

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X-2024-06-001

结构和价态调控的 Ce-MOFs 及其衍生物吸附水中氟离子的机理

屈敏¹, 何皎洁^{1,2}, 杨异星¹, 裴从虹¹, 杨悦¹, 赵红梅¹, 孙燕¹, 杨利伟¹

(1. 长安大学建筑工程学院, 西安 710064; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 严控饮水氟浓度, 可以有效降低人体罹患氟骨症和氟牙症的风险。近年来, 铈基吸附材料在解决氟污染问题中表现优异, 而铈盐与有机酸反应生成的铈基金属有机框架材料(Ce-MOFs)或其衍生物, 能有效去除水中的氟离子。硝酸铈铵($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)和均苯三甲酸(H_3BTC)在不同反应时长下生成了 Ce-MOFs CeT1 及其衍生物 CeT2, 更换 H_3BTC 为对苯二甲酸(H_2BDC), 反应生成 2 种 Ce-MOFs, CeD1 和 CeD2。利用 XRD、BET、SEM、XPS 和 FTIR 对材料的结构、比表面积、元素含量和组成基团, 进行系统的表征; 通过控制吸附时间、溶质初始浓度、溶液 pH 值和竞争离子种类研究 4 种材料的吸附性能; 对实验数据进行吸附动力学模型和吸附等温模型拟合, 探究吸附机理。表征结果显示, CeT1 为高度配位不饱和的 Ce(IV)-MOFs, CeD1 为比表面积最大($1\ 003.10\ \text{m}^2/\text{g}$)的 Ce(IV)-MOFs, 而 CeT2 和 CeD2 则同为 Ce(III) 占比较高的吸附材料。吸附实验中, CeT1、CeT2、CeD1 和 CeD2 的最大吸附容量分别为 $99.38\ \text{mg/g}$ 、 $142.45\ \text{mg/g}$ 、 $60.45\ \text{mg/g}$ 和 $124.55\ \text{mg/g}$, CeT1、CeT2 和 CeD2 符合假二级动力学模型, CeD1 符合假一级动力学模型。4 种材料对氟离子的吸附机理主要为静电吸引、离子交换和沉淀。其中, CeT1 的不饱和配位可提供吸附位点进行离子交换和静电吸引, CeD1 的大比表面积增加了污染物与材料的碰撞几率, 而 CeT2 和 CeD2 中含有的 Ce(III), 可通过形成溶度积常数极小的 CeF_3 ($K_{\text{sp}}=8\times 10^{-16}$), 以沉淀作用固定氟离子。实验分析了 4 种材料的特点与吸附性能之间的关系, 为 Ce-MOFs 及其衍生物的制备与优选提供参考。

关键词: 氟离子; Ce-MOFs; 配位不饱和; 价态; 沉淀

中图分类号: TU991.21

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)06-001-14

Adsorption mechanism of fluorion removal from water by structure and valence-regulated Ce-MOFs and their derivatives

QU Min¹, HE Jiaojie^{1,2}, YANG Yixing¹, PEI Conghong¹, YANG Yue¹,

ZHAO Hongmei¹, SUN Yan¹, YANG Liwei¹

(1. School of Civil Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China)

收稿日期: 2022-11-15 网络出版日期: 2023-09-19

基金项目: 中央高校高新技术研究培育项目(300102281201); 中国博士后科学基金(2021M692510); 陕西省基金项目(2020JM-264); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JQ-222); 陕西省高校科协青年人才托举计划(20200413)。

Supported by the High and New Technology Research and Cultivation Program of the Central Universities (300102281201), China Postdoctoral Science Foundation (2021M692510), Shaanxi Provincial Foundation (2020JM-264), Natural Science Basic Research Project of Shaanxi Province (2021JQ-222), and Young Talent fund of University Association for Science and Technology in Shaanxi (20200413).

作者简介: 屈敏(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事除氟维纳米材料吸附剂制备方向研究, (E-mail) QuMin_0113@163.com。

通信作者: 何皎洁, 女, 博士, 硕士生导师, (E-mail) heathywine@163.com;

杨利伟, 男, 博士, 教授, 博士生导师, (E-mail) yanglw61@163.com。

Abstract: Controlling the concentration of fluorine in drinking water is crucial for reducing the risk of bone and dental fluorosis. In recent years, cerium-based adsorption materials, particularly cerium organic framework materials (Ce-MOFs) and their derivatives, have emerged as effective solutions for fluorine pollution. In this study, Ce-MOFs, namely CeT1 and CeT2 were synthesized using ammonium cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) and homophenic acid (H_3BTC) at different reaction times, while CeD1 and CeD2 were generated by replacing H_3BTC with terephthalic acid (H_2BDC). Structural, surface area, elemental content and constituent group analyses were conducted using XRD, BET, SEM, XPS and FTIR techniques. Adsorption properties of the four materials were studied by controlling adsorption parameters, such as time, initial solute concentration, pH, and competing ions. Kinetic and isothermal models were employed to explore the adsorption mechanism. Characterization showed CeT1 as Ce(IV)-MOFs with high coordination unsaturation, CeD1 as Ce(IV)-MOFs with the largest specific surface area ($1\ 003.10\ \text{m}^2/\text{g}$), and CeT2 and CeD2 as Ce(III) adsorption materials. Maximum adsorption capacities for CeT1, CeT2, CeD1 and CeD2 were determined as $99.38\ \text{mg/g}$, $142.45\ \text{mg/g}$, $60.45\ \text{mg/g}$ and $124.55\ \text{mg/g}$, respectively. CeT1, CeT2 and CeD2 conformed to the pseudo-second-order kinetic model, while CeD1 conformed to the pseudo-first-order kinetic model. Adsorption mechanisms of fluorine in the four materials involved electrostatic attraction, ion exchange and precipitation, with CeT1 providing adsorption sites for ion exchange and electrostatic attraction due to unsaturated coordination. CeD1's large specific surface area increases collision probability between pollutants and materials, while Ce(III) in CeT2 and CeD2 facilitated precipitation by forming CeF_3 ($K_{\text{sp}}=8\times 10^{-16}$) with minimal solubility product constant. The study provides insights into the characteristics and defluorination abilities of Ce-MOFs and their derivatives, offering valuable reference for their preparation and optimization.

Keywords: fluorine; Ce-MOFs; coordination unsaturated; valence state; precipitation

因水质污染导致的水资源短缺,是全球最为关注的环境问题之一,而氟作为水质污染的关键因素,其危害不容忽视^[1]。高氟水一直是我国存在的典型水质问题,陕西、新疆、黑龙江、吉林等省仍有饮用高氟水的地区。当人体长期摄入 $3\sim 6\ \text{mg/L}$ 的含氟水,易发生“氟中毒”,表现为氟牙症和氟骨症^[2-3]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定氟的最高检出限为 $1.0\ \text{mg/L}$,需采用有效的除氟技术将饮用水中的氟浓度维持在这个限度以下。目前,常见的除氟方法有化学沉淀法、絮凝法、离子交换法、膜分离法、吸附法,其中吸附法因成本低、易操作和便于回收,而被广泛应用^[4-6]。

将吸附剂按化学组分大致分为碳质吸附剂、矿物吸附剂、高分子吸附剂、金属基吸附剂和复合吸附剂,其中金属基吸附剂具有吸附速率快、吸附容量大、选择性高等优点。常见的金属基吸附剂有铝基、镁基、铁基、镓基、镧基、铈基等,铈基吸附剂被广泛应用于各类污染物的去除且表现良好^[7-8]。铈在自然界中常以Ce(III)和Ce(IV)2种价态存在。已有研究证明,铈基吸附剂可以通过静电吸引和离子交换有效去除水中的氟。Mukhopadhyay等^[9]用Ce(IV)提升水合氧化铁的氟吸附性能,改性后材料的氟吸附容量可达 $24.80\ \text{mg/g}$,Yang等^[10]将Ce(III)掺杂进铝基金属有机框架材料(MIL-96)得到Ce-MIL-96,氟吸附容量为 $38.65\ \text{mg/g}$ 。上述研究在改性过程中明确了铈盐的价态,但未关注价态对于氟吸附是否具有影响。

