的 N 掺杂 NPC 吸附剂,结果表明,摩尔浓度为 0.5 mol/L 的 KOH 溶液浸泡后再热解制得的 NPC-0.5 呈现堆叠层状形态,具有更大的比表面积和丰富的孔隙率,有利于吸附反应的进行。Li 等[27]选用了 MOF-5 作为模板剂,1 000 ℃灼烧 8 h 后制得 NPC-1,拟合结果表明其对 SMX、双酚 A(BPA)、甲基橙(MO)3 种典型有机污染物的最大吸附容量分别为 625、757、872 mg/g,是相同条件下单壁碳纳米管(SWCNT)和商用 PAC 的 1.0~3.2 倍。An 等[18]在热解锌金属有机骨架 MAF-6 中添加 KOH 活性剂制得了 CDM6-K1000,其对碱性双氯芬酸钠(DCF)和酸性布洛芬(IBP)的吸附量分别为 503 mg/g 和 408 mg/g,且在循环使用 5 次后仍有很高的吸附能力。

1.2　MOFs 衍生金属复合碳材料

MOFs 中的金属离子也可通过在碳化过程中分散或嵌入到 MOFs 基碳材料中,其存在形式为金属纳米粒子(NPs)、金属氧化物纳米结构或两者兼有。这些纳米结构会增加 MOFs 基碳材料的活性位点,同时,金属元素的引入可显著改善碳材料的一些物理化学性质,如润湿性、比表面积和 Zeta 电位等,这都有助于提高材料的吸附性能[28]。

1.2.1　单金属

Jung 等[29]和 Xiong 等[30]选择苯二甲酸(H_2BDC)作为有机配体,合成铁基 MOFs 衍生的磁性多孔碳(α-Fe/Fe_3C)复合材料,其最高吸附量为 652.08 mg/g。通过施加外部磁场,复合材料可在吸附后轻松分离,拓宽了其实际应用范围[31]。其他含有过渡金属的 MOFs 也可用作模板剂,如 ZIF-67[32]、UIO-66[33]等。Zhang 等[34]使用 UiO-66-NH_2 作为前体,制备了 U-800(800 ℃下碳化的 UiO-66-NH_2),该材料对阿莫西林(AMX)和磺胺氯吡啶(SCP)具有强吸附性,在循环 4 次后,去除率仍达到初始去除率的 92%。

1.2.2 复合金属

Chen 等[35]结合 ZIF-8 和 ZIF-67 的优点,制备了基于二者的双金属 ZIF(BMZIF),并以其为模板,在 N_2 环境下 900 ℃热解,获得了表面积大、石墨化程度高、N 和 CoN_x 活性物质高度分散的多孔碳材料,其吸附潜力极强。Yang 等[36]采用原位生长法,在羧甲基纤维素钠(CMC)气凝胶载体上生长 MOFs,以平衡 Ni/Co-MOF 的脆性和粉末特性,成功制备了 Ni/Co-MOF@ CMC 气凝胶,其具有高度多孔结构,在 5 min 内快速吸附去除 TC,去除率约为 80%。Omer 等[37]制备了 MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe)/CNT@ Alg 复合材料,当 CNT 质量分数达到 15%时,对 TC 的吸附去除效果最佳。

1.3 MOFs 衍生杂元素复合碳材料

在 MOFs 基碳材料中掺杂非金属原子(如 N、S 或 P)可有效调节其孔隙结构、化学性质和机械性能等[38-39]。其中,N 掺杂被认为是最理想的方法,因为 N 的原子尺寸接近碳,有 5 个价电子,这有利于与碳原子形成强大的共价键[40]。常用的外加氮源有三聚氰胺[41]、尿素[42]和氨基四唑[43]等。外加氮源与 MOFs 模板剂之间的碳化方法有 1 步和多步(2 步、3 步)碳化等。