金属有机框架材料具有稳定性高、比表面积大、结构可调控等优点^[11]。研究者们通过选择有机配体链长、添加生长调节剂、优选自组装条件等方式,操纵MOF的孔隙形状、孔径大小、结构缺陷等微观特性,以期获得较优的催化或吸附效果^[12]。因此,文中致力于开发价态不同、结构各异的铈基金属有机框架材料(Ce-MOFs)及其衍生物,用于研究铈的价态和材料结构对氟离子吸附的影响。通过对材料系统的表征,结合吸附实验结果,分析价态及结构对吸附性能的影响,以期对铈基吸附剂的制备调控,奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硝酸铈铵、氟化钠、甲酸和丙酮购自国药集团化学试剂有限公司;对苯二甲酸(H₂BDC)和均苯三甲酸(H₃BTC)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自广东光华科技股份有限公司;实验用水均为蒸馏水;实验试剂除氟化钠为优级纯外,其余均为分析纯。

PXSJ-216F型离子计,上海仪电科学仪器股份有限公司;CP224C电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司;PB-10型pH计,赛多利斯科学仪器有限公司;D8 Advance型X射线衍射分析仪(XRD),德国布鲁克公司;ASAP 2020 Plus HD88型物理吸附仪,美国麦克默瑞提克公司;Sigma500型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司;ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔公司;Nicolet IS5型傅里叶红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔公司;Zetasizer Nano ZSE激光粒度仪,英国马尔文公司。

1.2 材料制备

实验制备的4种材料,根据有机配体与反应时间的不同,分别命名为CeT1、CeT2、CeD1和CeD2。具体制备方法如下:

CeT1:1)称取220 mg H₃BTC溶于12 mL DMF和2.57 mL甲酸的混合溶液中,得到溶液A;2)制备0.533 mol/L的硝酸铈铵溶液,取6 mL放入A溶液,混合均匀转移至25 mL的反应釜内;3)将反应釜置于100 °C的烘箱中加热20 min,放置室温后用DMF和丙酮各离心清洗3次,70 °C鼓风干燥。

CeT2:制备步骤同上,第3)步中加热时间延长至12 h。

CeD1:1)称取177 mg H₂BDC溶于6 mL DMF中,得到溶液B;2)制备0.533 mol/L的硝酸铈铵溶液,取2 mL放入B溶液中,混合均匀转移进25 mL的反应釜内;3)将反应釜置于100 °C的烘箱中加热20 min,放置室温后用DMF和丙酮各离心清洗3次,70 °C鼓风干燥。

CeD2:1)称取1 g硝酸铈铵和0.6 g H₂BDC溶于15 mL DMF中,于25 mL的反应釜内充分溶解。2)将反应釜置于150 °C的烘箱内加热12 h,放置室温后用DMF和丙酮各离心清洗3次,50 °C真空干燥。

1.3 结构表征

以Cu K α 为辐射源,利用X射线衍射仪对吸附剂的晶体结构进行研究;通过在孔隙结构分析仪上进行N₂吸附-解吸测试,确定比表面积、孔径分布和孔体积;采用场发射扫描电子显微镜对表面微观形貌进行表征;通过XPS光谱仪记录X射线光电子能谱,用于金属元素的价态分析;使用激光粒度分析仪在pH值为2~12的不同范围内测量Zeta电位;以溴化钾为参考,用FT-IR光谱仪采集吸附前材料的傅里叶变换红外光谱。

1.4 吸附实验

实验所用氟溶液为自配溶液,均为静态吸附实验。称取一定量的吸附剂投入塑料锥形瓶中,保证投加量均为0.5 g/L,将锥形瓶置于温度为25 °C,转速为130 r/min的恒温振荡箱中反应。吸附平衡后,使用0.45 μ m的微孔膜过滤,对滤后液进行测定,氟浓度检测参考《水质氟化物的测定离子选择电极法》(GB 7484—87)。吸附容量的计算方法为

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m}, \quad (1)$$

式中: Q 为吸附平衡时的吸附容量,mg/g; C_0 为溶液初始质量浓度,mg/L; C_e 为溶液平衡质量浓度,mg/L; m 为吸附剂投加量,g/L。

1.4.1 吸附动力学实验

称取0.1 g吸附剂投加进装有200 mL氟溶液(初始质量浓度为100 mg/L)的塑料锥形瓶中,进行静态吸附实验,分别测定不同时刻材料的剩余浓度,计算吸附容量,用假一级动力学模型(2)和假二级动力学模型(3)进行拟合

$$Q_t = Q_c (1 - e^{-K_1 t}), \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_c^2} + \frac{t}{Q_c}, \quad (3)$$

式中: t 为取样时间,min; Q_t 为 t 时刻的吸附容量,mg/g; Q_c 为吸附平衡时的理论吸附容量,mg/g; K_1 为假一级

动力学模型常数; K_2 为假二级动力学模型常数。

1.4.2 吸附等温实验

称取 0.025 g 吸附剂投入装有 50 mL 氟溶液(初始质量浓度为 10、20、30、40、50、75、100、150、200、250 mg/L)的塑料锥形瓶中,进行静态吸附实验,吸附平衡后测定溶液浓度,计算吸附容量,用 Langmuir 等温模型(4)和 Freundlich 等温模型(5)进行拟合

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (4)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附容量, mg/g; C_e 为溶液平衡质量浓度, mg/L; Q_m 为理论极限吸附容量, mg/g; K_L 是 Langmuir 的模型常数; K_F 是 Freundlich 模型常数; n 为均质因子。

1.4.3 不同 pH 值下吸附实验

称取 0.025 g 吸附剂投入装有 50 mL 不同初始 pH 的氟溶液(初始质量浓度为 100 mg/L)中,溶液 pH 值由 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液进行调节,调节范围为 2~12。吸附平衡后测定溶液浓度,计算吸附容量。

1.4.4 竞争离子实验

称取 0.025 g 吸附剂加入装有 50 mL 不同竞争离子的氟溶液(初始质量浓度为 100 mg/L)中,竞争离子种类分别为 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} ,浓度为 0.1 mol/L。吸附平衡后测定溶液浓度,计算吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

为确认材料的晶型结构,对 4 种材料进行 X 射线衍射分析,衍射图谱如图 1 所示。硝酸铈铵和均苯三甲酸反应 20 min 所生成的 CeT1 与分子式为 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2(\text{HCOO})_6$ (CCDC:1002672) 的 Zr-MOF-808 为同构物。在这个笼状结构中,每个金属团簇有 6 个配体,铈中心原子配位数为 7^[13-14]。与 CeT1 相比,同样的底物在 12 h 的溶剂热反应后得到另一种物质 CeT2,其结构发生了显著的变化。CeT2 形成了一种混合物,它的衍射峰由后形成的 $[\text{Ce}(\text{HCOO})_3]_n$ (JCPDS Card. 49-1245) 晶体和前期 MOF 的残体共同构成,从峰的强弱可以看出 MOF 残体的含量较少,这种结构与 Leite 等^[15]报道的情况相似。另一方面,硝酸铈铵和对苯二甲酸在经过不同反应时长后也形成了 2 种产物。CeD1 是经过 20 min 溶剂热反应后生成的 UiO-66 同构物,结构为八面体中心孔笼,其分子式为 $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ (CCDC:1036904),结构中金属团簇配位数饱和,铈中心原子配位数为 8,具有较高的稳定性^[16]。而经过 12 h 反应的底物则生成了 $\text{Ce}_5(\text{BDC})_{7.5}(\text{DMF})_4$ (CCDC:912350),在这个 MOF 中,金属簇是由 5 个在一条直线上的铈原子共同组成的,其中位于两侧的铈原子是 8 配体,而位于中心的 3 个铈原子是 9 配体^[17]。