Li 等[44]引入三聚氰胺为二次氮源优化 ZIF-8 的碳化过程,合成了 ZIF-8 衍生的 N 掺杂多孔碳材料,并通过改变三聚氰胺的添加量来调整 N 含量。Liang 等[45]在 ZIF-8 前驱体上引入间苯二酚(RF)以及单宁酸(TA)再进行碳化,结果表明制备的 N 掺杂分级多孔碳-2(NHPC-2)去除 TC 的优异性能主要归功于合适的孔径分布和孔容、高氮含量和大量缺陷,且在 8 次循环后仍保持良好的 TC 吸附能力,表现出良好的可重复性。Zhang 等[46]以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为模板,采用软模板化 ZIF-8 前驱体,通过一步碳化法成功制备了 NHPCs,并将其应用于盐酸四环素(TCH)的吸附去除。在 SDBS/Zn^{2+} 为 0.075(摩尔比)时,所获得的碳材料吸附性能最佳,且具有较大的比表面积和孔体积,N 含量和表面官能团的数量显著提高,为 TCH 提供了丰富的吸收位点和较短的扩散路径。

表 1 列举了目前主要的 MOFs 基碳材料种类、合成条件及相关性能参数。

表 1 不同 MOFs 基碳材料的制备方法及基本参数

Tab. 1 Preparation Methods and Basic Parameters of Different MOFs-Based Carbon Materials

材料名称	MOFs 前体	制备方法	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	所含元素	文献
CDM6-1000	MAF-6	1 000 ℃热解 6 h	1 484	0.72	C:82.1%、N:5.0%、O:5.0%	[18]
CDM6-K1000		1 000 ℃热解 6 h、KOH	3 123	1.77	C:94.6%、N:0.9%、O:1.9%	
MDC-1000	ZIF-8	1 000 ℃热解 5 h	1 964	1.32	N:1.8%、O:18%	[20]
NPC	ZIF-8	1 000 ℃热解 7 h	1 379	2.90	/	[21]
ZPC-800	ZIF-8	800 ℃热解 4 h	268	0.14	/	[22]
NPC-0.5	ZIF-L	910 ℃热解 2 h、0.5 mol/L KOH	1 938	1.34	C、N、O	[26]
NPC-1	MOF-5	1 000 ℃热解 8 h	1 731	1.68	C、N、O	[27]
α-Fe/Fe_3C	H_2BDC	800 ℃热解 3 h	194.11	0.285	Fe、Fe_3C、C	[29]
α-Fe/Fe_3C	Zn-MIL-53(Fe)	910 ℃热解 2 h	171.72	0.31	Fe、Fe_3C、C	[31]
U-800	UiO-66-NH_2	800 ℃热解 3 h	97	/	C、O、N、Zr	[34]
Ni/Co-MOF@ CMC	Ni/Co-MOF	CMC 附着生长	/	/	C、O、N、Ni、Co	[36]
MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe)/CNT@ Alg	MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe)	CNT、海藻酸附着生长	273.77	/	C、O、Fe、Ti	[37]
NPC	ZIF-8	900 ℃热解 3 h	1 132.39	1.63	C:92.4%、N:2.4%、O 4.4%	[45]
NHPC-1	ZIF-8@ RF	900 ℃热解 3 h(RF 浸泡)	1 032.91	1.57	C:92.3%、N:3.0%、O:4.2%	
NHPC-2	ZIF-8@ TA	900 ℃热解 3 h(TA 浸泡)	768.93	1.68	C:89.2%、N:4.7%、O:5.0%	
HC1000-0.075	ZIF-8	1 000 ℃热解 5 h	1 067.41	1.22	C、O、N	[46]

2　模型拟合

MOFs 基碳材料吸附去除水体中抗生素的模型拟合一般分为吸附动力学和吸附等温线。表 2 总结了本文所提到的 MOFs 基碳材料吸附去除水中抗生素的各项性能及模型。

表 2　不同 MOFs 基碳材料吸附去除能力及模型拟合

Tab. 2　Adsorption and Removal Capacity and Model Fitting of Different MOFs-Based Carbon Materials

材料名称	吸附对象	吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)	动力学	等温线	最佳 pH 值	吸附机理	文献
CDM6-K1000	DCF	503	/	/	7	π-π、范德华力、疏水	[18]
	IBP	408					
MDC-1000	SMX	435	准二级(PSO)	Langmuir	3.7	静电、氢键、π-π	[20]
NPC	SMX	757	PSO	Langmuir	4.8	静电、孔填充机制	[21]
ZPC-800	TC	772.69	Elovich	Temkin	6~8	/	[22]
	CFX	905.14					
NPC-0.5	TC	331	PSO	Freundlich	6~8	π-π、静电和氢键	[26]
NPC-1	SMX	625					
	BPA	757	PSO	Langmuir	4	孔填充机制、静电、氢键、π 电子极化	[27]
	MO	872					
α-Fe/Fe_3C	TCH	652.08	PSO	Langmuir	7.7	/	[29]
α-Fe/Fe_3C	TCN	511.06	PSO	Langmuir	3	孔填充机制、静电	[31]
U-800	AMX	5.49	PSO	Langmuir	7	静电、氢键和疏水	[34]
	SCP	3.45					
Ni/Co-MOF@CMC	TC	624.87	PSO	Langmuir	6	孔填充机制、化学吸附	[36]
MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe)/CNT@Alg	TC	42.02	PSO	Freundlich、Langmuir	/	π-π、疏水	[37]
NPC	TC	180.2	PSO	Langmuir	/	/	[45]
NHPC-1	TC	284.9			/	/	
NHPC-2	TC	518.1			7	π-π、疏水和氢键	
HC1000-0.075	TCH	80.92	PSO	Sips、Temkin	4.5	孔填充机制、H 键、π-π 和弱静电	[46]

2.1　吸附动力学

吸附动力学反映了吸附剂去除废水中抗生素的速率。通过对吸附过程中的动力学拟合,可了解 MOFs 基碳材料吸附去除水体中抗生素的机理和决定性步骤。常用的拟合模型有准一级(PFO)、PSO、Elovich 和颗粒内扩散模型。如表 2 所示,MOFs 基碳材料吸附抗生素最常用的模型是 PSO,说明 MOFs 基碳材料对于水体中的抗生素吸附是伪化学吸附反应。Xiong 等[30]采用颗粒内扩散方程拟合,发现不同浓度 TC 的颗粒内扩散呈现出两个不同的区域,这主要归因于外部传质和内部颗粒扩散两个因素[47]。第一个线性区域是快速吸附过程,归因于磁性碳 α-Fe/Fe_3C-910 上的大孔扩散;第二个线性区域是相对缓慢且渐进的平衡吸附过程,归因于微孔扩散[48]。Jin 等[49]的研究结果表明,Elovich 模型最适合试验数据。此外,Abazari 等[50]研究了 DUT-32 对 AMX 吸附动力学,发现 PFO 的拟合结果优于 PSO。

2.2　吸附等温线

吸附等温线是用于研究吸附相中的吸附浓度与平衡时溶解浓度间的关系,有助于理解吸附剂与吸附质之间的相互作用。一般采取 Henry 方程、Langmuir 方程、Freundlich 方程以及 Temkin 方程对吸附试验结果进行拟合。

根据表 2,Langmuir 吸附等温线、Freundlich 吸附等温线在大多数情况下能反映出 MOFs 基碳材料对抗生素的吸附过程。Langmuir 模型是一种理想的吸附等温线模型,其假设吸附剂表面是均匀的,吸附

是单层吸附,吸附颗粒间无相互影响。Freundlich 和 Temkin 模型是非理想吸附等温线模型。Freundlich 方程既可用于单层吸附,也可用于不均匀表面的吸附,尤其能更好地解释低浓度下的吸附机理,该模型假设吸附和解吸的活化能与表面覆盖率呈对数关系,用以描述多层吸附。而 Temkin 模型则假设吸附和解吸的活化能与表面覆盖率呈对数关系,且考虑了温度对等温线的影响,描述的是化学吸附过程。等温线拟合结果表明了 MOFs 基碳材料与水体中的抗生素之间涉及孔隙填充效应,存在单层吸附、双层吸附以及静电相互作用等多种吸附机制。