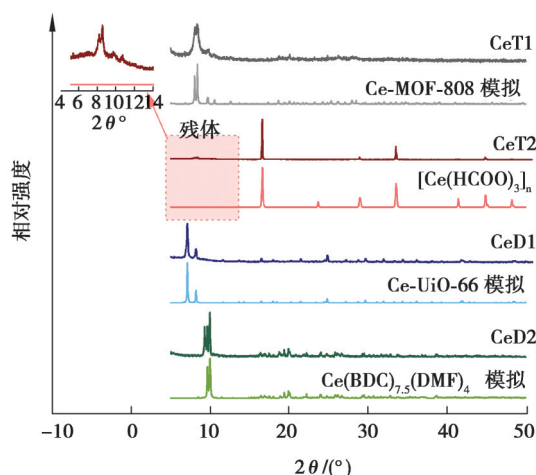


图 1 4 种材料吸附前 XRD 图谱

Fig. 1 X-Ray Diffraction of four samples before adsorption

为了观测4种吸附材料的结构参数及微观形貌,使用 N_2 吸附-脱附实验(BET)及扫描电镜(SEM)对其表征。从图2中可以看出,在相对压力 $P/P_0 < 0.1$ 时,CeT1、CeT2和CeD1的吸附量迅速增加,发生微孔填充,CeD2的吸附量则增长缓慢,这表明CeT1、CeT2和CeD1中存在大量孔径小于2 nm的微孔^[18]。随着相对压力升高,CeD1的吸附量基本达到平衡,属于I型等温线,CeT1、CeT2和CeD2的吸附量随着相对压力的升高逐步上移,在 $P/P_0 \approx 0.9$ 时出现陡增。CeD1的孔径尺度集中分布在2 nm以下,如图3所示,与表1所示的平均孔径2.08 nm相合。CeT1和CeT2的孔径尺度均具有2个峰值,与CeT1相比,CeT2的峰值间距较大,这是由于CeT2为MOF残体与 $[Ce(HCOO)_3]_n$ 共同构成的混合物,两者的结构具有较大的差异。图3和表1都表明,CeD2的平均孔径远大于其他3种材料。CeD2不仅具有最大孔径,而且颗粒粒径也最大;在图4中可以观察到,CeD2是由放射的条状块体组成的球状物(粒径约为14~38 μm),具有大量狭缝型介孔^[17]。而CeD1则是由不规则且相互生长的纳米颗粒堆积成的块体,颗粒规整边缘清晰,平均粒径约为0.44 μm ;CeT1与CeT2在微观形貌上较为接近,均由平均粒径约为0.06~0.14 μm 的微粒堆积而成。在BET分析报告中,CeD1具有最大的比表面积1 003.10 m^2/g ,这与CeD1颗粒大小适中且堆积掩蔽不严重有关。CeT1和CeT2的比表面积相对较小,分别为481.38 m^2/g 和467.05 m^2/g ,CeD2最小,仅为1.34 m^2/g 。

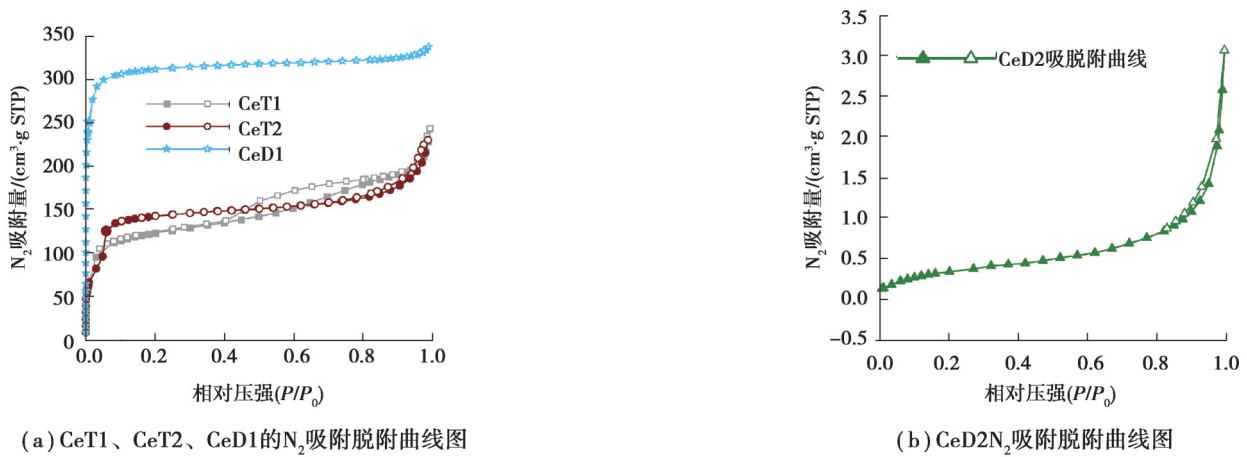
图2 4种材料的 N_2 吸附脱附曲线图

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of four samples

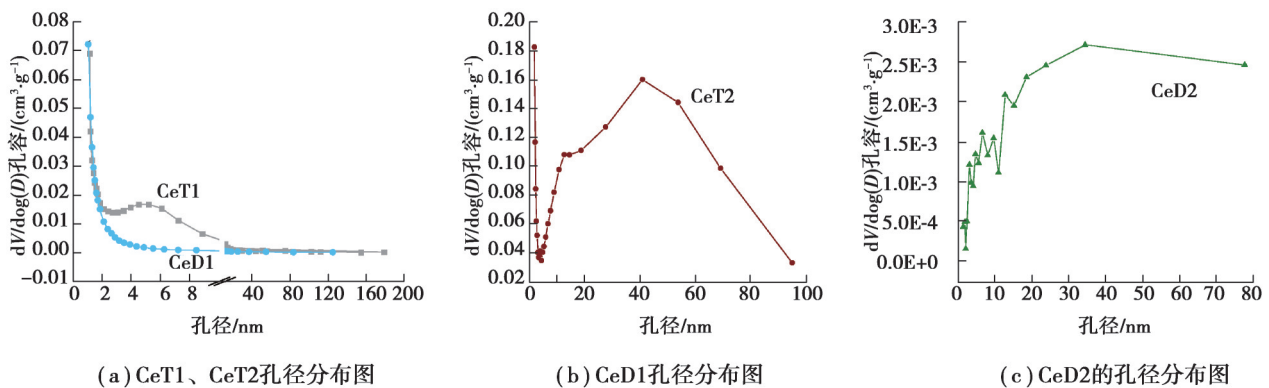


图3 4种材料的孔径分布图

Fig. 3 pore size distribution of four samples

通过XPS分析4种吸附剂中铈元素的价态赋存情况,在拟合过程中Ce(III) $Ce\ 3d_{3/2}$ 2个自旋轨道的峰位为(885.1 eV/903.5 eV),Ce(IV) $Ce\ 3d_{3/2}$ 和 $Ce\ 3d_{5/2}$ 2个自旋轨道的峰位为(881.9 eV/900.3 eV)(883.1 eV/901.9 eV)、(887.0 eV/905.1 eV)和(899.5 eV/917.4 eV)^[19-20]。对峰面进行积分,4种材料内Ce(III)含量情况如下:CeT1(6.33%)<CeD1(10.46%)<CeT2(64.71%)<CeD2(79.32%),CeT1和CeD1以Ce(IV)居多。虽然,CeT2和CeD2的反应物分别与CeT1和CeD1相同,但是反应时间远大于CeT1和CeD1,在这个过程中具有还原性的DMF

将更多的 Ce(IV) 还原为 Ce(III), 因此, CeT2 和 CeD2 中以 Ce(III) 居多^[21]。铈原子价态的不同, 即便具有相同有机配体的吸附剂在结构、比表面积和形态上也存在差异, 进一步影响除氟性能。如图 5 所示, FTIR 光谱中 CeT1、CeT2 和 CeD1 在 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰是由于水分子中 O—H 的伸缩振动而产生, CeD2 中未发现此峰可能与其小比表面积、大孔径的弱固水能力有关^[22]。C=C 的伸缩振动发生在 $1\,550\sim 1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处, 说明吸附剂上具有苯环或烯烃, 同时在 747 cm^{-1} 处发现属于苯环的 C—H 键振动, 进一步确认苯环的存在^[23]。在 $1\,557\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—C=O 的非对称拉伸振动特征峰, 说明材料中包含有羧基。同时, $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处有 Ce—OH 的特征峰出现, 表明对苯二甲酸和均苯三甲酸与铈中心原子成功配位且有机配体的基本结构在制备完成后未被破坏^[24]。

表 1 4 种材料组织结构参数

Table 1 Textural parameters of four samples

样品名称	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/mm
CeT1	481.38	0.370 0	3.12
CeT2	467.05	0.350 0	3.04
CeD1	1 003.10	0.520 0	2.08
CeD2	1.33	0.004 8	14.23