3 MOFs 基碳材料吸附抗生素的影响因素及作用机理

3.1 影响因素

影响水体中抗生素的吸附去除能力既包括 MOFs 基碳材料本身的物理化学性质,也包括水体环境,如 pH、共存的竞争离子以及温度等。

3.1.1 pH

pH 是影响吸附的至关重要因素之一,其通过吸附剂的表面电荷、吸附质分子的质子化程度和吸附剂活性位点上官能团的解离程度来影响吸附剂和污染物之间的静电相互作用。表 2 列举了对不同抗生素吸附去除的最佳 pH,大多数抗生素在偏酸性的溶液条件中能达到最大吸附量。

3.1.2 竞争离子

实际水体中含有许多不同类型的污染物,例如离子、腐植酸和重金属等。竞争离子影响 MOFs 基碳材料对抗生素的吸附主要是因为离子的存在会改变水的密度和黏度并影响质量转移,以及影响静电相互作用。Wang 等[51]揭示了不同离子对吸附的不同影响。此外,通过对 Zeta 电位分析,Al^{3+} 和 Fe^{3+} 通过静电相互作用吸附占据吸附剂表面的反应位点,从而削弱抗生素的吸附。值得注意的是,腐植酸可与抗生素竞争碳材料的吸附,因为其含有许多官能团且易于水解。

3.1.3 温度

通常较高的温度会加速物质间的传质过程,从而促进吸附。大部分抗生素在 MOFs 基碳材料上的吸附过程是吸热反应,即温度升高会增加其吸附量。然而,较高的温度并不总是导致较高的吸附效率。通过相应的计算等式可获得计算热力学参数,包括标准焓变(ΔH_0)、标准吉布斯自由能(ΔG_0)和标准熵变(ΔS_0)。

3.2 作用机理

掌握吸附机理有助于理解吸附过程。MOFs 基碳材料和抗生素的物理和化学性质决定二者间的相互作用。物理吸附力指的是吸附剂和吸附质间的范德华力,它由吸附质和吸附剂分子间作用力引起;化学吸附是指吸附质分子与固体表面原子(或分子)发生电子的转移、交换或共有,形成吸附化学键的吸附。表 2 总结了 MOFs 基碳材料对抗生素的吸附机理,图 1 列举了常见的吸附机制。

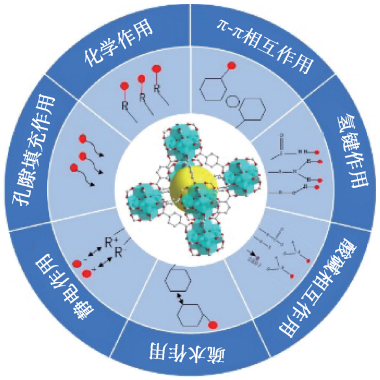

图 1 MOFs 基碳材料吸附去除水体中抗生素的机制

Fig. 1 Mechanism of Adsorption and Removal of Antibiotics in Water by MOFs-Based Carbon Materials

吸附法是通过材料表面及内部的多孔结构容纳尺度与其相匹配的粒子,从而达成材料对污染物的吸附效果,因此,碳材料的比表面积及孔隙结构是影响其吸附能力的基础因素。Li 等[21]通过 SEM、TEM、BET 表征指出 NPC 对于 SMX 的高吸附亲和性与它的高比表面积和特殊的微孔/介孔结构有关。孔填充机理以及静电相互作用对 NPC 的高吸附也有重要影响。此外,根据溶液 pH 对 SMX 的状态和吸附量以及 MDC 的 Zeta 电位的影响,可以提出合理的吸附机制,如氢键作用力,MDC-1000 和 SMX 在氢键作用力中分别作为 -H 供体和 -H 受体。Li 等[27]表示 NPC-1 具有高比表面积和独特的中/大孔结构,其对于 SMX 的吸附增强能力可能源于孔隙填充机制、静电和氢键的协同作用。该研究为 MOFs 衍生的 NPC 作为水处理污染物的有效吸附剂提供了概念证明。

4 结论与展望

与普通多孔碳材料相比,MOFs 碳基纳米材料

具有更大的比表面积和孔体积、更多可调节的活性中心、更有序分散的纳米颗粒、更快的离子扩散和电子传输速率,这使得它们在吸附水中抗生素时展现出了优异的性能。MOFs 基碳材料不仅保持了 MOFs 的特定结构和形貌,且在水中也具有极好的稳定性,降低了潜在金属离子浸出引起的二次污染风险。基于此,本文总结分析了 MOFs 碳基纳米材料吸附水体中抗生素的最新研究进展,包括材料类型、制备方法及吸附机理等。