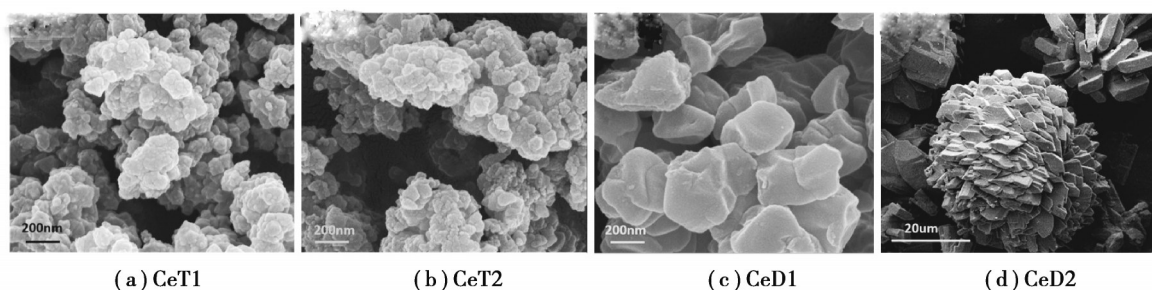


图 4 4 种材料吸附前的扫描电镜图

Fig. 4 SEM Images of four samples before adsorption

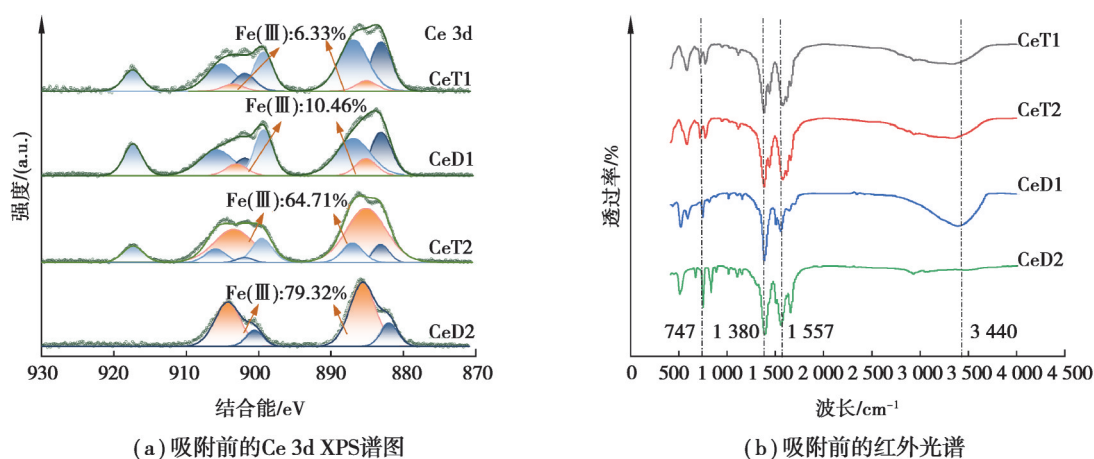


图 5 4 种材料的 Ce 3d XPS 谱图和红外图

Fig. 5 Ce 3d XPS spectra and FT-IR spectra of four samples before adsorption

2.2 吸附动力学实验

为了探究吸附时间与吸附容量之间的关系, 将 4 种吸附剂在初始浓度为 100 mg/L 的氟溶液中进行吸附实验。当吸附时间在 $0\sim 30\text{ min}$ 时, CeT1、CeT2、CeD1 和 CeD2 处于快速吸附阶段, 分别完成实验最大吸附容

量的77.4%、77.7%、83.6%和84.8%。当吸附进行到180 min时,CeD1和CeD2已经达到了吸附平衡,而CeT1和CeT2的吸附容量则随着时间的推移缓慢增加,直至实验结束(1 440 min)。其中,CeT1和CeT2的平衡时间较长,推测与CeT1和CeT2的孔径大小有关,3 nm左右的孔径增大了溶质分子进入孔道的扩散阻力,降低吸附速率^[25]。对实验数据用假一级动力学模型和假二级动力学模型进行拟合,拟合结果如图6所示,拟合参数如表2所示。从拟合结果上来看,CeT1、CeT2和CeD2符合假二级动力学模型,CeD1符合假一级动力学模型。CeD1为与UiO-66同构的Ce(IV)-MOFs,具有极大比表面积,可以增加氟离子与吸附剂接触的几率、增强静电作用发生物理吸附,而CeT1、CeT2和CeD2对氟离子吸附符合假二级动力学模型,表明CeT1、CeT2和CeD1对氟离子的吸附机理除了静电吸引之外,还包括离子交换和沉淀^[26]。

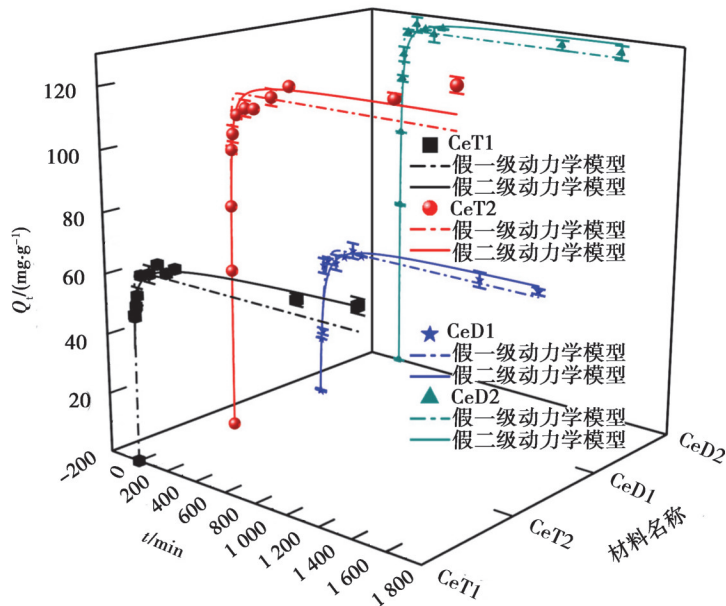


图6 4种材料吸附氟离子的动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics of fluorine onto four samples

表2 4种材料吸附氟离子的动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of kinetics models of fluorine onto four sample

材料名称	假一级动力学模型			假二级动力学模型		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
CeT1	63.81	0.21	0.891 00	66.71	5.10×10^{-3}	0.958 00
CeT2	113.85	0.11	0.962 00	119.24	1.43×10^{-3}	0.988 00
CeD1	53.37	0.04	0.943 00	57.77	0.87×10^{-3}	0.923 00
CeD2	123.97	0.12	0.993 15	128.94	1.55×10^{-3}	0.993 26

2.3 吸附等温实验

为了探究4种材料的吸附性能,分别配置不同浓度的氟溶液进行吸附等温实验。图7为吸附氟离子时Langmuir模型和Freundlich模型的等温拟合线。吸附等温模型的拟合参数如表3所示,CeT1和CeT2的吸附符合Freundlich模型,属于化学各向异性的吸附。当均质因子 $1 < n < 10$ 时,则为较优吸附,CeT1和CeT2的均质因子分别为5.05和5.64,说明上述材料对氟离子的吸附是易发生的^[27]。CeD1吸附氟离子的Langmuir模型的 $R^2(0.948) > \text{Freundlich模型的} R^2(0.854)$,那么氟离子在CeD1上发生的是单分子层吸附,CeD1表面吸附位点均匀^[28]。CeD2对氟离子的吸附同样符合Freundlich模型。CeT1、CeT2、CeD1和CeD2的最大吸附容量分别为99.38 mg/g、142.45 mg/g、60.45 mg/g和124.55 mg/g。从吸附容量可以看出,尽管Ce(IV)-MOFs CeD1的比表面积远高于其他3种吸附剂,但除氟能力却最小,这与CeD1的吸附机理以静电吸引为主有关,氟离子作

为一价阴离子受到的静电作用相对较弱。相比之下,同样作为 Ce(IV)-MOFs 的 CeT1,因配位不饱和具有更多的吸附位点,使得其吸附容量高于 CeD1。而以 Ce(III)为主的 CeT2 和 CeD2 对氟离子的吸附明显占优,推测这与 CeF_3 溶度积常数 ($K_{sp}=8\times 10^{-16}$) 较小有关^[29]。