虽然 MOFs 基碳纳米材料近年来在环境应用方面取得了一些进展,然而还有许多问题需要解决。(1)理论上可选择作为模板剂的 MOFs 种类很多,但目前 MOFs 基碳材料主要局限于 ZIF、MIL、UIO 这 3 种类型。前驱体的有限选择限制了其衍生碳材料的类型和形貌,进而阻碍了其结构和性能的改善。因此,有必要探索具有其他金属节点和配体制备的新型 MOFs,以获得吸附性能更好的 MOFs 基碳材料。(2)实际抗生素污染的水体环境复杂,其中任何物质都可能影响 MOFs 基碳材料对抗生素的吸附。尽管一些研究人员已开始对实际水体开展研究,但吸附过程仍仅依靠实验室相关仪器设备进行分析。此外,研究者对影响因素的研究主要集中在单个因素上,多因素综合作用的影响尚不明确。(3)目前,研究人员集中于富抗生素水体研究,但在实际的痕量抗生素污染水体中还有待进一步深入研究。

参考文献

[1] 成登苗, 李兆君, 张雪莲, 等. 畜禽粪便中兽用抗生素削减方法的研究进展[J]. 中国农业科学, 2018, 51(17): 3335-3352.
CHENG D M, LI Z J, ZHANG X L, et al. Removal of veterinary antibiotics in livestock and poultry manure: A review[J]. Scientia Agricultural Sinica, 2018, 51(17): 3335-3352.

[2] ENIOLA J O, KUMAR R, BARAKAT M A. Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(34): 34775-34788. DOI: 10.1007/s11356-019-06641-6.

[3] ZHU T T, SU Z X, LAI W X, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology[J]. Science of the Total Environment, 2021, 776: 145906. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145906.

[4] ZHOU J, DING J, WAN H, et al. Boosting photocatalytic degradation of antibiotic wastewater by synergy effect of heterojunction and phosphorus doping[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 961-968. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.08.099.

[5] FAN L, WANG F, ZHAO D, et al. Two cadmium (Ⅱ) coordination polymers as multi-functional luminescent sensors for the detection of Cr (Ⅵ) anions, dichloronitroaniline pesticide, and nitrofuran antibiotic in aqueous media[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 239: 118467. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118467.

[6] ZHAO K, KANG S X, YANG Y Y, et al. Electrospun functional nanofiber membrane for antibiotic removal in water: Review[J]. Polymers, 2021, 13(2):226. DOI: 10.3390/polym13020226.

[7] XIANG Y J, XU Z Y, WEI Y Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 128-138. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.068.

[8] 李家成, 田湉, 王佳豪, 等. 碳材料吸附去除水中抗生素的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(10): 2840-2846.
LI J C, TIAN T, WANG J H, et al. Research progress on adsorption and removal of antibiotics from water by carbon materials[J]. Applied Chemistry Industry, 2021, 50(10): 2840-2846.

[9] KRASUCKA P, PAN B, OK Y S, et al. Engineered biochar-A sustainable solution for the removal of antibiotics from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126926. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126926.

[10] 刘桂芳, 闫红梅, 高远, 等. 碳材料吸附水中 PPCPs 的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(10): 6-11.
LIU G F, YAN H M, GAO Y, et al. Research progress in the PPCPs removal from water by carbon material adsorption[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(10): 6-11.

[11] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, et al. Three-dimensional heteroatom-doped carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(32): 5104-5111. DOI: 10.1002/adfm.201400590.

[12] XIE W, SHI Y, WANG Y, et al. Electrospun iron/cobalt alloy nanoparticles on carbon nanofibers towards exhaustive electrocatalytic degradation of tetracycline in wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126585. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126585.