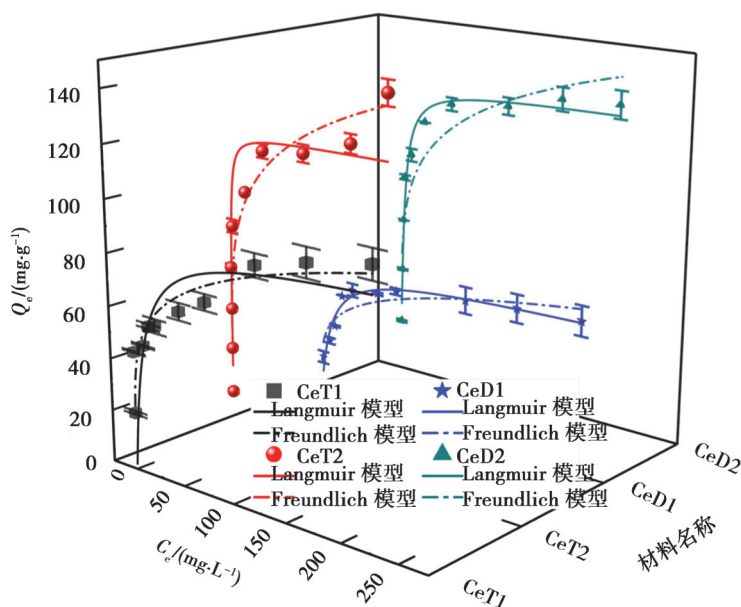


图7 4种材料吸附氟离子的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of fluorine onto four samples

表3 4种材料吸附氟离子的吸附等温模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isothermal adsorption model of fluorine onto four samples

材料名称	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	K_F	R^2
CeT1	93.59	0.09	0.496	5.05	32.82	0.903
CeT2	118.95	1.42	0.877	5.64	56.37	0.897
CeD1	60.45	0.10	0.948	4.78	19.31	0.854
CeD2	124.55	0.40	0.974	5.65	53.32	0.821

2.4 不同 pH 值下吸附实验

为了分析4种材料在不同pH值溶液中的适应能力,测算了不同pH值溶液下材料的吸附容量。如图8(a)所示,CeT2和CeD2在溶液pH值为2~11时,能够保证 $>78.00\text{ mg/g}$ 的吸附容量;在 $\text{pH}=2$ 时,达到最优吸附容量,分别为 128.25 mg/g 和 141.03 mg/g 。与CeT2和CeD2相比,CeT1、CeD1的吸附容量在酸性条件下明显提升,在 $\text{pH}=3$ 时,吸附容量最大,是中性条件($\text{pH}=7$)下的2倍以上。一方面,pH值会影响溶液中氟的存在形式;另一方面,会决定溶液中吸附剂的表面电性。利用Visual MINTEQ 3.1软件计算不同pH溶液中HF或 F^- 的占比 α ,由图8(b)可知,当 $\text{pH}>3.18$ 时,溶液中 F^- 含量占优^[30]。通过检测Zeta电位,得到CeD2、CeD1、CeT2和CeT1的零点电荷(pH_{pzc})分别为3.4、8.8、10.3和11.0,当 $\text{pH}_{\text{溶液}}<\text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,材料表面因质子化作用而带正电吸引氟离子靠近吸附剂,反之,则发生去质子化作用。4种材料在强酸条件下的高吸附容量与吸附剂的质子化作用相关,其中,CeT1和CeD1的吸附容量上涨显著,并在 $\text{pH}=3$ 时取得最佳吸附容量,与 $\alpha(\text{F}^-)>\alpha(\text{HF})$ 的临界pH值接近。CeT1作为零点电荷较高的Ce(IV)-MOFs,在pH值8~11的范围内吸附容量却略低于CeD1,这是因为溶液中的水分子与 OH^- 占据CeT1的不饱和位点形成 $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ 的结构^[31],而碱性条件下溶液中 OH^- 数量增多促进上述结构的形成阻碍氟离子的吸附。Ce(III)与氟离子之间的离子交换和沉淀

作用更加稳定不易受影响,所以,CeT2和CeD2才能在2~11的pH值范围内具有良好的氟离子捕获能力,凸显出Ce(III)吸附剂在不同酸碱条件下广泛的应用前景。

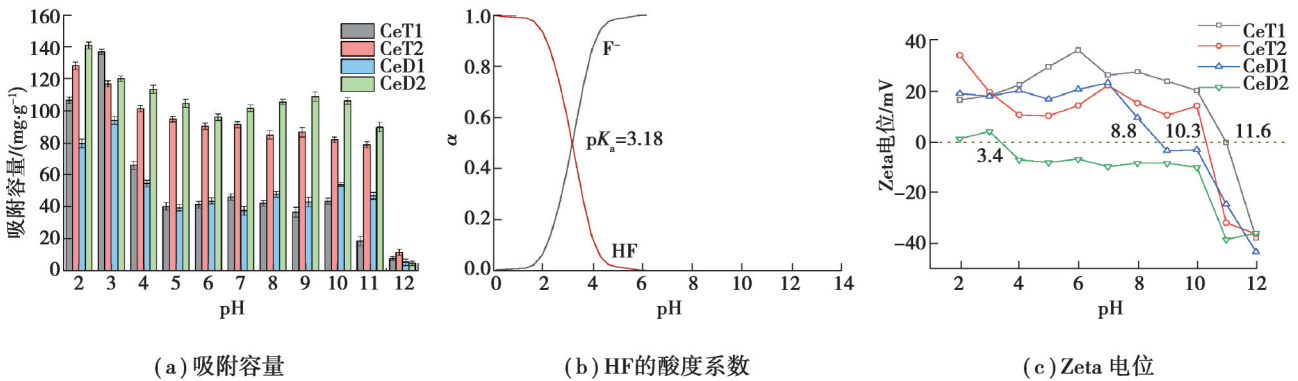


图8 不同pH值下4种材料的吸附容量、HF的酸度系数和4种材料的Zeta电位

Fig. 8 Adsorption capacity of fluorion at different pH values, pK_a of HF and Zeta-potentials of four samples

2.5 竞争离子

在含氟的天然水体中,通常还会有其他共存离子,诸如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等阴离子可能产生竞争吸附,配制含有单种阴离子与氟的共存溶液进行竞争实验。由图9可知,除 CO_3^{2-} 外,其他阴离子的存在对4种吸附剂的氟吸附容量几乎没有削减, Cl^- 和 NO_3^- 有一定的促进作用,这与Su等^[32]的研究情况相似。 CO_3^{2-} 的竞争使得CeT1、CeT2、CeD1和CeD2吸附容量与空白对照组相比分别下降了97.2%、91.3%、96.8%和95.4%。对于CeT1和CeD1而言,弱酸根 CO_3^{2-} 和弱碱阳离子 Ce^{4+} 发生双水解反应,加剧 $Ce(OH)_4$ 的形成,削弱了材料的吸附容量。而Ce(III)含量占优的CeT2和CeD2,被 CO_3^{2-} 影响吸附容量的主要是 $Ce_2(CO_3)_3$ 的溶度常数($K_{sp}=5.2 \times 10^{-30}$)小于 CeF_3 ($K_{sp}=8 \times 10^{-16}$), CO_3^{2-} 的存在干扰了CeT2和CeD2去除效果^[33]。由实验结果可知,除 CO_3^{2-} 外,常见的阴离子对材料的氟离子的特异性吸附不产生影响,且实际水体中共存阴离子浓度通常较低,这保证了吸附剂实际应用的可行性。

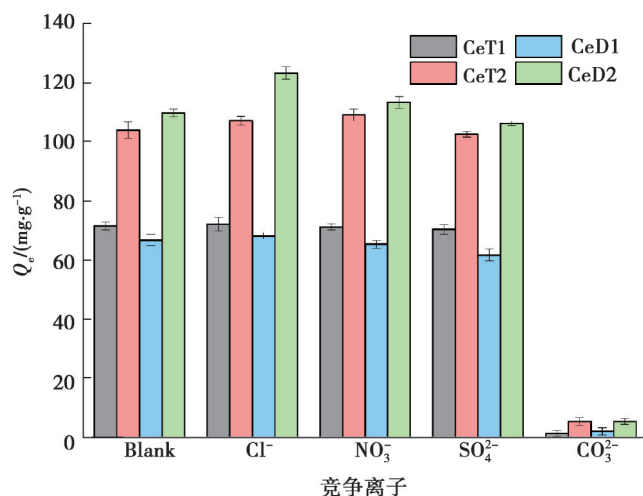


图9 4种材料在竞争离子存在时的吸氟离子吸附容量

Fig. 9 Adsorption capacity of fluorion on four samples under anionic competition

2.6 模拟水体除氟

为了验证吸附材料的实际应用效果,参考陕西榆林某村地下水水质,配置模拟水体,进行氟离子去除实验^[34]。模拟水体中, $CaCO_3$ (硬度)浓度为1 001.0 mg/L, SO_4^{2-} 质量浓度为377.0 mg/L, Cl^- 质量浓度为486.0 mg/L, F^- 质量浓度为6.0 mg/L,4种材料的投加量均为0.5 g/L。去除效果如图10所示,CeT1和CeT2的去除率高达

96%, CeD2 的去除率约为 90%。Ce(III) 含量占优的 CeT2 和 CeD2 在模拟水体中的除氟表现依旧优异, 这与 Ce(III) 材料在其他实验中的表现相同。虽然, CeD1 的去除率最低, 但经 CeD1 吸附后的模拟水体剩余氟浓度为 0.98 mg/L, 在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 检出限以下, 符合标准。4 种材料都具有实际应用的潜力。

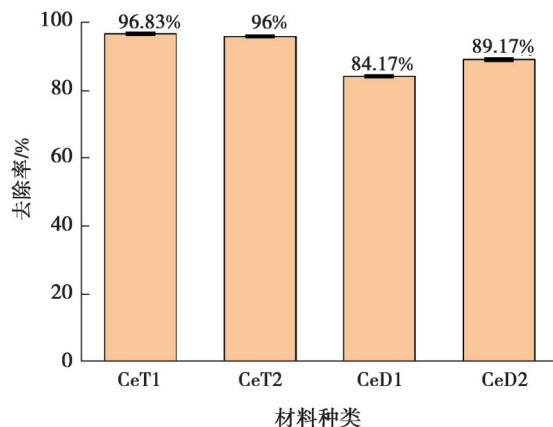


图 10 4 种材料在模拟水体中的氟离子去除率

Fig. 10 The removal rate of fluorine ion on four samples in simulated water

2.7 吸附机理

为了进一步明确 4 种材料的吸附机理, 对吸附前后的 XPS 进行分析。如图 11 所示, 吸附后的全谱中出现了 F 1s 峰, 峰位位于 684.5~685.43 eV, 与 NaF 的标准峰位 684.5 eV 相比出现蓝移, 这是由于 Ce(III) 与氟离子之间发生了络合^[35]。同时, 对比吸附前后 O 1s 的峰位高度, 吸附后 O 1s 的峰高明显低于吸附前, 说明氟离子的吸附会通过离子交换将氢氧根置换出去。

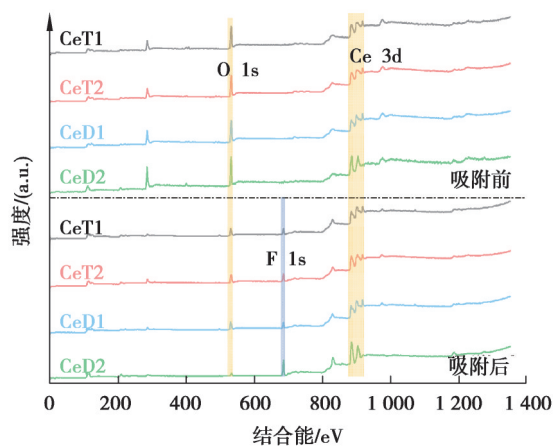


图 11 4 种材料吸附前后的 XPS 全谱图

Fig. 11 XPS spectra of four samples before and after adsorption

4 种材料吸附前后的 Ce 3d 峰位的变化情况如图 12 所示, Ce(IV) 含量较高的 CeT1 和 CeD1 的 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2} 的峰位均发生了红移, 说明氟离子的存在降低了 Ce 和 O 之间的结合能, 形成具有激活态—O⁻ 的铈氧化物^[36-37]。而 Ce(III) 占主导地位的 CeT2 和 CeD2 的 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2} 的峰位则出现蓝移, 这是因为电子从 Ce 上转移到 F 上, 形成了稳定的 Ce-F 结构。

对吸附后的材料用 XRD 和 SEM 进行表征, 判断吸附产物的物相组成, 分析各材料吸附机理的异同。图 13(a)(c) 显示, CeT1 和 CeD1 在完成氟离子吸附后的 XRD 图谱中出现 CeO₂ 和 CeF₃ 的特征衍射峰, CeT1 和 CeD1 的 CeO₂ 峰, 分别位于 $2\theta=(28.21^\circ, 32.93^\circ, 47.22^\circ, 56.86^\circ, 58.46^\circ, 75.94^\circ)$ 和 $2\theta=(28.76^\circ, 46.98^\circ, 56.88^\circ,$

58.54°、76.01°),其数据与JCPDS卡34-0394相比仅有 $<1^\circ$ 的偏移,这是由于无定形化合物的存在使得 CeO_2 的晶格产生畸变,通常以静电作用吸附的物质会生成无定形化合物^[38]。同时,在 $2\theta=40.63^\circ$ 观测到 CeF_3 (JCPDS Card. 08-0045)的特征衍射峰,这与吸附剂中原本含有的少量Ce(III)有关。观察除氟后CeT1和CeD1的扫描电镜图(图13(a)(c)),2个样本上均出现了粒径约为40~60 nm的团簇颗粒,颗粒表面布满均匀密集的凸起,这是由无定形的铈氟化合物、 CeF_3 与 CeO_2 共同构成的^[39]。 CeO_2 的出现与CeT1和CeD1中含有大量的Ce(IV)有关, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的溶度积常数($K_{\text{sp}}=2.0\times 10^{-48}$)极小,Ce(IV)与水中的OH结合生成了 $\text{Ce}(\text{OH})_4$,在后续干燥的过程中脱水形成 CeO_2 ^[29,40],吸附后CeT1和CeD1的Ce 3d峰位的红移也佐证了这一点。CeT2和CeD2在吸附氟后出现 CeF_3 的特征衍射峰,衍射峰位置与JCDPS卡38-0452一致。如图13(b)(d)所示,CeT2和CeD2除氟后表面出现纳米片状结晶,与Wang等^[41]制备的纳米 CeF_3 具有类似的形貌。 CeF_3 在CeT2、CeD2表面上的出现,说明了Ce(III)可以和氟离子形成稳定的晶体,而这种强化学键作用是通过离子交换或沉淀而实现的。