[13] 贺新福, 韩鹏飞, 蔡江涛, 等. 聚苯乙烯模板制备中空 Co-N 共掺杂碳基复合材料及氧还原性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6): 36-43.
HE X F, HAN P F, CAI J T, et al. Preparation of hollow Co-N Co-doped carbon matrix composites with polystyrene templating agentand oxygen reduction properties[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6): 36-43.

[14] LIU D, GU W Y, ZHOU L, et al. Recent advances in MOF-

derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131503. DOI:10.1016/j.cej.2021.131503.

[15] BHADRA B N, VINU A, SERRE C, et al. MOF-derived carbonaceous materials enriched with nitrogen: Preparation and applications in adsorption and catalysis[J]. Materials Today, 2019, 25: 88-111. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.10.016.

[16] BAI F H, XIA Y D, CHEN B L, et al. Preparation and carbon dioxide uptake capacity of N-doped porous carbon materials derived from direct carbonization of zeolitic imidazolate framework [J]. Carbon, 2014, 79: 213-226. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.062.

[17] HU J A, WANG H L, GAO Q M, et al. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors[J]. Carbon, 2010, 48(12): 3599-3606. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.008.

[18] AN H J, BHADRA B N, KHAN N A, et al. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-derived porous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 447-454. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.025.

[19] ABBASI Z, SHAMSAEI E, LEONG S K, et al. Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 236: 28-37. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.022.

[20] AHMED I, BHADRA B N, LEE H J, et al. Metal-organic framework-derived carbons: Preparation from ZIF-8 and application in the adsorptive removal of sulfamethoxazole from water[J]. Catalysis Today, 2018, 301: 90-97. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.011.

[21] LI Y X, QUAN X. Adsorption of sulfamethoxazole on nanoporous carbon derived from metal-organic frameworks[C]. Hangzhou: Proceedings of Workshop 6 2017, 2017.

[22] DANG H H, NGUYEN D T C, NGUYEN T T, et al. Zeolitic-imidazolate framework-derived N-self-doped porous carbons with ultrahigh theoretical adsorption capacities for tetracycline and ciprofloxacin [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104938. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104938.

[23] PANNERI S, GANGULY P, MOHAN M, et al. Photoregenerable, bifunctional granules of carbon-doped g-C_3N_4 as adsorptive photocatalyst for the efficient removal of tetracycline antibiotic[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(2): 1610-1618. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02383.

[24] YANG G R, GAO Q Z, YANG S Y, et al. Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles[J]. Chemosphere, 2020, 239: 124831. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124831.

[25] FU Y H, SHEN Y F, ZHANG Z D, et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1567-1577. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.423.

[26] SUN S, CAO J, XU Z, et al. KOH activated ZIF-L derived N-doped porous carbon with enhanced adsorption performance towards antibiotics removal from aqueous solution[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 289: 121492. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121492.

[27] LI X N, YUAN H, QUAN X, et al. Effective adsorption of sulfamethoxazole, bisphenol A and methyl orange on nanoporous carbon derived from metal-organic frameworks[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 250-259. DOI: 10.1016/j.jes.2017.10.019.

[28] CHENG Y T, HAO Z Q, HAO C R, et al. A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization[J]. RSC Advances, 2019, 9(42): 24401-24419. DOI: 10.1039/c9ra04426d.

[29] JUNG K W, KIM J H, CHOI J W. Synthesis of magnetic porous carbon composite derived from metal-organic framework using recovered terephthalic acid from polyethylene terephthalate (PET) waste bottles as organic ligand and its potential as adsorbent for antibiotic tetracycline hydrochloride [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 187: 10786. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.10786.

[30] XIONG W P, ZENG Z T, ZENG G M, et al. Metal-organic frameworks derived magnetic carbon-αFe/Fe_3C composites as a highly effective adsorbent for tetracycline removal from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 91-99. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.164.

[31] NADAR S S, RATHOD V K. Magnetic-metal organic framework (magnetic-MOF): A novel platform for enzyme immobilization and nanozyme applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 2293-2302. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.126.

[32] ZHOU Y X, CHEN Y Z, CAO L N, et al. Conversion of a metal-organic framework to N-doped porous carbon incorporating Co and CoO nanoparticles: Direct oxidation of alcohols to esters [J]. Chemical Communicaitons, 2015, 51(39): 8292-8295. DOI: 10.1039/C5CC01588J.