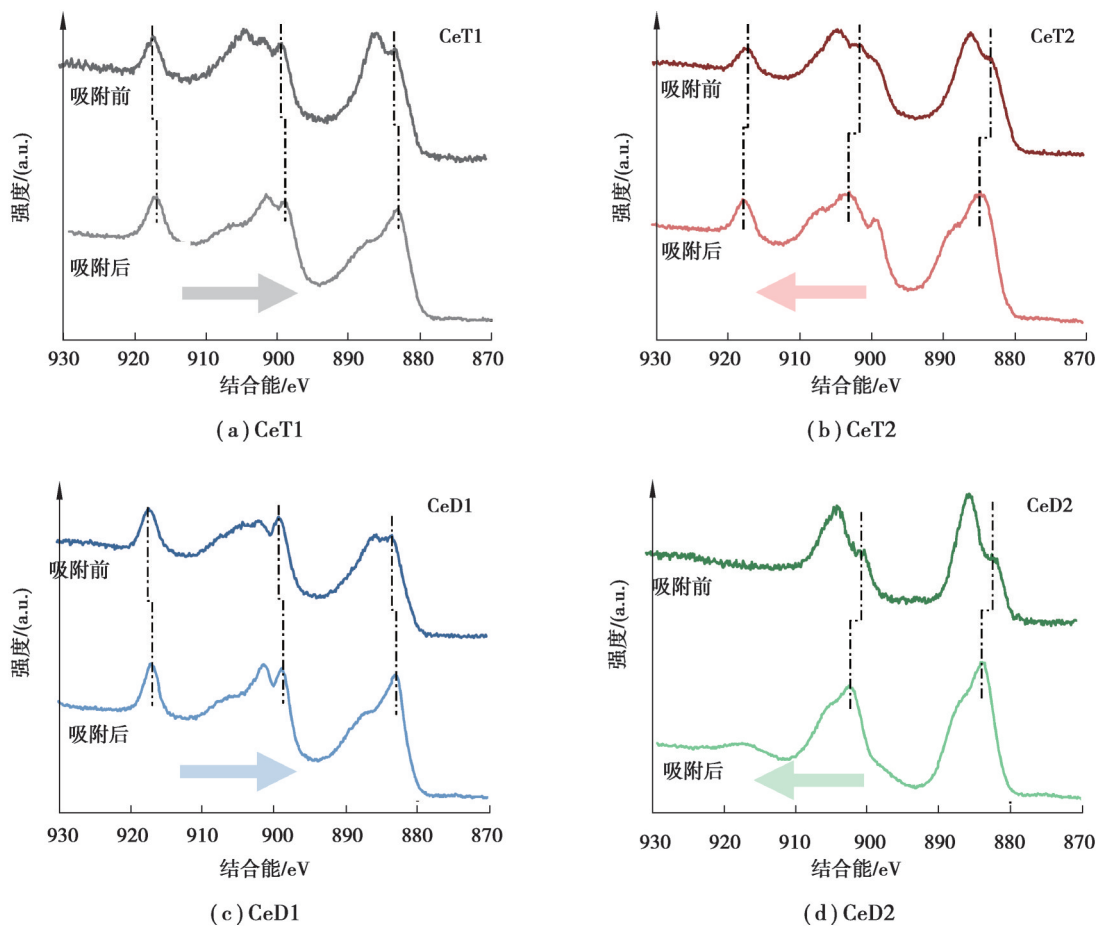


图12 吸附前后4种材料的Ce 3d XPS谱图

Fig. 12 Ce 3d XPS spectra of four samples before and after adsorption

利用MOFs的结构可调控性和Ce的双价态特点,对Ce-MOFs及其衍生物进行金属端配位结构和价态的调控,获得配位不饱和的CeT1、大比表面积的CeD1和Ce(III)占比较大的CeT2、CeD2。通过对XRD、XPS、SEM等表征和实验数据的分析可知,Ce(III)对于氟离子具有更强的吸引力,而不饱和配位的存在可有效增加吸附位点。如图14所示,Ce(III)材料CeT2和CeD2主要依靠沉淀和离子交换进行氟捕获。CeT1与CeD1同为Ce(IV)-MOFs,CeT1的比表面积不到CeD1的一半,但CeT1的铈中心原子具有的不饱和配位端可以通过离子交换、沉淀等作用固定氟离子,而CeD1主要靠静电吸引捕获氟离子,除氟表现欠佳,主要是因为氟作为一价离子受静电吸引的作用较弱。

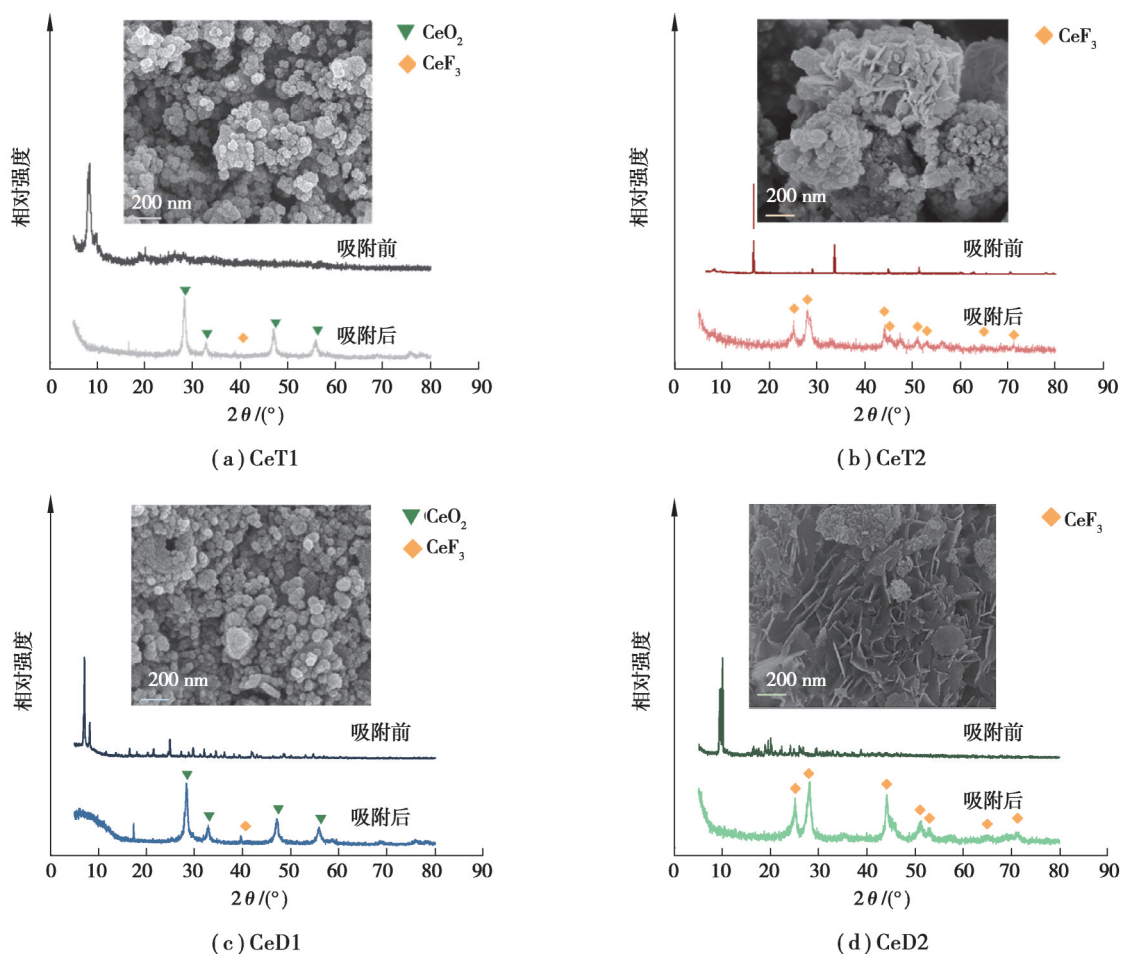


图13 吸附前后4种材料的XRD图谱(内插吸附后材料的扫描电镜图)

Fig. 13 XRD patterns of four samples before and after adsorption (inset: SEM images of those four samples after adsorption)

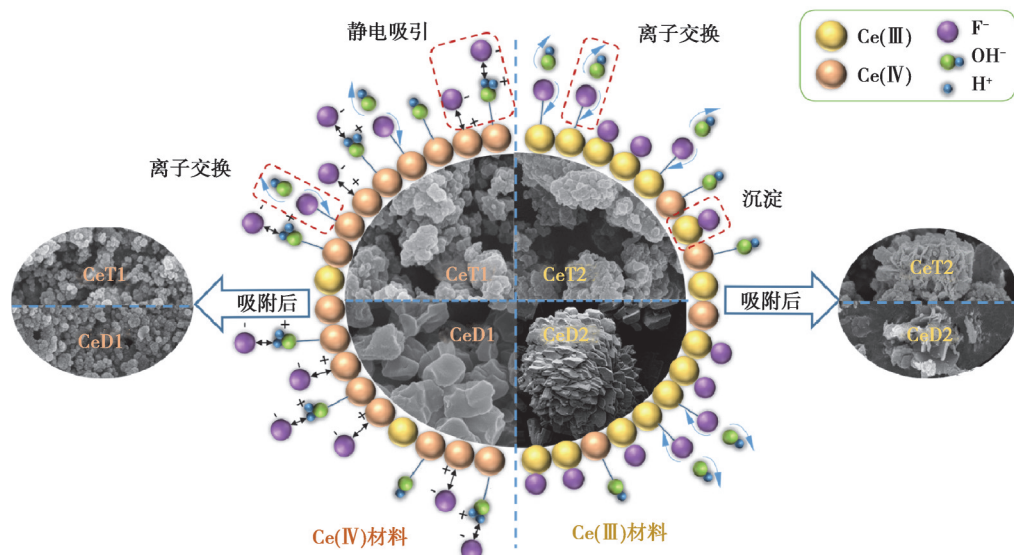


图14 4种材料吸附机理简图

Fig. 14 Adsorption mechanism of four materials

3 结束语

以硝酸铈铵和对苯二甲酸或均苯三甲酸为原料,通过溶剂热法制备了4种结构与价态各异的吸附材料 CeT1、CeT2、CeD1 和 CeD2,研究了4种材料的结构特征和氟吸附性能。结果表明,CeT1、CeT2、CeD1 和