[33] SUNG Y S, LIN L Y, LIN H Y. Study of pH value effect on synthesizing UIO-66 and carbonized UIO-66 as active material for solid-state supercapacitors[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 116: 197-204. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.11.018.

[34] ZHANG W, WAN J, CUI W, et al. Adsorption dynamics and mechanism of amoxicillin and sulfachlorpyridazine by ZrO_x/

porous carbon nanocomposites [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104: 65 - 74. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.08.009.

[35] CHEN Y Z, WANG C M, WU Z Y, et al. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis[J]. Advanced Materials, 2015, 27(34): 5010 - 5016. DOI: 10.1002/adma.201502315.

[36] YANG W, HAN Y, LI C, et al. Shapeable three-dimensional CMC aerogels decorated with Ni/Co-MOF for rapid and highly efficient tetracycline hydrochloride removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122076. DOI:10.1016/j.cej.2019.122076.

[37] OMER A M, EL-MONAEM A, EMAN M, et al. Fabrication of easy separable and reusable MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe) binary MOF/CNT/Alginate composite microbeads for tetracycline removal from water bodies[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 1-14.

[38] HORIKAWA T, SAKAO N, SEKIDA T, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon by ammonia gas treatment and the effects of N-doping on water adsorption[J]. Carbon, 2012, 50(5): 1833-1842. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.033.

[39] LI S R, HUANG W L, YANG P Z, et al. One-pot synthesis of N-doped carbon intercalated molybdenum disulfide nanohybrid for enhanced adsorption of tetracycline from aqueous solutions[J]. Science of the Total Environment , 2021, 754: 141925. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141925.

[40] HE L, WENIGER F, NEUMANN H, et al. Synthesis, characterization, and application of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: Catalysis beyond electrochemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(41): 12582-12594. DOI: 10.1002/anie.201603198.

[41] LI J S, LI S L, TANG Y J, et al. Nitrogen-doped Fe/Fe_3C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: Efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER[J]. Chemical Communicaitons, 2015, 51(13): 2710-2713. DOI: 10.1039/c4cc09062d.

[42] ZHONG S, ZHAN C, CAO D. Zeolitic imidazolate framework-derived nitrogen-doped porous carbons as high performance supercapacitor electrode materials[J]. Carbon, 2015, 85: 51-59. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.12.064.

[43] CAN M, DEMIRCI S, SUNOL A K, et al. An amino acid, L-Glutamic acid-based metal-organic frameworks and their antibacterial, blood compatibility, biocompatibility, and sensor properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 309: 110533. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110533.

[44] LI X, ZHANG J, LI W. MOF-derived nitrogen-doped porous carbon as metal-free catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 44: 146-154. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.08.024.

[45] LIANG C, TANG Y, ZHANG X, et al. ZIF-mediated N-doped hollow porous carbon as a high performance adsorbent for tetracycline removal from water with wide pH range [J]. Environmental Research, 2020, 182: 109059. DOI: 10.1016/j.envres.2019.109059.

[46] ZHANG Z, CHEN Y, WANG P, et al. Facile fabrication of N-doped hierarchical porous carbons derived from soft-templated ZIF-8 for enhanced adsorptive removal of tetracycline hydrochloride from water[J]. Journal of Hazardous Materials , 2022, 423: 127103. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127103.

[47] SONG Q, FANG Y, LIU Z, et al. The performance of porous hexagonal BN in high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 71 - 79. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.057.

[48] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283(1): 49-56. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.037.

[49] JIN J, YANG Z, XIONG W, et al. Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions [J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 408 - 418. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.434.

[50] ABAZARI R, MAHJOUB A R, SLAWIN A M Z, et al. Morphology- and size-controlled synthesis of a metal-organic framework under ultrasound irradiation: An efficient carrier for pH responsive release of anti-cancer drugs and their applicability for adsorption of amoxicillin from aqueous solution [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 594 - 608. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.032.

[51] WANG K, WU J , ZHU M , et al. Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-$(COOH)_2$/GO metal-organic framework composites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 284: 121200. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121200.