CeD2的最大氟吸附容量分别为99.38 mg/g、142.45 mg/g、60.45 mg/g和124.55 mg/g,其中,CeT2和CeD2的除氟能力突出,这是因为CeT2和CeD2中铈原子以Ce(III)为主,Ce(III)与氟离子的键合比Ce(IV)更稳定、强烈,最终形成了CeF₃沉淀。同时,Ce(III)材料有良好的pH值适应性,在模拟水体除氟时也表现出良好的吸附效果。CeT1和CeD1同为Ce(IV)-MOFs,在CeT1比表面积小于CeD1的情况下,CeT1的最大氟吸附容量仍高于CeD1,这主要是因为CeT1为6倍配位有机连接剂形成的金属团簇,不饱和配位提高CeT1表面正电性的同时,引入大量吸附位点,增强氟吸附效果。通过调控铈基吸附剂的配位结构和金属价态可以有效促进除氟效能,获得吸附容量高、吸附速度快、选择性强、吸附稳定的材料。

参考文献

- [1] Ayoob S, Gupta A K. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(6): 433-487.
- [2] Kumar P S, Suganya S, Srinivas S, et al. Treatment of fluoride-contaminated water. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(4): 1707-1726.
- [3] He X D, Li P Y, Ji Y J, et al. Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: occurrence, distribution and management[J]. *Exposure and Health*, 2020, 12(3): 355-368.
- [4] Zheng L X, Xu X F. Optimization of the aluminum based compound flocculant preparation conditions and fluorine removal performance validation by response surface method[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 836(1): 012021.
- [5] Singh S, German M, Chaudhari S, et al. Fluoride removal from groundwater using Zirconium Impregnated Anion Exchange Resin[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 263: 110415.
- [6] Moran Ayala L I, Paquet M, Janowska K, et al. Water defluoridation: nanofiltration vs membrane distillation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43): 14740-14748.
- [7] Koh K Y, Yang Y, Chen J P. Critical review on lanthanum-based materials used for water purification through adsorption of inorganic contaminants[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(10): 1773-1823.
- [8] He J J, Xu Y H, Wang W, et al. Ce(III) nanocomposites by partial thermal decomposition of Ce-MOF for effective phosphate adsorption in a wide pH range[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122431.
- [9] Mukhopadhyay K, Ghosh A, Das S K, et al. Synthesis and characterisation of cerium(iv)-incorporated hydrous iron(iii) oxide as an adsorbent for fluoride removal from water[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(42): 26037-26051.
- [10] Yang J M, Ying R J, Han C X, et al. Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal - organic framework: effects of Ce(iii) doping[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(11): 3913-3920.
- [11] 王隆杰, 范鸿川, 秦渝, 等. 金属有机框架材料在分离分析领域的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(4): 1167-1176.
Wang L J, Fan H C, Qin Y, et al. Research progress of metal-organic frameworks in the field of chemical separation and analysis[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(4): 1167-1176.(in Chinese)
- [12] Cirujano F G, Martin N, Wee L H. Design of hierarchical architectures in metal - organic frameworks for catalysis and adsorption[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(24): 10268-10295.
- [13] Smolders S, Lomachenko K A, Bueken B, et al. Unravelling the redox-catalytic behavior of Ce⁴⁺ metal-organic frameworks by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2018, 19(4): 373-378.
- [14] Furukawa H, Gándara F, Zhang Y B, et al. Water adsorption in porous metal - organic frameworks and related materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4369-4381.
- [15] Leite A K P, Barros B S, Kulesza J, et al. Modulator effect of acetic acid on the morphology of luminescent mixed lanthanide-organic frameworks[J]. *Materials Research*, 2017, 20(suppl 2): 681-687.
- [16] Lammert M, Wharmby M T, Smolders S, et al. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(63): 12578-12581.
- [17] D'Arras L, Sassoie C, Rozes L, et al. Fast and continuous processing of a new sub-micronic lanthanide-based metal-organic framework[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(4): 1477-1483.
- [18] Gu Y, Xie D H, Ma Y, et al. Size modulation of zirconium-based metal organic frameworks for highly efficient phosphate remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 32151-32160.
- [19] He J J, Xu Y H, Shao P H, et al. Modulation of coordinative unsaturation degree and valence state for cerium-based adsorbent to boost phosphate adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124912.

- [20] Chen X, Chen X, Yu E Q, et al. In situ pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO₂ catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 469-479.
- [21] Rego R M, Sriram G, Ajeya K V, et al. Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125941.
- [22] Fahami A, Beall G W, SynthesisBetancourt T. bioactivity and zeta potential investigations of chlorine and fluorine substituted hydroxyapatite[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2016, 59: 78-85.
- [23] Merodio-Morales E E, Reynel-Ávila H E, Mendoza-Castillo D I, et al. Lanthanum- and cerium-based functionalization of chars and activated carbons for the adsorption of fluoride and arsenic ions[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 17(1): 115-128.
- [24] Liu M, Li S J, Tang N, et al. Highly efficient capture of phosphate from water via cerium-doped metal-organic frameworks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121782.
- [25] 廖庆玲, Nguyen X S, 侯静涛, 等. 功能化 SBA-15 介孔材料的制备及其吸附性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2018, 26(5): 26-32.
- Liao Q L, Nguyen X S, Hou J T, et al. Synthesis of functionalized SBA-15 mesoporous materials and their adsorption properties [J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 26(5): 26-32.(in Chinese)
- [26] 徐艳, 杨宏国, 牛慧斌, 等. 磁性纳米颗粒 Fe₃O₄ 的醇改性制备机理及应用[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2564-2573.
- Xu Y, Yang H G, Niu H B, et al. Preparation mechanism and application of alcohol-modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(8): 2564-2573.(in Chinese)
- [27] Shao Y N, Li J M, Fang X Y, et al. Chemical modification of bamboo activated carbon surface and its adsorption property of simultaneous removal of phosphate and nitrate[J]. *Chemosphere*, 2022, 287(1): 132118.
- [28] Wu L P, Lin X Y, Zhou X B, et al. Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384: 466-479.
- [29] Dahle J T, Arai Y. Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(2): 1253-1278.
- [30] Dong H, Tang H, Shi X X, et al. Enhanced fluoride removal from water by nanosized cerium oxides impregnated porous polystyrene anion exchanger[J]. *Chemosphere*, 2022, 287(1): 131932.
- [31] Lammert M, Glißmann C, Reinsch H, et al. Synthesis and characterization of new Ce(IV)-MOFs exhibiting various framework topologies[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(3): 1125-1131.
- [32] Su Y, Yang W Y, Sun W Z, et al. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 270-279.
- [33] 卢晗锋, 黄金星, 周瑛, 等. 沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响[J]. *化工学报*, 2015, 66(6): 2105-2111.
- Lu H F, Huang J X, Zhou Y, et al. Effect of precipitants on structure and performance of Cu-Mn-Ce mixed oxide catalysts[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(6): 2105-2111.(in Chinese)
- [34] 刘莎. 榆林风沙滩区地下水水质评价[J]. *地下水*, 2022, 44(4): 46-49.
- Liu S. Evaluation of groundwater quality in Yulin Wind Beach Area[J]. *Ground Water*, 2022, 44(4): 46-49.(in Chinese)
- [35] Wei Y F, Wang L, Wang J Y. Cerium alginate cross-linking with biochar beads for fast fluoride removal over a wide pH range [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 636: 128161.
- [36] Ding J, Lin J D, Xiao J J, et al. Effect of fluoride doping for catalytic ozonation of low-temperature denitrification over cerium - titanium catalysts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 665: 411-417.
- [37] Shen W, Wang X D, Catrall R W, et al. XPS analysis of hydroxide ion surface reactions on reactions on CeF₃ and LaF₃ fluoride ion-selective electrodes[J]. *Electroanalysis*, 1997, 9(12): 917-921.
- [38] Fan K, He M, Dharanipragada N V R A, et al. Amorphous WO₃ induced lattice distortion for a low-cost and high-efficient electrocatalyst for overall water splitting in acid[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(4): 1712-1722.
- [39] Zhou C, Zhu D C. Preparation and chemical mechanical polishing performance of CeO₂/CeF₃ composite powders[J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(1): 117-121.
- [40] Wang Y W, Yang J Z, Zhao Y L, et al. Intentional hydrolysis to overcome the hydrolysis problem: detection of Ce(IV) by producing oxidase-like nanozymes with F⁻[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(89): 13434-13437.
- [41] Wang L J, Zhang W R, Zhao Y B, et al. Fabrication of silver nanoparticles loaded flowerlike CeF₃ architectures and their antibacterial activity[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2018, 120: 154-160.